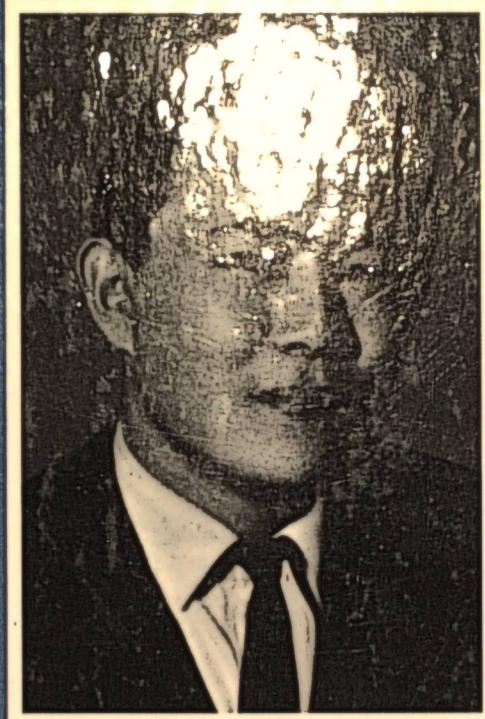


М - 22

Мамбетов Дүрбәлөң
Мамбетович
(1931-1970)



Избранные
Научные
труды

001
61-22

661025

Мамбетов
Дүрдөөнүз Мамбетов
(1931-1970)
Жыл наадын
61-22

661025

Урматтуу
Турар Койчуевич!

Физика шимин
Кыргызстанда негиздөө-
чулөрүнүн көрунүктүү
өкулү, трагедиялуу инсан

Д. Мамбетовдун,
жасаңыдан жарык көргөн
эскерүүсүн жана анын
“Илимий эмгектеринин
тандалмасын” эстеликке
алып коюңуз!

акад. У. Асанов

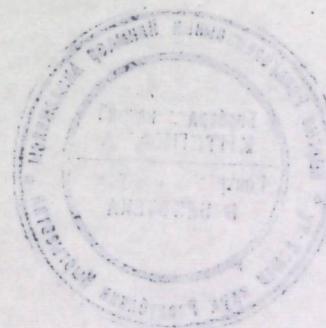
Кыргыз улуттук
Энциклопедиясынын
Башкы редактору

Кыргызскому Национальному
университету им. Жусупа Баласагуни
80 лет



Дүрбөлөн Мамбетов

ИЗБРАННЫЕ
НАУЧНЫЕ ТРУДЫ



БИШКЕК 2012

УДК 001
ББК 72
М 22

М 22

Мамбетов Д.
М 22 Избранные научные труды. Б.: 2012. – 320 с.
ISBN 978-9967-26-730-5



М 1401020000-12

ISBN 978-9967-26-730-5

УДК 001
ББК 72

Мамбетов Д. 2012.

661025

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ

Том XXXII 1970 № 6

ДУРБЕЛЕН МАМБЕТОВИЧ МАМБЕТОВ

(1931—1970 гг.)



Наша наука понесла большую потерю. В июле 1970 г. в расцвете сил скоропостижно скончался талантливый молодой киргизский ученый, кандидат физико-математических наук, заведующий лабораторией Института физики и математики Академии наук Киргизской ССР Дурбелен Мамбетович Мамбетов. Он умер накануне завершении им большой научной работы, диссертации «Электрические явления при адгезионном и когезионном разрушении твердых тел», представленной на соискание ученой степени доктора физико-математических наук.

Дурбелен Мамбетович родился 5 июня 1931 г. В 1952 г. он окончил физический факультет Киргизского госуниверситета в г. Фрунзе, после чего работал преподавателем университета, потом старшим научным сотрудником Института ядерной физики АН Узбекской ССР, а затем заведующим лабораторией Института физики и математики АН Киргизской ССР в г. Фрунзе.

Дурбеленом Мамбетовичем совместно с сотрудниками опубликовано около 60 печатных работ, в том числе 2 монографии, учебные пособия для вузов. Эти работы получили высокую оценку в научных кругах страны и за рубежом.

Его научная деятельность была посвящена физике твердого тела, механизму разрушения адгезионной связи твердых тел. Основное внимание уделялось разработке нового направления — исследованию электрических явлений при нарушении адгезионной связи и разрушения твердых тел. В своих трудах и, особенно, в докторской диссертации он обобщил различные ранее не связанные единой идеей эффекты: газоразрядные и другие электрические явления, наблюдавшиеся при нарушении адгезионного контакта и при раздроблении кристаллов, явления экзоэмиссии щелочно-галоидных кристаллов.

Работы Д. М. Мамбетова имеют прикладное значение: они представляют большой интерес для промышленности строительных материалов, тяжелой химической промышленности, а также для метеорологии. В частности, было показано, что электрические явления (разряды) при естественном обезвоживании и разрушении мирабилита приводят к ионизации атмосферы и могут существенно влиять на метеорологию местности. Большая работа проводилась им по электроадгезионным свойствам полимеров.

Член КПСС Д. М. Мамбетов активно участвовал в общественной жизни. В течение ряда лет он руководил работой теоретического семинара по философским вопросам физики и математики.

Обладая большим организаторским талантом, Д. М. Мамбетов оказал неоценимую помощь в организации двух Всесоюзных симпозиумов (с участием ученых других стран), посвященных вопросам механоэмиссии и механохимии твердых тел. и был их активным участником, представив ряд своих докладов и докладов своих учеников. Д. М. Мамбетов пользовался большим авторитетом в научных кругах и имел широкие научные связи в СССР и, за рубежом, поэтому его участие в организации симпозиумов было особенно ценным.

Дурбелен Мамбетович был широко образованным человеком, высококвалифицированным специалистом, одним из первых ученых-физиков Киргизии и вместе с тем интересным, остроумным собеседником, общительным и веселым человеком, большим знатоком истории своей родины, об обычаях и преданиях которой он мог с увлечением говорить часами.

Трудно поверить, что нашего товарища и соратника уже нет больше с нами. Но хочется думать, что дело, которому он посвятил свою жизнь, будет продолжено его учениками.

П. А. Ребиндер, Б. В. Дерягин, Г. И. Фукс, А. Б. Таубман, Н. А. Кротова, М. И. Иманалиев, П. Ю. Бутыгин, Г. С. Ходаков, Ж. Ж. Жеебаев, Н. А. Аркабаев, А. А. Альбаков, В. Ф. Реснинский, Ю. А. Хрусталев

От редактора

Сборник избранных научных трудов талантливого, слишком рано ушедшего ученого-физика Д. Мамбетова мы открываем публикацией фотокопии *некролога*, опубликованного в одном из авторитетных научных журналов Академии Наук Советского Союза еще в прошлом веке (Москва, 1970). С этим историческим документом о нашем земляке кыргызстанцы ознакомились впервые лишь в 2011 году из газет «Кыргыз Туусу», «Кут билим», а также журнала «Жизнь науки» Национальной академии наук Республики. В них были опубликованы очерки посвященные 80-летию Д. Мамбетова.

Для читателя впечатляющим элементом некролога, подписанные известными учеными во главе с Героем Социалистического труда, академиком П.И. Ребиндером, (автор научного открытия «Эффекта Ребиндера» – прим. Ред.), стало известно, что *Д. Мамбетов не является не академиком, ни доктором наук, а всего лишь кандидатом физико-математических наук*. Возможно, по этой причине на родине не был опубликован некролог о Д. Мамбетове и не было даже газетное соболезнования семьи и близким покойного. Тело скоропостижно скончавшегося Д. Мамбетова привезли на его родину в село «Төш-Булак», где и похоронили.

Д. Мамбетов был одним из первых выпускников (1951) первого в Киргызстане государственного университета. Он успешно защитил кандидатскую диссертацию в возрасте 24 лет в г. Алма-Ата. Работал в институте Атомной физики в г. Ташкент, затем в институте физики и математики Академии наук Киргызстана руководителем лаборатории.

Для Д. Мамбетова 60-ые годы прошлого века стали самыми продуктивными. Основное его внимание было сосредоточено на изучении электрических разрядов в различных физико-химических процессах, таких, как экзо – и механоэмиссии, адгезия и когезия. За короткий срок ему удалось получить весомые научные результаты. Им впервые обнаружено ранее не известное свойство минерала мирабилита – самопроизвольная эмиссия электронов, получившее название «Эффекта Мамбетова».

Внимательно прочитавшему не трудно заметить, что некролог занимающей практически 2-страницы солидного академического научного журнала, представляет собой также своеобразную характеристику, на творческую деятельность Д. Мамбетова.

Приводимые ниже отдельные фрагменты некролога убедительные свидетельство этому.

«Наша наука (советская – прим. Ред.) понесла большую потерю...», «... в расцвете сил скоропостижно скончался талантливый Киргизский ученый ...». «Он умер, накануне (за 20 дней до защиты диссертации – прим. Ред.) завершения им большой научной работы защиты докторской диссертации» (это была первая докторская диссертация по физике в Кыргызстане – прим. Ред.)

«Д. Мамбетовым было опубликовано около 60 научных работ, в том числе 2 монографии» (В наше время защищающие докторскую диссертацию с трудом набирают около 30 публикаций, включая тезисы докладов – прим. Ред.)

«Д. Мамбетов пользовался большим авторитетом в научных кругах и имел широкие научные связи в СССР и за рубежом...». «...Д. Мамбетов был широко образованным, высококвалифицированным специалистом, ... и вместе с тем интересным, остроумным собеседником, общительным и веселым человеком, большим знатоком истории своей Родины...» подчеркивается в некрологе.

Издание Сборника избранных научных трудов Д. Мамбетова – это не только добрая память об одном из талантливых основателей физической науки в нашей республике, об одном из первых выпускников Кыргызского Национального Университета им. Ж. Баласагына, отмечающего ныне свое восьмидесятилетие, но и стимул для нынешнего поколения ученых-физиков, которые могли бы и далее развивать перспективное научное направление Д. Мамбетова.

академик У. А. Асанов

У. А. Асанов НЕИЗВЕСТНЫЙ ВИД ЭЛЕКТРОННОЙ ЭМИССИИ ИЛИ «ЭФФЕКТ МАМБЕТОВА»

Выдающемуся ученому Дурбелену Мамбетову исполнилось бы в 2011 году восемьдесят лет. К сожалению, он рано ушел из жизни, и эксперименты, запланированные по основанию им новому направлению, остановились... Тем не менее, Мамбетов внес огромный вклад в развитие атомной физики: неслучайно его открытия вызывали большой резонанс в научной среде.

Печальная весть

Командировка в Москву в 1970 году запомнилась тем, что меня чрезвычайно обрадовал знакомый сотрудник редакции журнала «Химия и жизнь»: «Скоро мы публикуем статью «Эффект Мамбетова», видимо, речь идет о большом открытии, автор – твой земляк, поздравляю!».

Я прилетел обратно во Фрунзе словно на крыльях радости, но здесь ждала меня горестная весть: Мамбетов скоропостижно скончался от сердечного приступа на Иссык-Куле, где он отдыхал. Его похоронили на родной земле – в селе Эки-Нарын. У себя в лаборатории я увидел автограф докторской диссертации Дурбелена Мамбетова, защита которой состоялась в Московском Институте физической химии. До указанной в автографе даты оставалось всего 20 дней, когда в расцвете сил ушел из жизни талантливый физик Дурбелен Мамбетов! Ему было всего лишь 39 лет...

«Эффект Мамбетова»

Слово «эффект» в научной сфере используется часто вместе с именем автора какого-либо важного открытия. Например, в энциклопедиях можно читать об «эффекте Фарадея», «эффекте Доплера» и т.п. Для ученого это высшая честь, когда его именем называют научное открытие.

Уникальное явление, которое впоследствии названо в честь Мамбетова, он случайно заметил в ходе эксперимента, когда учился в аспирантуре в г. Алматы. Ему было тогда 23 года.



Кандидатская диссертация Д.Мамбетова посвящена определению геологического возраста археологических находок с помощью определения отношений изотопов тория, урана и радия. Однажды, проводя очередной опыт в лаборатории, диссертант обнаружил в ионизационной камере смешение неизвестных лучей. В результате упорных исследований, Мамбетов сумел отыскать «виновника» аномалии.

Оказалось, один из сотрудников, который пользовался той самой камерой, нечаянно оставил соль, называемую сульфатом натрия. Но это не радиоактивное вещество и потому оно никакого излучения не выделяет, что известно даже школьникам.

В чем же заключается открытие Д. Мамбетова?

Он обнаружил, что кристаллогидрат сульфата натрия ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) кристаллической решетке которого присутствует десять молекул воды, при «обезвоживании», то есть, при последовательном удалении молекул воды кристаллогидрат становится источником электронного потока. Когда улетучивается последняя молекула воды, прекращается электронная эмиссия. Происходит саморазрушение кристалла, и он превращается в порошок. Вот это явление и стали называть учеными «эффектом Мамбетова».

Дурбелен Мамбетов не включил в кандидатскую диссертацию описание данного явления, тогда еще показавшегося многим не очень понятным, и завершил эксперименты по ранее утвержденному плану. Успешно защитил диссертацию в 1955 году и начал преподавать в своем родном университете во Фрунзе. Все же отныне его занимает в основном мысли об эффекте, который открыл во время учебы в аспирантуре. К сожалению, во вновь созданной в те годы Киргизской академии наук еще не проводились научные исследования по атомной физике. Поэтому Мамбетов временно перевелся в Академию наук Узбекской ССР и сумел собрать множество новых материалов, подтверждающих открытые им закономерности.

Эксперименты на Кара-Богаз-Голе

У самой природы есть свой «производственный завод», где, как будто специально, накапливаются в одном месте огромные запасы сульфата натрия. Этот залив Кара-Богаз-Гол находится на территории Каспийского моря. В весеннее половодье несколько сот квадратных километров остается под водой глубиной в 10–15 метров. Но поскольку здесь климат жаркий, вода довольно быстро испаряется, а растворенная соль накапливается в кристаллизованном виде. Данный кристаллогидрат $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ называют также мирабилитом.

Несмотря на удаленность от Киргизстана, Мамбетов решается на многодневную поездку в жаркую летнюю пору через знойную степь Кызыл-Кум. В эту пору на Кара-Богаз-Голе происходит сильное испарение, очень интересное и нужное для ученого явление. Проведенные здесь наблюдения полностью подтвердили его правоту: закономерности, лежащие в основе уникального природного явления, совпали с теми выводами, к которым ранее приходил талантливый ученый в результате лабораторных экспериментов! Это настоящий подвиг в науке!

Ядерные счетчики, привезенные Мамбетовым и его командой, стали показывать наличие электронной радиации, как только они приблизились к Кара-Богаз-Голу. Специально пущенные в небо зонды подтвердили, что над этим озером устойчиво сохраняется ионизированная атмосфера, обусловленное по предположению Мамбетова под действием электронной эмиссии от минерала мирробалита. Оказалось, особенно в ветреную погоду усиливается процесс ионизации (а Мамбетов это заметил еще в лаборатории, используя обычный вентилятор). По приезду члены экспедиции рассказывали, что Мамбетов радовался как ребенок, когда природа выдавала одно за другим доказательства его научных гипотез!



Сложный путь к защите докторской диссертации

Триумфальные эксперименты на Кара-Богаз-Голе воодушевили Мамбетова, прибавив еще большей значимости его диссертации. Ведь в условиях природы доказал он существование уникального эффекта, названного впоследствии его именем. Однако предположение о том, что электронная эмиссия может быть обнаружена и в других нерадиоактивных веществах кроме сульфата натрия, побуждает ученого продолжить исследование в данном направлении, чтобы найти и другие аналоги.

Как известно, в 60-ые годы прошлого столетия бурно развивалась наука. Химия и физика стали тесно соприкасаться, дополняя друг друга. Обнаруженное Мамбетовым явление было одним из ярких показателей этого скрещивания – наряду с другими новыми видами электронной эмиссии, которые были открыты в те годы. Например, экзоэмиссия, механоэмиссия, эмиссия электронов при адгезии и когезии, начали устанавливаться именно в то время.

Учитывая эту тенденцию в науке, Мамбетов решил намного расширить свою докторскую диссертацию, давая более обобщенное название «электрические явления при разрушении твердых тел». Так он активно начал вести дополнительные научные исследования в сотрудничестве с Институтом физической химии Академии наук СССР. Новые результаты поисков рассматривались в двух международных симпозиумах. Один из таких важнейших научных форумов под названием «Механохимия и механоэмиссия» организовал и провел сам Д. Мамбетов в июне 1969 года в г. Фрунзе.

«Второй фронт» или Мамбетов между двумя академиками

Первым фронтом мы называем докторскую диссертацию, Д. Мамбетова, а вторым – ту необычайно активную исследовательскую работу после встречи его с академиком П. А. Ребиндером. Знаменитый академик проявил огромный интерес к находкам кыргызского ученого. По его рекомендации в 1966 году была опубликована первая статья Дурбелена Мамбетова в самом престижном научном журнале Советского Союза – «ДАН

СССР» («Доклады Академии наук СССР»). Вслед за этим радостным событием он подает заявку в Комитет по делам изобретений и открытий, чтобы запатентовать свое научное открытие. Видимо, на этот шаг его направил также академик П.А.Ребиндер. Он известен в мире своим научным открытием, названным «Эффектом Ребиндера».

Фотокопия заявки на открытие сохранившейся у В.Ф.Реснянского аспиранта – сотрудника Д.Мамбетова представлена в данном сборнике (см.стр. 294.)

Поданная заявка стала поводом для знакомства еще с одним выдающимся ученым – Героем Социалистического Труда, академиком А.В.Шубниковым. Именно он был назначен экспертом Комитета по делам изобретений и открытий СССР по рассмотрению заявки Мамбетова.

В моих руках находятся сейчас рецензии главного рецензента Комитета академика А. В. Шубникова, которые также сохранились у В. Ф. Реснянского. Их оказалось три.

В первом из них (1967 г.) читаем: «нам кажется, работу нужно признать интересной и заслуживающей поддержки» (стр. 308).

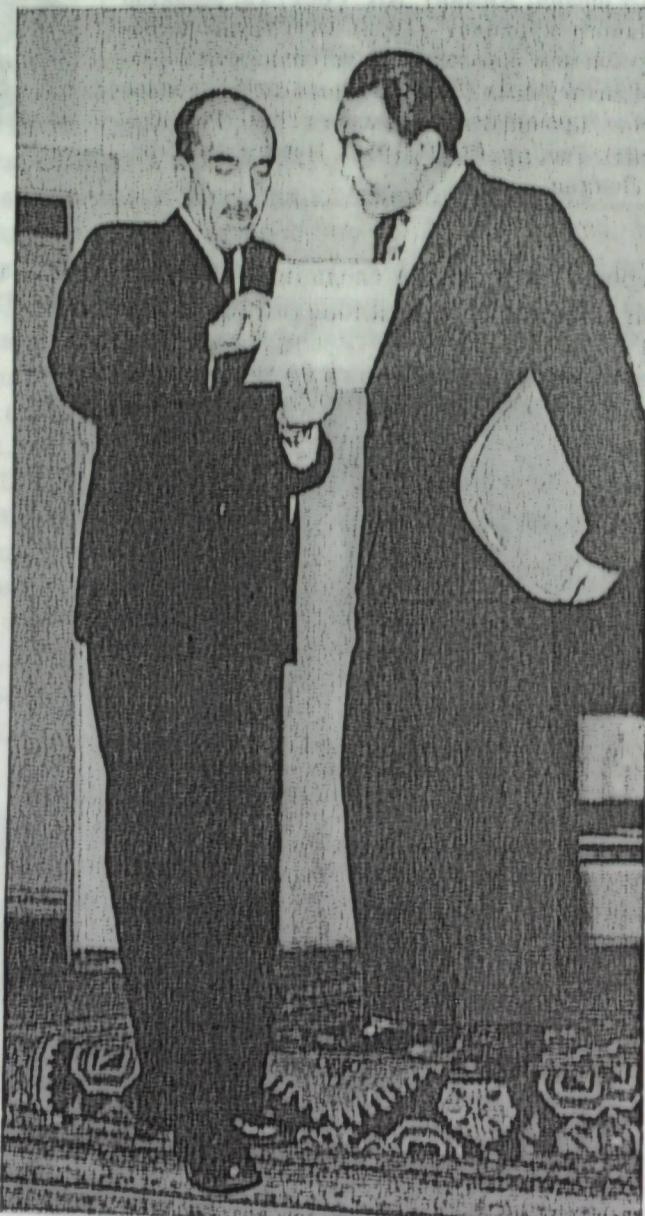
Во втором отзыве академик Шубников еще раз отмечает, что ... «исследование Д.Мамбетова весьма интересное, выполняется на серьезном уровне». (данный сборник стр. 310).

Последний третий отзыв рецензента (стр. 311), к сожалению, не дошел до Д.Мамбетова. Он был получен после его похорон. Отзыв заканчивается словами: ... «этот путь может оказаться очень долгим и принимая во внимание уже сделанные автором попытки (отраженные в его ответе) возможным ввиду особой настойчивости автора, выдать ему патент на открытие».

Ознакомившись последним отзывом поневоле думается, что если бы этот, практически положительный отзыв был прочитан самим Д.Мамбетовым, то он безусловно был бы у рецензента, и окончательный вариант решения эксперта по заявке принял бы завершенный вид.

Не повезло Д.Мамбетову и после его смерти – в том же году, 24 марта ушел из жизни и сам эксперт академик Шубников!! (БСЭ. Том 29). Неожиданная смерть Д. Мамбетова привела в растерянность и шоковое состояние близких людей, в том числе сотрудников и аспирантов его. Никто из них к

Решили привести здесь также еще одну фотографию, где представлен Д. Мамбетов рядом с академиком Н. И. Семеновым лауреатом Нобелевской премии и Ленинской премии (1966 г.), дважды Героем Социалистического Труда, обладатель 7 орденов Ленина и др. (ВСЭ. Т. 23).



Судя по фотографии Д.Мамбетов что-то показывает и рассказывает знаменитому ученому. К сожалению, мы не знаем о чем они говорили, когда и где это было. Но, данное фото из малочисленно сохранившегося домашнего архива (прошло более 40 лет), Д. Мамбетова свидетельствует что действительно «Д. Мамбетов пользовался большим авторитетом в научных кругах и имел широкие связи в СССР и зарубежом», как подчеркнуто в его некрологе (данный сборник стр.3).

Оптимистическая трагедия

Еще будучи студентом в Москве я смотрел в Малом академическом театре «Оптимистическую трагедию» В. С. Вышинского. Хоть и не вполне понял тогда идеиную глубину произведения, помню, как я вышел из театра в необычайно сильном волнении.

Сейчас, «перелистывая страницы» недолгой жизни Д.Мамбетова, думаю, что слова «оптимистическая трагедия» больше всего подходят именно к осмыслению судьбы этого выдающегося ученого. Бессспорно, его судьба глубоко трагична – ведь слишком рано ушел он из жизни, когда только-только начинал совершать удивительные открытия в науке. Как много интересного и важного он бы сделал!..

Он стал бы первым доктором наук в Кыргызстане по физике, если бы не оборвалась его жизнь в самом расцвете сил – в 39 лет. Пятеро детей его остались сиротами.

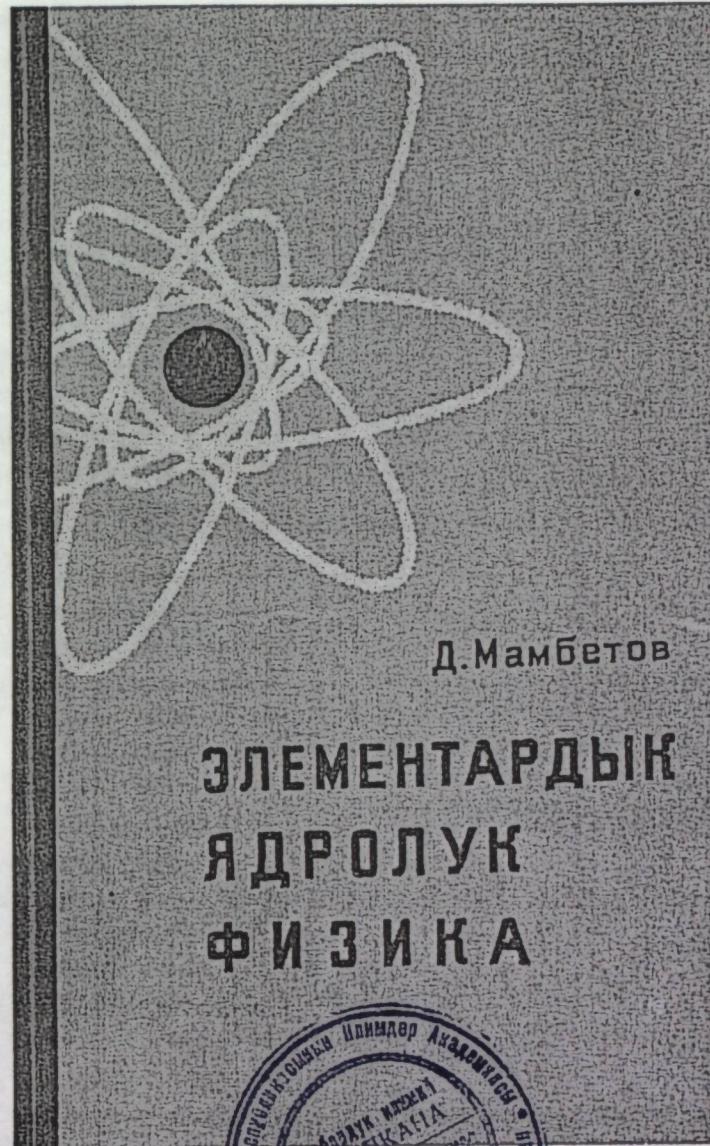
Но, в то же время судьба этой личности в науке – проявление подлинного оптимизма. Например, Мамбетов защитил свою кандидатскую диссертацию в 24 года, когда в Кыргызстане только-только начала развиваться наука и была создана Академия наук республики. Он открыл никому доселе неизвестное свойство минерала мирабилит (это удивительное свойство ученые стали называть «эффектом Мамбетова»). Его статьи опубликованы в известных в мире научных журналах. Он автор более 60 научных работ, изобретений и монографии (данный сборник стр...).

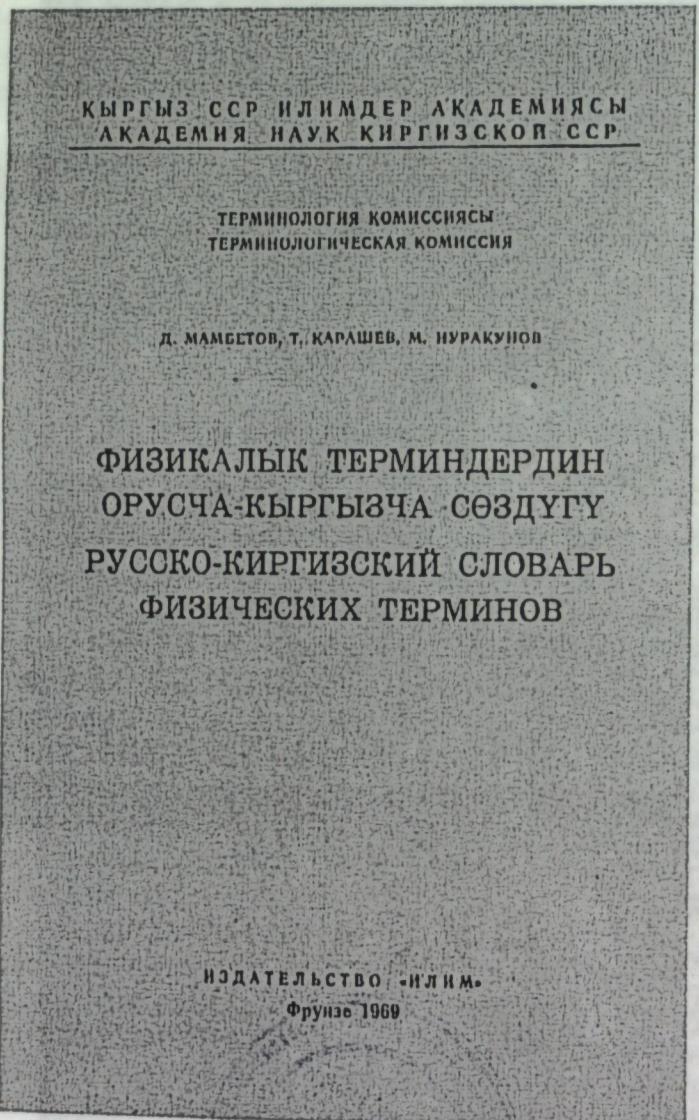
Ведя активную борьбу на двух фронтах, он не забывал и о третьем важнейшем для республики того времени направлении подготовке кадров, прежде всего, в области естественно-технических наук. Он успевал заниматься педагогической деятельностью, преподавая на физическом факультете родного университета. Читал самые трудные для того времени курса лекции по атомной физике.



Д. Мамбетов с семьей.

Супруга Альфия Жапаровна Шукрова – кандидат философских наук.
Дети Чынара, Гульнара, Фатима, Султан и Арстан.



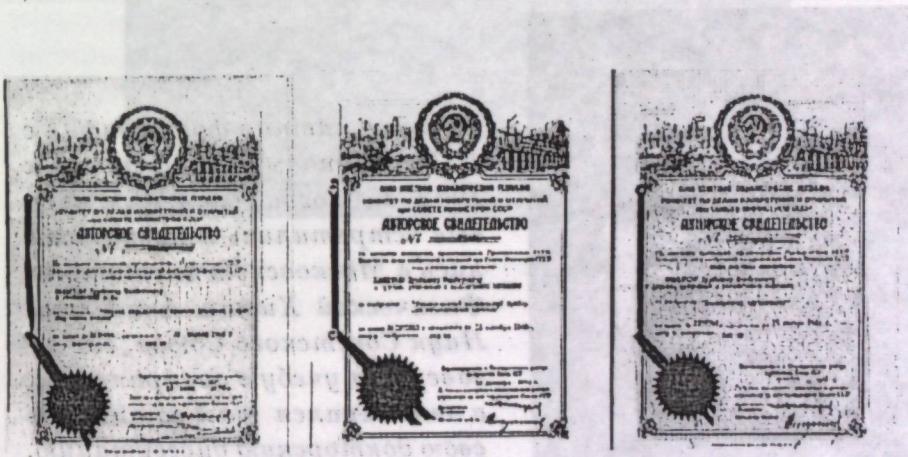


Первую очередь он обратил внимание на то, что надо учить сельских ребят на родном кыргызском языке. Поэтому он взялся за написание кыргызско-русского словарика терминов по физике. Такой словарик увидел свет в соавторстве с Т.Карашевым и М.Нуракуновым в 1969 г.

Д.Мамбетов первым в республике написал и выпустил учебник для студентов на кыргызском языке «Элементардык ядролук физика» (Жооптуу редактор Т.Карашев).

К сожалению, выход этой книги в свет (хотя было сдано в типографию гораздо раньше) приходится на трагический для него 1970 год. Никто не знает, удалось ли Д.Мамбетову подержать в руках свежий экземпляр этой книги или нет.

Работая над данным сборником трудов Д.Мамбетова, мы обнаружили в его домашнем архиве, рукописи заявок на предполагаемые изобретения в Комитет по делам Изобретений и Открытий. Вместе с тем нашли в архиве три авторских свидетельств признанных изобретениями. Фотокопии их представлены в данном сборнике. Таким образом, Д.Мамбетов осваивал, наряду с другими и эту отрасль интеллектуального труда ученых.



Д. Мамбетов не получил диплома за свое научное открытие, тогда, в 70-х годах прошлого века, когда было подана заявка. Процесс рассмотрения заявки был прерван, как было отмечено выше, в связи со смертью как заявителя, так и официального эксперта.

В последующие годы в мире произошли масштабные события. Могучая мировая держава Советский Союз исчезла с лица земли. Вместе с ней произошли изменения и в законодательной базе регулирующая интеллектуальную деятельность ученых. В частности иоминиация – выдача дипломов на «Научные открытия» существовала только в Советском Союзе прекратилось. Интеллектуальная деятельность ученых регулируется теперь, как и во всем мире признанием только научных публикаций и изобретательской деятельностью.

В свете этого принципиального изменения не приходится воспринимать как трагедию то, что Д.Мамбетовым не был получен диплом на открытие. Теперь его научное открытие в силе, оно в его многочисленных публикациях, монографии и изобретениях на которых делают ученые ссылки. В этом состоит великий оптимизм в трагической судьбе подлинного ученого!!

академик, У. А. Асанов
главный редактор Кыргызской
национальной энциклопедии.



*Наша памятная фотография с
Д. Мамбетовым относится к
1962 г., когда мы с ним впер-
вые встретились и познакоми-
лись в Московском институте
Физической Химии Академии
Наук Советского Союза, где я
завершал учебу в аспирантуре,
а он собирался там защищать
свою докторскую диссертацию.*



**СБОРНИК НАУЧНЫХ РАБОТ
КАЗАХСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА**

Вып.2 Оптика Ядерные процессы.

1960 год

В. В. Чердынцев и Д.М.Мамбетов.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТА «ИМПУЛЬСНЫХ» РЕАКЦИЙ

§ 1. Эффект «ложной» активности

При изучении альфа эффективности препаратов урана, выделенных из некоторых природных объектов, мы обнаружили химические реакции нового кинетического типа, названные нами импульсными реакциями. Эффект состоит в том, что при электрическом осаждении урана из слабо-кислого натрия на медную пластинку, служившую катодом электрической установки, на пластинке в присутствии определенных микрокомпонент образуется некоторые химические соединение, которое в дальнейшем разлагается, испуская большое число ионов, дающих в сумме импульсы, регистрируемые импульсной ионизационной камерой, которая находится в режиме счета альфа-частиц. В первые минуты поле приготовления препарата ложная активность пластиинки достигает $n=10^3$ импульсов в минуту, далее он быстро убывает и спадает до нуля на протяжении нескольких часов.

Исследуемые нами препараты содержали $n=10^{-5}$ г. урана, и их истинная альфа-активность была в сотни-тысячи раз меньше, чем эффект ложной активности. Эффект был обнаружен при исследовании препаратов, приготовленных из окамленных костей палеолитической стоянки Костенки (1) (образцы №№ 62, 70, 90, 94, 95, 96, 97 и 98). При обработке подавляющего большинства образцов окамленных костей из других точек эффект не наблюдался. Из этих образцов предварительно были выделены изотопы радия и тория. Схема радиохимической обработки образца показана на таблице. После отделения изотопов тория исследуемые растворы поступали на хи-



Д. Мамбетов в своей лаборатории сотрудниками.

мический анализ для выделения из них урана. Окаменелые кости содержат большое количество кальция. Основная масса его осаждалась в виде оксалатов вместе с церием и торием, но заметное количество оставалось в растворе, что требовало специальной очистки. Очистка осуществлялась отделением урана и некоторых других тяжелых металлов (в первую очередь железа, хрома, марганца) танином в щавелевокислой среде при избытке аммиака. При этом основное количество кальция, присутствующего в растворе, остается в фильтрате.

Другой макропримесь химического состава окаменелых костей-фосфатный ион также находится в растворе, из которого последовательно осаждались изотопы радиодория и урана. При осаждении урана танином следы фосфатов могут увлекаться в осадок.

В дальнейшем производилась очистка урана от накаплившегося из него продукта распада — UX_1 и железа, а также от некоторых макропримесей, по известному методу, основанному на способности урана образовывать комплексное соединение вида: $Na_2[UO_2(CO_3)_3]$ в содовом растворе. Полученный после этой операции содовый раствор нейтрализовался (на

стекле) серной кислотой, к нему добавлялся уксусно-кислый эритрий и в таком виде раствор поступал на электролитическое осаждение урана. Раствор содержал следы кальция и фосфатов.

Электролиз производился в течение 0,5–1 часа с контролем катодного потенциала при потенциале 0,90 вольт относительно водородного электрода, после чего пластина промывалась дистиллированной водой, высушивалась и переносилась для измерения в импульсную ионизационную камеру. Эта методика осаждения урана на электролитической установке разработана в нашей лаборатории П. И. Чаловым и проверена на большом числе природных объектов (первичные минералы, вторичные минералы зоны окисления, природные воды и ряд окаменелых костей разных месторождений), причем давала достаточно полную осаждение при не слишком малых количествах урана и обеспечивала радиохимически чистое выде-

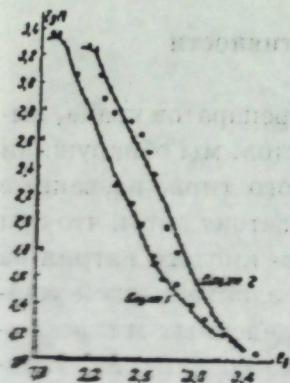


Рис. 1. Опыт 1. Образец 50. Второе осаждение. Металльный катод, потенциал катода 0,50 в. Продолжительность осаждения — 1 час.

ление рата при отсутствии других радиоэлементов, что проводилось, например, сравнением альфа и бета-активности препаратов с равновесным соотношением изотопов урана (2).

Обнаруженный эффект замечен только в определенных образцах. Это указывало на то, что он связан с присутствием некоторых микропримесей, которые отсутствуют в обычных природных объектах. Наличие эффекта не связано с присутствием какого-либо постороннего радиоэлемента в исследуемом образце. Тщательные исследования как самого ураносодержащего раствора, так и отдельных фракций выделенных иного с некоторыми носителями (в виде гидроокислов алюминия и железа, фосфатов циркония и др.) установили отсутствие избыточной активности кроме той, которая может быть связана с небольшими количествами урана, находящегося в растворе.

Последовательная проверка эффекта при электролизе одного и того же раствора показала его воспроизводимость при многократном повторении опыта. Однако, при более чем десятикратных электролитических осаждениях эффект обычно ослабевал. Радикальноевыделение урана из раствора при химическом осаждении его с гидроокислами алюминия или фосфатами циркония приводило к уменьшению или даже исчезновению эффекта при последующих электролизах раствора.

Эффект был обнаружен на препаратах, полученных из следующих объектов:

1. Окаменелые кости стоянки Костенки (Образцы №№ 62, 70, 90, 94, 95, 96, 97 и 98)
2. Молибденит. Гидротермальное месторождение (Образец М-17).
3. Почвенный слой из зоны развития гипергенных минералов урана (образец № 5 сч).

Кроме того слабые следы эффекта (порядка нескольких импульсов в минуту в начале измерений) удалось наблюдать для некоторых природных вод.

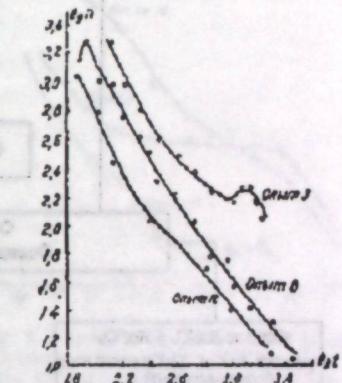


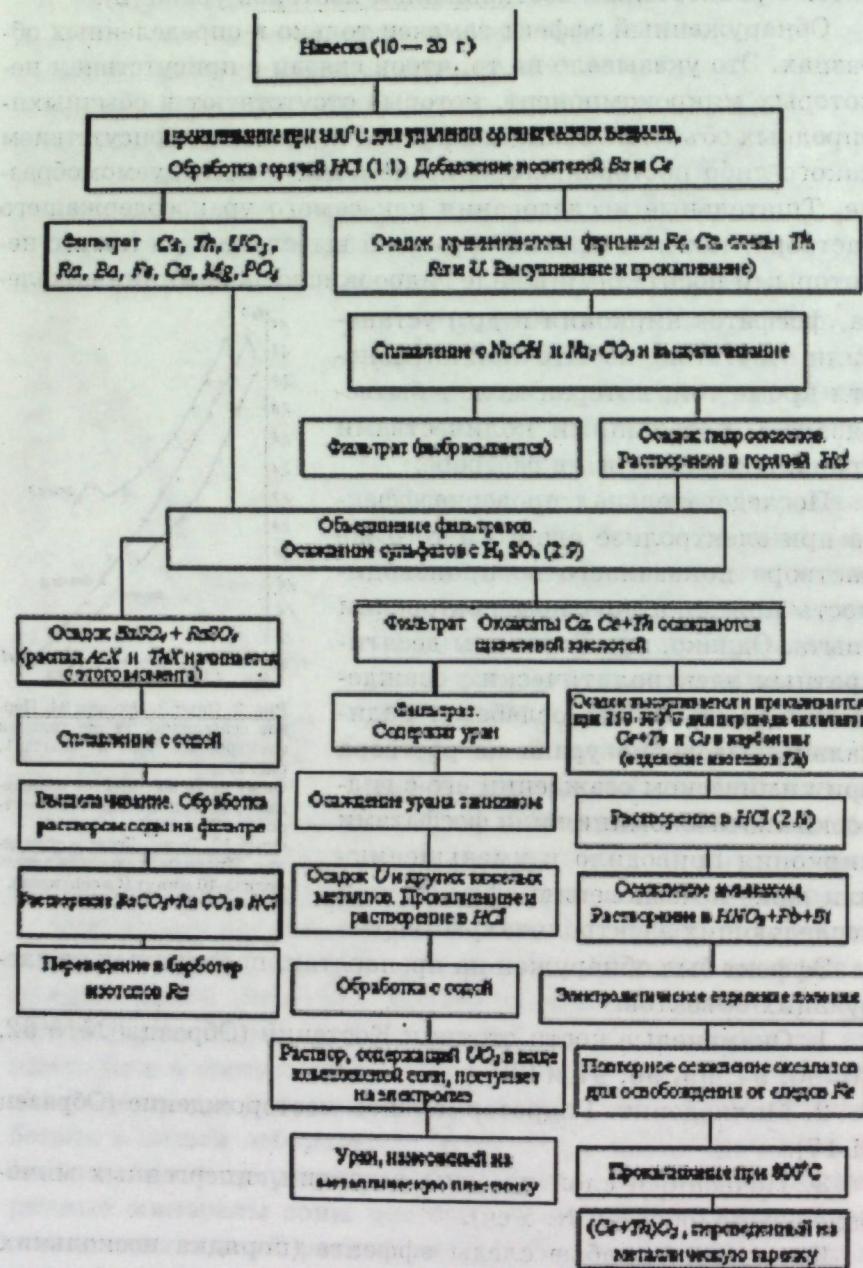
Рис. 2. Опыт 3. Образец 94. Первое осаждение. Те же условия электролиза, что и опыта 1, рис. 1.

Опыт 8. То же. Шестое осаждение. Продолжительность электролиза 30 минут.

Опыт 12. То же. Девятое осаждение. Продолжительность электролиза 40 минут (7 в секундах).

РАДИОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Окисленных костей (образцов, содержащих кальций и фосфаты)



Ход зависимости числа импульсов от времени для некоторых образцов показан на рис 1 - 4, где t - обозначает время после конца электролиза и n -число импульсов в минуту. При первых исследованиях эффекта «импульсных» реакций мы проводили электролиз в том же режиме, как и при обычном выделении урана. Отличие состояло в том, что измерение нужно было производить как можно быстрее после конца электролиза. Пластиинка промывалась, высушивалась на электрической плитке до полного удаления следов влаги и помещалась в импульсную камеру. Продолжительность всех этих операций была сведена до 40 секунд.

Число импульсов на протяжении первой минуты измерения обычно почти не изменяется или даже увеличивается, достигая максимума приблизительно через сто секунд после конца электролиза, а в дальнейшем быстро убывает. Скорость убывания различна для отдельных опытов. Выяснить зависимость временного хода кривой от условий электролиза нам не удалось. Иногда кривая убывает очень быстро, почти по экспоненциальному закону:

$$n = n_0 2^{-\frac{t}{T}} \quad (1)$$

с эффективным периодом полураспада сек. (см. рис 4). В этих случаях максимум на кривой не удавалось заметить. В большинстве случаев закон убывания «ложной» активности имеет вид:

$$n = \frac{\text{const}}{t^m}, \quad (2)$$

где t - изменяется от 1,2 до 3 (см рис. 1-3).

Через 10-15 минут после начала измерений зависимость числа импульсов от времени изменяется и спад кривой становится более пологим. Иногда на кривой наблюдаются вторичные максимумы. По-видимому, поведение процесса в стадии замирания трудно описать простой зависимостью вида (1), (2).

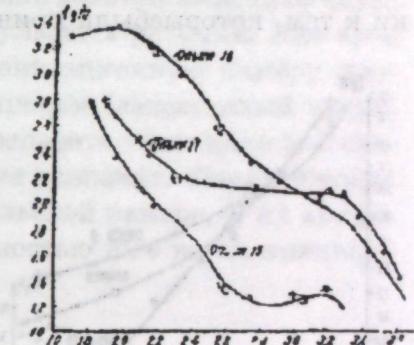


Рис. 3. Опыт 15. Образец 95. те же условия электролиза, что и опыта 2, рис 1. Опыт 16. Образец 97. Первое осаждение. Тех же условия. Опыт 17 Образец 5-е. Первое осаждение. Тех же условия (t в секундах).

Зависимость не может быть представлена наложением экспоненциальных кривых радиоактивного распада и это сразу доказывает, что эффект не связан с выделением частиц за счет какого-либо ядерного механизма. Время ход процесса при всей его сложности близок к зависимостям, известным в теории кинетики химических реакций.

Проводилось исследование эффекта в зависимости от условий электролиза: при различных потенциалах катода и при разном материале катода.

Эти исследования показали, что наилучшие условия близки к тем, которые были приняты нами для электролитического осаждения урана (потенциал катода 0,90 вольт относительно стандартного водородного электрода).

Однако, эффект удавалось наблюдать при измерениях потенциала катода от 0,72 до 1,20 вольт (опыты №№ 6, 7, 8, 9 и 10). Применяя в качестве катода платиновую пластинку (опыты №№ 9, 11 и 12), мы также наблюдали эффект импульсных реакций при потенциале 0,78–0,90 вольт. Также удалось обнаружить, слабый эффект, работая со свинцовыми катодами (опыт № 10), т. е. возникновение «ложной» активности в широких пределах не связано с материалом катода.

§ 2. Исследование свойств импульсов «ложной» активности

Первые опыты по исследованию эффекта дали основание считать, что он не связан с выделением частиц большой энергии. Это было проверено при исследовании препаратов на бета-счетчике и на толстослойных фотомульсиях. В обоих случаях было установлено практическое отсутствие ядерных частиц, сопровождающих процессы ядерных превращений.

Фильтрация излучения препаратов слоем папиросной бумаги обнаружила практически полное уничтожение эффекта (уменьшение более, чем в тысячу раз), в то время как фильтр

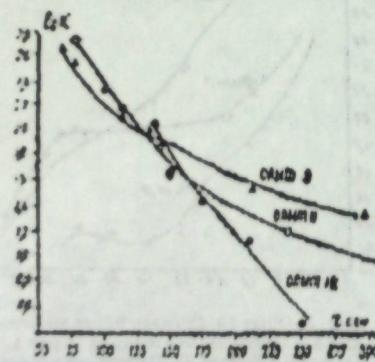


Рис. 4. Опыт 9. Образец 94. Седьмое осаждение. Платиновый катод, потенциал катода 1,02 в. Продолжительность электролиза 30 минут.
Опыт 11. Образец 94. Девятое осаждение. Там же условия электролиза, что и опыта 9.
Опыт 18. Минерал М-17. Осаждение на медном катоде.

не способен полностью поглощать альфа-лучи даже сравнительно малой энергии излучение) рана в этих условиях ослабевает не более, чем на 30–40%. Эти опыты показывают, что «ложная» активность препарата связана с выделением ионов к некоторому процессу, происходящему на самой пластинке после электролиза. Если энергия этих ионов того же порядка, что и при новообразовании обычных физико-химических процессов, то они должны практически полностью поглощаться незначительным слоем вещества.

Дальнейшее исследование ставило задачей выяснить наличие ионизационного эффекта импульсных реакций. Для этой цели препараты помещались в ионизационную камеру простейшей электрометрической установки (лепестковый электроскоп). Сравнение активности препарата проводилось с эталоном урана, измеряемым в тех же условиях. Параллельные препараты исследовались на импульсной камере, и их активность также сопоставлялась активностью того же постоянного уранового эталона. В таблице 1 на рис. 5 приведена зависимость активности «импульсных» реакций от времени и данные электрометрического измерения для образца № 97. В данном случае величина эффекта в единицах эталона близка при измерении как числа импульсов, так и ионизации тока на электроскопе, что называет на то, что среднее число ионов импульса «ложной» активности того же порядка, что число ионов, образуемых альфа-частицей урана ($n = 10^6$). В других случаях, и, повидимому чаще, обнаруживается, что ионизационный ток в единицах эталона в несколько раз, иногда в десять раз, меньше, чем количество импульсов в тех же единицах, т. е. число ионов импульса «ложной» активности несколько меньше, чем у альфа-частицы уранового препарата.

Было проведено количественное исследование спектра импульсов «ложной» активности методом сравнения их числа,

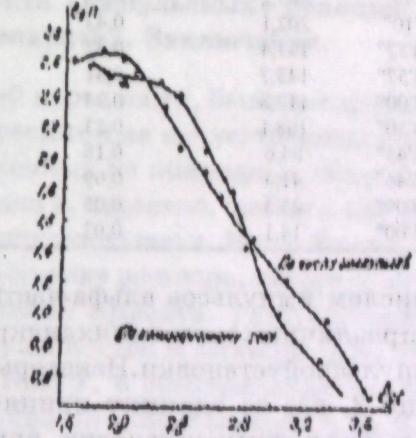


Рис. 5. Эффект импульсной реакции при исследовании числа импульсов и ионизационного эффекта (см. табл. 1) (f в секундах).

Таблица 1
Сравнение «ложной» активности образца № 97
при электрометрическом измерении и измерении
на импульсной ионизационной камере

Измерение на импульсной камере		Измерение на электроскопе		
номер	Число имп/мин	в единицах постоянного эталона	ионизацион. ток в дел/мин.	в единицах постоянного эталона
48"	2021	4,30	5'2,5"	3,97
1'02"	2068	4,40	1'07,5	3,97
1'17"	2256	4,80	1'48"	2,74
1'31"	2303	4,90	2'31"	2,70
1'47"	2021	4,30	3'05"	2,64
2'01"	1880	4,00	3'54"	2,23
2'07"	1645	3,50	4'59"	1,53
2'38"	1363	2,90	6'09"	0,98
3'04"	987	2,10	7'20"	0,71
3'40"	799	1,70	8'58"	0,50
4'16"	564	1,20	12'00"	0,22
5'15"	470	1,00	19'48"	0,08
6'13"	376	0,80	37'10"	0,04
7'43"	263,2	0,56	58'00"	0,02
9'10"	202,1	0,43	136'00"	0,01
10'57"	197,4	0,42	255'00"	0,00
13'57"	145,7	0,31		
17'00"	112,8	0,24		
18'50"	108,1	0,23		
22'45"	84,6	0,18		
45'46"	41,4	0,09		
68'00"	23,5	0,05		
81'00"	14,1	0,03		

с числом импульсов альфа-частиц постоянного эталона урана при различных состояниях дискриминации чувствительности импульсной установки. Некоторые результаты приведены в таблице 2, где за единицу принято число импульсов при нормальном режиме установки, принятом в лаборатории.

Таблица 2.

Число импульсов	Чувствительность импульсной установки		
	большая	нормальная	низкая
Альфа-частиц от уранового эталона	1,3	1	0,14
«Ложной» активности	3	1	0,17
			0,001
			0,011

Как видно из данных таблицы, При эффекте «ложной» активности наблюдается значительно большее число импульсов меньшей величины, чем в случае альфа-измерений, но, с другой стороны, также наблюдается некоторое превышение

числа больших импульсов Спектр «ложной» активности оказывается более размытым по сравнению со спектром импульсом альфа-частиц.

Эффект «ложной» активности указывает на то, что в некоторых (вообще говоря, редких) случаях при электролизе растворов, полученных из природных минералов, на катоде возникает какое-то химическое соединение, быстро разрушающееся с выделением ионов. В отличие от ионизации, отмеченной при некоторых химических реакциях, здесь образование ионов происходит импульсами по 10^4 – 10^6 ионов за время не больше 10^{-2} сек. (разрешающее время импульсной установки). Общее число импульсов обычно достигает 10^4 , т. е. общее число ионов порядка 10^9 . Если считать, что число прореагировавших молекул того же порядка, что и число ионов, то общее содержание вещества, дающего начало «импульсной» реакции, грубо оценивая, порядка 10^{-11} грамм.

§ 3. Воспроизведение эффекта «импульсных» реакций на искусственных препаратах. Заключение.

Следующей задачей, стоящей перед нами, было воспроизведение эффекта «импульсных» реакций на искусственных растворах. В препаратах, приготовленных из природных объектов, эффект встречается довольно редко и, вероятно, связан с присутствием в образце некоторых микрокомпонент. Нами была проведена работа по подбору такого состава раствора, который обеспечил бы искусственное получение эффекта. Рентгеноспектральные исследования окаменелых костей и молибденита, выполненные Г. З Хайдаровым в КазГУ, и спектральные анализы этих проб, любезно выполненные по нашей просьбе С. К. Калининым во ФТИ АН Каз. ССР, показали наличие в этих объектах следов стронция. После многочисленных попыток эффект удалось искусственно воспроизвести при электролизе в описанном выше режиме раствора приготовленного из следующих веществ-кальция (0,5 гр), фосфора в виде фосфорнокислого натрия (0,5 гр), стронция (5 мгр) и урана (0,05 мгр). Раствор с таким составом подвергался тем же химическим операциям, что и в случае выделения урана из природных объектов. При этом уран оставался в растворе в виде комплексной карбонатной соли уриила и натрия, тогда как основная часть кальция и

стронция уходила в осадок с гидроокислами в виде карбонатных солей. К фильтрату добавлялся уксуснокислый натрий и раствор поступал на электролиз. Следует заметить, что указанная пропись приготовления раствора к электролизу безусловно нуждается в доработке. Повидимому смысл обработки с удалением железа в том, что при этом удаляются необходимые компоненты, содержащиеся в нежелательном для появления эффекта избытке. Дальнейшие работы должны уточнить такое соотношение компонент, которое позволит произвести эффект без дополнительных химических операций с раствором.

Необходимо отметить, что для возникновения эффекта необходимы микро-количества урана. Мы многократно повторно получали эффект при электролизе растворов в режиме, пред назначенном именно для осаждения урана. Остается невыясненным вопрос о том, удерживаются ли ничтожные малые следы урана в растворе вообще при этом режиме работы или же при данном химическом составе раствора они образуют некоторое устойчивое соединение, препятствующее осаждению урана.

Таким образом, эффект обнаруживается при электролизе растворов, содержащих кальций, стронций, фосфор и уран. При отсутствии одного из этих компонент эффект не удалось наблюдать. Интенсивность и временной ход эффекта, полу ченного на искусственном растворе, близки к тем, которые мы наблюдали ранее для препаратов из природных объектов. Пример временного хода реакций приведен в таблице 3 и на рис. № 6.

Изучение природных образцов и искусственных растворов приводит к выводу, что при электролизе раствора указанного состава на металлической пластинке катода образуется некоторое соединение, разрушающееся на воздухе с образованием ионов. Отсюда можно оценить, что

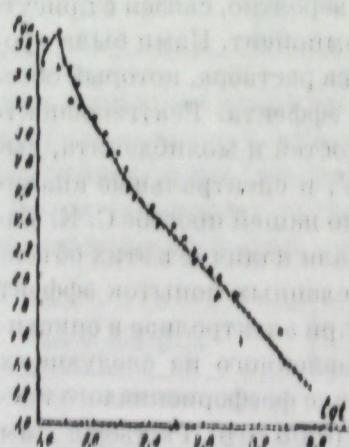


Рис. 6. Эффект импульсной реакции на искусственной пробе, (см. табл. 3) (*t* в мин.).
Кружки обозначают искусственный раствор, треугольниками - препарат, выделенный из природного объекта (опыт № 14).

вещество распределено по поверхности пластины, разобщенными, неравными по величине участками (размерами меньше $0,3 \text{ mm}^2$, поскольку площадь пластины порядка 30 cm^2).

Начавшаяся реакция очень быстро (за время не более 10^{-3} сек) охватывает каждый из

Таблица 1

Опыт с искусственной пробой, содержащей Ca, Sr, UO₂ и PO₄

<i>t</i>	<i>n</i>	<i>t</i>	<i>n</i>	<i>t</i>	<i>n</i>	<i>t</i>	<i>n</i>
51"	3000	1'51"	1125	7'50"	200	28'30"	82
56"	4500	2'01"	820	8'34"	188	30'30"	65
59"	3000	2'12"	750	9'31"	140	32'20"	60
1'08"	3000	2'30"	743	11'04"	150	33'50"	57
1'11"	2250	2'54"	600	11'56"	123	35'10"	52
1'15"	2250	3'11"	450	13'58"	108	39'00"	45
1'19"	1800	3'32"	370	15'40"	106	43'30"	29
1'25"	1800	4'48"	310	16'32"	113	46'40"	24
1'30"	1500	5'20"	260	18'20"	83	56'40"	21
1'37"	1300	6'26"	250	20'00"	77	62'00	18

Продолжительность электролиза 30 мин Медный катод. Потенциал катода 0,90 в. Измерение проводилось через 50 сек. после конца электролиза Результаты измерения аналогичны опыту № 14.

таких участков, выделяет импульс ионов и замирает. Общее количество вещества, как отмечалось, может быть невелико (порядка 10^{11} гр). Возможно, что в «импульсных» реакциях мы имеем пример прерывающихся цепных реакций.

Импульсные реакции описанного вида были обнаружены нами при решении некоторых радиологических задач, но имеющих отношения к химической физике. Проведенные нами исследования эффекта носят предварительный характер, и многие вопросы, возникшие в процессе работы, остались нерешенными. Повидимому, в данном случае мы встречаемся с новым видом кинетики химических реакций, изучение которого может быть важно для развития некоторых разделов химической физики. Применение аппаратурой ядерной физики при исследовании процессов химической физики может дать новые и небезинтересные результаты.

В проведении исследований участвовал ст. преп. КаагУ

Г. З. Хайдаров, значительная помощь при химической обработки пробы была оказана ст. лаборанткой КЭФ КазГУ Г. Г. Танеевой. Пользуемся случаем выразить им глубокую благодарность.

Поступило в редакцию 30 октября 1955 г.

Издательство Академии наук Киргизской ССР

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Чердынцев — Труды III сессии Комиссии по определению Абсолютного Возраста геологических формаций АН СССР, 1955 г. стр. 175.

2. Л. И. Шмонин, В. В. Чердынцев, Г. Г. Танеева и Л. Л. Кацкаров — Бюллетень Комиссии по определению Абсолютного Возраста геологических формаций АН СССР, 1955 г. стр. 64.

1	001	021	1011	101	041	0016	0011
2	0125	021	1011	101	041	0018	0011
3	0125	021	1011	101	041	0018	0011
4	0125	021	1011	101	041	0018	0011
5	0125	021	1011	101	041	0018	0011
6	0125	021	1011	101	041	0018	0011
7	0125	021	1011	101	041	0018	0011
8	0125	021	1011	101	041	0018	0011
9	0125	021	1011	101	041	0018	0011
10	0125	021	1011	101	041	0018	0011
11	0010	01	0001	021	041	0018	0011

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК КИРГИЗСКОЙ ССР СЕРИЯ ЕСТЕСТВЕННЫХ И ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК

Том V, вып. 6 1963

БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ КОЛЛЕКЦИЯ КИРГИЗСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
СОЗДАНА В НАУЧНОМ ЦЕНТРЕ КИРГИЗСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
ПО ИНИЦИАТИВЕ Д. М. МАМБЕТОВА

ОБ ОДНОМ ВИДЕ ЭМИССИИ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ С ПОВЕРХНОСТИ СУЛЬФАТНЫХ ПЛЕНОК

Научно-исследовательский институт физики Академии наук Киргизской ССР (Д. М. МАМБЕТОВ)
Научно-исследовательский институт физики Академии наук Киргизской ССР (Д. М. МАМБЕТОВ)

В работе [1], выполненной в 1955 г., нами было сообщено об избыточной α -активности урановых образцов, приготовленных из некоторых природных минералов методом электролитического осаждения на металлической пластинке. Эта активность со временем быстро падает и исчезает за несколько часов. Доказано [1, 2], что наблюдаемая избыточная α -активность не связана с наличием короткоживущих α -излучателей в исследуемом образце.

В работе [2], специально посвященной исследованию этого явления, отмечено увеличение времени исчезновения избыточной α -активности образцов при измерениях в вакууме по сравнению с измерениями при атмосферном давлении. Детальное исследование причины возникновения этой α -активности образцов позволило нам установить, что источником такой эмиссии является свежеприготовленный из водного раствора слой сульфата натрия на металлической пластинке. Если исходить из общего принципа работы ионизационной импульсной камеры, с помощью которой обнаруживается это явление, то необходимо допустить, что эмиссия заряженных частиц со слоев сульфата натрия носит импульсный характер, причем суммарный заряд в каждом импульсе должен быть порядка 105–107 электронных зарядов.

Мы считаем, что обнаружено новое явление, состоящее в импульсном выбросе заряженных частиц со свежеприготовленных слоев сульфата натрия на металлической подкладке.

В настоящем сообщении излагаются некоторые результаты исследования закономерностей этой импульсной эмиссии.

ЗОО ПОСКОЛКИИ ИССЛЕДОВАНИЯ Аппаратура и результаты эксперимента

В наших исследованиях применялась обычная а-счетная установка, состоящая, из 1) ионно-импульсной камеры с плоско-параллельными электродами, работающей при воздушном наполнении и нормальном атмосферном давлении, 2) предварительного и основного усилителя с общим коэффициентом усиления в пределах 104–106 (усилитель типа ДМ), 3) пересчетного прибора и 4) стабилизированного источника высокого напряжения для питания электродов камеры.

В некоторых опытах использовались цилиндрическая электронно-импульсная камера с сеткой, работающая при аргоно-вом наполнении под давлением (до 2 атм.) и усилитель типа «Сирень» с регулируемым, коэффициентом усиления в пределах 103–105. Контроль работы установки, а также визуальное наблюдение за формой импульсов осуществлялись обычными электронными осциллографами. В некоторых случаях производилась запись импульсов на ленту с помощью шлейфного осциллографа.

Приготовление образцов для измерения состояло из следующих операций. Реактивная химическая чистая соль сульфата натрия растворялась в дистиллированной воде. Несколько капель этого раствора с помощью миллипипетки переносилось на протравленную поверхность металлической пластиинки (обычно медь или алюминий) и высушивалось при контролируемой температуре, после чего на подкладке получался слой соли сернокислого натрия. Последний обычно существует в форме безводной соли (Na_2SO_4), устойчивой в десятиводной соли ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) и неустойчивой семиводной соли ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) [3]. Мы не анализировали и поэтому не знаем, в какой форме находится соль на пластиинке, полученная после высушивания водного раствора.

Длительность сушки колебалась обычно от 0,5 до 3 мин в зависимости от температуры сушки и количества раствора на металлической пластиинке. Изменение температуры сушки в пределах от 40 до 200° яным образом не влияло на интенсивность, временной ход и длительность эффекта, поэтому в большинстве случаев изучаемые слои на пластиинке получались путем высушивания раствора при температуре 40–60°.

Типичные кривые, снятые с помощью ионно-импульсной камеры и характеризующие временной ход протекания эффекта, приведены на рис. 1 (кривые 1 и 2). На оси ординат отложено количество импульсов, зарегистрированных в единицу времени (интенсивность эффекта), а на оси абсцисс — время. На этом и на остальных рисунках постоянные множители на кривых относятся только к оси ординат. Кривые 1' и 2' изображают полулогарифмическую зависимость интенсивности эффекта от времени.

Анализ кривых рис. 1 показывает, что хотя кривые и не описываются экспоненциальной функцией, «хвост» их асимптотически приближается к оси обсцисс.

Характерно, что кривые в начальное время — до 4–5 мин круто падают, выражая почти линейную зависимость, а затем идут полого, давая степенную зависимость интенсивности эффекта от времени.

Очевидно, начальная интенсивность, временной ход и длительность эффекта зависят от качества слоя соли сернокислого натрия на пластиинке — от его структуры, однородности, площади на металле и других параметров. Для исследованных нами пленок характерен некоторый критический слой (может быть структура), при котором интенсивность эффекта будет максимальной. В наших опытах эффект удалось наблюдать при изменении поверхностной плотности осадка на пластиинке в пределах 0,30–4,00 $\text{мг}/\text{см}^2$. С увеличением поверхностной плотности осадка эффект ослабевает и не наблюдается уже при осадке на пластиинке свыше нескольких десятков $\text{мг}/\text{см}^2$. В указанном интервале поверхностной плотности осадка начальная наблюдаемая интенсивность эффекта колеблется в пределах от 700 до 1000 $\text{имп}/\text{мин}$, а его длительность — от 1 до 4 ч. Укажем для сравнения, что при соответствующем режиме работы а-счетной установки фон составляет 0,2–0,5 $\text{имп}/\text{мин}$, а от 1 мг «бесконечно тонкого» слоя препарата урана регистри-

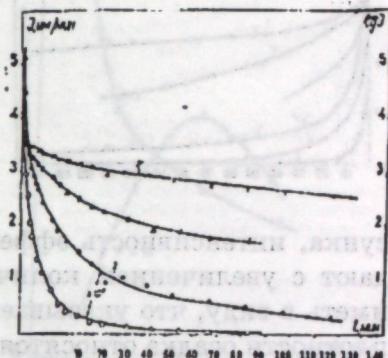
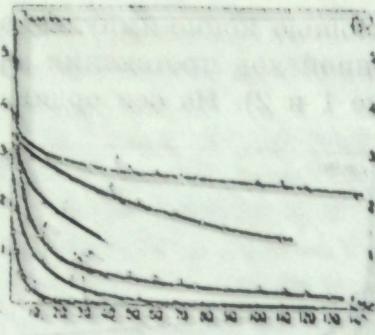


Рис. 1. Затухающая эмиссия слоя сульфата натрия на пластинке меди. Кривые 1 и 2 выражают зависимость $I=f(t)$ для разных слоев; кривые 1' и 2' выражают зависимость $\lg I=f(t)$ для тех же слоев.



руются 370 имп/мин.

На рис. 2 приведены кривые временного хода эффекта, относящиеся к различным по толщине слоям осадкам соли на металлической пластиинке.

Кривые 1, 2 и 3 получены при толщине, равной соответственно 3,0, 1,5 и 0,3 мг/см².

Как видно из данных этого рисунка, интенсивность эффекта, а также его длительность падают с увеличением количества осадка на металле. Следует иметь в виду, что указываемые здесь значения поверхностной плотности осадка относятся к некоторой средней величине, полученной при предположении, что слой соли равномерно распределен по всей поверхности пленки. Вообще же слой поверхности неоднороден.

С помощью ионно-импульсной камеры изучалась также зависимость интенсивности эффекта от междуэлектродного расстояния. Оказалось, что интенсивность эффекта увеличивается с уменьшением междуэлектродного расстояния (рис. 3, кривая 1), в то время как для α -частиц урана такая зависимость дает кривую 2 (рис. 3) с максимумом при расстоянии 16–17 мм. Ход кривой 1, по-видимому, объясняется влиянием поля между электродами. Разность потенциалов между электродами обычно равна 1100 в, а при изменении междуэлектродного расстояния от 2,5 до 0,5 см напряженность электрического поля возрастает от 44 до 2200 в/см.

Имеется ряд опытов, в которых мы получили сведения о спонтанном характере эмиссии заряженных частиц со слоев сульфата натрия.

Однако кривая 1, по-видимому, говорит о интенсифицирующем воздействии электрического поля на изучаемый процесс в слое Na_2SO_4 , развитие которого приводит к импульсному выбросу заряженных частиц (кривая построена по начальной интенсивности эффекта, причем каждая точка найдена как среднее значение из измерений 10–15 образцов, подготовленных в одинаковых условиях).

Из хода этой кривой, очевидно, можно сделать также заключение об отсутствии ионизации в чувствительном объеме камеры, вызываемой первичными частицами, эмиттированными

слоем сульфата натрия.

Отметим также, что эффект наблюдается при коэффициентах усиления от 103 и выше, тогда как импульсы от α -частиц регистрируются прибором лишь при усилениях 3–Ю4 и выше. Кривые рис. 4 иллюстрируют данные, относящиеся к различным коэффициентам усиления. Возрастание номеров на кривых соответствует увеличению коэффициента усиления.

Как показало изучение спектра амплитуд импульсов, разброс наблюдавших импульсов по амплитудам весьма велик – в их составе наряду с импульсами, равными по величине импульсам от α -частиц урана, имеются группы импульсов, по амплитуде в несколько и десятки раз превосходящих импульсы от α -частиц.

В качестве сравнения на рис. 5 приведены осциллограммы амплитуд импульсов для слоя сульфата натрия и α -частиц урана, которые записывались на фотографической ленте с помощью шлейфного осциллографа при скорости перемещения ленты 10 мм/сек.

Следует особо отметить тот факт, что эффект без всяких изменений изложенных выше особенностей наблюдается при различных направлениях электрического поля между электродом-эмиттером и электродом коллектором. Это наводит на мысль о том, что слой сульфата натрия эмиттирует как отрицательно, так и положительно заряженные частицы. Причем по результатам этих опытов мы не можем сказать, являются ли эти частицы отрицательными и положительными ионами или электронами и положительными ионами, так как воздушная камера работает на ионном сортировании. Если частицы эмиттируются даже в виде электронов, то последние, прилипая к молекулам кислорода в воздухе, на электроде собираются в

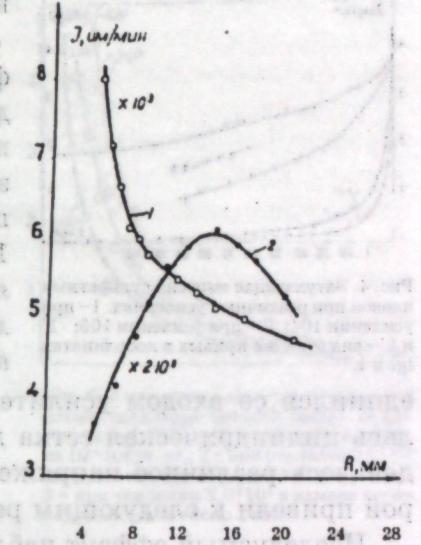


Рис. 3. Зависимость эмиссии сульфатных пленок от междуэлектродного расстояния импульсной камеры: 1 – для слоя сульфата натрия; 2 – для α -частиц урана.

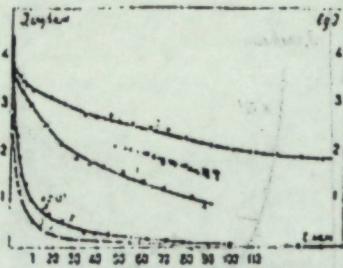


Рис. 4. Затухающая эмиссия сульфатных пленок при различных усилениях. 1— при усилении 10^4 ; 2— при усилении 10^5 ; 1' и 2'— вид этих же кривых в координатах Ig_1 и t .

единился со входом усилителя. Между электродами находилась цилиндрическая сетка диаметром 30мм, на которую подавалось различное напряжение. Эксперименты с этой камерой привели к следующим результатам.

Исследуемый эффект наблюдается лишь в том случае, когда на сетку, окружающую центральный электрод-коллектор, подавалось более положительное напряжение, чем на внешней электрод-эмиттер. Из этого, очевидно, следует, что, по крайней мере, одним компонентом излучения, эмиттируемого слоями сульфата натрия, являются электроны. На это указывает также тот факт, что цилиндрическая камера с сеткой работает лишь на быстром электронном собирании, отделяя сигналы более низких частот, создаваемых движением медленных положительных ионов.

В этом случае, так же как и при работе с ионно-импульсной камерой, эффект наблюдается при самых различных коэффициентах усиления, причем он имеет место как при наполнении камеры аргоном, так и при вакууме (рис. 6).

Интересно, что при уменьшении давления в камере происходит повышение интенсивности эффекта с одновременным увеличением его длительности. На рис. 7 приведены данные, относящиеся к двум образцам, приготовленным при одинаковых, но измеренных при различных условиях в камере. Один из образцов измерялся при вакууме в камере

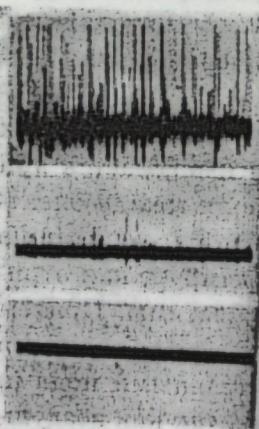


Рис. 5. Осциллограммы импульсов от сульфатных пленок и α -частиц урана.
а— для пленки сульфата натрия, б— для α -частиц урана, в— фон.

порядка 10^{-1} мм рт. ст. (кривая 1), другой — в случае наполнения камеры аргоном до давления около 2 атм (кривая 2). Кривые рис. 7 показывают одинаковый временной ход эффекта, но интенсивность его, т. е. число импульсов в единицу времени, на любом участке времени измерения в случае вакуума примерно в шесть раз больше, чем при наполнении камеры аргоном. Отсюда следует, что и длительность эффекта в вакууме больше, чем в случае наполнения камеры аргоном, что согласуется с выводом работы [2]. В наших опытах «хвост» кривой, построенной в координатах интенсивность-время, обнаруживался через 20–30 ч после начала опыта, тогда как длительность эффекта при работе с камерой, наполненной аргоном, доходила лишь до 4–5⁴. Таким образом, длительность эффекта коррелирует с его начальной интенсивностью, увеличиваясь с увеличением последней.

Приведенные данные, полученные при работе с электронно-импульсной камерой, по-видимому, подтверждают ранее высказанное предположение об отсутствии ионизации в чувствительном объеме камеры, вызываемой эмиттированным с сульфатных слоев излучением.

Следует заметить, что отсутствие эффекта при изменении направления электрического поля между электродами в электронно-импульсной камере не противоречит положительным результатам аналогичных опытов на ионно-импульсной камере, так как электронно-импульсная камера вместе с использованным в этом случае усилителем регистрирует лишь

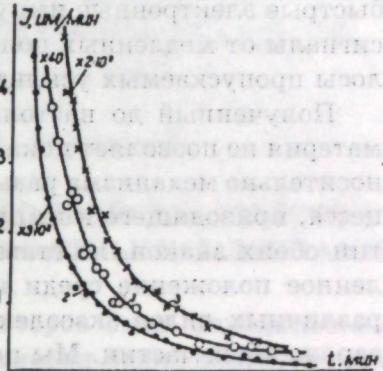


Рис. 6. Затухающая эмиссия сульфатных пленок (цилиндрическая Камера). 1— при усилении $1,2 \cdot 10^{-1}$ вакуум в камере порядка 10^{-1} мм рт. ст.; 2— при усилении $3,7 \cdot 10^{-1}$ вакуум в камере порядка 10^{-1} мм рт. ст.; 3— при усилении $8,6 \cdot 10^{-1}$ в камере аргон под давлением около 1 атм.

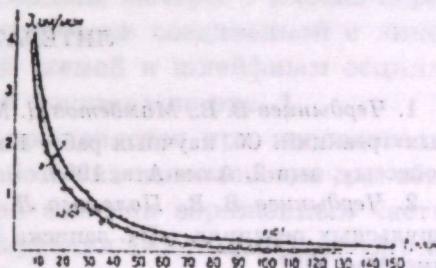


Рис. 7. Затухающая эмиссия сульфатных пленок (цилиндрическая камера). 1— в камере вакуум порядка 10^{-1} мм рт. ст.; 2— в камере аргон под давлением около 2 атм.

быстрые электронные импульсы, а могущие в ней возникнуть сигналы от медленных положительных зарядов лежат вне полосы пропускаемых усилителем частот.

Полученный до настоящего времени экспериментальный материа́л не позволяет пока сделать какие-либо заключения относительно механизма разыгрываемого в сульфатном слое процесса, приводящего к импульсному выбросу заряженных частиц обоих знаков, но ставит это явление в некоторое обособленное положение среди известных видов (например, среди различных видов экзоэлектронной эмиссии) слабой эмиссии заряженных частиц. Мы полагаем, что к причинам возникновения этого интересного явления следует подойти с точки зрения образования зародышей и роста кристаллов и кристаллизации сульфата натрия.

ВЫВОДЫ

1. Обнаружен эффект импульсной эмиссии заряженных частиц со свежеприготовленных из водного раствора слоев сульфата натрия на металлической подкладке.

2. Эффект во всех отношениях наблюдается качественно одинаковый при различных направлениях электрического поля между электродом-эмиттером и электродом-коллектором импульсной камеры, что может быть лишь при эмиссии заряженных частиц обоих знаков.

В заключение считаю своим долгом выразить признательность проф. В. В. Чердынцеву за ряд советов и полезных указаний, проф. Л. Н. Добрецову за ценное обсуждение результатов эксперимента и младшему научному сотруднику Э. Турмашеву за помощь в работе.

ЛИТЕРАТУРА

- Чердынцев В. В., Мамбетов Д. М. Исследование эффекта «импульсных» реакций. Сб. научных работ Казах, гос. ун-та. «Оптика. Ядерные процессы», вып. 2, Алма-Ата, 1960.
- Чердынцев В. В., Полякова Л. М., Невинная О. А. К вопросу об импульсных реакциях. «Уч. записки Казах, гос. ун-та», т. 30, вып. 5, Алма-Ата, 1957.
- Фридман Я. Д., Зиновьев А. А., Лопина М. Д. Двойные сульфаты натрия и кальция и пути переработки их природных отложений. Изд-во АН Киргиз. ССР, Фрунзе, 1956.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК КИРГИЗСКОЙ ССР СЕРИЯ ЕСТЕСТВЕННЫХ И ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК

Том VI, вып. 4 1964

Д. М. Мамбетов, Э. Турмашев

ИССЛЕДОВАНИЕ ИМПУЛЬСНОГО СВОЙСТВА ЭМИССИИ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ С СУЛЬФАТНЫМИ ПЛЕНКАМИ

Начиная с 1955 г. одним из авторов были опубликованы работы [1, 2, 3] об импульсной эмиссии заряженных частиц некоторыми диэлектрическими пленками на металлической пластинке. Дальнейшие исследования показали, что причина эффекта кроется в образовании тонкого структурного слоя сернокислого натрия на поверхности пластиинки [4, 5].

В работах [1, 2, 5] отмечался весьма широкий интервал распределения импульсов, обусловленных наличием сернокислого натрия, по амплитудам, который соответствует интервалу импульсов от малоэнергичных альфа-частиц до осколков деления.

В настоящей статье излагаются результаты исследования амплитудного распределения импульсов, возникающих в ионно-импульсной камере от структурных слоев сернокислого натрия на металлической пластиинке.

Аппаратура

Регистрация импульсов, возникающих в результате выброса заряженных частиц сульфатными слоями [5], производилась с помощью ионно-импульсной камеры с плоско-параллельными электродами, электрически соединенной с линейным усилителем, пересчетной схемой и шлейфным осциллографом. Блок-схема установки показана на рис. 1.

Такая установка обычно применяется при исследовании альфа-излучения. В нашей работе она использована для обнаружения эффекта импульсной эмиссии заряженных частиц сульфатными слоями и для изучения амплитудного распределения возникающих в камере в результате первичной эмиссии заряженных частиц импульсов напряжения.

Как известно (см., например, [6, 7]), в двухэлектродной

камере с электронным собиранием, наполненной электроположительным газом аргоном, при прохождении альфа-частицы в чувствительном объеме на электродах 1 и 2 возникают импульсы напряжения, величины которых соответственно определяются:

$$V_1 = -\frac{ne}{C_1} \left(1 - \frac{x}{d} \cos \varphi\right). \quad (1)$$

$$V_2 = \frac{ne}{C_2} \cdot \frac{x}{d} \cos \varphi. \quad (2)$$

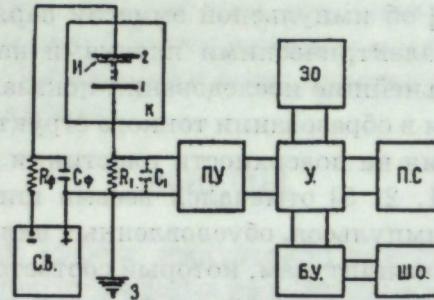


Рис. 1. Блок-схема установки для регистрации импульсной эмиссии сульфатных пленок. К – ионно-импульсная камера (1 – собирающий электрод, 2 – высоковольтный электрод, И – источник импульсной эмиссии; R₁ и C₁ – входные сопротивление и емкость; ПУ – предусилитель; У – основной усилитель; ПС – пересчетная схема импульсов; БУ – блок управления шлейфным осциллографом; ШО – шлейфный осциллограф; Св – стабилизированный источник высокого напряжения; Яф и Сф – фильтрующие ячейки, – земля).

Здесь n – число пар ионов, образованных альфа-частицей, пропорциональное ее энергии; C_1 – полная емкость собирающего электрода относительно земли; e – заряд электрона; d – расстояние между электродами; x – расстояние центра тяжести ионов от начала трека альфа-частицы; φ – угол между нормалью к электродам и направлением вылета альфа-частицы; C_2 – полная емкость высоковольтного электрода относительно земли.

Использованная нами двухэлектродная камера наполнена воздухом при атмосферном давлении, так что она работает на ионном собирании. Это значит, что даже импульсный выброс электронов сульфатными слоями достигает собирающего электрода в виде ионного выброса и создает на входе усилительной схемы медленный импульс с передним фронтом нарастания

порядка 10^{-3} сек (подвижность ионов), существенно отличающийся от быстрого электронного импульса, у которого передний фронт нарастания 10^{-7} сек (подвижность электронов).

Если допустить, что импульсная эмиссия электронов сульфатными слоями происходит лишь по нормали к электродам, и рассчитать величину импульса напряжения на сопротивлении R₁ (рис. 1), то формула (1) примет вид

$$V_1 = -\frac{ne}{C_1} (\cos \varphi = 1) \quad (3)$$

Очевидно, я в этом выражении – количество элементарных зарядов в каждом импульсном выбросе. Если предположить, что выбросы заряженных частиц сульфатными слоями совершаются лишь по нормали к электродам, как следует из формулы (3), то амплитуда импульса напряжения будет зависеть от числа элементарных зарядов в каждом импульсе.

Импульсы, возникающие таким образом в камере за счет выброса заряженных частиц сульфатными слоями, поступали на вход предусилителя с коэффициентом усиления 100 и затем на основной усилитель.

Общий коэффициент усилителя можно было регулировать в пределах 104–106. С выхода усилителя импульсы по одному каналу поступали на пересчетное устройство, а по другому – на шлейфный осциллограф магнитоэлектрической системы типа Н-10 через электрический блок управления типа БО-2. Внешний электронный осциллограф для наблюдения за формой импульсов и для контроля работы усилителя можно было подключить либо на вход пересчетного устройства, либо на вход блока управления шлейфного осциллографа.

Ионизационная камера состояла из двух медных электродов диаметром 40 мм, расстояние между которыми изменялось до 25 мм. Образец, представляющий собой отполированный латунный диск диаметром 34 мм, на который предварительно был нанесен сульфатный слой, помещался на одном из электродов.

Методика записи осцилограмм и их обработки

Импульсная эмиссия заряженных частиц с сульфатных пленок – временный процесс; интенсивность ее уменьшается

по кривой (рис. 2, а). Специальные измерения показали, что эффект длится в течение 20–30 часов; за это время происходит $n=105$ импульсных выбросов (n меняется от 1,5 до 2,5), причем вначале эмиссии число выбросов достигает ста в секунду.

Медленнее и плавно он алюминий тонкими пленками нанесен на электроды. Алюминиевые листы были учтены в атмосфере и для газа (1) вакуум от 10⁻³ см³/дм³. И они

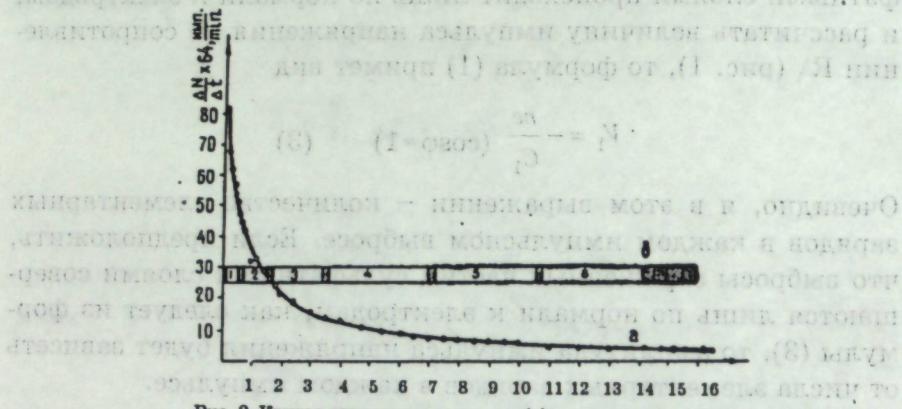


Рис. 2. Кривая затухания импульсов (а); временная диаграмма для записи осцилограмм (б); 1, 2, 3, 4, 5, 6 – участки, на которых снимались осцилограммы; заштрихованное – пропуски между записями осцилограмм.

Запись импульсов на ленту производилась при разных скоростях ее перемещения на различных участках кривой спада эффекта с таким расчетом, чтобы на 1 мм ленты укладывалось не более 4–5 импульсов и вместе с тем на ней записывалось достаточно большое количество импульсов. Так как зарядная и приемная кассеты вмещали не более 5 м ленты каждая, между записями двух участков всегда оставались неизбежные пропуски (в это время сменялись кассеты и шестерни лентопротяжного механизма). Принятая временная диаграмма для записи осцилограмм изображена на рис. 2, б.

Запись осцилограмм осуществлялась с помощью высокочастотного шлейфа типа II (частота собственных колебаний в воздухе 10000 Гц, чувствительность 0,04 мВ/ма на пленке, со-противление 3 ом) в режиме непрерывной подачи импульсов электронным блоком управления на обычной перфорированной кинопленке шириной 35 мм (марка МЗ).

Шлейфный осциллограф позволял записывать только амплитуды импульсов на выходе усилителя, так что осцилограмма обычно имела вид плотно расположенных на нулевой линии светового луча штрихов различной высоты (рис. 3).

На рисунке 3 изображена одна из записанных осцилограмм. Для обработки ее использовалась специальная программа, которая определяла амплитуду каждого импульса и подсчитывала количество импульсов в заданном диапазоне амплитуд. Результатом обработки является гистограмма, показывающая зависимость числа импульсов от их амплитуды.

Рис. 3. Обычный вид осциллограммы.

Осциллограммы обрабатывались визуально под спектропроектором, дающим 10-кратное увеличение путем подсчета числа импульсов, амплитуды которых лежат в некотором узком интервале. По полученным данным строились гистограммы зависимости числа импульсов данной амплитуды от ее величины.

Результаты исследования

Импульсы, возникающие в ионизационной камере за счет эмиссии заряженных частиц сульфатными слоями, имеют самые различные амплитуды. Выяснение амплитудного распределения этих импульсов представляло большой интерес. С другой стороны, поскольку эмиссия затухает со временем, также интересно было установить зависимость амплитудного распределения импульсов от времени.

Для решения последнего вопроса были построены гистограммы участков временной диаграммы (рис. 2, б), охватывающих достаточно большое число импульсов. Число записанных и анализированных импульсов на каждом участке (1, 2, 3, 4, 5 и 6) этой диаграммы составляло от 10300 до 15000. Оказалось, что независимо от участка все гистограммы имеют одну и ту же форму, причем для них характерно наличие двух максимумов с высотой и A_2 . Величины A_2/A_1 и N_{A2}/N_{A1} (здесь N_{A2} – число импульсов с амплитудой A_2 и N_{A1} – число импульсов с амплитудой A_1) одинаковы для всех гистограмм различных участков временной диаграммы. Следовательно, хотя эффект импульсной эмиссии представляет собой временный процесс, он имеет постоянное (не меняющееся со временем) распре-

ление импульсов по амплитудам. Количество записываемых на ленту и анализируемых для построения гистограммы импульсов имеет лишь статистический смысл: оно влияет на точность измерения.

На рис. 4 представлена гистограмма по данным гистограмм, построенных для участков 1, 2, 3 и 4 временной диаграммы. Общее число импульсов 46000. В правом углу гистограммы в трехкратном масштабе показана область второго максимума с амплитудой A_2 , из которой видно, что наличие второго небольшого максимума вполне достоверно.

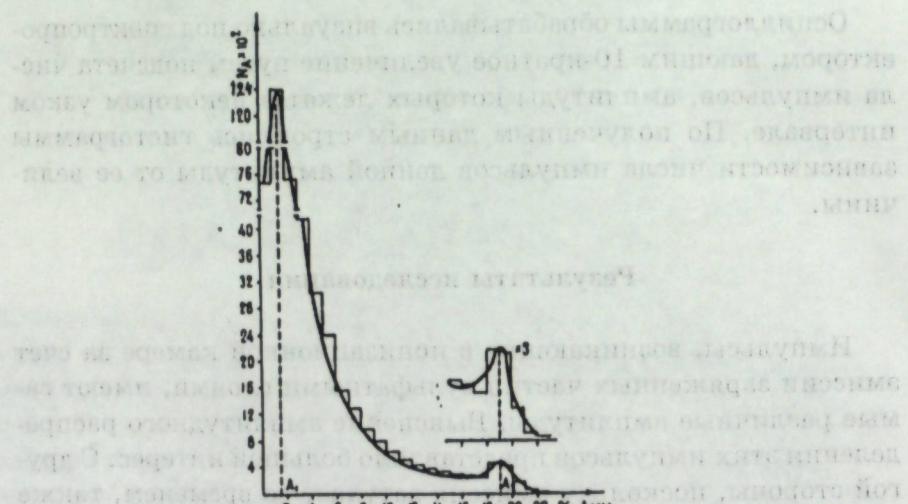


Рис. 4. Гистограмма, полученная при усиливении усилителя $n = 3 \cdot 10^4$, междуэлектродном расстоянии $R = 17$ мм и напряжении на высоковольтном электроде камеры $V = 1100$ в.

Наличие двух максимумов в гистограммах, по-видимому, свидетельствует о том, что мы имеем дело со сложным эффектом, в котором исследуемая импульсная эмиссия обусловливается двумя механизмами. По данным измерений создается впечатление, что при наличии лишь одного максимума затухание эффекта со временем при постоянной температуре описывалось бы гиперболическим законом вида $N = a \cdot t^{-b}$ ($b \approx 1$), который распространяется в случае экзоэлектронной эмиссии металлов и неметаллических кристаллов [8].

Хотя эффект импульсной эмиссии протекает спонтанно, на что было указано в работе [5], в ряде опытов мы получили

данные об усиливающем действии электрического поля. Поэтому нам представлялось интересным выяснить влияние электрического поля на характер гистограмм и взаимное расположение максимумов в них.

Для решения этого вопроса строились гистограммы при постоянном режиме линейного усилителя (коэффициент усиления 3–104) и постоянном напряжении $V=1100$ в на высоковольтном электроде камеры (электрод 2, рис. 1), но при различных междуэлектродных расстояниях, изменяющихся в пределах 12–22 мм. Изменение расстояния между электродами в таких пределах соответствовало изменению напряженности электрического поля от 500 до 920 в/см. Построенные гистограммы показали, что отношение N_{A_2}/N_{A_1} действительно увеличивается с уменьшением междуэлектродного расстояния (т. е. с увеличением напряженности поля), тогда как отношение A_2/A_1 при этом остается постоянным. Результаты обработки гистограмм приведены в таблице.

Таблица

Междуплек- тородное рас- стояние R , мм	A_2/A_1	N_{A_2}/N_{A_1}
22	11	0,015
17	11	0,045
12	11	0,080

Оказалось, что зависимость отношения N_{A_2}/N_{A_1} от расстояния между электродами R описывается линейным уравнением

$$\frac{N_{A_2}}{N_{A_1}} = a - bR$$

где $a=0,1587$ и $b=0,0655$; R – расстояние в см. Из этой зависимости N_{A_2}/N_{A_1} от R , однако, пока нельзя сделать заключения о характере влияния напряженности поля на истинное распределение импульсов по амплитудам. Тем не менее, по-видимому, бесспорно, что электрическое поле как-то может воздействовать не только на интенсивность эмиссии, но и на амплитудное распределение возникающих при этом импульсов.

Нами также отмечено изменение числа импульсов, соответствующих области двух максимумов на гистограмме, при изменении коэффициента усиления усилителя. Опыты показали, что отношение N_{A_2}/N_{A_1} линейно растет с увеличением этого коэффициента. На рис. 5 и 6 приведены гистограммы

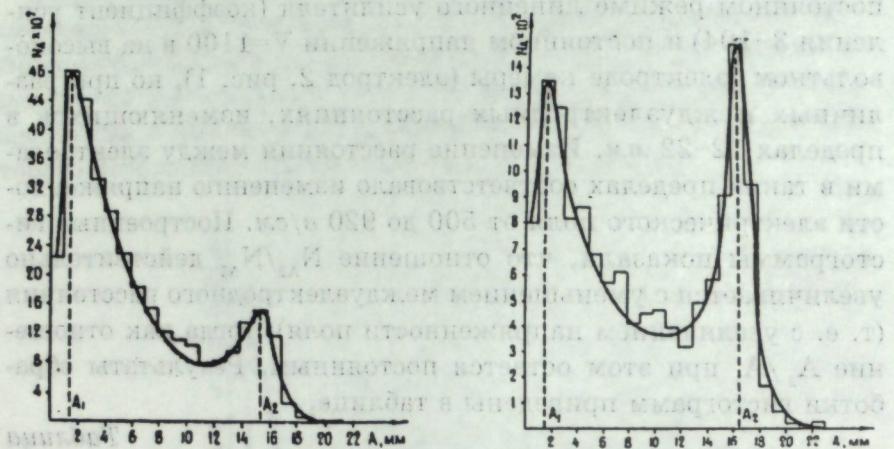


Рис. 5. Гистограмма, полученная при усиливии $n=10^5$, междуэлектродном расстоянии $R=7$ мм и напряжении на высоковольтном электроде $V=1100$ в.

распределения импульсов по амплитудам, построенные при коэффициентах усиления усилителя соответственно 10^5 и $3 \cdot 10^5$.

Число импульсов с амплитудой A_2 становится весьма большим при высоких коэффициентах. Значения отношений N_{A_2}/N_{A_1} , взятых из данных рис. 4, 5 и 6 и соответствующих коэффициентам усиления усилителя $n = 3 \cdot 10^4; 10^5$ и $3 \cdot 10^5$, связаны линейной зависимостью

$$\frac{N_{A_2}}{N_{A_1}} = an - b$$

где $a = 0,3951 \cdot 10^{-5}$, $b = 0,0787$.

Как видно из последних рисунков, отношение амплитуд импульсов A_2/A_1 , соответствующих двум максимумам на гистограмме, при изменении коэффициента усиления усилителя остается приблизительно постоянным.

Это весьма странное обстоятельство объясняется тем, что коэффициент усиления усилителя изменяется переключением делителя напряжения, установленного за блоком предуси-

лителя, дающим 100-кратное усиление входных импульсов. Поступающие от предусилителя сигналы в делителе напряжения целятся в отношении $1 : 1$ (при этом $n=106$), $1 : 2,3$ ($n=3 \cdot 10^5$), $1 : 9$ ($n=10^5$), $1 : 32,3$ ($n=3 \cdot 10^4$) и $1 : 99$ ($n=10^4$). Снимая сигналы с различных делителей и усиливая их в основном усилителе, получим различные входные сигналы. Отсюда следует, что истинного распределения входных сигналов по амплитудам мы должны достигнуть при таком их усиливии, когда делитель будет делить эти сигналы в отношении $1:1$ (т. е. когда они не подвергаются амплитудным изменениям в делителе), а пользуясь делителем, мы переводим импульсы с большой амплитудой в область импульсов с малой амплитудой, увеличиваем при этом число импульсов с малой амплитудой и получаем фиктивное уменьшение коэффициента усиления усилителя. Отсюда можно сделать вывод, что при импульсной эмиссии выбросы с большим числом элементарных зарядов, соответствующие импульсам с амплитудой A_2 на гистограмме, велико по сравнению с выбросами, соответствующими импульсам с амплитудой A_1 , т. е. в распределении первоначальных импульсных выбросов заряженных частиц по амплитудам $N_{A_2}/N_{A_1} > 1$.

Следовательно, уменьшение N_{A_2}/N_{A_1} при меньших коэффициентах усиления усилителя является приборным эффектом.

Несмотря на то, что усилитель влияет на распределение входных

импульсов по амплитудам, линейная зависимость N_{A_2}/N_{A_1} от коэффициента усиления усилителя, описываемая уравнением (5), показывает линейность характеристики самого усилителя.

ВЫВОДЫ

- Путем визуального анализа осциллографа проведено исследование амплитудного распределения импульсов, возникающих при эмиссии заряженных частиц пленками сернокислого натрия на металлической пластинке.

- Амплитудное распределение импульсов характеризуется двумя максимумами на гистограмме, что, по мнению авторов, свидетельствует о наличии двух механизмов в изучаемом эффекте. Величина заряда в импульсных выбросах колеблет-

ся, согласно ориентировочным подсчетам, в пределах 10^5 – 10^6 электронных зарядов.

3. Обнаруженная зависимость отношения числа импульсов с большой амплитудой A_2 к числу импульсов с малой амплитудой A_1 (т. е. N_{A_2}/N_{A_1}) от расстояния между электродами ионно-импульсной камеры, по-видимому, определяется действием напряженности электрического поля. Хотя найдено, что напряженность электрического поля влияет на интегральную интенсивность эффекта, истинное влияние его на амплитудное распределение импульсов не установлено. Для выяснения этого вопроса необходимо дополнительное исследование.

4. Изучение амплитудного распределения импульсов при изменении коэффициента усиления усилителя показало, что для истинного распределения первоначальных импульсных выбросов заряженных частиц отношение ЛЧ, I_{Na1} должно быть больше единицы. Уменьшение этого отношения до сотых долей при меньших коэффициентах усиления усилителя объясняется изменением режима работы использованного при этих исследованиях линейного усилителя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мамбетов Д. М. Диссертация, Каз. ГУ, Алма-Ата, 1955.
2. Чердынцев В. В., Мамбетов Д. М. Оптика. Ядерные процессы, вып. 2, Каз. ГУ, Алма-Ата, 1960.
3. Мамбетов Д. М. Тезисы докладов VII научной конференции КГУ. Фрунзе, 1959.
4. Мамбетов Д. М. XIX заседание Межведомственного семинара по катодной электронике ИРЭ АН СССР, 3.IV 1961. «Радиотехника и электроника», т. 8, 1961.
5. Мамбетов Д. М. Изв. АН Киргиз. ССР, серия естеств. и техн. наук, 3, № 2, 1962.
6. Воробьев А. А. Диссертация, ЛФТИ АН СССР, 1961.
7. Богачев Б. А., Воробьев А. А., Комар А. П. ЖТФ, 27, № 7, 1957.
8. «Экзоэлектронная эмиссия», пер. с нем., М., ИИЛ, 1962.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК КИРГИЗСКОЙ ССР СЕРИЯ ЕСТЕСТВЕННЫХ И ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК

Том VI, вып. 4

1964

Д. М. Мамбетов, С. Халмурзаев

О ВЕЛИЧИНЕ ТОКА ЭМИССИИ ИЗ СУЛЬФАТНЫХ ПЛЕНОК

В настоящей статье освещаются результаты исследования величины тока эмиссии из тонких структурных пленок сернокислого натрия на металлической пластинке. Эффект импульсной эмиссии уже изучался нами [1, 2, 3] при помощи ионно-импульсной камеры с линейным усилителем, на выходе которого включался пересчетный прибор. Исходя из принципа действия ионно-импульсной камеры, делалось предположение, что эмиссия происходит в виде импульсных выбросов, которые содержат 10^5 – 10^6 электронных зарядов. Согласно расчетам – величина тока импульса должна быть в пределах 10^{-11} – 10^{-10} а, а средняя величина тока эмиссии – в пределах 10^{-12} – 10^{-11} а. Эти величины тока эмиссии ставят исследуемое явление в особое положение среди известных в литературе видов слабой эмиссии электронов, в частности среди различных видов экзоэлектронной эмиссии. В случае последней ток никогда не превышает величины 10^{-16} – 10^{-17} а (см. сборник [4]).

Мы поставили цель получить более достоверные данные о величине тока эмиссии и сопоставить их с расчетами.

Установка и методика эксперимента

Ток эмиссии определялся с помощью усилителя постоянного тока, имеющего пределы измерения 2×10^{-13} – 7×10^{-11} а при входном сопротивлении $R=6,8 \times 10^{10}$ ом. В качестве входной лампы усилителя использована электрометрическая лампа 2Э2П, благодаря чему дрейф и флюктуация нуля усилителя после прогревания схемы в течение 1,5 часа получается не более $\pm 1,0$ мв за 10 минут. Схема включения усилителя постоянного тока с двухэлектродной камерой приведена на рис. 1. Источником стабилизированного высоковольтного напряжения служил выпрямитель типа «орех». Затухающий ток эмиссии за-

писывался на бумажной ленте с помощью самопищащего ампервольтметра типа Н370-М, включенного на выходе усилителя постоянного тока.

При записи затухающего со временем тока важно точное установление времени начала отсчета. Мы полагаем, что эмиссия из сульфатных слоев происходит спонтанно с момента образования твердого структурного слоя сернокислого натрия на пластинке (способ приготовления образцов см. в работах [1, 3]). Поэтому за начало отсчета всегда принимался тот момент, когда на пластинке появлялся сухой налет сернокислого натрия. Свежеприготовленные образцы быстро переносили в камеру и сразу же начинали записывать на самописце кривую затухания тока эмиссии, причем запись велась в течение 20 минут. За этот промежуток времени первоначальная величина тока эмиссии успевала уменьшиться на порядок (кривая затухания тока эмиссии, полученная на самописце, приведена на рис. 2).

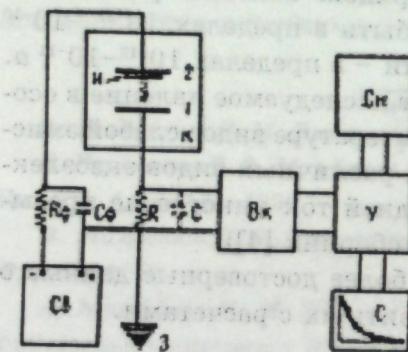


Рис. 1. Схема соединения усилителя постоянного тока с двухэлектродной камерой и источником стабилизированного высокого напряжения. К - камера (1 и 2 - электроды, И - образец); R - входное высокое сопротивление ($6,8-10^{10}$ ом); С - входная паразитная емкость; ВК - высокий каскадный усилитель для питания анодных и накальных цепей усилителя; Сн - стабилизированный выпрямитель для питания амперометрической лампы 2Э2П; У - усилитель; Се - стабилизированный высоковольтный источник напряжения типа «орех».

Путем анализа кривых затухания тока эмиссии нами изучалась зависимость величины последнего от междуэлектродного расстояния камеры и снимались вольтамперные характеристики.



Рис. 2. Кривая затухающей эмиссии, получаемая на самописце (по оси абсцисс - время, каждое деление соответствует одной минуте; по оси ординат - величина тока эмиссии).

ристики эмиссии из сульфатных слоев при подаче на высоковольтный электрод камеры отрицательного и положительного напряжений.

Результаты эксперимента

В работе [1] было показано, что величина эффекта импульсной эмиссии становится весьма большой при малых расстояниях между электродами камеры (при постоянном напряжении на электродах). Это говорит, по-видимому, о том, что на эмиссию из слоев сернокислого натрия влияет напряженность электрического поля. Зависимость средней величины тока эмиссии от междуэлектродного расстояния камеры, полученная с помощью установки, блок-схема которой показана на рис. 1, приведена на рис. 3. Кривые на рис. 3, а демонстрируют затухание тока эмиссии при различных междуэлектродных расстояниях. Каждая кривая построена по средним данным измерений 5-7 образцов в идентичных условиях, причем воспроизводимость эффекта эмиссии была достаточно высокой. Как следует из рис. 3, а, начальное значение средней величины тока эмиссии при различных значениях расстояния R (от 5 до 17 мм) около 10^{-11} а, а при $R = 5$ мм повышается до $4 \cdot 10^{-11}$ а. Эти значения тока эмиссии вполне согласуются с расчетными, полученными при импульсных измерениях с помощью ионно-импульсной камеры с широкополосным усилителем [1].

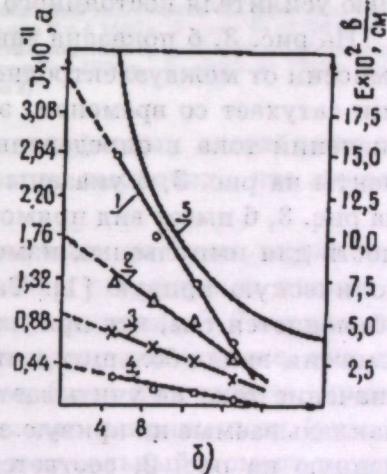
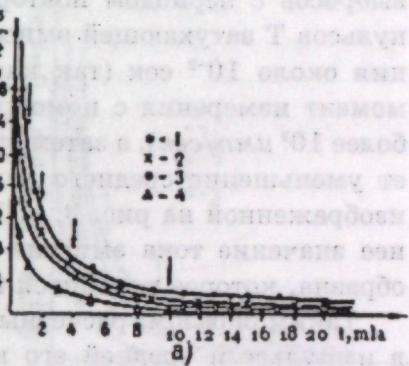


Рис. 3. а - усредненные кривые затухания средней величины тока эмиссии при различных расстояниях между электродами камеры (1 - $R=5$ мм, 2 - $R=9$ мм, 3 - $R=13$ мм, 4 - $R=17$ мм); б - кривые зависимости $I=f(R)$.

Действительно, ток в импульсе можем определить как

$$I_{imp} = \frac{q}{t} = \frac{n \cdot e}{t}$$

где n – число элементарных зарядов в импульсном выбросе, равное 10^5 – 10^6 ; t – длительность импульса 10^{-3} сек [2]. Отсюда получаем величину тока в импульсе, равную 10^{-11} – 10^{-10} а. А среднее значение тока эмиссии определяется как

$$I_{cp} = N \cdot \frac{q}{t} = I_{imp} \cdot \frac{\tau}{T}$$

где $t = NT$ – время, за которое совершаются N импульсных выбросов с периодом повторения T . Период повторения импульсов T затухающей эмиссии в начальный момент измерения около 10^{-2} сек (так как интенсивность эмиссии в этот момент измерения с помощью ионно-импульсной камеры не более 10^2 имп/сек), а затем он увеличивается, что обуславливает уменьшение среднего значения тока эмиссии по кривой, изображенной на рис. 3, а. Из этих данных определяем среднее значение тока эмиссии в начальный момент измерения образна, которое находится в пределах 10^{-12} – 10^{-11} а.

Таким образом, расчетные данные величины тока эмиссии в импульсе и средней его величины по формулам (1) и (2) хорошо согласуются с непосредственно измеренными с помощью усилителя постоянного тока.

На рис. 3, б показана зависимость средней величины тока эмиссии от междуэлектродного расстояния. Так как ток эмиссии затухает со временем, эта зависимость представлена для значений тока в определенные моменты измерения; эти моменты на рис. 3, а указаны стрелками. Зависимость $I_{cp} = f(R)$ на рис. 3, б имеет вид прямой линии, тогда как эта же зависимость для импульсных измерений представляет собой гиперболическую кривую [1]. Такое расхождение, по-видимому, объясняется тем, что при измерениях средней величины тока эмиссии вклад больших импульсных выбросов в усредненное значение тока не учитывается (вероятно, отдельные штрихи, накладываемые на кривую затухания тока эмиссии, представленную на рис. 2, соответствуют тем импульсам с большой амплитудой, которые образуют второй максимум на гистограммах, приведенных в работе [2]). Поэтому вполне понятно, что при импульсных измерениях зависимость $N = f(R)$ мы

получаем в виде гиперболической кривой, тогда как в измерениях средних значений тока эмиссии аналогичная зависимость $I_{cp} = f(R)$ выражается в виде прямой.

Различный наклон кривых на рис. 3, б, вероятно, вызван большой скоростью затухания эмиссии в начальный момент измерения. Для сопоставления этих кривых с изменением напряженности электрического поля на рис. 3, б (кривая 5) приведена расчетная зависимость напряженности поля f от междуэлектродного расстояния. Подобная зависимость величины тока эмиссии от междуэлектродного расстояния камеры, по-видимому, свидетельствует об усиливающем действии элект-

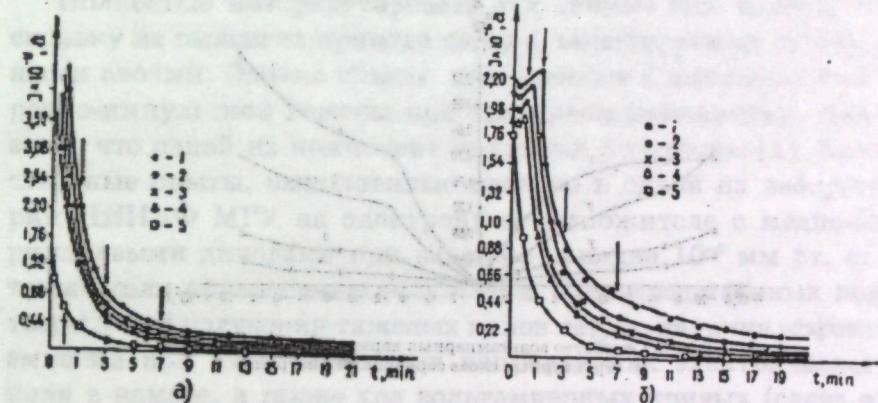


Рис. 4. а – усредненные кривые затухания средней величины тока эмиссии при различных положительных напряжениях (1 – при $V=+1900$ в, 2 – при $V=+1500$ в, 3 – при $V=+1100$ в, 4 – при $V=+700$ в 5 – при $V=300$ в); б – усредненные кривые затухания средней величины тока эмиссии при различных отрицательных напряжениях (1 – при $V=-1900$ в, 2 – при $V=-1500$ в, 3 – при $V=-1100$ в, 4 – при $V=-700$ в 5 – при $V=-300$ в)

стимулирующим на эмиссию из сульфатных слоев, хотя ряд качественных опытов дает основание заключить, что эмиссия носит спонтанный характер.

Нами по аналогичной методике были изучены: также вольтамперные характеристики эмиссии сульфатных пленок на металлической пластинке. Путем усреднения 5–7 кривых, записанных при одном значении напряжения (так же, как при построении кривых рис. 3), нами были построены кривые зависимости $I_{cp} = f(t)$ при различных напряжениях (рис. 4). Средняя величина тока эмиссии в начальный момент измерения увеличивается с повышением положительного напряжения (рис. 4, а). В то же время при повышении отрицательного напряжения на высоковольтном электроде камеры увеличение

ние тока ограничено и при $V = -1900$ в он достигает $2,2 \cdot 10^{-11} a$. Это значение в начале измерения медленно изменяется и в течение одной минуты проходит через небольшой максимум, а затем убывает со временем по обычной кривой затухания (рис. 4, б).

На рис. 5 показано семейство вольтамперных характеристик. Так как эффект со временем затухает, эти характеристики построены по значениям средней величины тока эмиссии в те моменты, которые указаны на рис. 4 стрелками. Как видно, во всех случаях, за исключением кривой 1', ток эмиссии с увеличением напряжения сначала увеличивается почти линейно,

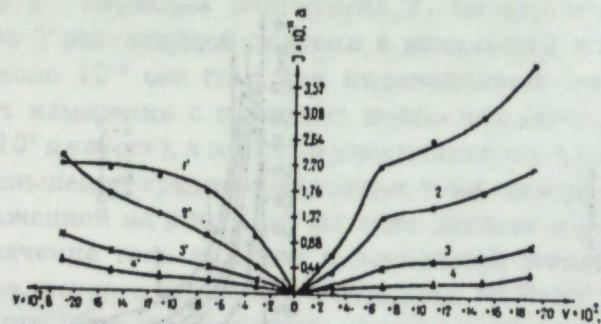


Рис. 5. Семейство вольтамперных характеристик эмиссии из структурных слоев сернокислого натрия.

затем достигает области насыщения, а при дальнейшем увеличении напряжения кривая круто поднимается вверх (это особенно хорошо заметно на кривых 1, 2 и 2'). Кривые $I_{cp} = f(V)$ вполне сходны при увеличении как положительного, так и отрицательного напряжения. Однако кривая $I_{cp} = f(V)$, построенная по полуминутным значениям тока эмиссии при повышении отрицательного напряжения (кривая 1'), резко отличается от других: сначала наблюдается линейное увеличение тока, затем наступает область насыщения (при этом $I_{cp} = 2,2 \cdot 10^{-11} a$), а в дальнейшем с увеличением напряжения увеличение тока не происходит. Эти данные, так же как и данные зависимости $I_{cp} = f(R)$, свидетельствуют о влиянии напряженности электрического поля на величину эффекта. Вероятно, эмиссия из сульфатных слоев имеет точечный характер, и с увеличением напряженности электрического поля число эмиттируемых точек сначала увеличивается линейно, затем в некотором интервале напряжения остается постоянным, а при

дальнейшем росте последнего сильно увеличивается. При отрицательном напряжении на электроде эмиссия в начальный момент как будто не имеет импульсного характера (кривая меняется непрерывно), а через одну минуту начинают работать те же центры эмиссии, которые дают излучения в виде отдельных всплесков, разделенных конечными интервалами времени. Резкое затухание кривой тока эмиссии в начальный момент, вероятно, объясняется сильным опустошением этих центров, а при отрицательном напряжении все центры как бы работают стабильно в начальный момент, а в дальнейшем также сильно опустошаются.

Полностью интерпретировать эти данные еще трудно, поскольку не выяснена природа частиц, эмиттируемых сульфатными слоями. Однако опыты, проведенные с помощью электронно-импульсной камеры при аргоновом наполнении, показали, что одной из компонент являются электроны [1]. Качественные опыты, выполненные недавно в одной из лабораторий НИИЯФ МГУ на электронном умножителе с медно-бериллиевыми динодами при вакууме порядка 10^{-5} мм рт. ст., также дали аналогичные результаты. Непосредственных подтверждений излучения тяжелых ионов нет, но наличие эффекта эмиссии при двух различных направлениях электрического поля в камере, а также ход вольтамперных кривых (слева на рис. 5) наводят на мысль о том, что мы имеем дело с эмиссией заряженных частиц обоих знаков.

ВЫВОДЫ

Проведено исследование величины тока эмиссии из тонких структурных слоев сернокислого натрия на металлической пластинке с помощью усилителя постоянного тока с самописцем.

Установлено, что кривая затухания эмиссии при измерении средней величины тока имеет такой же вид, как и при импульсных измерениях с помощью ионно-импульсной камеры [1]. Средняя величина тока эмиссии в начальный момент $10^{-11} a$ (что согласуется с расчетными данными) и за 20 минут уменьшается почти на порядок.

Установлена зависимость средней величины тока эмиссии от расстояния между электродами камеры. Зависимость $I_{cp} = f(R)$

объясняется усиливающим действием напряженности электрического поля между электродами камеры. Подтверждена ранее полученная при импульсных измерениях зависимость $N=f(R)$.

Измерение средней величины тока эмиссии при различных напряжениях на электродах камеры позволяет получить вольтамперную характеристику ее из сульфатных слоев на металлической пластиинке. Так как эмиссия со временем затухает, семейство вольтамперных характеристик построено по значениям средней величины тока эмиссии в различные моменты измерения.

ЛИТЕРАТУРА

Мамбетов Д. М. Изв. АН Киргиз. ССР, серия естеств. и техн. наук, 3, № 2, 1962.

Мамбетов Д. М. и Турмашев Э. Изв. АН Киргиз. ССР, серия естеств. и техн. наук, т. VI, вып. 4, 1964.

Мамбетов Д. М. и З. В. Маханькова. Там же. «Экзоэлектронная эмиссия». Сб. статей, пер. с нем. М., ИИД, 1962.

Мамбетов Д. М. и З. В. Маханькова. Там же. «Экзоэлектронная эмиссия». Сб. статей, пер. с нем. М., ИИД, 1962.

Литература

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК КИРГИЗСКОЙ ССР
СЕРИЯ ЕСТЕСТВЕННЫХ И ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК
Том VI, вып. 4 1964 г.

Д. М. Мамбетов, З. В. Маханькова

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА ЭМИССИЮ ИЗ СТРУКТУРНЫХ СЛОЕВ СЕРНОКИСЛОГО НАТРИЯ

Ещё в первых наших опытах [1–3] было замечено, что интенсивность и временный ход эффекта импульсной эмиссии из тонких структурных слоев сернокислого натрия на металлической пластиинке зависят от наличия некоторых солей примесей. Добавление в исходный раствор сернокислого натрия небольших количеств NaCl усиливает эффект, а добавление NaNO_3 , наоборот, гасит его. Кроме того, образцы, приготовленные из растворов Na_2SO_4 различной концентрации, также показали эффект различной интенсивности.

В настоящей статье излагаются результаты исследования зависимости интенсивности эффекта от концентрации растворов Na_2SO_4 , используемых для приготовления образцов, и от количества примесных солей NaCl и NaNO_3 в этих растворах.

Методика приготовления образцов и проведения эксперимента

Образцы приготавлялись из водных растворов сернокислого натрия следующим образом. Раствор в количестве 0,4 мл, точно отмеренном при помощи миллипипетки с грушей, переносился на полированную, а затем обезжиренную поверхность латунного диска с канавкой (диаметр 34 мм) и равномерно распределялся по его поверхности. Затем диск помещался в сушильный шкаф (рис. 1) и ставился на гладкий торец подогреваемого цилиндра. В сушильном шкафу 1альный цилиндр 3 со спиралью 4 и электрический фен 6 установлены на штативе 2. До внесения в шкаф этого диска включались спираль сушильного цилиндра и фен, так что к моменту введения диска на торце цилиндра устанавливалась определенная температура, которая измерялась ртутным термометром. Образец сушился обычно при температуре 45–50° в тече-

ние 20–25 сек. Было замечено, что обдувание горячим воздухом влияет на качество образующейся на поверхности диска пленки (на ее равномерность, структуру и др.). Скорость воздушного потока подбиралась путем перемещения фена по штативу относительно подогреваемого цилиндра.

За начало отсчета принимался тот момент, когда образец помещался в измерительную ионно-импульсную камеру. Время от конца сушки образца до начала измерения удалось довести всего до нескольких секунд, и оно не учитывалось при построении кривых затухания эффекта. Счет числа импульсов производился через каждую минуту.

Измерительная установка состояла из ионно-импульсной камеры, линейного усилителя и пересчетного прибора. Она описана в работах [1, 4]. Счетные характеристики камеры при различных усилениях усилителя были сняты при использовании электролитического препарата урана, содержащего 1 мг элемента. Исходя из этих данных при измерениях эффекта импульсной эмиссии из структурных слоев сернокислого натрия рабочим напряжением камеры было выбрано 1100 в. Выбор этого напряжения в качестве рабочего при измерениях исследуемого эффекта, по-видимому, правилен, так как оно лежит примерно в середине плато в вольтамперных характеристиках эффекта эмиссии [2].

Кроме того, эффективность камеры при регистрации альфа-частиц разная при различных усилениях усилителя. При усилении $K = 3 \cdot 10^4$ эффективность регистрации альфа-частиц составляет примерно 50%, а при $K = 10^5$ и $K = 3 \cdot 10^5$ – соответственно 61 и 94% от всех альфа-частиц, выбрасываемых препаратом в чувствительный объем камеры. Эти данные, однако, нельзя отнести к эффективности регистрации импульсной эмиссии, так как мы не знаем истинной интенсивности эмиссии из слоев сернокислого натрия. Но при регистрации эффекта мы получаем различные скорости счета при различных усилениях усилителя. Это происходит, вероятно, потому, что выбросы, содержащие менее чем 10^4 электронных зарядов, после соответствующего усиления в усилителе не создают на выходе последнего регистрируемых импульсов. В этом смысле, очевидно,

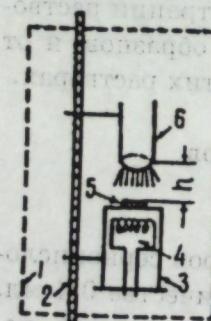


Рис. 1. Сушильный шкаф для приготовления образцов Na_2SO_4

стремится к эффективности регистрации импульсной эмиссии, так как мы не знаем истинной интенсивности эмиссии из слоев сернокислого натрия. Но при регистрации эффекта мы получаем различные скорости счета при различных усилениях усилителя. Это происходит, вероятно, потому, что выбросы, содержащие менее чем 10^4 электронных зарядов, после соответствующего усиления в усилителе не создают на выходе последнего регистрируемых импульсов. В этом смысле, очевидно,

следует говорить о неполной эффективности камеры при регистрации эмиссии из сульфатных пленок.

Зависимость скорости счета альфа-частиц урана от усиления усилителя выражается прямой линией. Последняя, по-видимому, характеризует линейность параметров усилителя при усилении импульсов от альфа-частиц в широких пределах коэффициента усиления (вплоть до $3 \cdot 10^5$).

Экспериментальные результаты

Для получения на диске структурного слоя сернокислого натрия, дающего наибольший эффект, образцы готовились из растворов различной концентрации. При этом количество раствора, переносимого милли-пипеткой на поверхность диска (0,4 мл), и величина этой поверхности ($9,1 \text{ см}^2$) оставались постоянными. Приготовление и измерение образцов производилось в стандартных условиях. Эффект от образцов измерялся в течение 10 мин и строились кривые затухания $N_s = f(t)$. На рис. 2 приведено семейство этих кривых для образцов, приготовленных в стандартных условиях из растворов различной концентрации, причем каждая кривая построена по усредненным значениям измерений 5–10 образцов из одного раствора. Воспроизводимость данных различных образцов была достаточно высокая, что иллюстрируется таблицей.

Как показывают кривые рис. 2, интенсивность эффекта увеличивается с увеличением концентрации раствора. Кривые затухания для образцов, приготовленных из растворов 10 и 15%ной концентрации, имеют одинаковый ход (кривые 4 и 5), а с уменьшением концентрации раствора скорость затухания эффекта уменьшается и при концентрациях 1%, (кривая затухания не проведена на рис. 2) и 3% кривые затухания приближаются к горизонтальной прямой. По значениям интенсивности эффекта, которые указаны на рис. 2 стрелками, построена кривая зависимости интенсивности эффекта от концентрации раствора (рис. 3).

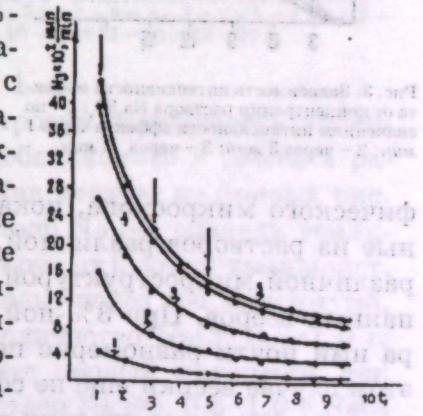


Рис. 2. Кривые затухания эффекта при различных концентрациях водного раствора Na_2SO_4

Таблица

Время измерения t , мин	Интенсивность эффекта N_3 , амп/мин.					
	номера образцов					
	1	2	3	4	5	средняя
1	4992	4672	5056	4672	4800	4836
2	4288	4224	4480	4096	4288	4277
3	3904	3712	4160	3904	3968	3927
4	3812	3648	3840	3520	3812	3726
5	3328	3456	3648	3456	3392	3456
6	3072	3264	3456	3392	3072	3231
7	2944	3136	3136	3139	2944	3060
8	2816	2944	3008	2944	2880	2916
9	2688	2816	2944	2816	2752	2808
10	2688	2816	2880	2816	2688	2778

Все три кривые рис. 3 показывают, что интенсивность эффекта увеличивается с увеличением концентрации раствора, а в области концентраций 10–15% она остаётся постоянной. Растворы 10–15%-ной концентрации являются насыщенными, а при более высокой концентрации при комнатной температуре

из них выпадают кристаллы. Поэтому исследование эффекта в зависимости от концентрации было ограничено лишь 1–15%-ными растворами.

Вероятно, увеличение интенсивности эффекта с увеличением концентрации раствора, т. е. с увеличением осадка сернокислого натрия на диске, связано с изменением структуры образуемого тонкого слоя. Действительно, снимки кристалликов сернокислого натрия, полученные с помощью металлографического микроскопа, показали, что образцы, приготовленные из растворов различной концентрации, характеризуются различной микроструктурой. Кристаллики имеют вид рассыпанных вееров. При 3%-ной концентрации исходного раствора ими почти равномерно покрыта вся поверхность диска. В этом случае веерки ещё не совершенны, их веточки тонки, а с увеличением концентрации веточки вееров укрупняются и распределоточиваются. Импульсный характер эмиссии [1, 3], вероятно, обусловливается «точечностью» строения кристалликов

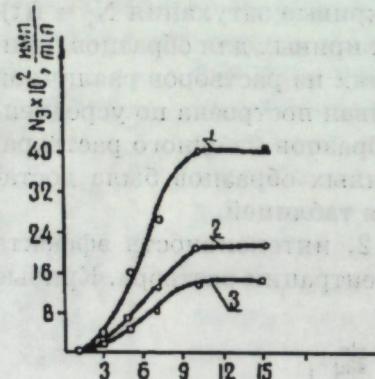


Рис. 3. Зависимость интенсивности эффекта от концентрации раствора Na_2SO_4 : 1 – по значениям интенсивности эффекта через 1 мин; 2 – через 3 мин; 3 – через 5 мин.

фического микроскопа, показали, что образцы, приготовленные из растворов различной концентрации, характеризуются различной микроструктурой. Кристаллики имеют вид рассыпанных вееров. При 3%-ной концентрации исходного раствора ими почти равномерно покрыта вся поверхность диска. В этом случае веерки ещё не совершенны, их веточки тонки, а с увеличением концентрации веточки вееров укрупняются и распределоточиваются. Импульсный характер эмиссии [1, 3], вероятно, обусловливается «точечностью» строения кристалликов

сернокислого натрия, которые располагаются в виде разобщённых друг от друга вееров. Если допустить, что каждый веер является центром эмиссии, то становится понятной указанная в работе [3] зависимость интенсивности эффекта от площади, занимаемой структурным слоем сернокислого натрия на металлической пластиинке.

Далее, исследована зависимость интенсивности эффекта от количества примесей NaCl и NaNO_3 , которые добавлялись в 10%-ный раствор сернокислого натрия. Кривые затухания эффекта при добавлении в 10%-ный рабочий раствор различных количеств NaCl приведены на рис. 4. Каждая кривая, так же как и на рис. 2, построена путем усреднения данных 5–10 идентичных опытов. Эти кривые затухания отличаются (рис. 4, кривые 2–12) от кривой затухания эффекта, полученного в опыте с чистым рабочим раствором (кривая 1). Скорость затухания несколько замедляется при добавлении NaCl , тогда как в опыте с чистым раствором она резко уменьшается в первые 5 минут.

Исключением из этого являются кривые 9 и 10, которые имеют такой же вид, как и кривая 1.

По данным кривых рис. 4 построена зависимость интенсивности эффекта от количества добавляемого в рабочий раствор NaCl (кривые 1 и 2, рис. 5). Как следует из кривых рис. 5, добавление NaCl в 10%-ный раствор Na_2SO_4 сначала усиливает эффект (первый максимум на кривых), затем уменьшает, причем в дальнейшем кривая проходит через два максимума. Этим максимумам соответствует количество NaCl : 0,5–1,0 г; 5,0 и 12–13 г. Интерес представляет первый максимум, так как при добавлении в 10%-ный раствор Na_2SO_4 0,5–1,0 г NaCl интенсивность эффекта увеличивается, причем кривая затухает с меньшей скоростью, чем в опыте с рабочим раствором.

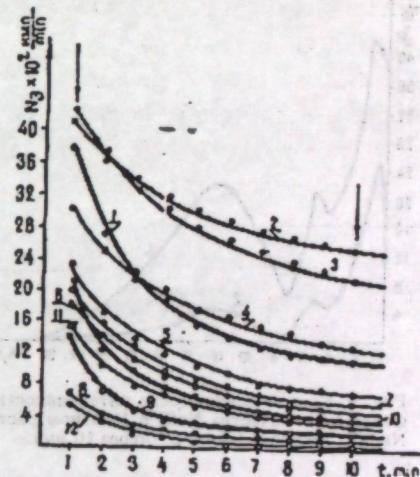


Рис. 4 Кривые затухания эффекта при добавлении в 10%-ный раствор Na_2SO_4 различных количеств NaCl : 1 – чистый 10%-ный раствор Na_2SO_4 ; 2 – количество NaCl , равное 0,5 г; 3 – 1 г; 4 – 2 г; 5 – 3 г; 6 – 4 г; 7 – 5 г; 8 – 7 г; 9 – 9 г; 10 – 11 г; 11 – 15 г; 12 – 20 г

Элементарные кристаллики Na_2SO_4 при добавлении в рабочий раствор 1 г NaCl становятся крупными: причем все лучи берут начало из одной точки.

На рис. 6 приведено семейство кривых $N_e = f(t)$, снятые при добавлении в 10%-ный раствор Na_2SO_4 различных количеств NaNO_3 . При этом отмечается уменьшение эффекта. Это уменьшение тем больше, чем больше количество примесной соли NaNO_3 (кривые 2–8), и эффект исчезает при добавлении 200 мг NaNO_3 и более. В отличие от опыта с добавлением в рабочий раствор NaCl , кривая затухания эффекта имеет такой же вид, как и при чистом 10%-ном растворе Na_2SO_4 (кривая 1).

Зависимость $N_e = f(t)$, где t – количество примесной соли NaNO_3 в мг, построенная по значениям интенсивности эффекта, указанным на рис. 6 вертикальными стрелками, видна на рис. 7. Как следует из этих кривых, интенсивность эффекта с увеличением количества NaNO_3 сначала падает медленно, затем, начиная с $t = 20$ мг, резко уменьшается и становится равной нулю при $t = 200$ мг.

Как показали увеличенные снимки кристалликов Na_2SO_4 , при добавлении NaNO_3 вееры становятся всё меньшими, отдельные веточки утолщаются, концы веточек притупляются.

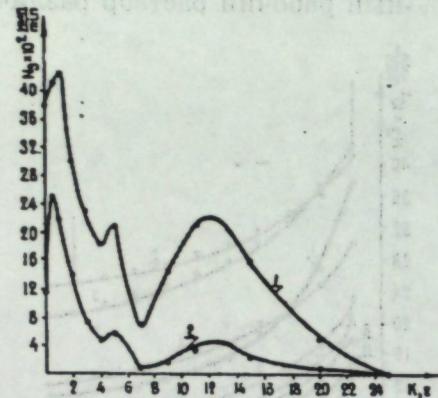


Рис. 5. Кривые зависимости интенсивности эффекта от количества NaCl в 10%-ном растворе Na_2SO_4 : 1 – через 1 мин; 2 – через 10 мин.

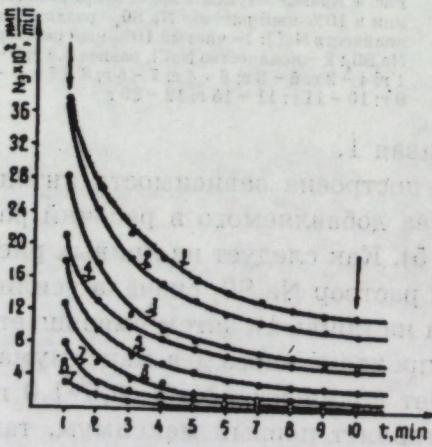


Рис. 6. Кривые затухания эффекта при добавлении в 10%-ный раствор Na_2SO_4 различных количеств NaNO_3 : 1 – чистый 10%-ный раствор Na_2SO_4 ; 2 – при количестве NaNO_3 , равном 20 мг; 3–50 мг; 4 – 60 мг; 5 – 80 г; 6 – 90 мг; 7 – 120 мг; 8 – 160 мг.

Таким образом, примесные соли NaCl и NaNO_3 по-разному влияют на эффект импульсной эмиссии заряженных частиц сульфатными слоями на металлической пластинке. Разное влияние этих солей, по-видимому, обусловлено разной формой элементарных кристалликов, образующихся из 10%-ного раствора Na_2SO_4 , содержащего различные количества примесных солей NaCl и NaNO_3 .

Таким образом, получены уточненные данные по усилению и гашению импульсной эмиссии при добавлении в растворы сернокислого натрия примесных солей NaCl и NaNO_3 .

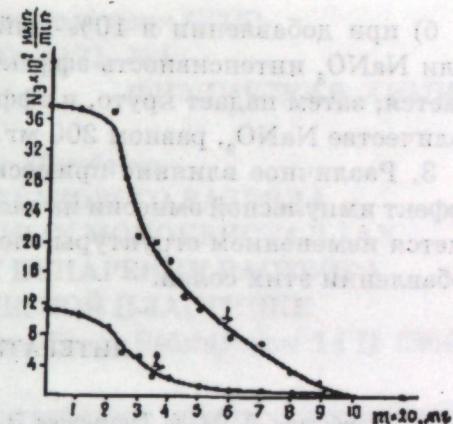


Рис. 7. Кривые зависимости интенсивности эффекта от количества NaNO_3 в 10%-ном растворе Na_2SO_4 : 1 – через 1 мин; 2 – через 10 мин.

ВЫВОДЫ

1. Установлена зависимость интенсивности эффекта импульсной эмиссии из структурных слоев, свежеприготовленных из водного раствора сернокислого натрия, от концентрации раствора. Получено, что интенсивность эффекта с увеличением концентрации раствора увеличивается, а начиная с 10%-ной концентрации она остается постоянной. Наибольший эффект дают образцы, приготовленные из насыщенных растворов сернокислого натрия (10–15%).

2. Исследовано влияние примесных солей NaCl и NaNO_3 на интенсивность эффекта импульсной эмиссии, при этом установлено:

а) при добавлении в 10%-ный раствор Na_2SO_4 до 1 г NaCl эффект по интенсивности усиливается, затем, с добавлением NaCl , падает. Кривая $N_e = f(K)$, где K – количество NaCl в г, проходит через два максимума. При $K=25$ г эффект полностью исчезает. Скорость затухания его при добавлении NaCl замедляется;

б) при добавлении в 10%-ный раствор Na_2SO_4 примесной соли NaNO_3 интенсивность эффекта сначала медленно уменьшается, затем падает круто, и эффект исчезает полностью при количестве NaNO_3 , равном 200 мг.

3. Различное влияние примесных солей NaCl и NaNO_3 на эффект импульсной эмиссии из слоев Na_2SO_4 качественно объясняется изменением структуры слоев сернокислого натрия при добавлении этих солей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мамбетов Д. М. и Турмашев Э. Изв АН Киргиз. ССР, серия естеств. наук (физика и геофизика), т. VI, вып. 4, 1964.
2. Мамбетов Д. М. и Халмурзаев С. Там же.
3. Мамбетов Д. М. Изв. АН Киргиз. ССР, серия естеств. и техн. наук, вып. 2, 1962.
4. Мамбетов Д. М. Изв. АН Киргиз ССР, серия естеств. и техн. наук, вып. I, 1961.

Литература

Доклады Академии наук ССР
1966, Том 171, №1
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
д. м. Мамбетов
**ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЗОВОГО РАЗРЯДА
В СВЕЖЕОБРАЗОВАННЫХ МОНОКРИСТАЛЛАХ,
ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ИСПАРЕНИИ РАСТВОРА
НА МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПЛАСТИНКЕ**
(Представлено академиком П. А. Ребиндером 14 II 1966)

Явления контактной электризации широко распространены в природе и технике и весьма разнообразны. Обычно они связаны с нарушением адгезионного контакта или с трением разнородных поверхностей; в большинстве работ они обозначаются как трибоэлектрические. Наряду с явлениями контактной электризации широко распространены баллоэлектропроводные явления, наблюдающиеся при разрыве однородных жидким или твердых тел. В результате нарушения адгезионного контакта при отрыве или трении или внутренних разрывов противолежащие свежеобразованные поверхности оказываются покрытыми зарядами противоположного знака с достаточной плотностью электризации. Рекомбинация этих зарядов сопровождается процессами, характерными для газового разряда, т. е. свечением и треском. Газовый разряд через разрядный зазор между разделяющимися поверхностями наблюдается на воздухе и выражен наиболее резко в условиях среднего вакуума (1–10 мм рт. ст.) (1–3). Если отрыв (например, пленки полимера от твердой подкладки (4, 5)) или разрушение кристалла (6) происходит в высоком вакууме, то под действием сильных электрических полей в зазоре между разъединяемыми поверхностями наблюдается эмиссия быстрых электронов с энергиями до сотен кэВ. По С. И. Вавилову (7), причиной так называемой триболюминесценции при раскалывании кристаллов оказывается электрический разряд в развивающейся микротрещине. При этом в результате флюктуации заряд неравномерно распределяется на противоположных стенках трещины. Это обуславливает возникновение разности потенциалов и пробой газового промежутка в начальной стадии разрушения. Следует заметить, что в трещине даже в том случае,

когда разрушение производится в атмосферных условиях, первоначально существует вакуум и лишь в дальнейших стадиях процесса в трещину вторгается воздух. Свечение щелочно-галоидных кристаллов при деформации в ряде случаев также относится к явлениям трибоэлектричества (8, 9).

Аналогичные явления наблюдаются также при кавитации жидкостей в результате ультразвуковых воздействий. Теория этих явлений была разработана Я. И. Френкелем (10).

В настоящей работе описываются электрические явления, наблюдающиеся при быстром удалении растворителя из водного раствора сернокислого натрия, тонкий слой которого нанесен на металлическую пластинку. При обдувании нагретым воздухом или мощным потоком какого-либо газа при комнатной температуре на поверхности подкладки образуются микрокристаллические агрегаты сферолитной структуры. Этот процесс сопровождается самопроизвольным возникновением локальных разрядов, что может объясняться возникновением больших разностей потенциалов в период кристаллизации в результате флюктуационного разделения зарядов. Опыт показывает, что в каждом акте генерируется $10^5 - 10^6$ пар положительно и отрицательно заряженных носителей и наблюдается световое излучение.

Нами было проведено систематическое исследование условий, приводящих к возникновению описанных явлений, а также параметров, характеризующих микроразряды (мощность импульсов, спектральный состав).

Регистрация электронов и положительных ионов, генерируемых в отдельных актах, осуществлялась с помощью двух- или трехэлектродных газовых камер при использовании известного импульсного метода регистрации малых токов, вызываемых излучением (и). Блок-схема установки показана на рис. 1. Поток электронов или положительных ионов в зависимости от знака и величины напряжения, подводимого к электроду 3 камеры 1, получает дрейфовую скорость и собирается коллекторным электродом 4, возбуждая на последнем импульс, который усиливается вначале предусилителем 5, а затем основным усилителем 6 и поступает на вход пересчетного устройства 7. При регистрации ионного импульса и снятии кривых затухания применялись двухэлектродная камера и усилитель типа Да-55, имеющий полосу пропускания миллисекундных импульсов (подвижность ионов порядка 10^{-3} сек.).

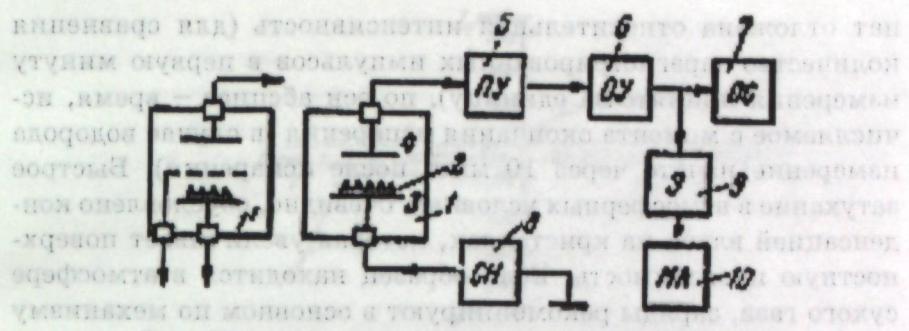


Рис. 1. Блок-схема установки. 1 — двухэлектродная камера, 2 — металлическая подложка со свежеобразованным поверхностным слоем микрокристаллов, 3 и 4 — высоковольтный и коллекторный

Применение трехэлектродной камеры с сеткой 1' позволило отделить электронную составляющую разряда от ионной. В последнем случае, используя усилитель типа «Сирень», имеющий полосу пропускания микросекундных импульсов (подвижность электронов 10^{-6} сек.), нам удавалось снять спектр импульсов с помощью эспандера 9 и многоканального анализатора 10. Регистрация электронного и ионного излучения разряда возможна и без подвода напряжения на электрод 3. Однако создание небольшого внешнего поля порядка нескольких сот ватт на 1 см между электродами 3 и 4 камеры уменьшает рассеяние и благоприятствует улавливанию заряженных частиц.

На длительность локальных разрядов в микрокристаллах в значительной степени влияет влажность газовой среды, в которую помещен образец в период измерения. Так, например, при измерении в атмосферных условиях эффект излучения продолжается в течение 4–5 час, тогда как в среде осущенного газа при давлении 760 мм рт. ст. – более 40 час, т. е. длительность затухания импульсов увеличивается на порядок. На рис. 2 приведены кривые затухания для воздуха (1) и осущенного водорода (2). По оси ординат отложено интенсивность излучения в процентах от исходной, по оси абсцисс – время в минутах.

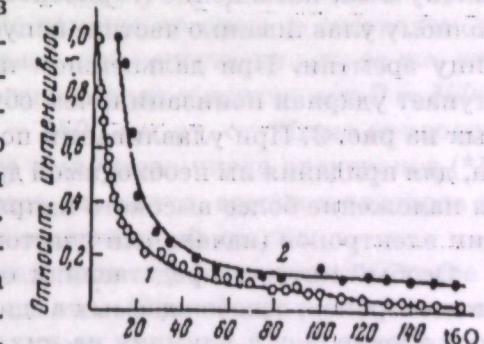


Рис. 2. Кривые затухания на воздухе при атмосферном давлении (1) и в осущенном водороде при 760 мм рт. ст. (2)

нат отложена относительная интенсивность (для сравнения количество зарегистрированных импульсов в первую минуту измерения принято за единицу), по оси абсцисс – время, исчисляемое с момента окончания испарения (в случае водорода измерение начато через 10 мин. после испарения). Быстрое затухание в атмосферных условиях, очевидно, обусловлено конденсацией влаги на кристаллах, которая увеличивает поверхностную проводимость. Если образец находится в атмосфере сухого газа, заряды рекомбинируют в основном по механизму газового разряда.

Из кривой 2 рис. 2 видно, что существенное уменьшение интенсивности излучения, а следовательно, числа разрядов в единицу времени происходит за первые 1,5–2 часа, затем разряды продолжаются многие часы без заметного уменьшения их числа в единицу времени. На атом почти горизонтальном участке кривой затухания была снята зависимость скорости счета импульсов от величины накладываемого на электрод 3 положительного или отрицательного напряжения. При этом считалось, что излучение заряженных частиц, генерируемых в газовых разрядах, играет роль внешнего ионизатора постоянной интенсивности. Результат приведен на рис. 3, где по оси ординат отложено число зарегистрированных импульсов в минуту, по оси абсцисс – отрицательное или положительное напряжение. Обе кривые этого рисунка сходны по внешнему виду и соответствуют обычной вольт-амперной характеристике газового промежутка при действии внешнего ионизатора постоянной интенсивности: начальный участок кривых соответствует закону Ома, насыщение (горизонтальный участок) – наиболее полному улавливанию частиц, испускаемых источником в единицу времени. При дальнейшем повышении потенциала наступает ударная ионизация, чем обусловливается подъем кривых на рис. 3. При улавливании положительных ионов разряда, для придания им необходимой дрейфовой скорости, требуется наложение более высокого напряжения, чем при улавливании электронов (начальный участок кривой 1 рис. 3).

Особый интерес представляют опыты по определению числа электронов, освобождаемых в единичном акте разряда, спектров электронов и влияния на них рода и давления окружающей газовой среды. Вместо двухэлектродной камеры использована трехэлектродная с сеткой (рис. 1, 7), которая отделяет

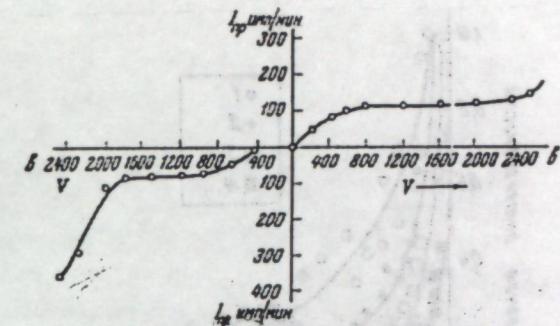


Рис. 3. Зависимость скорости счета импульсов от величины напряжения, подаваемого на высоковольтный электрод камеры. 1 – соответствует сбору положительных ионов разряда, 2 – сбору электронов

электронную составляющую разряда от ионной. Импульсы, возбуждаемые на коллекторном электроде камеры, усиливались усилителем УШ-2 и через экспандер (рис. 1, 9), который имел порог дискриминации 10 в, поступали на вход многоканального анализатора (рис. 1, 10). Последний анализировал электронные импульсы по амплитудам. На рис. 4 показан амплитудный спектр импульсов, полученный при наполнении камеры гелием при различном давлении. По оси ординат отложено относительное число импульсов в каналах анализатора (число импульсов в первом канале принято за единицу), по оси абсцисс – амплитуда импульсов, подающихся на вход усилителя. При данном давлении доля разрядов незначительной мощности велика по сравнению с вкладом более мощных разрядов. С увеличением давления газа уменьшаются как общее число импульсов, так и вклад более мощных разрядов. При давлении гелия около 4500 мм рт. ст. разряды вообще прекращаются. При наполнении камеры аргоном и водородом распределение по энергиям разрядов качественно такое же, что и для гелия, но в случае аргона разряд тушится при $P = 3500$, а в случае водорода при $P = 1500$ мм рт. ст. Ниже приводится рассчитанное по величине импульсов число электронов ($\times 10^5$) в единичных актах разрядов для гелия, аргона и водорода при двух значениях давления окружающей среды:

Зависимость спектра разрядов от рода и давления газов находится в соответствии с законом Пашена, которому подчиняются явления самостоятельного электрического разряда в газах, так как минимальный потенциал зажигания разряда у гелия $>$ аргона $>$ водорода.

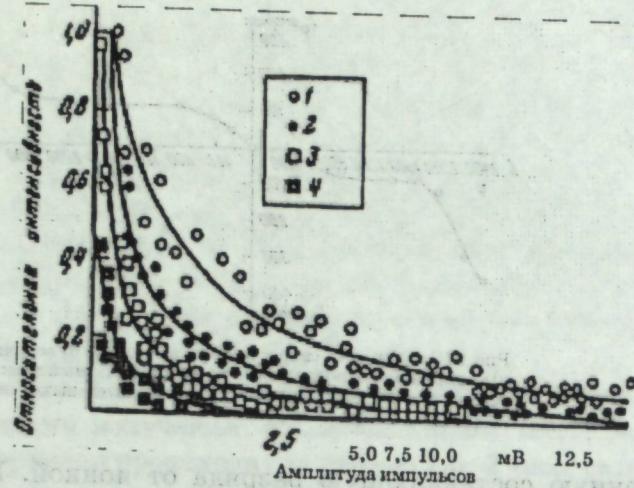


Рис. 4. Амплитудный спектр электронных импульсов (спектр микроразрядов). 1 - 140 мм рт. ст., 2 - 750, 3 - 1500, 4 - 3000 мм рт.

Свечение, которым сопровождается разряд в микрокристаллах, регистрируется фотоэлектронным умножителем. Затухание этого свечения во времени изображается кривой анало-

P, мм рт. ст.	140	760
Гелий	2,40-24,0	1,25-12,5
Аргон	0,86-8,60	0,14-1,40
Водород	0,17-1,70	0,06-0,60

гично рис. 1, 1, так как измерение проводится обычно на воздухе. Свечение наблюдается преимущественно в ультрафиолетовой области и имеет длинноволновую границу около 4500 Å.

В заключение автор выражает признательность члену-корреспонденту АН СССР Б. В. Дерягину и Н. А. Кротовой за интерес к работе и ценные указания.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 Б. В. Дерягин, Н. А. Кротова, Адгезия, Изд. АН СССР, 1949.
- 2 Б. В. Дерягин, Весты. АН СССР, № 7 (1954).
- 3 В. В. Каравес, Н. А. Кротова, Л. В. Дерягин, ДАН, 89, 109 (1953).
- 4 Н. А. Кротова, В. В. Каравес, Б. В. Дерягин, ДАН, 109, 728 (1956).

- 5 А. М. Поляков, Н. А. Кротова, ДАН, 151, 130 (1963).
- 6 Н. А. Кротова, В. В. Каравес, ДАН, 92, 607 (1953).
- 7 С. И. Вавилов, Люминесценция, БСЭ, 1932.
- 8 Ю. Н. Мартышев, Кристаллография, 10, 224 (1965).
- 9 K. Meyer, F. Polly, Phys. Stat. Solidi, 8, 441 (1965).
- 10 Я. И. Френкель, ЖФХ, 14, 305 (1940).
- 11 В. И. Векслер, Л. В. Грошев, Б. М. Исаев, Ионизационные методы исследования излучений, М.-Л., 1949.

Сотни предложений, имеющихся в литературе, не могут быть приведены здесь в полном объеме, поэтому мы ограничимся кратким обзором некоторых из них. Важно отметить, что в последние годы получены новые данные по изучению свечения в микрокристаллах. Так, например, в [1] исследовано свечение в молекулярном гелии при температуре 100°К. Свечение в гелии при температуре 100°К было обнаружено в [2] в 1958 г. Важно отметить, что в [3] получены новые данные по изучению свечения в аргоне при температуре 100°К. Важно отметить, что в [4] получены новые данные по изучению свечения в водороде при температуре 100°К. Важно отметить, что в [5] получены новые данные по изучению свечения в гелии при температуре 100°К. Важно отметить, что в [6] получены новые данные по изучению свечения в гелии при температуре 100°К. Важно отметить, что в [7] получены новые данные по изучению свечения в гелии при температуре 100°К. Важно отметить, что в [8] получены новые данные по изучению свечения в гелии при температуре 100°К. Важно отметить, что в [9] получены новые данные по изучению свечения в гелии при температуре 100°К. Важно отметить, что в [10] получены новые данные по изучению свечения в гелии при температуре 100°К. Важно отметить, что в [11] получены новые данные по изучению свечения в гелии при температуре 100°К.

СТИМУЛИРОВАННАЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ РАЗРЯДОМ ФОТОЭМИССИЯ С КРИСТАЛЛА NaCl

Д. М. Мамбетов и В. Ф. Реснянский

Механическое дробление кристаллов некоторых диэлектриков, а также облучение их рентгеновскими, ультрафиолетовыми лучами и даже видимым светом возбуждает с этих кристаллов затухающую при постоянной температуре электронную эмиссию, которую принято называть экзо-электронной, или послеэмиссией [1]. Аналогичную послеэмиссию можно вызвать также обработкой их в электрическом разряде [2, 3].

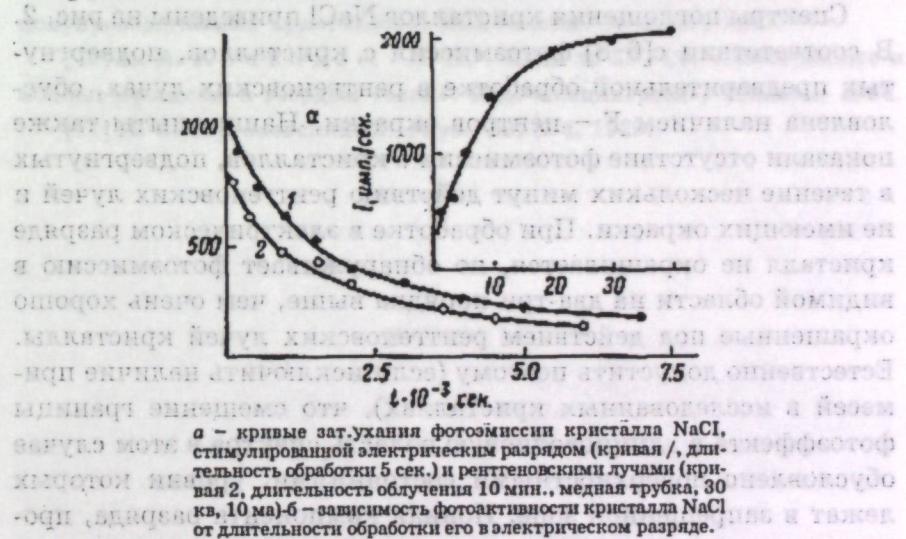
Было установлено, что многие неметаллические кристаллы, не излучающие электроны при освещении светом без предварительной обработки их, после действия указанных факторов обнаруживают при последующем освещении электронную эмиссию [4, 5]. Таким образом, факторы, изобуждающие послеэмиссию, являются стимулирующими в отношении внешнего фотоэффекта.

Подобное смещение границы фотоэффекта в длинноволновую область спектра для чистых щелочно-галоидных кристаллов известно давно [6], а возникновение такого явления при облучении их потоком электронов, рентгеновскими и ультрафиолетовыми лучами объяснено [6-8] образованием в этих кристаллах центров окрашивания или F-центров.

Нами исследована фотоэлектронная эмиссия с возбужденных иод действием электрического разряда и рентгеновских лучей кристаллов NaCl. Регистрация электронов осуществлялась с помощью установки, собранной на базе открытого остряного счетчика [9] при подсветке лампой накаливания мощностью 75 вт. Образцы, выколотые из монокристалла NaCl, имели размеры 5x7x1 мм. Монокристаллы NaCl выращивались методом Киропулоса из химически чистого реактива, подвергнутого дополнительной многократной химической очистке. Спектры поглощения кристаллов измерялись на спектрофотометре СФ-4А. Электрическим разрядом служила искра в катушке Румкорфа, ток в первичной цепи которой составлял 4 а. Кристалл помещался поперек искры между электродами

катушки. Степень обработки контролировалась временем нахождения кристалла в разряде.

На свежеотковотой поверхности кристалла неизбежно наличие таких структурных дефектов, как свободные узлы, дислокации, углы между различными кристаллографическими направлениями и т. д., которые обусловливают, появления локальных энергетических уровней у дна полосы проводимости. С другой стороны, обработка в электрическом разряде имеет определенную аналогию с ионным травлением, при котором выявляются структуры поверхности. В [10] показано, что при ионном травлении щелочно-галоидных кристаллов увеличение в размерах дислокационных фигур обнаруживает пропорциональную зависимость от времени ионной бомбардировки. В соответствии с этим при обработке кристалла NaCl в электрическом разряде мы могли ожидать заполнения поверхностных уровней электронами до некоторого уровня энергии, которые затем могут участвовать во внешнем фотоэффекте.



На рис. 1, а приведены кривые затухания фото-эмиссии кристаллов, подвергнутых действию электрического разряда и рентгеновских лучей. Оба фактора не вызвали послеэмиссию. При одинаковом времени обработки кристалла электрический разряд стимулирует гораздо более интенсивную фото-эмиссию, чем рентгеновские лучи. Фотоактивность обработанного в разряде кристалла является функцией времени обработ-

ки и достигает при небольшой длительности последней уровня насыщения (рис. 1,6).

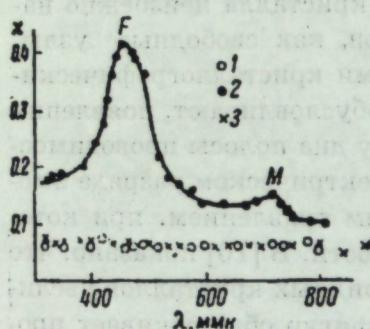


Рис. 2. Спектры поглощения кристаллов NaCl.

1, 2 – кристаллы, подвергнутые действию электрического разряда и рентгеновских лучей; 3 – необработанный кристалл.

активность их сохраняется месяцами.

Спектры поглощения кристаллов NaCl приведены на рис. 2. В соответствии с [6–8] фотоэмиссия с кристаллов, подвергнутых предварительной обработке в рентгеновских лучах, обусловлена наличием F – центров окраски. Наши опыты также показали отсутствие фотоэмиссии с кристаллов, подвергнутых в течение нескольких минут действию рентгеновских лучей и не имеющих окраски. При обработке в электрическом разряде кристалл не окрашивается, но обнаруживает фотоэмиссию в видимой области на два-три порядка выше, чем очень хорошо окрашенные под действием рентгеновских лучей кристаллы. Естественно допустить поэтому (если исключить наличие примесей в исследованных кристаллах), что смещение границы фотоэффекта в длинноволновую область спектра в этом случае обусловлено поверхностными состояниями, уровни которых лежат в запрещенной зоне. Ионная компонента разряда, проправляя поверхность, вероятно, способствует возникновению в большом количестве поверхностных состояний, а электроны разряда заполняют квантовые уровни в запрещенной зоне, которые затем могли участвовать во внешнем фотоэффекте. Аналогичным же образом объяснено [e] смещение границы внешнего фотоэффекта с NaCl после бомбардировки медленными электронами (5–100 эВ) поверхности кристалла в опытах Тартаковского [и].

В заключение следует заметить, что газовый разряд является более эффективным фактором, чем рентгеновские и ультрафиолетовые лучи для стимуляции внешней фотоэмиссии, а открытый остиевой счетчик – простым и чувствительным детектором для ее исследования.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Сб. «Экзоэлектронная эмиссия». ИЛ, М., 1962.
- [2] О. Д. К и а б. Научн. докл. высш. школы, № 1, 179, 1959.
- [3] B. Sujak. Acta phys. Austr., 70, 460, 1957.
- [4] I. Kramer. Z. Phys., 733, 629, 1952.
- [5] H. Has sens te in. Z. Naturforsch., 70 A, 944, 1955.
- [6] А. Н. Арсеньева-Гельль. Внешний фотоэффект с полупроводников и диэлектриков, гл. V, § 2. ГИТТЛ, М., 1957.
- [7] L. Apke г, E. Taft. Phys. Rev., 79, 964, 1950.
- [8] A. Bohun. Czechosl. J. phys., 4, 91, 1954.
- [9] В. Ф. Реснянский. Сб. «Физические свойства диэлектрических и полупроводниковых кристаллов». Изд. «Илим», Фрунзе, 1967.
- [10] К. А. К в а в а д з е, Н. П. Поли то в. Сб. «Электронные и ионные процессы в твердых телах». Изд. «Мецниереба», Тбилиси, 1964.
- [11] П. С. Тартаковский. Z.-Phys., 58, 394, 1929.

Доклады Академии наук СССР
1968. Том 180, № 3

Д. М. Мамбетов, Т. Мусуралиев
ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЗОВОГО РАЗРЯДА ПРИ НАРУШЕНИИ АДГЕЗИОННОГО КОНТАКТА
(Представлено академиком П. А. Ребиндером 12 VII 1967)

В (1-4) показано, что в результате нарушения адгезионного контакта при отрыве полимерной пленки от твердой подкладки свежеобразованные поверхности пленки и подкладки покрываются зарядами противоположного знака; это является следствием разведения обкладок двойного электрического слоя на границе контактирующих тел. Прочность прилипания адгезива к подкладке характеризуется работой адгезии, которая в основном затрачивается на раздвижение этих обкладок. Процесс лимитируется наступлением газового разряда.

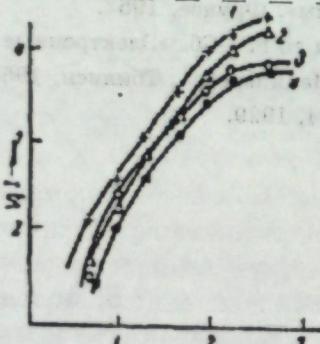


Рис. 1. Логарифмическая зависимость интенсивности газового разряда при нарушении адгезионного контакта от скорости отрыва (адгезив - хирургический пластырь). 1 - сталь, 2 - латунь, 3 - медь, 4 - стекло

ко авторы (3, 4) получали лишь качественные характеристики (фотографирование свечения) и измеряли работу адгезии в зависимости от внешних условий, влияющих на протекание газового разряда (ионизация окружающей газовой среды, изменение давления, облучение адгезионного соединения рентгеновскими лучами и т. п.).

В настоящей работе предпринято количественное изучение газоразрядных явлений при нарушении адгезионной связи.

Нами была применена методика, использующая фотоэлектронный умножитель в качестве детектора светового излучения.

Опыты проводились в затемненной камере, в которой на подшипниках устанавливались два ролика. На один из них наносилась пленка адгезива, другой, приводившийся в движение мотором, перематывая ее, нарушая адгезионную связь пленки с подкладкой. ФЭУ-29, используемый в качестве детектора излучения, устанавливался на расстоянии нескольких сантиметров от границы отрыва. Регистратором электрических импульсов служил пересчетный прибор типа Б-2 или ПС-10 000. Скорость отрыва менялась от 2,5 до 500 см/сек. В качестве укрепляющего материала был применен хирургический пластырь*, подкладкой служили различные металлы и диэлектрики. Опыты проводились на воздухе при атмосферном давлении.

Особое внимание обращалось на влажность воздуха, значительно влияющую на развитие разряда при постоянном давлении окружающей среды. Используя осушители (силикагель, хлористый кальций), влажность воздуха в камере поддерживали на уровне 35-40%.

На рис. 1 в двойных логарифмических координатах приведены величины интенсивности газового разряда в функции скорости отрыва $v = 1/t$, где l - длина отрываемого пластиря (12 см), t - длительность отрыва.

Регистрируемые фотоэлектронным умножителем разряды возникают уже при скорости отрыва $v=2,5$ см/сек, с увеличением последней интенсивность разряда линейно растет до 100 см/сек (меди, стекло) и 200 см/сек (сталь, латунь), затем эта зависимость становится сублинейной до 500 см/сек и переходит в насыщение при скоростях отрыва более 500 см/сек.

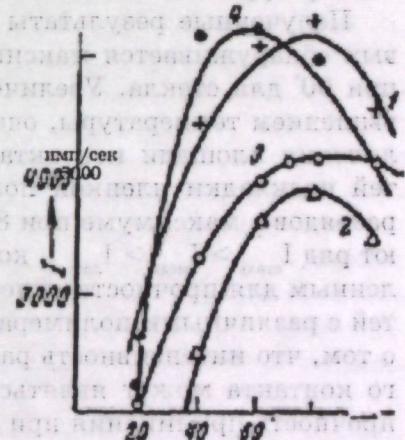


Рис. 2. Зависимость интенсивности разряда от предварительного термического нагрева системы подкладка - пластырь (скорость отрыва постоянна). Обозначения те же, что на рис. 1

* Хирургический пластырь представляет собой композицию каучука с канифолью и окисью цинка (наполнитель), нанесенную на тканевую основу.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 В. Дерягин, Н. Кротова, УФН, 36, 387 (1948).
 2 Б. В. Дерягин, Н. А. Кротова, Адгезия, Изд. АН СССР, 1949.
 3 В. В. Каравес, Н. А. Кротова, Б. В. Дерягин, ДАН, 89, 109 (1953).
 4 Б. В. Дерягин, Вестн. АН СССР, № 7 (1954).

Сравнение этих кривых с адгезиограммами, выражающими зависимость работы адгезии от скорости отрыва (1, 2), показывает, что кривые зависимости $I = f(v)$ и $A = \phi(v)$ (I — интенсивность разряда, A — работа адгезии) весьма сходны. Отсюда следует, что $-A$, т. е. интенсивность развивающегося разряда при адгезионном отрыве может служить параметром, характеризующим прочность прилипания.

При отрыве пластиря от органического стекла свечение разряда малоинтенсивно, кроме того, разряд возникает случайно, и найти какую-либо закономерную зависимость от скорости отрыва не удается. На поверхности органического стекла после отрыва остаются следы полимера, следовательно, в данном случае наблюдается смешанный тип отрыва.

Проведена также серия опытов по выяснению влияния предварительной термической обработки на прочность прилипания полимера к подкладке. После приклеивания пластиря подкладка нагревалась до определенной температуры, затем образец выдерживался в осущенном объеме камеры в течение нескольких часов, и отрыв производился при достижении комнатной температуры и постоянной скорости отрыва ($v = 50$ см/сек).

Полученные результаты представлены на рис. 2. На кривых обнаруживается максимум при 80° в случае металлов и при 60° для стекла. Увеличение интенсивности разряда с повышением температуры, очевидно, является результатом увеличения площади контакта при заполнении микропористостей подкладки пленкой полимера. Значения интенсивности разрядов в максимуме при 80° для металлов (рис. 2) составляют ряд $I_{\text{сталь}} > I_{\text{меди}} > I_{\text{латунь}}$, который совпадает с рядом, установленным для прочности склеивания металлических поверхностей с различными полимерами (2). Последнее свидетельствует о том, что интенсивность разряда при нарушении адгезионного контакта может являться параметром, характеризующим прочность прилипания при большой скорости отрыва.

Предлагаемая нами методика может оказаться перспективной при изучении электроадгезионных явлений в различных условиях внешней газовой среды при больших скоростях отрыва.

В заключение выражаем глубокую благодарность чл.-корр. АН СССР Б. В. Дерягину и Н. А. Кротовой за руководство и ценные советы при обсуждении результатов.

Институт физики и математики.
Академии наук КиргССР

Поступило
10 VII 1967

ЯВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ РАЗРЯДОВ
В СВЕЖЕОБРАЗОВАННЫХ КРИСТАЛЛАХ
СЕРНОКИСЛОГО НАТРИЯ

Д. М. Мамбетов, З. Х. Губайдуллин, С. Калмурзаев

Свежеобразованные поверхности, полученные путем разрушения твердых тел или нарушения адгезионной связи, обладают специфическими свойствами. Подобные поверхности являются электрически заряженными и обнаруживают повышенную химическую активность. Есть основания предполагать, что электронное состояние свежеобразованной поверхности иное, чем состояние уже постаревшей, пришедшей в равновесие с окружающей средой. Исследования процессов нейтрализации зарядов, осуществляемой путем газового разряда, и параметров газового разряда мощности дискретных разрядов, кинетики затухания и др. позволяют получить ценную информацию о состоянии свежеобразованной поверхности.

Механизм процессов электризации при разрушении твердых тел и нарушении адгезионной связи был исследован различными авторами. Так, явления газового разряда, обнаруженные [1] при расщеплении слюды на воздухе и в вакууме, были затем детально исследованы и интерпретированы [2] как следствие разрушения двойного электрического слоя элементов мозаичной структуры этого минерала. Вавилов (3) полагал, что при раскалывании кристаллов в образующихся зонах предразрушения — микротрецинах возникают высокие разности потенциалов, которые обусловливают зажигание электрического разряда, сопровождаемого световым излучением. Свечение наблюдается не только при разрушении, но и при деформации щелочногалоидных кристаллов [4, 5]. Авторы считают, что причиной свечения при разрушении и деформации кристаллов являются электрические разряды, локализованные в трещинах и дефектных участках. Свечение наблюдается также при кавитации жидкостей под действием ультразвука [6]. Теоретическое объяснение этого явления было дано Френкелем [7], который полагал, что вследствие флюктуации на противоположных стенках пузырька, возникающего в кавитационном

процессе, электрические заряды распределяются неравномерно, что и обуславливает последующую их нейтрализацию путем газового разряда.

Особый интерес представляют работы [8, 9] по исследованию электроадгезионных явлений и электронной эмиссии при разрушении кристаллов. Согласно экспериментально подтвержденной электрической теории адгезии [10], при отрыве поверхностей, соединенных силами прилипания, происходит рекомбинация зарядов обкладок двойного электрического слоя, возникающего в период образования адгезионного соединения, благодаря газовому разряду. Если же образование свежих поверхностей, например при отрыве пленки полимера от твердой подкладки [11] или разрушении кристаллов [12], осуществляется в глубоком вакууме, то под действием сильных электрических полей в зазоре между разъединенными поверхностями наблюдается разновидность автоэлектронной эмиссии, причем энергия электронов достигает десятков и сотен тысяч электрон-вольт.

Существенно отметить, что во всех случаях возникновения электрических разрядов при образовании свежих поверхностей индикаторами их является сопутствующее световое излучение. Регистрация ионизированных частиц путем их улавливания внешним детектором повысила бы чувствительность метода и позволила бы изучить элементарные акты разряда. Как показали наши исследования [13] электрические разряды можно наблюдать при образовании свежей поверхности микрокристаллов, полученных при быстром удалении растворителя из тонкого слоя раствора сернокислого натрия, нанесенного на твердую подкладку. При обдуве раствора на подкладке теплым воздухом на поверхности последней образуются неравновесные микрокристаллические агрегаты сферо-литной структуры (рис. 1), которые в течение многих часов релаксируют к равновесному состоянию путем дискретно распределенных во времени локальных микроразрядов различной мощности. Процессы разрядов самопроизвольны, что может являться результатом больших разностей потенциалов в кристаллах, возникающих, вероятно, вследствие флюктуационного разделения зарядов различного знака в период кристаллообразования. В каждом акте генерируется порядка 105-106 пар отрицательных и положительных носителей и наблюдается световое излучение.

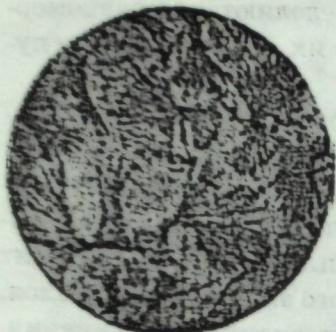


Рис. 1. Разрядоспособные микрокристаллы сферулитной структуры, полученные при испарении тонкого слоя 10%-ного раствора сернокислого натрия на металлической подложке

Нами разработана методика регистрации локальных разрядов и в настоящее время проводится систематическое исследование основных параметров этих разрядов, кинетики релаксации, мощности единичных разрядов, их спектра и влияния на них природы и давления окружающей газовой среды. Исследуются оптимальные условия получения разрядоспособных кристаллических слоев и механизм разделения противоположных зарядов при кристаллобразовании.

Регистрация свободных носителей зарядов, генерируемых в разрядах, осуществляется с помощью двух- или трехэлектродных газонаполненных камер при использовании известного импульсного метода регистрации малых токов, вызываемых сильно ионизирующим излучением, например альфа-частиц [14]. Блок-схема установки показана на рис. 2. Пучок электронов или положительных ионов, генерированных в актах разряда в зависимости от направления и величины внешнего электрического поля, создаваемого между электродами 3 и 4 камеры 1, получает соответствующую дрейфовую скорость и собирается на коллекторном электроде 4, возбуждая импульс тока на последнем. Этот импульс усиливается предустановленным 5, затем основным усилителем 6 и поступает на вход пересчетного устройства 7.

При регистрации ионного импульса* и снятии кривых затухания применялись двухэлектродная камера и усилитель типа Да-55, имеющий полосу пропускания миллисекундных импульсов (подвижность ионов порядка 10^{-3} сек.). Применение трехэлектродной камеры с сеткой 1' позволяло отделить

электронную составляющую разряда от ионной. Это происходит, когда камера наполнена электроположительным газом — аргоном, гелием, водородом. В этом варианте эксперимента, используя усилитель VI11-2, имеющий полосу пропускания микросекундных импульсов (подвижность электронов, порядка 10^{-6} сек.) нам удалось снять спектр импульсов с помощью экспандера 9 и многоканального анализатора 10. Регистрация электронного и ионного излучения разряда осуществляется и без наличия внешнего электрического поля между электродами камеры.

Испарение тонкого слоя раствора под струей теплого воздуха происходит в течение 15–20 сек., затем образец сразу пере-

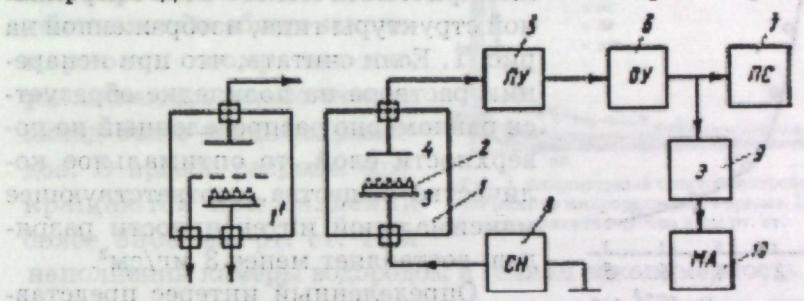


Рис. 2. Блок-схема установки:
1 – двухэлектродная камера, 2 – металлическая подкладка со свежеобразованным кристаллическим слоем, 3, 4 – электроды; 5, 6 – предварительный и основной усилители УШ-2 или ДЛ-55, 7 – пересчетное устройство Б-2 или ПС-10000, 8 – стабилизатор высокого напряжения «Орех», 9 – экспандер, 10 – многоканальный анализатор АИ-100. 1' – трехэлектродная камера с сеткой

насится в камере. Интенсивность разряда быстро уменьшается в первые 4–5 мин., далее спадание ее замедляется. Затухание во времени происходит по степенному закону.

Длительность разрядов на воздухе при атмосферном давлении составляет 4–5 час. и обнаруживает зависимость от влажности, рода и давления газовой среды. Измерения кривой затухания в осушенному водороде при атмосферном давлении показали, что существенное уменьшение интенсивности разрядов происходит в первые 1,5–2 час, затем разряды продолжаются в течение десятков часов без заметного ослабления. Очевидно, сравнительно быстрое затухание разрядов на воздухе обусловливается конденсацией влаги на кристаллах, что обеспечивает поверхностную проводимость. В том случае, когда образец находится в атмосфере сухого газа, противоположные заряды на поверхности кристаллов могут разряжаться лишь через газовый промежуток.

* Когда камера работает на воздухе при атмосферном давлении, электроны при своем движении к коллекторному электроду захватываются молекулами электроотрицательного газа — кислорода и возбуждают на этом электроде медленные ионные импульсы. В таком режиме работы камера хотя и имеет меньшую разрешающую способность, но удобна для проведения предварительных измерений, в частности, для снятия кривых затухания и оценки интенсивности разрядов с данного образца.

Интенсивность разрядов существенно зависит от структуры кристаллического слоя, получаемого после испарения раствора. Наибольшая интенсивность наблюдается при образовании кристаллического слоя сферо-литной структуры, которое обусловлено количеством наносимого на подкладку раствора и условиями испарения растворителя. На рис. 3 показана зависимость интенсивности разрядов от количества раствора на подкладке с фиксированной площадью (9 см^2). Каждая точка на этой кривой получена путем усреднения 10–15 идентичных измерений. Из рис. 3 видно, что наибольшая интенсивность разрядов характерна для тонких слоев раствора. В этих условиях происходит также образование кристаллического слоя сферолитной структуры типа, изображенной на рис. 1. Если считать, что при испарении раствора на подкладке образуется равномерно распределенный по поверхности слой, то оптимальное количество вещества, соответствующее максимальной интенсивности разрядов, составляет менее $3 \text{ мг}/\text{см}^2$.

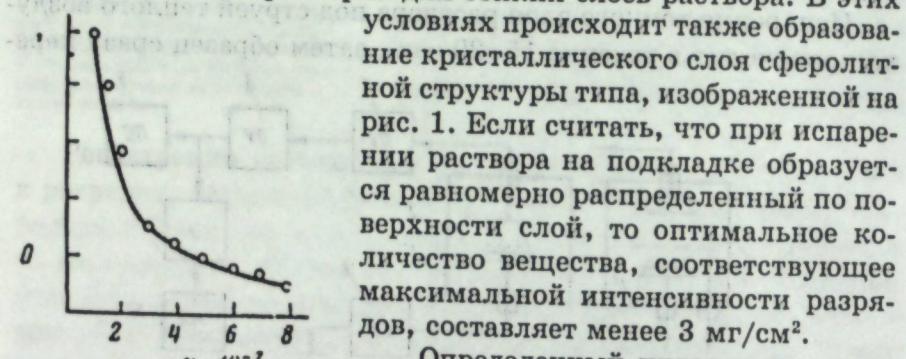


Рис. 3. Зависимость относительной интенсивности разрядов от количества испаренного раствора на подкладке

ных экспериментов применялась трехэлектродная камера с сеткой, которая позволяет отделить электронную составляющую разряда от ионной.

При более положительном потенциале сетки, чем электрода, на котором помещен образец, сетка оказывает запирающее действие на положительные ионы разряда, тогда как электроны свободно проходят через нее и собираются на коллекторном электроде, возбуждая на нем импульс тока (см. [14]). Последний усиливается широкополосным усилителем УШ-2 и через экспандер с порогом дискриминации 10 в, поступает на вход многоканального анализатора см. рис. 2. Импульсы, имеющие различные амплитуды, регистрируются в соответствующих каналах анализатора. На рис. 4 показан амплитудный спектр электронных импульсов, полученный при наполнении камеры аргоном при различном давлении. По оси ординат отложено относительное число импульсов в каналах анализатора (число импульсов в первом канале принято за единицу), по

оси абсцисс – амплитуда импульсов, приведенная ко входу усилителя по формуле:

$$V = (V_1 \cdot K - 10)K_0 \quad (1)$$

где V – амплитудные значения импульсов в вольтах, соответствующие номерам каналов анализатора; V_1 – величина импульса на входе усилителя; K – коэффициент усиления линейного усилителя, 10 в – порог дискриминация экспандера, K_0 – коэффициент усиления экспандера, равный 10.

Согласно рис. 4 при данном давлении газа распределение электронных импульсов по амплитудам или разрядов по мощности описывается убывающей кривой. С увеличением давления газа общие закономерности сохраняются, уменьшаются только число и вклад более мощных разрядов. В аргоне разряды прекращаются при давлении более 3500 мм рт. ст. При наполнении камеры водородом и гелием закономерность в спектре разрядов сохраняется, но для первого – разряды прекращаются при давлении более 1500, для второго – 4500 мм рт. ст.

Величина сигнала, возникающего на коллекторном электроде при сборе на нем электронов, определяется из выражения

$$V_1 = \frac{ne}{c} \quad (2)$$

где n – число электронов, собранных коллекторным электродом; e – заряд электрона, c – емкость входа усилителя. Из выражений (1) и (2) получаем

$$n = \frac{c}{Ke} (10 + V / K_0) \quad (3)$$

Используя последнюю формулу, можно оценить числа электронов в актах разряда (в гелии, аргоне и водороде) в предположении, что регистрируемые газонаполненной камерой электрические импульсы обусловлены сбором на коллекторном электроде электронов, генерируемых в самопроизвольных разрядах. Данные сведены в таблицу, из которой видно, что при данном давлении более мощные разряды с большим числом генерируемых электронов возникают в гелии, затем в аргоне и водороде.

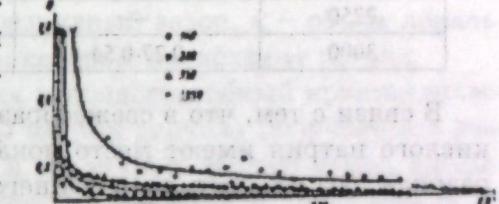


Рис. 4. Амплитудный спектр электронных импульсов (спектр микроразрядов) в аргоне. Цифры возле точек – давление аргона в мм рт. ст.

Эмиссия электронов в элементарных актах разряда

Давление газа в камере, мм рт. ст.	Число электронов в элементарных актах разряда *10 ⁵		
	гелий	argon	водород
40	-	-	0,66-1,32
140	2,40-4,80	0,86-1,72	0,17-0,34
390	-	0,17-0,34	0,10-0,20
760	1,25-2,50	0,14-0,28	0,06-0,12
1500	0,86-1,72	-	-
2250	-	0,10-0,20	-
3000	0,27-0,54	-	-

В связи с тем, что в свежеобразованных кристаллах сернокислого натрия имеют место локальные спонтанные газовые разряды без участия постороннего ионизатора, приведенные опытные данные можно интерпретировать на основании известного закона Пашена, который выражает функциональную зависимость напряжения зажигания самостоятельного газового разряда V от произведения (pd), т. е. $V=f(pd)$, где d – разрядный зазор; p – давление газа. Экспериментальные кривые Пашена, выражающие зависимость $V=f(pd)$ для различных газов, состоят из нисходящих и восходящих ветвей и, таким образом, указывают на наличие для каждого газа некоторого минимального значения напряжения зажигания самостоятельного разряда V_{min} при некотором оптимальном (pd). Эти значения V_{min} , отвечающие минимуму кривых Пашена и характеризующие электрическую прочность среды, для использованных в наших опытах газов лежат в последовательности [15]: $V_{He}=165$ в < $V_{Ar}=250$ в < $V_{H_2}=275$ в < $V_{air}=350$ в.

Если сопоставить наши экспериментальные результаты с этими данными, то следует, что разделение противоположных зарядов в кристаллах сернокислого натрия происходит в период их образования при испарении растворителя на воздухе, и возрастание разности потенциалов на кристаллах при этом будет лимитироваться лишь наступлением разряда в воздушной среде. В соответствии с этим мощности локальных разрядов в кристаллах зависят от электрической прочности окружающей среды и при одинаковом давлении более мощные разряды имеют место в газе с меньшей электрической прочностью (см.

таблицу). Напряжения зажигания самостоятельного разряда для газов, определяемые из кривых Пашена, вообще говоря, определяют энергию, вкладываемую в газовые разряды, и для неоднородного локального поля она выражается формулой

$$E = \frac{\epsilon}{8\pi} \int_{\tau} \left(\frac{V_0 - V_x}{d} \right)^2 dx \quad (4)$$

где ϵ – диэлектрическая проницаемость среды; V_0 – минимальное напряжение зажигания для воздуха, равное 350 в; V_x – та же величина для данного экспериментального газа (гелий, аргон, водород); d – разрядный зазор, x – объем локального неоднородного поля, в котором происходит разряд.

Так как в наших опытах разрядоспособный кристаллический препарат сернокислого натрия сначала получается в воздухе, затем испытывается в различной газовой среде, наблюдаемые закономерности спектра разрядов в зависимости от давления и природы газов находят вполне удовлетворительное объяснение на основании формулы (4) и, следовательно, коррелируют с минимальными напряжениями зажигания самостоятельного разряда экспериментальных газов, определяемыми из кривых Пашена.

Свечение, которым сопровождается разряд, визуально не наблюдается, его удается обнаружить в виде статистически распределенных по поверхности образца вспышек только после адаптации глаза в темноте на люминесцирующем экране, изготовленном из салицилого натра путем нанесения его на стеклянную пластинку. Регистрация этого излучения производится фотоэлектронным умножителем. Затухание свечений во времени тоже происходит по степенному закону. Используя светофильтры, удалось установить, что длинноволновая граница излучения лежит ~ 4500 А. С помощью спектрометрического фотоэлектронного умножителя ФЭУ-29 и многоканального анализатора получено распределение сцинтиляций по яркости, так как величина сигнала, возникающего в анодной цепи ФЭУ, пропорциональна яркости вспышек, действующих на его фотокатоде. Амплитудный спектр аналогичен спектру электронных сигналов и по виду совпадает с кривыми рис. 4.

В заключение следует отметить, что описанная методика может найти более широкое применение при исследовании различных случаев возникновения статического электричества. Особый интерес она может представить при исследовании элек-

троадгезионных явлений. Предварительные эксперименты дали положительные результаты. Авторы выражают признательность чл.-корр. АН СССР Б. В. Дерягину и д-ру хим. наук Н. А. Кротовой за интерес к работе и ценные советы.

Выводы

1. Установлено наличие спонтанных газовых разрядов в процессе кристаллизации Na_2SO_4 в тонких слоях на различных подложках. Явление наблюдается в течение нескольких часов.

2. Разработаны методы определения параметров разряда с помощью аппаратуры, применяемой в ядерной спектрометрии.

3. Определена интенсивность импульсов, ее спад с течением времени и исследована закономерность спада.

4. Исследована зависимость интенсивности импульсов от различных факторов первоначальной концентрации раствора, характера кристаллической структуры, условий получения пленки и др.

На основании полученных экспериментальных данных можно сделать следующие выводы. 1. Импульсы газовых разрядов возникают в тонких слоях кристаллизующегося раствора солей на различных подложках. 2. Интенсивность импульсов зависит от концентрации раствора, температуры, скорости кристаллизации, вибраций и т. д. 3. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 4. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 5. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 6. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 7. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 8. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 9. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 10. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 11. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 12. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 13. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 14. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 15. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 16. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 17. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 18. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 19. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 20. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 21. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 22. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 23. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 24. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 25. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 26. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 27. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 28. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 29. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 30. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 31. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 32. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 33. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 34. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 35. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 36. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 37. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 38. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 39. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 40. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 41. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 42. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 43. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 44. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 45. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 46. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 47. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 48. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 49. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 50. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 51. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 52. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 53. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 54. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 55. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 56. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 57. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 58. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 59. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 60. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 61. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 62. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 63. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 64. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 65. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 66. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 67. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 68. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 69. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 70. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 71. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 72. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 73. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 74. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 75. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 76. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 77. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 78. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 79. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 80. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 81. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 82. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 83. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 84. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 85. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 86. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 87. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 88. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 89. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 90. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 91. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 92. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 93. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 94. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 95. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 96. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 97. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 98. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 99. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад. 100. Стартовый импульс имеет максимальную интенсивность, а затем происходит его спад.

Доклады Академии наук СССР
1969. Том 185, №1.
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ИССЛЕДОВАНИЯ ГАЗОРАЗРЯДНЫХ ЯВЛЕНИЙ ПРИ НАРУШЕНИИ АДГЕЗИОННОЙ СВЯЗИ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 8 VIII 1968)

Согласно экспериментально подтвержденной электрической теории адгезии, при достаточно быстром отслаивании пленки полимера от твердой подкладки в зазоре между поверхностями возникает газовый разряд, обусловленный рекомбинацией зарядов двойного электрического слоя, который был ранее образован при адгезионном контакте (1-3). С увеличением расстояния h между обкладками двойного слоя при отрыве растут потенциалы U и энергия конденсатора A согласно уравнению:

$$A = 2\pi\sigma^2 h = \frac{\sigma U}{2} \quad (1)$$

Возрастание A и h продолжается до тех пор, пока U не достигнет значения, превышающего порог электрической прочности окружающей газовой среды при данном значении P_h (произведения давления P на газовый промежуток h), после чего наступает разряд.

Согласно (1, 4, 5), газовый разряд при нарушении адгезионного контакта наблюдается в условиях сухого воздуха или другого газа. Свечение газоразрядного промежутка особенно хорошо выражено при пониженном давлении (0,1-20 тор) и скоростях отрыва выше 1 см/сек. Аналогичные явления наблюдались также при расщеплении слюды в среднем вакууме (0,1-1 тор) (6).

Экспериментально было показано, что величина работы отрыва полимеров, так же как и работа расщепления слюды зависит от природы и давления окружающей газовой среды. Было обнаружено (7), что интенсивность свечения газового разряда I, возникающего при отрыве хирургического пластиря от твердой подкладки, зависит от скорости, с которой производится отрыв.

В настоящей работе исследуются системы гуттаперча – стекло и гуттаперча – алюминий. Детектором излучения газового разряда служит фотоэлектронный умножитель. Методика проведения опыта была следующая. Роликовый адгезионетр помещался в затемненной герметичной камере. На один из роликов предварительно была нанесена пленка полимера. Второй ролик, вращающийся с помощью мотора, отрывал пленку, нанесенную на рабочий ролик. Фотоэлектронный умножитель устанавливался на расстоянии нескольких сантиметров от границы отрыва, у кварцевого окошка, вмонтированного в стенку камеры. Регистрация импульсов производилась с помощью пересчетной схемы типа Б-2 или ПС-10000. Скорость отрыва пленки менялась от 2,5 до 200 мм/сек. Перед нанесением пленки поверхность рабочего ролика тщательно очищалась от загрязнений. Нанесение пленки происходило из 5%-го раствора гуттаперчи при вращении ролика со скоростью 2 об/мин. Высущенные на воздухе образцы прогревались до 70° для перевода – модификации гуттаперчи β – модификацию. После выдерживания в течение суток пленка, образованная на ролике, подрезалась с целью получения полосок для отрыва. Рабочие размеры пленки были: ширина 11 мм, длина 180 мм толщина 50–70". Камера откачивалась и промывалась несколько раз газом, в котором в дальнейшем производился опыт.

В электрической теории адгезии элементарный акт разрушения адгезионной связи рассматривается как изменение расстояний между обкладками двойного электрического слоя до какого-то критического значения, обусловленного пробивной прочностью газовой среды. Этот процесс при отслаивании пленки происходит на элементарном участке и сопровождается явлениями микроразряда. При этом часть энергии микроконденсатора трансформируется в энергию излучения в видимой и ультрафиолетовой области. Если количество улавливаемых фотоэлектронным умножителем квантов пропорционально интенсивности излучения газового разряда, то скорость счета квантов должна быть связана с величиной работы адгезии. Поэтому следует ожидать, что интенсивность излучения при разрядах будет зависеть от скорости отрыва, аналогично тому, как это имеет место при определениях величины адгезии.

На рис. 1 представлена зависимость интенсивности излучения газового разряда от скорости отрыва при давлениях со-

ответственно 760 и 100 тор. Графики обнаруживают отчетливую зависимость характера кривых от природы окружающей газовой среды. Если сравнивать величины I при постоянной скорости отрыва, то можно наблюдать следующие закономерности:

1. При давлении 760 тор для систем гуттаперча – стекло и гуттаперча – алюминий величины I располагаются в следующий ряд, зависящий от природы газа: $\text{He} > \text{Ar} >$ воздух.

2. При давлении 100 тор для этих же систем наблюдается обратная последовательность ряда: воздух $> \text{Ar} > \text{He}$.

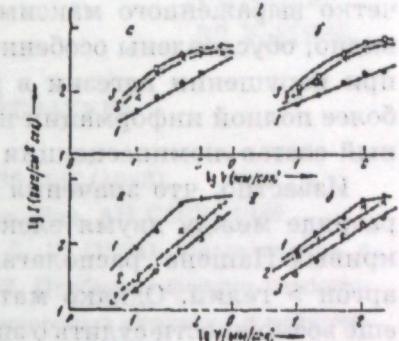


Рис. 1. I – Давление 760 мм рт. ст.. II – 100 мм рт. ст. а – гуттаперча – стекло, б – гуттаперча – алюминий 1 – воздух, 2 – аргон, 3 – гелий

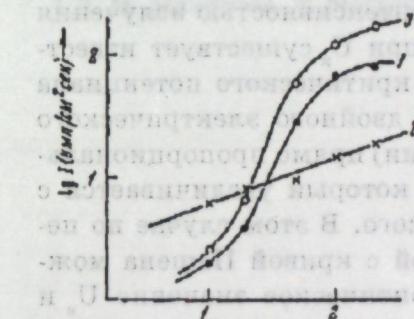


Рис. 2. Нитроцеллюлоза – стекло при давлении 760 мм рт. ст. в воздухе (1) и гелий (3). 2 – то же в аргоне при 100 мм рт. ст.

На рис. 2 представлена скоростьная зависимость I для систем нитроцеллюлоза – стекло при давление 760 тор и этилцеллюлоза – стекло при 100 тор. В обоих случаях также можно отчетливо проследить зависимость I от скорости отрыва.

На рис. 3 представлены кривые, иллюстрирующие зависимость I от давления газовой среды для систем гуттаперча – стекло и гуттаперча – алюминия при скорости отрыва 50 мм/сек. Можно видеть, что при отрыве в воздушной среде наблюдается ясно выраженный максимум при давлении 100 тор как для системы гуттаперча – стекло, так и для системы гуттаперча – алюминий. Опыты, проведенные для тех же систем в атмосфере аргона и гелия, не обнаруживают



Рис. 3. Зависимость интенсивности газового разряда от давления. Обозначения – как на рис. 1.

четко выраженного максимума. Наблюдаемые явления, очевидно, обусловлены особенностями состояния плазмы разряда при нарушении адгезии в различных газах. Для получения более полной информации необходимо исследовать спектральный состав люминесценции разряда.

Известно, что значения критического потенциала U_k при разряде между двумя электродами, отвечающие минимуму кривых Пашена, располагаются в следующий ряд: воздух > аргон > гелий. Однако материал настоящей работы не дает еще возможности судить о значениях критического потенциала при отрыве. Необходимо заметить, что потенциалы зажигания, согласно закону Пашена, зависят не только от давления, но и от значений разрядного промежутка, величину которого в нашем случае нельзя определить непосредственно. Характеристики излучения при отрыве в различных газовых средах обусловливаются в основном природой газовой среды. Можно предположить, что между интенсивностью излучения разряда и энергией конденсатора при U_k существует известная связь. Что касается значения критического потенциала U_k явлений адгезии, то энергия двойного электрического слоя (а следовательно, работа адгезии) прямо пропорциональна величине потенциала в зазоре, который увеличивается с ростом h до значений h_k критического. В этом случае по пересечению соответствующей прямой с кривой Пашена можно, зная давление, определить критическое значение U_k и отсюда рассчитать напряженность поля в зазоре и плотность зарядов двойного слоя σ .

Из анализа приведенных данных следует, что интенсивность газового разряда I , регистрируемая при отрыве пленок полимеров от твердой подкладки, так же как и работа адгезии, зависит от скорости отрыва и в некоторых случаях достигает постоянного значения при какой-то предельной скорости отрыва.

Определение интенсивности излучения разрядов при нарушении адгезии полимеров может быть предложено как новый метод характеристики адгезии, однако с некоторыми ограничениями, о которых говорилось выше.

В заключение выражаем глубокую признательность чл.-корр. АН ССР Б. В. Дерягину и Н. А. Кротовой за обсуждение результатов и ценные указания.

Институт физики и математики
Академии наук КиргССР

Поступило
30 VII 1968

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 Б. В. Дерягин, Н. А. Кротова, УФН, 36, 387 (1948).
- 2 Б. В. Дерягин, Н. А. Кротова, Адгезия, Изд. АН ССР, 1949.
- 3 Б. В. Дерягин, Вести. АН ССР, № 7, 10 (1954); Исследования в области поверхностных сил, «Наука», 1967. Проблемы физико-химической механики волокнистых и пористых дисперсных структур и материалов, Рига, 1967, стр. 497.
- 4 В. В. Карасев, Н. А. Кротова, Б. В. Дерягин, ДАН, 89, № 1, 109 (1953).
- 5 Н. А. Кротова, О склеивании и прилипании, Изд. АН ССР, 1956.
- 6 И. В. Обреимов, Е. С. Трехов, Сборн. Исследования по экспериментальной и теоретической физике, Изд. АН ССР, 1959, стр. 259.
- 7 Д. М. Мамбетов, Т. Мусуралиев, ДАН, 180, № 3 (1968).

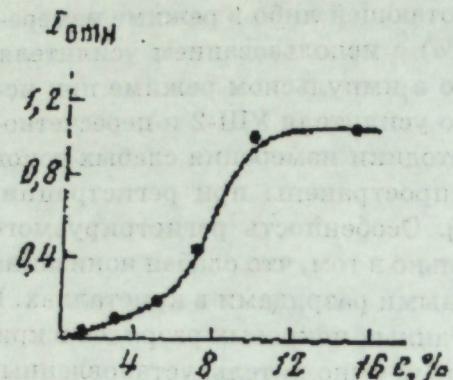


Рис. 1. Зависимость интенсивности газового разряда от концентрации водного раствора Na_2SO_4 .

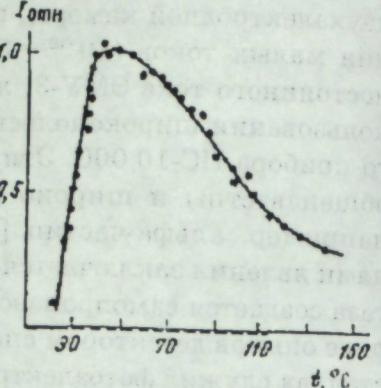


Рис. 2. Зависимость интенсивности разряда от температуры подкладки.

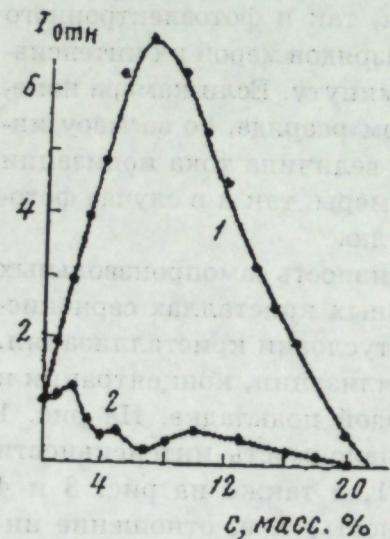


Рис. 3. Влияние добавок на самопроизвольный разряд: 1 – NH_4Cl , 2 – NaCl .

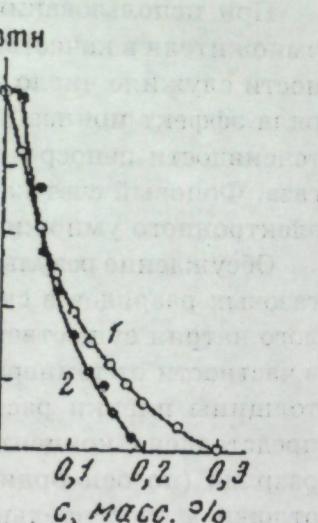


Рис. 4. Влияние добавок на разряд: 1 – K_2SO_4 , 2 – NaNO_3 .

по степенному закону. Было установлено, что образцы, полученные из 10%-ного водноспиртового раствора сернокислого натрия, обнаруживают большую интенсивность спонтанных разрядов по сравнению с образцами, полученными из 10%-ного чистого водного раствора.

На рис. 2 представлена зависимость интенсивности разряда от температуры подкладки в период испарения растворителя (интенсивность разряда при 50°C принята за единицу). Каждая точка на кривой получена путем усреднения большого числа

измерений. Из рис. 2 следует, что более разрядоактивные кристаллы образуются при температуре подкладки, равной 45–55°C.

Эффект самопроизвольного разряда в кристаллах, кроме того, характерен для тонких пленок растворов. Он наиболее ярко выражен, когда образованный на твердой поверхности кристаллический слой имеет среднюю поверхностную плотность порядка 1–3 $\text{мг}/\text{см}^2$ или когда на подкладку наносится количество раствора с поверхностной плотностью порядка (1–2)– $10^{-3}\text{ мл}/\text{см}^2$.

Добавка некоторых солей может либо усиливать, либо, наоборот, ослаблять эффект. Некоторые графики представлены на рис. 3 и 4 (интенсивность разряда для образца из 10%-ного раствора Na_2SO_4 принята за единицу). Как видно, добавка NH_4Cl усиливает разряд до 6,5 раза при 7 масс.%; усиливающее действие NaCl незначительно (до 20% при 2 масс.%). Эти соли гасят разряд при концентрациях более 20 масс.%(рис. 3). Добавки солей K_2SO_4 , NaNO_3 , Li_2SO_4 уже в незначительных количествах оказывают сильное действие на разряд, приводя к полному его гашению при концентрациях, равных всего нескольким десятым долей масс.%(рис. 4).

В [2, 11] исследована триболюминесценция кристалла глазерита $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$, выпадающего при охлаждении раствора равномольной смеси Na_2SO_4 и K_2SO_4 , и наблюдающееся при росте кристалла свечение объяснено [11] растрескиванием его за счет внутренних механических напряжений. Гашение разряда в кристаллах Na_2SO_4 при добавке K_2SO_4 в нашем случае (рис. 4, кривая 1), по-видимому, не связано с наличием релаксирующего во времени напряжения при растрескивании свежеобразованных кристаллов. Можно предположить, что заряды противоположного знака в кристаллах сферолита разделены уже в период быстрого кристаллообразования при удалении растворителя за счет флуктуации и дефектов структуры.

Авторы выражают глубокую благодарность Б. В. Дерягину и Н. А. Кротовой за интерес к работе и ценные советы.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Вернадский. Изв. Имп. акад. наук, 24, 69, 1906.
2. Б. Линднер. Изв. Имп. акад. наук, 4, 999, 1910.

3. С. И. Вавилов. Люминесценция, БСЭ, 1932.
4. K. Meyr, F. Polly. Phys. Stat. Solidi, 8, 441, 1965.
5. Л. М. Беляев, В. В. Набатов, Ю. Н. Мартышев. Кристаллография, 7, 5731962.
6. Б. В. Дерягин, Н. А. Кротова. Адгезия, Изд-во АН СССР, М., 1949.
7. Б. В. Карасев, Н. А. Кротова, Б. В. Дерягин. Докл. АН СССР, 89, 109, 1953.
8. Д. М. Мамбетов, Т. Мусуралиев. Докл. АН СССР, 180, 589, 1968.
9. Д. М. Мамбетов. Докл. АН СССР, 171, 143, 1966.
10. О. Б. Rossi, Г. Штауб. Ионизационные камеры и счетчики, Изд. иностр. лит., 1951; Принципы и методы регистрации элементарных частиц, под ред. Люк К. Л. Юана и Ву Цзянь-сюня, Изд. иностр. лит., М., 1963.
11. H. Hirose. Sci. Rept. Fac. Liberal Arts a. Educ. (Natur. Sci.), 1, 485, 1957.

ЛЧЧТАЧИИ.

Доклады Академии наук СССР

1970, Том 191, №2

ТЕХНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Д. М. Мамбетов, Н. П. Князева

ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЗОРАЗРЯДНЫХ ЯВЛЕНИЙ ПРИ НЕПРЕРЫВНОМ ПРОЦЕССЕ ОБРАЗОВАНИЯ И НАРУШЕНИЯ КОНТАКТА МЕЖДУ ТВЕРДЫМИ ПОВЕРХНОСТЯМИ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 22 VII 1969)

Трение качения, рассматриваемое как непрерывный процесс последовательного установления и нарушения контакта между компонентами трущихся пары, обычно сопровождается трибоэлектрическим эффектом, т. е. генерацией электростатических зарядов противоположного знака на контактирующих поверхностях (4, 2). К электростатическому заряжению поверхностей приводит также нарушение предварительно созданного адгезионного контакта между полимерной пленкой и твердой подкладкой.

Нарушение адгезионного контакта в ряде случаев сопровождается разделением обкладок равновесного двойного электрического слоя, образованного на границе раздела (3). В динамическом же процессе непрерывного установления и нарушения контакта образующиеся и разрушающиеся мгновенно «двойные слои» не могут рассматриваться как равновесные и стабильные. К тому же процессы однократного (адгезия) и непрерывного (трение) создания и нарушения контакта сильно различаются между собой, однако в сопровождающих эти процессы электрических явлениях, в частности в разделении электрических зарядов противоположного знака и их последующей нейтрализации, имеется много общего. Оба процесса ведут к возникновению больших разностей потенциалов между контактирующими поверхностями вследствие генерации электростатических зарядов. Нейтрализация зарядов в атмосферных условиях в том и другом случае происходит путем газового разряда.

В (4, 5) показано, что нейтрализация зарядов, возникающих при нарушении адгезионного контакта, в газовой среде действительно происходит за счет газового разряда. Установлено, что интенсивность газоразрядного излучения зависит от

скорости нарушения адгезионного контакта; кривые, выражющие эту зависимость, обнаруживают сходство с обычно снимаемыми адгезиограммами.

Наша работа посвящена исследованию газоразрядных явлений в непрерывном процессе создания и нарушения контакта между полимерными пленками и твердыми поверхностями в обычных условиях и при наложении внешнего электрического поля. Эти опыты интересны в связи с общими вопросами действия электрического поля на электроадгезионные свойства полимеров.

Прибор изображен на рис. 1. Пленка полимера кольцеобразной формы шириной 25 мм и толщиной 0,4 мм охватывает два ролика, один из которых вращается от мотора, а другой приводится в движение по принципу привода. Этот ролик с движущейся пленкой полимера приведен в контакт с третьим роликом (из стекла или другого какого-либо исследуемого материала), составляющим вместе с лентой полимера пару элементов трения. В качестве объектов исследования были взяты: композиция каучука с канифолью и окисью цинка (хирургический пластырь), светочувствительная желатина (фотопленка) и фторопласт.

При включении мотора лента вращается со скоростью ~150 см/сек, при этом в атмосферных условиях по линии разъединения контакта между полимером и стеклом в темноте визуально наблюдается свечение шириной 1–2 мм и высотой, равной ширине движущейся ленты.

В приборе предусмотрено также устройство, позволяющее исследовать влияние внешнего электрического поля на интенсивность свечения, причем напряжение подводится к метал-

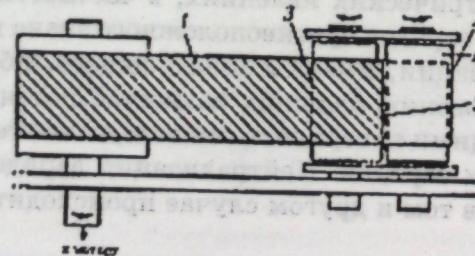


Рис. 1. Устройство для исследования газоразрядного свечения. 1 – пленка; 2 – электрод-1; 3 – электрод-2; 4 – стекло, 5 – линия отрыва

лическим кольцам, соединенным с роликами через скользящие контакты.

Детектором газоразрядного излучения служил фотоэлектрический умножитель, а для регистрации электрических импульсов использовались обычные усилители и пересчетные приборы. Источником высокого напряжения служил стабилизированный выпрямитель типа «Орех».

Непрерывный процесс создания и нарушения контакта сопровождается генерацией, накоплением и диссипацией статических зарядов на разделяющихся поверхностях. Разность потенциалов и напряженность поля при этом зависит от электрической прочности среды. Для воздуха критическая напряженность, выше которой происходит газовый разряд по линии отрыва, равна 30 кв/см.

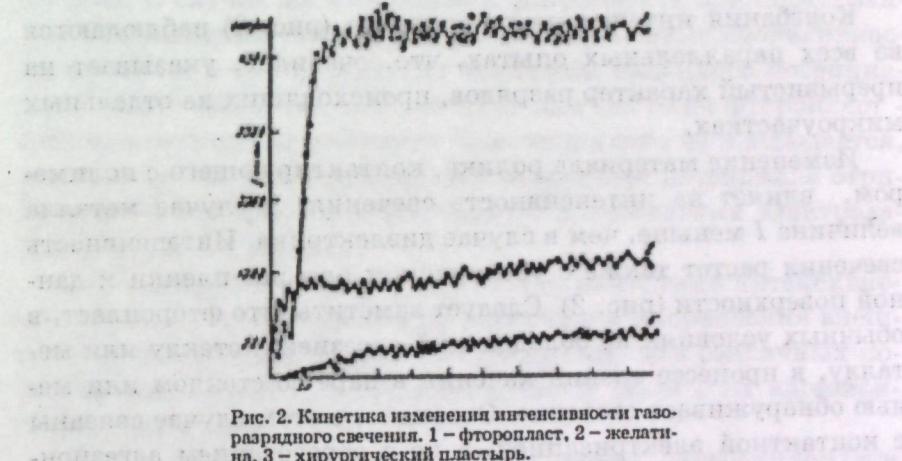


Рис. 2. Кинетика изменения интенсивности газоразрядного свечения. 1 – фторопласт, 2 – желатина, 3 – хирургический пластырь.

Исследование газоразрядного свечения в условиях трения качения показало, что интенсивность / при постоянной скорости отрыва достигает некоторого предельного значения через определенный промежуток времени, зависящий от природы компонентов контактирующей пары. Результаты представлены на рис. 2. Специально поставленные опыты показали, что предельное значение интенсивности свечения сохраняется продолжительное время (до 10 час), если только условия опыта, включая влажность, температуру и другие характеристики окружающей среды, остаются постоянными. Для хирургического пластиря наблюдается уменьшение максимума интен-

Изменение интенсивности свечения через несколько часов в износа клеящего вещества, представляющего композицию каучука с канифолью и окисью цинка.

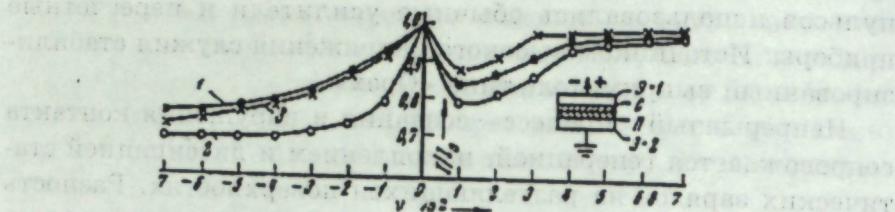


Рис. 3. Изменение интенсивности газоразрядного свечения под влиянием внешнего электрического поля. Обозначения кривых те же, что и на рис. 2. З-1 и 9-2 – электроды, с – стекло, п – пленка. Напряжение подается на электрод-1, электрод-2 заземлен.

Колебания интенсивности свечения (рис. 2) наблюдаются во всех параллельных опытах, что, очевидно, указывает на прерывистый характер разрядов, происходящих на отдельных микроучастках.

Изменение материала ролика, контактирующего с полимером, влияет на интенсивность свечения. В случае металла величина I меньше, чем в случае диэлектрика. Интенсивность свечения растет также с увеличением адгезии пленки к данной поверхности (рис. 2). Следует заметить, что фторопласт, в обычных условиях не обладающий адгезией к стеклу или металлу, в процессе трения качения в паре со стеклом или медью обнаруживает свечение. Очевидно, в этом случае связаны с контактной электризацией, а не с образованием адгезионной связи.

В целях изучения влияния внешнего электрического поля на интенсивность излучения проведена серия опытов. При этом определялась зависимость I от величины и знака подаваемого напряжения. Результаты экспериментов представлены на рис. 3 и 4 для системы полимер – стекло. Аналогичные зависимости получаются также, если в качестве второго компонента пары используется кварцевое стекло, медь и другие материалы. По оси ординат отложена относительная интенсивность свечения I/I_0 (в отсутствие внешнего поля I принимается за единицу), а по оси абсцисс – значения потенциала, подаваемого на электроды. На рис. 3 и 4 показана также схема включения напряжения.

Из рассмотрения рис. 3 и 4 следует, что внешнее электрическое поле оказывает значительное влияние на интенсивность свечения, причем I/I_0 зависит как от величины напряженности, так и от направления внешнего поля. Интересно, что кривая 3 рис. 3 является зеркальным изображением кривой 3 рис. 4 (система пластырь – стекло), что, возможно, связано с адгезионными свойствами системы. В ряду пластирь – желатина – фторопласт адгезия к твердым поверхностям сильно уменьшается. В таком же порядке наблюдается нарушение указанных закономерностей свечения при наложении внешнего поля по схемам рис. 3 и 4.

Характерно, что для пластиря интенсивность свечения в зависимости от изменения величины и направления внешнего поля после прохождения минимума либо восстанавливается до первоначального уровня, либо уменьшается примерно в полтора раза. В случае же желатины и фторопласта при определенном направлении поля наблюдается увеличение интенсивности свечения в зависимости от величины поданного потенциала. Следует заметить, что свечение для системы фторопласт – стекло в отсутствие внешнего поля визуально не наблюдается, оно становится более ярким при подведении потенциала отрицательной полярности к электроду-2 и заземлении электрода-1 (см. кривая 1 рис. 4).

В заключение следует указать, что изменение интенсивности свечения в зависимости от величины и направления внешнего поля проявляется весьма специфично для различных полимерных пленок и, возможно, стоит в связи с их адгезионными свойствами.

Таким образом, свечение зазора между разъединяемыми поверхностями полимера и стекла (или другого твердого тела) наблюдается как для полимеров, обладающих значительной адгезией (композиции каучука), так и для фторопласта, не обнаруживающего явлений прилипания. Следует признать, что в последнем случае для возникновения зарядов с последующей их нейтрализацией путем разряда достаточно одного контакта поверхностей без образования адгезионной связи. Однако наблюдаемая для фторопласта интенсивность свечения разрядного промежутка на порядок слабее, чем для хирургического пластиря, обладающего ясно выраженными адгезионными свойствами. Поэтому, сопоставляя эти данные с результатами

тами работы (4, 5), можно и в обсуждаемом случае говорить об известной корреляции прочности адгезионного контакта и интенсивности газоразрядного свечения при его нарушении.

При наложении внешнего электрического поля различия между системами: полимер – твердое тело, обладающими различной адгезионной прочностью, проявляются особенно резко. Вместе с тем вряд ли следует ожидать, что наложение поля столь низкой напряженности (10^3 – 10^4 в/м) может оказать влияние на адгезию, тогда как на сопровождающие нарушение контакта электрические явления этот фактор оказывается очень сильно.

В заключение выражаем глубокую признательность Н. А. Кротовой за интерес к работе и ценные советы.

Институт физики и математики
Академии наук КиргССР Фрунзе
Поступило 18 VII 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1) А. Н. Губкин. Трибоэлектричество, Физ. энциклопедич. словарь, 5, М., 1966, стр. 201.
- 2) Л. Лёб. Статическая электризация, М.-Л., 1963.
- 3) Б. В. Дерягин, Н. А. Кротова. Адгезия. Изд. АН СССР, 1949.
- 4) Д. М. Мамбетов, Т. Мусуралиев. ДАН, 180, № 3, 589 (1968).
- 5) Д. М. Мамбетов, Т. Мусуралиев. ДАН, 185, № 1 (1969).

МЕХАНОЭМИССИЯ И МЕХАНОХИМИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ АН КССР Институт физики и математики, Фрунзе 1974

Д. М. Мамбетов
(г. Фрунзе)

ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНЫЕ И ЭМИССИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ АДГЕЗИОННОМ И КОГЕЗИОННОМ РАЗРУШЕНИИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Свежеобразованные поверхности относятся к неравновесным и возбужденным и потому представляют собой источники ряда электрических явлений. К последним относятся электроразрядные процессы, протекающие в условиях внешней газовой среды, эмиссия быстрых электронов при разрушении в вакууме и эмиссия медленных электронов, обусловленная структурными нарушениями и дефектными участками на поверхности твердых тел.

Свечение, возникающее при раскалывании или раздавливании кристаллов, обычно называемое триболюминесценцией, известно с давних пор (1, 2). Оно наблюдается также при деформации щелочногалоидных монокристаллов (3, 4). В настоящее время вслед за С. И. Вавиловым (5) принято считать, что причиной свечения при деформации и разрушении кристаллов являются электрические разряды, локализованные в трещинах и дефектных участках.

В ряде работ нами показано, что электрические разряды возбуждаются не только при механическом разрушении и деформации кристаллов, но и при любом способе изменения термодинамических характеристик системы, в частности, при интенсивном удалении частиц воды из монокристаллов кристаллогидратов.

Электрические разряды при расщеплении слюды были впервые обнаружены И. В. Обреимовым (6). В дальнейшем эти явления были тщательно исследованы и интерпретированы Б. В. Дерягиным и М. С. Мециком (7) как следствие образования локальных электрических полей большой напряженности в результате разрушения двойного электрического слоя элементов мозаичной структуры этого минерала.

Аналогичное электроразрядное свечение (8) в газовой среде и кроме того эмиссия быстрых электронов в вакууме были обнаружены Б. В. Дерягиным, Н. А. Кротовой и В. В. Карас-

вым при разрушение адгезионной связи полимеров. Согласно разработанной Б. В. Дерягиным и Н. А. Кротовой электрической теории адгезии (8), такая эмиссия происходит вследствие раздвижения обкладок двойного электрического слоя, образуемого в результате перераспределения электронных плотностей при контакте адгезива с твердой поверхностью. Энергия электронов при нарушении адгезии полимеров достигает десятков Кэв (9), а при разрушении кристаллов - сотен Кэв (10).

Исследования в рассматриваемых областях чрезвычайно актуальны и интенсивно ведутся в последнее время в связи с проблемами механо-химических превращений и поверхностной активности. Они важны как для установления закономерностей элементарного механизма этих явлений на атомномолекулярном уровне. Ниже будут описаны основные результаты их изучения, полученные в лаборатории поверхностных явлений Института физики и математики Академии наук Киргизской ССР.

Газоразрядные явления при разрушении адгезионной связи полимеров

Согласно электрической теории адгезии, работа адгезии определяется уравнением:

$$A = \frac{\sigma V}{2} = 2\pi\sigma^2 h \quad (1)$$

где σ – поверхностная плотность зарядов; V – разность потенциалов двойного слоя (для покоящегося двойного слоя равна десятым долям вольта); h – зазор между обкладками.

При медленном нарушении адгезионной связи заряды успевают в значительной мере стечь с обкладок конденсатора, работа адгезии мала и электрические эффекты не обнаруживаются. При быстром же расслаивании заряды не успевают стечь, зазор h быстро растет, а емкость системы адгезив – подкладка падает, что приводит при высокой начальной плотности зарядов к возрастанию потенциала V до тех пор, пока величина его не достигнет значения порога электрической прочности окружающего газа при данном (ph), после чего наступает электрический газовый разряд (p – давление газа). Разряд, сопровождающий адгезионный отрыв, подчиняется

закону Пашена, согласно которому, разрядный потенциал V_k есть функция произведения (ph), т. е. $V_k = f(ph)$. Исходя из этого, при определении значения работы адгезии при разных скоростях отрыва авторы электрической теории рассчитали электрические величины, входящие в уравнение (1): поверхностную плотность зарядов, разрядные зазоры и потенциалы.

Энергия двойного слоя, а следовательно, и работа адгезии, пропорциональна величине потенциала в зазоре, увеличивающегося при постоянном a до критического значения V_k с ростом h до h_k (формула 1). В связи с этим можно предположить, что между электрической энергией двойного слоя при V_k и интенсивностью излучения газового разряда существует определенная связь, так как при разряде именно часть этой электрической энергии двойного слоя трансформируется в энергию излучения в видимой и ультрафиолетовой области. Иначе говоря, интенсивность этого излучения должна обнаруживать аналогичную при определениях работы адгезии зависимость от скорости отрыва.

Проведенные исследования (11–15) показали, что свечение при нарушении адгезионной связи полимеров обусловлено электрическими разрядами пробойного типа между разъединенными поверхностями. Скоростные зависимости работы адгезии и интенсивности газоразрядного излучения выражаются симбатно идущими кривыми в определенном диапазоне скоростей отрыва. Данные, касающиеся влияния материалов адгезионных пар и условий газовой среды (влажность, давление) на интенсивность газоразрядного излучения, укладываются в рамки законов газового разряда и подтверждают макроскопический электроразрядный механизм свечения.

В работе впервые исследованы спектры свечения при нарушении адгезионной связи полимеров с металлическими и диэлектрическими поверхностями. Оказалось, что спектры адгезиолюминесценции характеризуются рядом хорошо разрешенных линий, обусловленных возбуждением газовых молекул и атомов при электрическом разряде.

Нами также изучались электроадгезионные свойства щелочногалоидных кристаллов. Установлено, что монокристаллы щелочных галоидов характеризуются высокими значениями работы адгезии и интенсивности газоразрядного излуче-

ния. Данные позволяют поставить вопрос о возможности защиты поверхности этих кристаллов путем покрытия ее тонким слоем прозрачных полимерных пленок.

Газоразрядные явления при разрушении когезионной связи кристаллогидратов

Возбуждение всей совокупности электрических явлений (газовые разряды, эмиссия электронов) при механическом раскалывании или раздроблении кристаллов объясняется разрывом межатомных и межионных связей в кристаллической решетке и пространственным разделением противоположных зарядов; механическая энергия разрушения тратится на разрыв когезионных связей и разделение противоположных зарядов. Аналогично любые другие немеханические способы, позволяющие обеспечить разрыв когезионных связей, при соответствующих условиях одновременно могут обеспечить и разделение в пространстве противоположных зарядов. Интенсивность электрических явлений при разрушении кристаллов должна быть связана непосредственно со скоростью этого разрушения, аналогично тому, как это имеет место при нарушении адгезии полимеров.

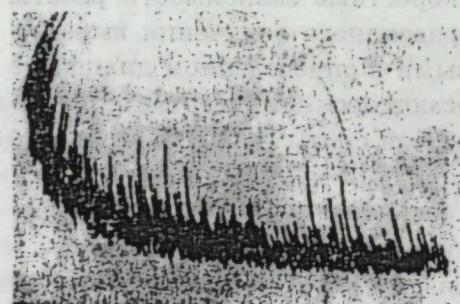


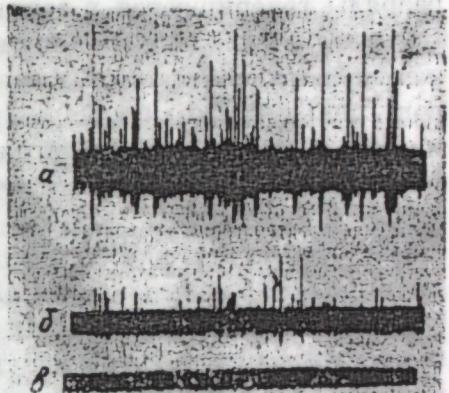
Рис. 1. Запись интегрального ионизационного тока от спонтанных разрядов на потенциометре, подключенному к выходу усилителя постоянного тока.

Электрические явления при термическом разрушении, выветривании и вакуумировании кристаллогидратов впервые обнаружены (17, 18) на десятиводном кристаллогидрате сернокислого натрия и подтверждены затем на кристаллогидратах лития, магния и никеля.

Установлено, что эти же эффекты имеют место и в природе и проявляются при интенсивном обезвоживании пластов мирабилита в естественных условиях на промыслах добычи суль-

фидородов и солей в местах, где природные газы попадают в земную кору и вызывают ионизацию субстрата.

Рис. 2. Запись единичных актов разряда на шлейфовом осциллографе, подключенным к выходу широкополосного усилителя штрих-осциллографа: а — от мицеллярных разрядов, б — от альфа-частиц урана, в — фон.



фата натрия в районе Кара-Богаз-Гола, что приводит к избыточной ионизации атмосферы местности.

На рис. 1 приведена запись суммарного тока ионизации, а на рис. 2 — импульсы от единичных разрядов. На рис. 3 представлены амплитудные спектры разрядов в водороде, аргоне и гелии при давлении 140 и 750 тор. По оси ординат отложено относительное число импульсов с данной амплитудой (число отсчетов в первом канале анализатора принято за единицу), а по оси абсцисс — величина амплитуды импульсов, приведенная

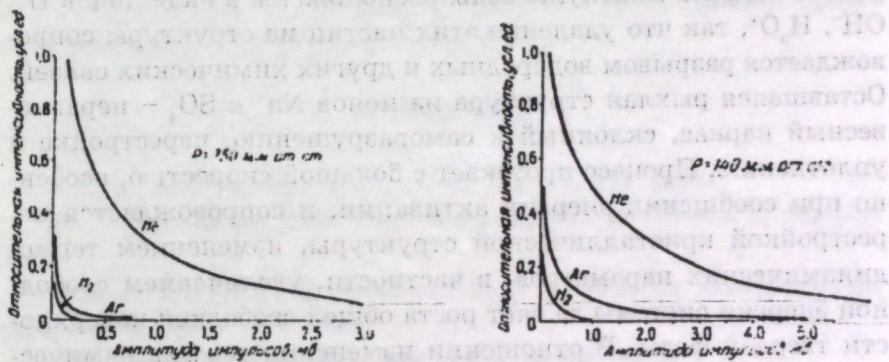


Рис. 3. Амплитудные спектры разрядов (распределение разрядов по мощности) в водороде, аргоне и гелии при давлениях в камере 140 и 750 тор.

ко входу предусилителя, т. е. величина, определяющая мощность единичного разряда (19). Кривые рис. 3 по существу характеризуют распределение дискретных разрядов по мощности.

Согласно рис. 3, при данном давлении газа спектр локальных разрядов описывается убывающей кривой, более мощные

разряды генерируются в гелии, затем в аргоне и водороде. При увеличении давления вид кривых и их взаимное расположение сохраняется, однако кривые смещаются влево и в сторону меньших амплитуд.

Эти опытные данные наглядно демонстрируют приложимость закона Пашена для спонтанных разрядов в кристаллах сернокислого натрия.

Испарение растворителя из тонкого слоя раствора сернокислых солей с целью получения разрядоспособного препарата и удаление выветриванием или вакуумированием частиц кристаллизационной воды из решетки мирабилита для возбуждения электроразрядных явлений представляют собой специфические случаи воздействия на решетки кристаллов. В отличие от механического разрушения в рассматриваемых случаях разрушение решетки не тривиально. Поэтому остановимся на механизме разрушения кристаллогидратов при удалении частиц кристаллизационной воды из решетки, сопровождающейся электрическими явлениями на примере мирабилита.

Мирабилит ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) представляет собой тектогидрат (20) — лед, стабилизированный присутствием в структуре связывающих ионов Na^+ и SO_4^{2-} . В кристаллической решетке ледяного гидрата молекулы воды расположены в виде ионов H^+ , OH^- , H_3O^+ , так что удаление этих частиц из структуры сопровождается разрывом водородных и других химических связей. Оставшаяся рыхлая структура из ионов Na^+ к SO_4^{2-} — неравновесный каркас, склонный к саморазрушению, перестройке и уплотнению. Процесс протекает с большой скоростью, особенно при сообщении энергии активации, и сопровождается перестройкой кристаллической структуры, изменением термодинамических параметров, в частности, увеличением свободной энергии системы за счет роста общей свободной поверхности твердой фазы. В отношении изменения термодинамических параметров процесс является аналогичным самопроизвольному диспергированию некоторых твердых тел при сильном понижении свободной энергии под действием поверхностноактивных веществ.

Существование рыхлой и плотной структуры, соответствующей двум разновидностям безводного сульфата натрия, экспериментально было подтверждено еще de-Coppet (22). Таким образом, обезвоживание кристаллогидратов складывается из

двух стадий: удаления частиц кристаллизационной воды с образованием неравновесной рыхлой структуры -ионного каркаса и последующего распада (разрушения) и перестройки этого каркаса в более плотную структуру безводной если.

Образование промежуточных фаз в случае гидроокисей и боратов А. В. Николаев (23) рассматривает как аморфное вещество, склонное перейти в кристаллическое состояние, а в случае солевых кристаллогидратов К. Г. Хомяков (24) определяет ее как псевдоструктуру. И. С. Расоон (25) ею, изучавшая процесс дегидратации ряда солевых кристаллогидратов, также отмечает двухстадийность этого процесса и называет безводные соли, сохранившие структуру гидрата (ионный каркас), метастабильными фазами. Время релаксации перехода этих фаз в стабильное состояние, очевидно, зависит от скорости обезвоживания.

Таким образом, при быстрой кристаллизации из слоев растворов сернокислого натрия или обезвоживании мирабилита можно предположить следующую последовательность развития процессов: поликристаллы мирабилита → рыхлый ионный каркас → деформация и разрушение каркасам → разделение противоположных зарядов и возникновение микрополей → газовый разряд (в сухой газовой среде) или эмиссия электронов (в вакууме).

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Линднер. Изв. имп. Акад. наук, 4, 999, 1910.
2. H. longchanbon. Bull. Soc. frang. mineral. et cristallorg, 48, 130, 1925.
3. Л. М. Беляев, В. В. Набатов, Ю. Н. Мартышев. «Кристаллография», 4, 576, 1962.
4. K. Meyer, F. Pelly. Phys. Stat. Solidi. 8, 441, 1965.
5. С. И. Вавилов. Люминесценция, БСЭ, 1932.
6. И. В. Обреимов. Prog. Roy. Soc., A-127, 290, 1930.
7. Б. В. Дерягин, М. С. Мецик. ФТГ, 1, №10, 1521, 1959.
8. Б. В. Дерягин, Н. А. Кротова. Адгезия. М., Изд-во АН СССР, 1949.
9. Н. А. Кротова, В. В. Карасев, Б. В. Дерягин. ДАН СССР, 151, 130, 1963.
10. Н. А. Кротова, В. В. Карасев. ДАН СССР, 92, 607, 1953.
11. Д. М. Мамбетов, Т. Мусуралиев. ДАН СССР, 180, 589, 1968.

12. Д. М. Мамбетов, Т. Мусуралiev. ДАН СССР, 185, 122, 1969.
13. Д. М. Мамбетов, Н. П. Князева. ДАН СССР, 191, 2, 1970.
14. Д. М. Мамбетов, Т. Мусуралiev. Наст. сб., стр. 97.
15. Д. М. Мамбетов, Н. П. Князева. Наст. сб., стр. 101.
16. Н. П. Князева, Д. М. Мамбетов. Наст. сб., стр. 104.
17. Д. М. Мамбетов. ДАН СССР, 171, 143, 1966.
18. З. Х. Губайдуллин, Д. М. Мамбетов. «Ж. физ. химии», 53, № 6, 1563, 1969.
19. Д. М. Мамбетов, З. Х. Губайдуллин, С. Халмурзаев. «Коллоидный журнал», 30, № 4, 546, 1968.
20. Дж. Бернал. «Успехи химии», 26, № 5, 1956.
21. В. И. Лихтман, Е. Д. Щукин, П. А. Ребиндер. Физико-химическая механика металлов. М., Изд-во АН СССР, 1962, стр. 231.
22. de-Coppet. Comptes Rendus, 78, 194, 1871.
23. А. В. Николаев. Изв. Сектора физико-хим. анализа, 13, 116, 1940.
24. К. Г. Хомяков. «Ж. физ. химии», 11, 805, 1938.
25. Н. С. Рассонская. «Ж. неорганич. химии», 9, 2019, 1964.

ЛЯСТАЧИК.

МЕХАНОЭМИССИЯ И МЕХАНОХИМИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ
АН КССР Институт физики и математики, Фрунзе 1974
Д. М. Мамбетов, З. Х. Губайдуллин
(г. Фрунзе)

ИОНИЗАЦИЯ АТМОСФЕРЫ ПРИ ДЕГИДРАТАЦИИ МИРАБИЛITA

В (1-3) нами сообщалось о наблюдении самопроизвольных электрических разрядов в свежеобразованных из водных растворов кристаллах сернокислого натрия при испарении растворителя и приводились данные, характеризующие особенности и параметры локальных разрядов. Эти электрические эффекты обнаруживаются, кроме сернокислого натрия, также и у некоторых других сульфатов, например, магния и лития, хотя в последних случаях они менее выражены.

Для количественного исследования локальных разрядов в препарате сернокислого натрия и при обезвоживании мирабилита в большинстве опытов нами применялась ионизационная камера, которая работала в режиме измерения суммарного тока (10^{-10} – 10^{-14} а) при использовании электрометра или усилителя постоянного тока. Методы измерения слабых токов общеизвестны и широко распространены при регистрации радиоактивности. В первой серии опытов ионизационные токи измерялись с помощью двухэлектродной камеры, один из электродов которой соединен со входом электрометра или усилителя постоянного тока. Запись тока производилась потенциометром, подключенным к выходу усилителя или электрометра. Изменение ионизационного тока во времени происходит с характерными всплесками, соответственными единичным разрядам, происходящим на отдельных микроучастках. Расчеты показали, что число генерируемых в единичных актах разряда заряженных носителей в зависимости от природы и давления газов (воздух, водород, аргон, гелий) колеблется в пределах от 10^3 до 10^6 , а начальный интегральный ток с образца площадью 10 см^2 составляет порядка 10^{-12} – 10^{-13} а.

В другой серии опытов применялись счетчики ионов разработки П. И. Тверского или М. Н. Герасимовой, имеющие устройства для продувания воздуха через цилиндрический конденсатор, что позволяло непосредственно измерять концентра-

ции легких и тяжелых ионов. Эксперименты показали, что разрядоспособный препарат сернокислого натрия создает некоторую избыточную ионизацию в воздухе. Концентрации легких отрицательных ионов в воздухе с площадью 10 см^2 колеблется в пределах от $4 \cdot 10^3$ до $7 \cdot 10^4$, а концентрация тяжелых отрицательных ионов составляет примерно $6 \cdot 10^3$. Фоновые концентрации легких и тяжелых отрицательных ионов для лабораторного воздуха колебались лишь в пределах от 600 до 900.

Опыты, проведенные в естественных условиях на территории бассейна оз. № 6 комбината «Кара-Богазсультат», показали, что ионизация воздуха в бассейне оз. № 6 превышает над фоном в 3–4 раза при температуре воздуха $35\text{--}37^\circ\text{C}$ и умеренном восточном или северо-восточном ветре и в 2–2,5 раза – при отсутствии ветра. Измерения ионизации атмосферы над мирабилитовым полем проводились каждый день в течение недели с помощью переносного электрометра типа СГ-1М. При этом всегда отмечалось наличие над бассейном избыточной ионизации, сильно зависящей от температуры и, особенно, от направления ветра.

Данные по избыточной ионизации воздуха в бассейне оз. № 6 являются, на основании наших расчетов и лабораторных измерений, несколько заниженными по сравнению с ожидаемыми. Это, по-видимому, связано с чрезмерной увлажненностью воздуха вблизи озера, что способствует выделению из воды на ветру ионов, а также с тем, что мирабилит обладает высокой способностью к адсорбции ионов. На рисунке приведен суточный ход ионизации воздуха вблизи озера № 6 в северо-восточном направлении ветра. Измерение производилось с помощью переносного электрометра СГ-1М. Суточный ход ионизации воздуха вблизи озера № 6 показывает, что ионизация в бассейне озера № 6 выше, чем вблизи озера № 6 в северо-восточном направлении ветра. Суточный ход ионизации воздуха вблизи озера № 6 выше, чем вблизи озера № 6 в северо-восточном направлении ветра.

тью воздуха в бассейне в результате непрерывного выделения воды при обезвоживании мирабилита, которая создает утечки зарядов.

На рисунке приведен суточный ход избыточной ионизации воздуха на площадке оз. № 6, снятый с помощью электрометра СГ-1М. Во второй половине дня, начиная с 15 часов, возникли более или менее сильные порывы ветра, сопровождаемые сильным вихрем, которые затем перешли в «белые сульфатные бури». На рисунке этот период характеризуется максимумом, уходящим в бесконечность. С 20 часов буря прекратилась и ионизация упала до нормального уровня. Максимум на кривой, вероятно, обусловлен электрической заряженностью частиц сульфатной пушонки и мелких кристаллов, которые отрываются от массы и увлекаются потоком воздуха на значительное расстояние.

В более контролируемых условиях проводились лабораторные опыты с глыбами мирабилита, привезенными из оз. № 6. Глыбы со свежеобнаженной поверхностью ставили на тарелочку и помещали под камерой с открытым торцом, центральный электрод которой соединялся с электрометром. Измерение ионизационного тока производилось при естественном обезвоживании мирабилита без предварительного обдувания (температура комнаты 28°C). Данные приведены в таблице, которые также подтверждают результаты полевых измерений. При отсутствии специального ускорения процесса обезвоживания мирабилита обдуванием эффект выражен слабо.

	Ионизационный ток по электрометру, дел./сек					
Фон	0.100	0.050	0.083	0.067	0.100	0.102
Проба	0.333	0.267	0.200	0.200	0.235	0.204
Фон	0.087	0.095	0.070	0.096	0.088	0.091
Проба	0.200	0.243	0.187	0.197	0.222	0.227

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. М. Мамбетов. ДАН СССР, 171, № 1, 143, 1966.
2. Д. М. Мамбетов, «Коллоид. журн.», 30, № 4, 1968.
3. Х. Губайдуллин, Д. М. Мамбетов. ЖФХ, 53, № 6, 1969.
4. В. И. Баранов. Радиометрия. М., Изд-во АН СССР, 1955.
5. А. Л. Чижевский. Аэроионификация в нар. хоз-ве. М., 1960.
6. А. Н. Дзенс-Литовский. Кара-Богаз-Гол. Л., «Недра», 1967.

результате оторвущих от земли и взлетевших предметов, падающих в гравитации планеты.

Конечно, как известно, на земле есть и другие виды энергии, но самое главное из них — это электричество. Видимо, именно оно и является причиной разрушения земли. А если бы не было электричества, то земля бы не взорвалась. Но это не значит, что без электричества земля не взорвалась бы. Просто без него земля бы не взорвалась.



М. Мамбетов

АДГЕЗИОННЫЕ

Явления при разрушении твердых тел на земле. М. М. Мамбетов, А. М. Курбаков, И. С. Курбакова, Г. А. Курбакова, М. Р. Курбакова, К. С. Курбакова, Н. В. Курбакова, И. А. Курбакова, А. Б. Курбакова, Н. А. Курбакова.

Д. М. Мамбетов

Этот симпозиум посвящен проблемам электрического разрушения твердых тел. В нем обсуждаются различные аспекты электрического разрушения твердых тел, включая механические, химические и биологические процессы. Особое внимание уделяется изучению механизма разрушения твердых тел под действием электрических полей и изучению влияния различных факторов на этот процесс.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ АДГЕЗИОННОМ И КОГЕЗИОННОМ РАЗРУШЕНИИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Этот симпозиум посвящен проблемам электрического разрушения твердых тел. В нем обсуждаются различные аспекты электрического разрушения твердых тел, включая механические, химические и биологические процессы. Особое внимание уделяется изучению механизма разрушения твердых тел под действием электрических полей и изучению влияния различных факторов на этот процесс.

Монография

Этот симпозиум посвящен проблемам электрического разрушения твердых тел. В нем обсуждаются различные аспекты электрического разрушения твердых тел, включая механические, химические и биологические процессы. Особое внимание уделяется изучению механизма разрушения твердых тел под действием электрических полей и изучению влияния различных факторов на этот процесс.

Издательство «Мектеп»
Фрунзе 1973

ПРЕДИСЛОВИЕ

Монография Д. М. Мамбетова посвящена исследованию электрических явлений, возникающих при наведении механических дефектов и образовании свежих поверхностей в процессах разрушения твёрдых тел, нарушения адгезионной и когезионной связей, а также при дегидратации кристаллогидратов. Применение современных методов регистрации излучений, большая часть которых разработана автором, и остроумная постановка экспериментов позволили обнаружить в этих уже давно известных и «почти забытых» явлениях ряд интересных и неожиданных особенностей.

Несомненно ценно, что в данной работе электронная эмиссия изучена с учётом состояния внешней газовой фазы, физико-химического состояния поверхностей, механохимических эффектов и прочностных характеристик твёрдых тел. Такая постановка задачи, впервые осуществленная Д. М. Мамбетовым, выполненные им и его сотрудниками эксперименты, как и их трактовка, представляют значительный интерес для специалистов соответствующих отраслей физики и физической химии. На основании многочисленных исследований последних лет можно уверенно утверждать, что механизм механохимических эффектов и устойчивости дисперсных систем, проблема прочности твёрдых тел и адгезии не могут быть поняты без учета электрических явлений. С возникновением электрических зарядов на поверхностях и их эмиссией связаны проблемы растворимости и перекристаллизации дисперсных материалов, их гидратация и дегидратация, а также явления сорбции и поверхностная проводимость полупроводников и диэлектриков.

Кроме подробного анализа относящейся к теме литературы монография содержит сведения общего характера, включающие основные положения науки об электрических явлениях в газах, эмиссии электронов и триболюминесценции, а также по электронной теории адгезии. Подробно описаны методы анализа эмиссионных эффектов. Эта часть монографии несом-

ненно полезна учёным, начинающим свою деятельность в интересной и перспективной области электрофизики активированных поверхностей твёрдых тел, как можно было бы назвать разрабатываемую в монографии область исследований.

Работа Д. М. Мамбетова во многих своих частях, как в постановке экспериментов, так и в трактовке результатов, является новаторской. И как почти всякая подобная работа, она не всегда одинаково бесспорна. Это замечание прежде всего относится к количественной оценке ряда экспериментальных данных. Более внимательного рассмотрения заслуживает в некоторых случаях и постановка опытов. Дальнейшее развитие начатых Д. М. Мамбетовым исследований позволит выявить и устранить неизбежно присущие монографии недостатки.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время к вопросу изучения электрофизических, физико-химических и химических явлений и процессов, связанных со свежеобразованными поверхностями при деформации и разрушении различных типов и классов твёрдых тел и нарушении адгезионного контакта, проявляется повышенный интерес. Состояние исследований в этой области таково, что возникает необходимость в пересмотре и обобщении существующих представлений о природе и роли разнообразных явлений, сопутствующих деформации и разрушению твёрдых тел.

Между комплексом электрических (электроразрядных и электронноэмиссионных) явлений и механохимическими процессами при деформации и разрушении, рассматриваемых ранее независимо друг от друга, существует определённая взаимосвязь. Более того, эти электрические явления и механохимические процессы могут обусловливаться общими причинами, в основе которых лежат аккумуляция и трансформация механической энергии.

Электрические явления, возникающие при разрушении твёрдых, в частности, кристаллических тел и нарушении адгезионных контактов, долгое время рассматривались вне связи с механизмом разрушения. Первые исследования (1–3) в этом направлении были выполнены школой Б. В. Дерягина. В них было обращено внимание на аналогию между элементарными механизмами электрических явлений, возникающих при разрушении кристаллических тел и при разрыве адгезионной связи. И. Крамером (4) и другими учёными (5) обнаружена так называемая экзоэлектронная эмиссия, возбуждаемая с поверхности твёрдых тел после различных механических воздействий.

Установлено, что при деформации и разрушении твёрдых тел происходят сложные процессы передачи кристаллической решётке и аккумуляция ею механической энергии. Эти процессы могут сопровождаться пространственным разделением противоположных по знаку зарядов, локализацией энергии в электростатических микрополях и возбуждением вновь образованных поверхностей, вследствие чего возникает электрический пробой окружающей газовой среды и эмиссия быстрых электронов.

В зависимости от типа и класса разрушаемого твёрдого тела, а также от природы среды и вида механического воздействия могут иметь место и другие явления. Так, например, К. Майер

(6) наблюдал в случае щёлочногалоидных кристаллов при ударных воздействиях, кроме перечисленных явлений, также и оптическое излучение. Взаимосвязь и специфичность механизмов электрических явлений при когезионном и адгезионном типах разрушения твёрдых тел изучалась при помощи соответствующих методик и применяемых детекторов излучения.

Исходя из того факта, что свежеобразованные при обоих типах разрушения поверхности твёрдых тел в течение некоторого времени остаются неравновесными, возбуждёнными вследствие поглощения подводимой механической энергии, представляет интерес проследить электрическую историю этих поверхностей. Это может дать новую информацию о закономерностях рассеивания механической энергии, являющуюся весьма важной для физики поверхности твёрдых тел.

В свежеобразованных кристаллах сернокислого натрия и при разложении мирабилита нами были обнаружены дискретные электроразрядные явления. Необходимо было провести экспериментальное исследование с целью установления общности их механизма с электрическими явлениями при когезионном и адгезионном типах разрушения твёрдых тел.

В связи со специфичностью газоразрядных и электронноэмиссионных явлений при когезионном и адгезионном типах разрушения, характеризующихся дискретностью, микроскопичностью и слабой интенсивностью, для их количественного изучения разработаны методики регистрации с применением ионизационных камер, различных типов счётчиков заряженных частиц и фотоэлектронного умножителя, а также импульсной электронной техники. Сконструированы и использованы в экспериментах оригинальные адгезиометры с фотоэлектрической методикой регистрации газоразрядных излучений.

Монография состоит из введения и шести глав. В первой главе даны общие сведения об элементарных процессах и закономерностях, установленных в физике электрических разрядов в газах. Это необходимо для интерпретации результатов исследования газоразрядных явлений, возбуждаемых при нарушении адгезионного контакта и разрушении кристаллов мирабилита путём дегидратации.

Вторая глава посвящена обзору комплекса электрических явлений при разрушении твёрдых тел различных классов. Проанализированы общность и специфичность их проявления при различных способах механического воздействия. Из обзора следует, что случаи электростатического заряжения и так называемая триболюминесценция при раскалывании и раздроб-

лении твёрдых тел могут быть рассмотрены и правильно поняты как следствия более общих электрических явлений.

В третьей главе излагаются основные положения и выводы электрической и электронной теорий адгезии, дана методическая основа для исследования газоразрядных явлений при нарушении адгезии полимеров, а также описываются разработанные нами схемы адгезиометров. Далее изложены экспериментальные данные и их анализ на основе законов, установленных в физике электрических разрядов в газах.

Четвёртая глава посвящена исследованию электрических явлений в свежеобразованных из водных растворов кристаллах сернокислого натрия и при ускоренной дегидратации мирабилита. Она состоит из двух частей. В первой описаны методики регистрации и аппаратура. Во второй части приведены результаты экспериментального исследования этих явлений и их интерпретации на модели деформации и разрушения кристаллической решётки неравновесного, неустойчивого и рыхлого ионного каркаса, возникшего при обезвоживании мирабилита.

Пятая глава посвящена исследованию эмиссии электронов с расколотых и раздробленных монокристаллов щёлочногалоидных соединений, а также после обработки этих кристаллов и ряда полупроводников в контролируемых условиях тлеющего разряда. В ней описаны сконструированные нами счётчики этих электронов. Результаты эксперимента интерпретируются с точки зрения возбуждения и дефектности свежеобразованных поверхностей кристаллов при раскалывании, измельчении и в процессе обработки тлеющим разрядом. Возбуждение эмиссии электронов обработкой образцов в тлеющем разряде можно рассматривать как моделирование процессов возбуждения свежеобразованных поверхностей кристаллов при разрушении, так как при этом последние в условиях газовой среды одновременно подвергаются воздействию развивающихся в трещинах газовых разрядов.

В заключении суммируются полученные результаты, даются обобщающие выводы и высказываются соображения относительно единства механизмов, лежащих в основе комплексных явлений при когезионном и адгезионном типах разрушения твёрдых тел. Из совокупности исследований следует, что электрические явления при деформации и разрушении твёрдых тел распространены гораздо больше и играют более важную роль, чем это предполагалось ранее, и в ряде случаев связаны с механической прочностью.

ГЛАВА I

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ЯВЛЕНИЯХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ РАЗРЯДОВ В ГАЗАХ

Изучение газоразрядных явлений при разрушении кристаллов и нарушении адгезии полимеров в известной мере задерживалось методическими трудностями, связанными с локализацией разрядов на элементарных микроучастках, размеры и потенциалы которых заранее не известны, отсутствием нужных детекторов излучений и т. д.

Систематические исследования этих явлений показали, что значения параметров пробойных разрядов в локальных участках в зависимости от рода и давления окружающих газов в целом укладываются, в рамки известных закономерностей самостоятельного газового разряда, в частности, закона Пашена. Целесообразно поэтому для интерпретации в дальнейшем наших опытных данных рассмотреть, хотя бы в общих чертах, основные понятия, элементарные процессы и установленные закономерности из области электрических явлений в газах по имеющимся литературным данным (7-14).

§ 1. Элементарные процессы в газовом разряде

Электрический разряд в газе сопровождается непрерывным появлением и исчезновением носителей зарядов - электронов и ионов - как в объёме газа, так и на поверхности электродов. Эти процессы связаны с взаимными столкновениями частиц, особенно при наличии внешнего поля, при которых непрерывно происходят возбуждение и ионизация газовых молекул и атомов, а также рекомбинация заряженных носителей с излучением фотонов.

Для описания элементарных процессов ионизации, возбуждения и рекомбинации частиц в электрическом разряде могут быть использованы многие понятия кинетической теории газов, в частности, средняя длина свободного пробега частицы.

Согласно классической кинетической теории (см. напр., (15)), среднюю длину свободного пробега молекул можно получить из такого простого рассуждения. Будем считать все молекулы газа неподвижными, кроме одной, которая за едини-

иу времени проходит путь в среднем \bar{v} . Если вокруг этого пути построить цилиндр радиуса d , где d – газокинетический диаметр молекулы, то все молекулы, центры которых окажутся внутри этого цилиндра, будут испытывать столкновения, причём число их в единицу времени равно $n_0 \pi d^2 \cdot \bar{v}$, где n_0 – число молекул в 1 см^3 . Отсюда средняя длина пробега молекулы равна:

$$\bar{\lambda}_M = \frac{\bar{v}}{n_0 \pi d^2 \cdot \bar{v}} = \frac{1}{n_0 \pi d^2}.$$

Учёт движения всех молекул приводит к более точной формуле:

$$\bar{\lambda}_M = \frac{1}{\sqrt{2} n_0 \pi d^2} \quad (1)$$

Так как $n_0 = P/kT$, где P – давление газа, T – температура, $k = 1,38 \times 10^{-10}$ эрг/град – постоянная Больцмана, то

$$\bar{\lambda}_M = \frac{kT}{\sqrt{2} \pi d^2 P} \quad (2)$$

В слабых электрических полях средняя длина свободного пробега ионов $\bar{\lambda}_1$ совпадает с пробегом для молекул. Однако в сильных электрических полях скорости ионов гораздо больше скоростей молекул. Учёт этого приводит к тому, что $\bar{\lambda}$ для ионов в $\sqrt{2}$ раза больше $\bar{\lambda}$ для молекул:

$$\bar{\lambda}_1 = \sqrt{2} \bar{\lambda}_M = \frac{kT}{\pi d^2 P} \quad (3)$$

По классической теории электрон представляется как шарничтою малого диаметра ($d_e \ll d_M$). Кроме того, скорость электронов и в слабых полях на несколько порядков больше скорости ионов или молекул, так что последние можно считать неподвижными при подсчёте средней длины свободного пробега электронов. Из этого соображения получаем средний пробег для электронов:

$$\bar{\lambda}_e = 4\sqrt{2} \bar{\lambda}_M \approx 4\sqrt{2} \bar{\lambda}_1. \quad (4)$$

В сильных полях классическая теория для электрона несостоятельна, так как учёт волнового свойства электрона при взаимодействии с атомом приводит к зависимости среднего свободного пробега от скорости электрона.

В таблице 1 приведены рассчитанные по формулам (2) и (4)

значения для молекул некоторых газов при 760 тор и 0°C и для электронов в слабых полях, а в таблице 2 – значения для молекул воздуха при 20°C и различных давлениях.

Таблица 1

Газ	$d, \text{ см}$	При 0°C и 760 тор	
		$\bar{\lambda}_M, \text{ см}$	$\bar{\lambda}_e, \text{ см}$
Воздух		$6,08 \times 10^{-6}$	$3,43 \times 10^{-5}$
Водород (H_2)	$3,1 \times 10^{-8}$	$1,12 \times 10^{-5}$	$5,32 \times 10^{-5}$
Азот (N_2)	$3,1 \times 10^{-8}$	$5,99 \times 10^{-6}$	$3,38 \times 10^{-5}$
Кислород (O_2)	$2,9 \times 10^{-8}$	$6,47 \times 10^{-6}$	$3,65 \times 10^{-5}$
Гелий (He)	$1,9 \times 10^{-8}$	$1,80 \times 10^{-5}$	$1,02 \times 10^{-4}$
Аргон (Ar)	$3,6 \times 10^{-8}$	$6,65 \times 10^{-6}$	$3,75 \times 10^{-5}$

Отсюда нетрудно представить, что средние длины свободного пробега электронов или ионов при ионизации, возбуждении и т. д. можно определить как среднее расстояние, которое проходит частица между двумя столкновениями, приводящими к ионизации или возбуждению. Однако, это расстояние фактически является большим, чем определяемое по формулам (3) или (4), так как не каждое столкновение приводит к ионизации или возбуждению.

Таблица 2

Воздух, при 20°C

$P, \text{ тор}$	ГОСТ 5197–50	$\bar{\lambda}_M, \text{ см}$
760	низкий	$6,21 \times 10^{-6}$
1	вакуум	$4,72 \times 10^{-3}$
10^{-1}		$4,72 \times 10^{-2}$
10^{-2}	средний	$4,72 \times 10^{-1}$
10^{-3}	вакуум	4,72
10^{-4}	высокий	$4,72 \times 10^{-10}$
10^{-5}	вакуум	$4,72 \times 10^{-2}$
10^{-7}		$4,72 \times 10^{-4}$

Ионизация и возбуждение молекул газа ударами электронов и ионов. При одинаковой энергии ионы менее эффективны в отношении ионизации и возбуждения, чем электроны. Это связано с тем, что взаимодействия электрона с молекулой или атомом носит характер удара, а медленно движущийся ион, подходя к молекуле, вызывает смещение её электронных уровней, и после удаления иона происходит возвращение к прежнему состоянию.

Таким образом, вероятность ионизации зависит не столько от энергии, сколько от скорости ударяющихся частиц. Оказывается, что для одинаковой ионизации ионы и электроны должны иметь скорости одинакового порядка (14). Скорости порядка 10^8 – 10^9 см/сек достигаются для электронов при 10–100 эв, а для ионов при 10^4 – 10^6 эв. Так как в газовом разряде даже при сильных полях ионы не приобретают таких больших энергий, мы остановимся только на процессах ионизации и возбуждения газовых молекул и атомов, вызванных ударами электронов.

По теории Бора атомы и атомные системы характеризуются дискретными уровнями энергий. Это означает, что ионизация или возбуждение атомов при взаимодействии с электронами происходит при определенных энергиях последних. При энергиях электронов, меньших потенциала возбуждения и ионизации данного атома, удар является упругим и электрон отражается от атома как упругий шар от стенки, не теряя при этом никакой энергии. Только при энергиях, равных или больших потенциалов возбуждений и ионизации атома, столкновение электронов с атомами является неупругим и имеет некоторую вероятность возбуждения и ионизации, и поэтому изучение зависимости этой вероятности от скорости электронов представляет большой интерес. В двух- и многоатомных молекулах при столкновениях с электронами вероятность неупругих ударов больше, чем в одноатомных газах, так как в этих случаях возможны не только переходы электронов на высшие уровни, но и возбуждение колебательных и вращательных энергетических уровней молекул.

Если через σ_m обозначим поперечное сечение одной молекулы и будем считать, что при прохождении электрона в пределах этого сечения обязательно происходит ионизация, то суммарное сечение ионизации для n_0 молекул в 1 см³ будет:

$$S_i = n_0 \sigma_m \quad (5)$$

С другой стороны, обозначая среднюю длину пробега электрона, на котором происходит ионизация, через $\bar{\lambda}_{ei}$ можем написать:

$$S_i = \frac{1}{\bar{\lambda}_{ei}} \quad (6)$$

В условиях газового разряда при столкновениях электронов наряду с ионизацией имеет место и возбуждение атомов и молекул, которые спонтанно переходят на один из низших разрешённых уровней с испусканием фотонов соответствующей частоты. Если эта частота лежит в видимой области, то разряд сопровождается свечением. Средняя продолжительность жизни обычных возбуждённых уровней атомов составляет 10^{-8} – 10^{-7} сек.

Наряду с разрешёнными уровнями в атомах и молекулах имеются и метастабильные уровни, переходы с которых на низшие уровни с излучением фотона запрещены правилами отбора (8,16). Время жизни атомов на метастабильных уровнях имеет порядок 10^{-4} – 10^{-2} сек и это обстоятельство играет заметную роль в явлениях газового разряда. Так как переходы с одного и того же начального возбуждённого уровня связаны с излучением нескольких спектральных линий, то различают вероятность возбуждения уровня и вероятность возбуждения данной линии. Для изучения процессов возбуждения молекул и атомов в зависимости от энергии сталкивающихся электронов вводятся понятия о сечении возбуждения уровня и сечении возбуждения линий, аналогично тому, как это рассматривается в случае элементарных актов ионизации. Однако, экспериментальное исследование сечений возбуждения встречает большие трудности.

Наряду с рассмотренными процессами в газовом разряде сможет происходить взаимодействие между возбуждённой или метастабильной молекулой и электроном, которое называется не-

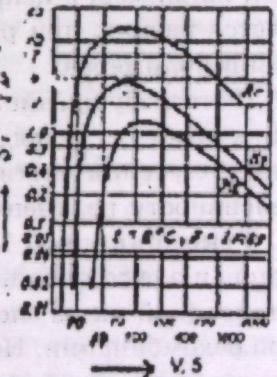


Рис.1. Суммарное сечение ионизации в зависимости от энергии электронов для некоторых газов.

упругим столкновением 2-го рода. При этом процессе молекула возвращается к нормальному состоянию, а освободившаяся энергия передаётся электрону. Неупругое столкновение 2-го рода регистрируется в газовом разряде по появлении электронов повышенных скоростей (17). Столкновение возбуждённых атомов и молекул с другими атомами также ведёт к дополнительной ионизации. Вклад в общую ионизацию вносится также ступенчатыми процессами при столкновениях молекул с электронами и ионами. Ионизация в этом случае производится следующими друг за другом двумя столкновениями, из которых первое переводит молекулу в возбуждённое состояние, а второе – в состояние ионизации. Особенно благоприятствуют ступенчатой ионизации метастабильные молекулы, живущие относительно долго в возбуждённом состоянии.

Фотоионизация и фотовозбуждение. Ионизация и возбуждение атомов и молекул газа возможны также под влиянием собственного излучения разряда. В том случае,

когда излучение исходит от нормальных возбуждённых атомов, фотоионизация слаба, так как энергия фотонов мала для непосредственной ионизации, и остаётся возможность только ступенчатой ионизации. Но при излучении ионов вследствие возбуждения последних столкновениями электронов вероятность фотоионизации газа велика, так как потенциал возбуждения иона выше потенциала возбуждения нейтрального атома. Фотоионизация собственным излучением исследована пока недостаточно (18), однако, её роль велика в некоторых разрядах, например, в искровом разряде, каковым собственно и является разряд, при разрушении кристаллов и нарушении адгезии полимеров.

Фотовозбуждение играет также определённую роль в явлениях газового разряда. В нерезонансных условиях поглощения излучения частицами газа она сводится к усилению интенсивности излучения в видимой области.

Рекомбинация. Прилипание электронов. Исчезновение ионов и электронов из газового разряда обуславливается нейтрализацией их на электродах и внутри разряда за счёт взаимной рекомбинации. Нейтрализация электронов и ионов на электродах сопровождается рядом явлений (отражение и адсорбция ионов, вторичная эмиссия и вырывание под действием поля электронов и т. д.). Эти процессы зависят от материала

электродов, энергии попадающих на них частиц, напряжённости поля, давления газа и т. д.

При рассмотрении рекомбинации электронов и ионов внутри разряда необходимо различать случаи ион-ионной и ион-электронной рекомбинации. В обоих случаях действующее между разноимённо заряженными частицами (положительный ион - отрицательный ион, положительный ион - электрон) электрическое поле содействует нейтрализации. При ион-ионной рекомбинации выделяется энергия, равная разности энергии ионизации и..энергии электронного сродства. Эта энергия может пойти на увеличение кинетической энергии нейтрализующихся частиц или перейти в энергию излучения, которое испускается непосредственно в акте рекомбинации. Спектр этого излучения является дискретным и лежит в ультрафиолетовой области. Излучение, сопровождающееся ион-электронной рекомбинацией, называется свечением рекомбинации и характеризуется непрерывным спектром, так как кинетическая энергия электрона в момент рекомбинации может иметь различную величину.

Акт ион-электронной рекомбинации имеет малую вероятность по сравнению с вероятностью ион-ионной рекомбинации, так как быстро движущийся электрон сразу выходит из сферы влияния иона. Благоприятными условиями для ион-электронной рекомбинации являются большая концентрация электронов в разряде и небольшие их скорости, т. е. слабые поля. Вероятность прилипания электронов к молекулам и атомам с образованием отрицательных ионов зависит от электронного сродства молекул. Прилипание электронов особенно заметно в случае кислорода, паров воды и воздуха, а для инертных газов не наблюдается. Вероятность прилипания велика для электронов малой энергии (порядка 1 эВ).

§ 2. Пробой газоразрядного промежутка

Исследование различных видов электрического разряда производится в газоразрядной трубке с двумя металлическими, чаще плоскопараллельными, электродами путём снятия зависимости $J=f(V)$ величины тока от приложенного к электродам напряжения. Кривая этой зависимости называется вольтамперной характеристикой газового промежутка и снимает-

ся при постоянной ионизации объема внешними факторами; она представлена на рис. 2. Исходя из условий поддержания разряда, они делятся на несамостоятельные (длительно-существующие только при постоянном действии постороннего ионизатора на разрядный промежуток) и самостоятельные (где постоянная ионизация газа, необходимая для поддержания разряда, производится процессами в объеме газа и на электродах без участия внешнего ионизатора).

Участок ОА (рис. 2) характеризуется пропорциональной зависимостью между силой тока J и напряжением V , описываемой обычным законом Ома в предположении, что разрядный промежуток газа обладает омическим сопротивлением R .

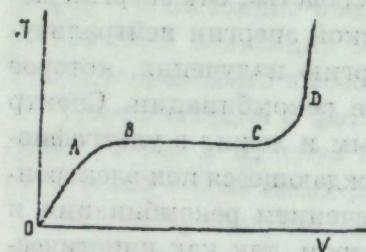


Рис. 2. Вольтамперная характеристика газового промежутка.

Переходный участок АВ объясняется тем, что количества носителей тока, достигающих электродов и рекомбинирующих в объеме, по величине соизмеримы. Участок ВС, соответствующий току насыщения, объясняется тем, что генерируемые ежесекундно носители заряда в разрядном промежутке полностью достигают электродов.

Участок СD характеризуется дополнительным увеличением тока с дальнейшим повышением напряжения. Элементарный механизм быстрого увеличения тока на этом участке объясняется теорией электронных лавин Таунсенда, которая принимает, что электроны в этой области набирают на длине свободного пробега энергию, достаточную для ионизации газовых молекул при столкновениях. Если через α обозначить число пар ионов, генерируемых электроном на 1 см пути, то, для плоскопараллельных электродов, закон нарастания электронной лавины на расстоянии x от катода будет выражаться как:

$$N_x = N_0 e^{\alpha x}, \quad (7)$$

где N_0 – число первоначальных электронов, появляющихся за счёт внешней ионизации в 1 см³ за 1 сек. Если расстояние между электронами равно d , то $x=d$ и

$$N = N_0 e^{\alpha d}, \quad (8)$$

следовательно, ток на участке СD описывается уравнением:

$$J = J_0 e^{\alpha d}, \quad (8)$$

где J_0 – ток внешнего ионизатора, α – так называемый первый коэффициент Таунсенда, $e^{\alpha d}$ – коэффициент газового усиления. Формула (8) применима только к токам небольшой плотности. Её анализ показывает, что разряд не может поддерживаться этим механизмом самостоятельно и исчезает после прекращения ионизации, осуществляющей извне.

По формуле (8) роль положительных ионов ограничивается только переносом заряда. При повышении напряжения энергия ионов увеличивается, и вследствие бомбардировки ими катода возникает вторичная электронная эмиссия. Кроме того, может иметь место фотоэмиссия электронов с катода под действием излучения самого разряда и другие процессы. При учёте всех этих процессов, приводящих к эмиссии электронов с катода и называемых гамма-процессами (обозначим через γ коэффициент, равный числу эмиттированных катодом электронов, приходящихся на 1 положительный, попавший на катод ион), получается выражение для разрядного тока:

$$J = J_0 \frac{e^{\alpha d}}{1 - \gamma(e^{\alpha d} - 1)} \quad (9)$$

Последняя формула показывает, что разрядный ток даже при наличии гамма-процессов на катоде остаётся пропорциональным току внешнего ионизатора J_0 . Коэффициент при является коэффициентом газового усиления при наличии гамма-процессов на катоде.

Коэффициент Таунсенда α зависит от природы газа (потенциала ионизации V_i сечения ионизации σ_i), его давления и напряжённости поля. Приблизительный подсчёт этого коэффициента производится следующим образом.

Число столкновений электрона с молекулами газа на 1 см

пути равно $S = \frac{1}{\bar{\lambda}_e} \frac{1}{\bar{\lambda}_e}$, где $\bar{\lambda}_e$ – средний свободный пробег элект-

рона. Из этих S столкновений к ионизации молекул газа могут привести только те, которые сообщают электрону энергию, равную или большую – энергии, соответствующей ионизационному потенциалу газа V_i . Если напряжённость поля E , то свободный пробег электрона должен удовлетворять условию:

$$eE \bar{\lambda}_e \geq eV_i \quad (10)$$

Согласно кинетической теории газов из S столкновений, которые электрон испытывает [на 1 см пути, только в $S \cdot e^{-\frac{\lambda_1}{\lambda_e}}$ случаях электрон пройдёт путь, больший чем $\bar{\lambda}_e$ e, и произведёт ионизацию молекул. Таким образом,

$$a = S e^{-\frac{\lambda_1}{\lambda_e}} \quad (11)$$

Обозначая через S_0 число столкновений на 1 см пути электрона при давлении 1 тор и принимая во внимание, что число столкновений прямо пропорционально давлению P , получим $S = S_0 P$. Кроме того, используя уравнение (10), получим:

$$\frac{S_0 V_1}{P}$$

$$(12)$$

Или

$$\frac{a}{P} = S_0 e^{-\frac{S_0 V_1}{E} / P} \quad (13)$$

Преобладание кинетического вырывания электронов дает:

$$\gamma = \Phi \left(\frac{E}{P} \right) \quad (14)$$

Таким образом, величина a/P зависит от E/P . Эксперимент даёт приблизительное согласие с формулой (13) и выражает функциональную зависимость:

$$\frac{a}{P} = f \left(\frac{E}{P} \right) \quad (15)$$

Коэффициент f зависит от различных факторов и не может быть рассчитан.

Закон Пашена. При увеличении напряжения на разрядном промежутке достигается условие, когда ток резко возрастает и столь же резко усиливается свечение разряда (участок правее точки D на рис. 2). Газовый промежуток пробивается, и между электродами образуется проводящий «мостик». Разряд становится самостоятельным, т. е. осуществляется без внешнего ионизатора. Подобный переход разряда из несамостоятельный в самостоятельный называется электрическим пробоем или зажиганием самостоятельного разряда. Критическое

значение напряжения V_k , при котором осуществляется электрический пробой газового промежутка, называется напряжением зажигания самостоятельного разряда.

Главными формами самостоятельного разряда являются искровой, тлеющий и дуговой разряды. Определим, от чего же зависит V_k . Поскольку ток J резко возрастает, то условием пробоя должно быть равенство нулю знаменателя формулы (9):

$$1 - \gamma(e^{\alpha d} - 1) \quad (16)$$

Используя рассуждения при выводе формул (5) и (6) и заменяя число столкновений электронов на

1 см пути с молекулами газа эффективным сечением рассеяния электронов молекулами газа, формулу (12) можно переписать как:

$$a = \sigma n_0 e^{-\alpha n_0 V_1 / E} \quad (17)$$

Здесь α – эффективное сечение (или вероятность) рассеяния электронов молекулами газа, n_0 – число молекул в 1 см³. Обозначая напряжённость поля, соответствующую случаю пробоя газового промежутка через E_k , и имея в виду, что для плоских электродов, отстоящих друг от друга на расстоянии d , $V_k = E_k \cdot d$, получим:

$$a = \sigma n_0 e^{-\alpha n_0 d V_1 / E_k} \quad (18)$$

Теперь условие зажигания самостоятельного разряда (16) выразится так:

$$1 - \gamma(\exp \sigma n_0 d e^{-\alpha n_0 d V_1 / E_k} - 1) = 0$$

Отсюда – получим наше значение для напряжения зажигания V_k из уравнения $\ln(\sigma n_0 d) - \sigma n_0 d \frac{V_1}{E_k} = \ln \frac{1 + \gamma}{\gamma}$ или $\sigma n_0 d e^{\sigma n_0 d V_1 / E_k} = \frac{1 + \gamma}{\gamma}$.

Или

где

$$C = \ln \left[\frac{\lg \frac{1+\gamma}{\gamma}}{\lg e} \right]$$

Так как $n_0 = P/kT$, последнее выражение перепишется так:

$$V_k = \frac{Pd \cdot \frac{\sigma V_1}{kT}}{\ln(Pd) + \left[\ln \left(\frac{\sigma}{kT} \right) - C \right]}$$

Или

$$V_k = \frac{(Pd) \cdot C_1}{\ln(Pd) + C_2} \quad (19)$$

где: (коэффициент ионизации газа) – в дозе
число единиц сечения ионизации молекул газа в единицах сечения $N_1 = \frac{\sigma V_1}{kT}$ (20)
вид при определении коэффициента ионизации газа
коэффициент ионизации газа

$$C^2 = \ln \left(\frac{\sigma}{kT} \right) - C = \ln \left(\frac{\sigma}{kT} \right) - \ln \frac{\lg \left(\frac{1+\gamma}{\gamma} \right)}{\lg e} \quad (21)$$

Из уравнения (19) видно, что при постоянстве γ напряжение зажигания самостоятельного разряда V_k зависит от произведения давления газа на разрядный промежуток – (Pd) , а не от величин P и d в отдельности. Функциональная зависимость $V_k = f(Pd)$, аналитически выражаемая уравнением (19), называется законом Пашена, который был установлен экспериментально Пашеном до появления теории Таунсенда. Этот закон хорошо выполняется для всех газов в широком диапазоне значений произведения (Pd) . Кривые зависимости V_k от (Pd) называются кривыми Пашена и для некоторых газов приведены на рис. 3.

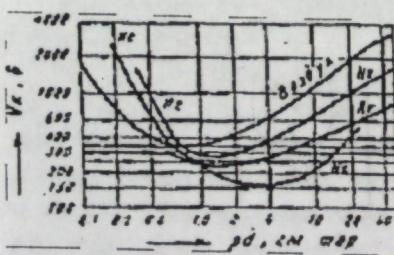


Рис. 3.
Кривые Пашена для некоторых газов.

Кривые Пашена характеризуются нисходящими и восходящими ветвями и для всех газов V_k имеют минимум при некотором значении (Pd) . Существование минимума объясняется следующим образом. Если

произведение (Pd) меняется за счёт P при $d=const$, то при некотором среднем давлении коэффициент a будет иметь максимальное значение, что соответствует максимальному числу ударов электронов, вызывающих ионизацию. При этом давление будет достигаться минимум V_k . Если же уменьшается d при $P=const$, то, с одной стороны, будет увеличиваться напряжённость поля ($E=V/d$), что вызывает рост a и уменьшение V_k , а с другой стороны, будет уменьшаться пространство, в котором развивается электронная лавина – фактор, способствующий увеличению V_k . Эти противоположно действующие факторы приводят к тому, что минимальное значение V_k достигается при некотором оптимальном значении (Pd) .

В таблице 3 приведены данные (9), подтверждающие закон Пашена для воздуха в однородном поле.

Закон Пашена выполняется для многих газов с минимумом V_k при изменении (Pd) в широком диапазоне. Например, для воздуха

Таблица 3

P , тор	d , см	Pd см тор	V_k , в
0,96	0,590	0,566	360
1,96	0,290	0,568	327
2,98	0,190	0,566	329
4,05	0,140	0,567	328
4,93	0,115	0,567	326
Среднее:		- 0,567	327

$(V_k)_{min} = 327$ в при $(Pd) = 0,567$ см. Это значит, что при $P=760$ тор это минимальное значение V_k должно достигаться при

относительном давлении $d = \frac{5,67}{760} = 7,4 \times 10^{-4}$ см

и закон Дарена выполняется вплоть до значений газоразрядного промежутка см. Однако, как показывает опыт, при сравнительно большом постоянном давлении PV_k не проходит минимума, с уменьшением d и при очень малых d имеет место

при отклонении θ градусов по закону (14) имеем

отклонение от закона Пашена. Для воздуха $V_k = 327$ в остаётся постоянным вплоть до расстояний см, после чего начинает падать. Это обстоятельство объясняется тем, что при столь малых расстояниях пробой обусловлен уже не ударной ионизацией молекул или атомов газа, а другими процессами, например, автоэлектронной эмиссией с катода за счёт сильного межэлектродного поля. С другой стороны, это расстояние сравнимо с длиной свободного пробега электрона (см. табл. 1). Предположение об автоэлектронной эмиссии вполне оправдано, так как в этом случае поле обладает напряжённостью

$$E_k = \frac{V_k}{d} = \frac{327}{4 \cdot 10^{-5}} = 8,2 \cdot 10^6 \text{ в/см} = 10^7 \text{ в/см}$$

укладывается в рамки теории Фаулера-Нордгейна (21).

§ 3. Различие между плазмой и обычным ионизированным газом

Газовую среду, в которой значительная часть атомов и молекул ионизована (независимо от способа создания этой ионизации), обычно называют плазмой, – является четвёртым агрегатным состоянием вещества. Ионизованное состояние атомов и молекул газа может реализоваться различными путями: действием излучений (ультрафиолетового, рентгеновского, гамма-лучей; α , β – частиц, потоков ускоренных частиц и т. д.). Это состояние проявляется в различных видах электрического газового разряда (тлеющий, искровой, коронный, дуговой), при термической ионизации и т. д. При излучении незначительных по мощности дискретных газоразрядных явлений необходимо делать различие между истинной плазмой и обычным ансамблем ионов и электронов, так как не всякая совокупность последних может называться плазмой. Если концентрация заряженных частиц в ионизованном объёме невелика, то создаваемые ими собственные поля слишком слабы для того, чтобы повлиять на движение частиц. В этом случае ионизация в объёме не может рассматриваться в целом электронейтральной и термин «плазма» для таких сред не применим.

Плазма обычно характеризуется высокой степенью ионизации среды, занимающей достаточно большой объём с обязательным сохранением условия квазинейтральности. Квазиней-

тральность означает, что концентрация электронов не почти не отличается от концентрации ионов n_i в пределах объёма, занятого ионизированным газом. В плотноионизированной среде всякое пространственное разделение зарядов (отклонение n_e от n_i) сопровождается возникновением сильного внутреннего электрического поля, которое задерживает уход частиц одного знака и выталкивает частицы другого знака, присутствующие в избытке. В конечном итоге автоматически поддерживается равенство n_e и n_i . Такой механизм, сохраняющий квазинейтральность плазмы, имеет место при условии (14)

$$R > R_d \quad (22)$$

Здесь R – линейный размер объёма, занятого ионизированным газом, R_d – дебаевский радиус экранирования. Если предположить, что ионы распределены однородно в объёме, а распределение электронов по энергиям подчиняется закону Больцмана, то для R_d получается выражение (14):

$$R_d = \left(\frac{kT_e}{4\pi e^2 n_e} \right)^{1/2} \quad (23)$$

где: k – постоянная Больцмана, e – заряд электрона.

Если $R \ll R_d$ или даже $R \leq R_d$, то механизм, автоматически поддерживающий равенство n_e и n_i , перестаёт действовать, и в этом случае ионизованный газ не может быть рассмотрен как плазма: электрические поля, возникающие при отклонении n_e и n_i будут слишком малы для того, чтобы заметно повлиять на движение отдельных частиц.

Таким образом, ионизованный газ может быть назван плазмой только в том случае, когда выполняется условие (22). Кроме того, необходимо иметь в виду, что квазинейтральность плазмы имеет место только в пределах достаточно больших объёмов. Если, например, рассматривать в плазме объём куба со Стороной $l \ll R_d$, то в пределах этого объёма n_e и n_i могут значительно отличаться друг от друга.

§ 4. Электрический разряд на поверхности диэлектриков

При экспериментальных исследованиях различных видов электрического разряда в газах как правило используются металлические электроды, к которым подводится задаваемое на-

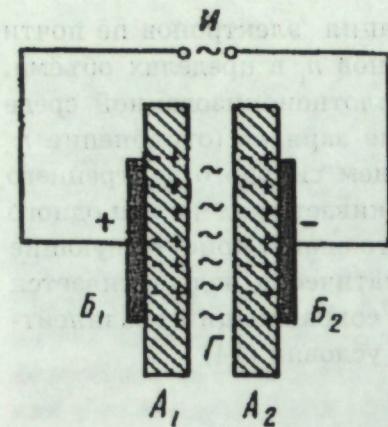


Рис. 4.
Схема получения барьерного разряда.

прижение от источника. В данном параграфе будут рассмотрены электрические разряды между электростатическими заряженными диэлектрическими электродами, так как они могут служить макроскопической моделью микроразрядов, которые имеют место между разноимённо заряженными стенками диэлектриков при разрушении твёрдых тел и нарушении адгезионной связи в атмосфере газов.

Поверхностный разряд диэлектрика. Под этим термином известно явление искровых разрядов вдоль поверхности диэлектрика, помещенного в достаточно сильное электрическое поле между двумя металлическими электродами (9). При постепенном повышении напряжения искровой разряд захватывает всё большую площадь поверхности диэлектрика, и в последней стадии электрический разряд соединяет сплошным слоем оба металлических электрода. Напряжение зажигания поверхностного разряда диэлектриков значительно ниже напряжения пробоя воздуха, и эта разница тем больше, чем больше диэлектрическая проницаемость материала. Однако, считается, что в особо чистых условиях опыта поверхностный разряд твёрдого диэлектрика в последней его стадии представляет собою пробой воздуха между металлическими электродами, осуществляющийся вдоль поверхности диэлектрика, а разрядное напряжение равно пробивному напряжению между электродами соответствующей формы. Во всяком случае можно предположить, что дискретные искровые разряды, возникающие на поверхности диэлектрика, в участках высоких локальных мощностей играют роль (в качестве микроисточников ионизации).

Барьерный разряд (22, 23). Барьерным разрядом называется разряд, имеющий место в озонаторах, т. е. между двумя плоскопараллельными диэлектрическими электродами (рис. 4). Этот вид разряда как правило осуществляется на переменном напряжении, но его можно получить также при постоянном напряжении.

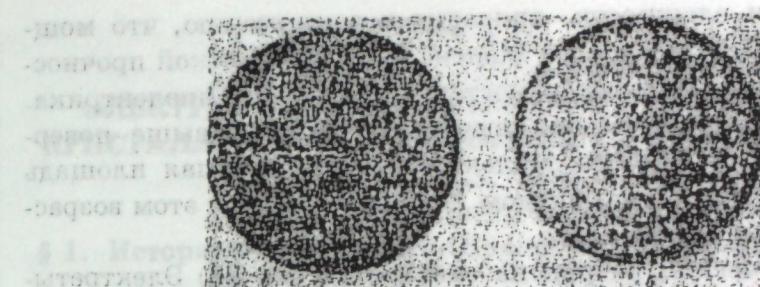


Рис. 5.
Фотография следов микроразрядов при барьерном разряде.
а - на катоде, б - на аноде.

При подведении напряжения к металлическим электродам от внешнего источника диэлектрические пластины поляризуются. При этом на внутренних поверхностях диэлектриков возникают поверхностные заряды, совпадающие по знаку с полюсом соответствующей металлической обкладки. Это значит, что к слою газа между диэлектрическими пластинами приложена некоторая разность потенциалов, пропорциональная напряжению на обкладках. При повышении этого напряжения разность потенциалов между диэлектриками такжерастёт, и если она превысит электрическую прочность газового промежутка, то произойдёт пробой, и между диэлектриками возникнет большое число микроразрядов, каждый из которыхнейтрализует часть зарядов на малых участках внутренних поверхностей диэлектриков. При очень сухом газе число микроразрядов настолько велико, что газовый зазор светится почти однородно.

Хотя барьерный разряд широко используется для изучения протекания химических реакций (напр., образование озона), элементарный механизм зажигания разряда и физические процессы в нём, а также процессы, протекающие на поверхности диэлектрических электродов, совершенно не изучены. Установлено лишь, что при давлениях порядка атмосферного разряд имеет дискретный характер, т. е. состоит из большого числа отдельных локальных пробоев, более или менее равномерно распределённых на поверхности электродов. На рис. 5 приведены фотографии следов барьерного разряда (23), которые иллюстрируют дискретный характер электрических пробоев, пронизывающих газовый зазор между электродами. Изучение подобных фотографий, полученных для газов раз-

ной степени влажности, приводит к заключению, что мощность локальных разрядов зависит от электрической прочности газового зазора и поверхностей проводимости диэлектрика. Чем больше электрическая прочность газа и чем выше -поверхностная проводимость диэлектрика, тем большая площадь охвачена единичным разрядом. Мощность их при этом возрастает, а число уменьшается.

Электрический разряд на электретах (24-26) Электреты -электрические аналоги постоянных магнитов, изготовленные из органических и неорганических диэлектриков нагреванием до температуры плавления и затем, охлаждённые в сильном электрическом поле (термоэлектреты), либо освещённые в тех же условиях (фотоэлектреты). Они длительно сохраняют поляризованное состояние, создают сильное электрическое поле в окружающем пространстве. Максимальная величина поверхности заряда, которая сравнительно длительное время может быть сохранена электретами, зависит при оптимальных

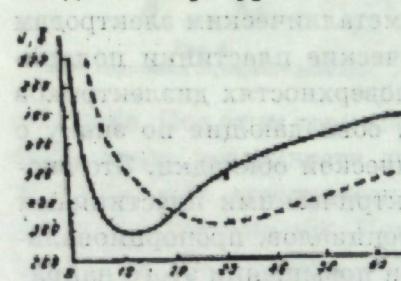


Рис. 6.

Зависимости напряжения между поверхностью электрета и электрода (сплошная кривая) и напряжением пробоя воздуха при $d=0,15$ мм от атмосферного давления (пунктирная кривая).

условиях внешней среды от электрической прочности окружающего газа. Установлено, что избыточный поверхностный заряд после изготовления электрета рассеивается за счёт электрических разрядов. На рис. 6 приведена экспериментально полученная зависимость напряжения в зазоре электрет - металлический электрод от величины атмосферного давления(26). Для сравнения на этом же рисунке приведена кривая зависимости напряжения между металлическими электродами при пробое воздуха в однородном поле при постоянном межэлектродном расстоянии $d=0,15$ мм (пунктирная кривая). Кривые рис. 6 обнаруживают корреляцию между величиной поверхностного заряда электрета и пробивным напряжением. Обе кривые имеют минимум в соответствии с законом Пашена.

ГЛАВА II

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ РАЗРУШЕНИИ КРИСТАЛЛОВ И НАРУШЕНИИ АДГЕЗИИ ПОЛИМЕРОВ

§ 1. Историческая справка. Предварительные замечания

Механическое разрушение, в частности, раскалывание ряда кристаллических тел на воздухе сопровождается видимым свечением. Это явление получило название триболюминесценции, хотя этот термин и не отражает физической его сути. Это явление, наблюдавшееся при раскалывании каменной соли и кварца, впервые описано ещё Бойлем(27), затем в связи с общими вопросами электризации твёрдых тел при трении изучено русскими учёными Б. Севергиним (28), Н. Гезехусом (29), Л. А. Чугаевым (30) и др. Систематическим исследованием триболюминесценции с точки зрения минералогии, в зависимости от строения различных минералов, занимались В. И. Вернадский (31) и Б. А. Линднер(32).

В известном обзоре(33) отмечается, что многими исследователями фиксировано около 1000 различных кристаллических тел, обнаруживающих эффект триболюминесценции. Это - сахар, слюда, кристаллический кварц, каменная соль, турмалин, гипс, нитрат урана, сахарин и т. д. Отмечается также, что наибольшая яркость свечения наблюдается при пониженном давлении, соответствующем 10-40 тор. При разбивании сахара перед щелью кварцевого спектрографа наблюдается спектр из 23 полос в области 2960-4270 Å, который может быть приписан азоту в воздухе. Однако изучение спектров целого ряда веществ показало, что в них, наряду с полосами азота, присутствуют полосы, характерные для исследуемого вещества.

В отношении механизма триболюминесценции в прежних представлениях существовало сильное расхождение. Одни исследователи считали ответственными за свечение непосредственное механическое возбуждение (34-38), другие - электро- или катодолюминесценцию (39-40), третьи - пробой диэлектрического кристалла (41-43).Однако большинство исследователей склонялось к тому, что ответственным за триболюми-

несценцию является электрический разряд газового зазора или же фотолюминесценция кристалла ультрафиолетовым излучением самого газового разряда (35, 37, 38–44–47), хотя и высказывались другие взгляды (48–50). Существовали также различные мнения о влиянии давления окружающего газа на яркость свечения (28, 49–62).

Основные результаты всех исследований до последнего периода приводили к следующим общим выводам:

1. С повышением температуры раскалываемого кристалла яркость триболюминесценции уменьшается до полного исчезновения (34, 38, 45, 50).

2. При многократном разрушении или дроблении кристаллических тел яркость триболюминесценции также падает с уменьшением величины зёрен и исчезает полностью при достижении определённой степени дисперсности (46, 50–61).

3. Во всех случаях появление триболюминесценции связано с образованием макро и микротрещин на поверхности и внутри кристалла (35, 46, 52, 54). Несмотря на 300-летнюю историю открытия явления триболюминесценции и накопление большого количества феноменологических данных, сдвигов в раскрытии его элементарного механизма до сих пор мало. Это связано, во-первых, со сложностью самого явления, во-вторых, с трудностью в методическом отношении, и в-третьих, с казавшейся длительное время бесперспективностью явления триболюминесценции в отношении практических приложений.

В связи с развитием экспериментальной техники, а также с важными с практической точки зрения вопросами механохимии в отношении природы физико-химической активности свежеобразованных при разрушении поверхностей твёрдых тел, в последнее время явление триболюминесценции стало вновь привлекать внимание широкого круга исследователей. Появились работы как чисто физического характера, ставящие цель изучения закономерностей и природы физических процессов при триболюминесценции, так и механохимического характера, использующие процессы разрушения для инициирования поверхностных химических реакций и механохимических превращений.

Таким образом, можно сказать, что явления триболюминесценции и трибоэлектризации рассматриваются в настоя-

щее время поистине «новыми, являющимися основательно забытыми старыми».

§ 2. Электрические явления при деформации и разрушении кристаллов

Электрические явления, односторонне обозначаемые термином триболюминесценция только по признаку видимого свечения, наблюдаются не только при трении и механическом разрушении твёрдых, в том числе кристаллических тел, но также и при кристаллизации ряда неорганических и органических соединений из их растворов, в процессах рекристаллизации и роста кристаллов. По теории Смекала (55) при импульсном торможении в результате удара происходит атермическое локальное плавление и возбуждение твёрдого тела, связанное с аккумуляцией механической энергии удара. Этот же процесс может иметь место не только при разрушении, но и при пластической деформации кристалла.

По представлению Тиссена (56, 57) при ударе за счёт аккумуляции механической энергии в течение весьма коротких времён порядка 10^{-7} – 10^{-8} сек кристаллическая структура твёрдого тела на микроучастках сильно разрыхляется, происходит перемещение структурных элементов, и процесс сопровождается массовым возникновением дефектов в виде анионных и катионных вакансий, дислокаций и т. д. Подобные сильно возбуждённые локальные состояния твёрдого тела, испытавшего механическое воздействие, Тиссен называет плазмой (магмой), представляющей собой высоко-ионизованную и возбуждённую среду. С этой точки зрения свечение при механической деформации и разрушении отождествляется короткоживущим возбуждённым состоянием атомов плазмы на микроучастках, соответствующих наиболее сильным искажениям решётки. Причиной свечения при разрушении является также несимметричное распределение зарядов при образовании и движении заряженных дефектов и дислокаций с последующей нейтрализацией разноимённо заряженных стенок на микроучастках путём электрического разряда.

Наряду с механическим разрушением свечение наблюдается также – при кристаллизации некоторых солей (88–60). Вы-

падение кристаллов глаузерита $K_2Na(SO_4)_2$ и хлората бария $Ba(ClO_3)_2$ из растворов сопровождалось световыми вспышками; одновременно процесс кристаллизации сопровождался отчтливым звуковым эффектом (60–60). Запись акустических сигналов с помощью гидрофона, погруженного в раствор, и световых сигналов с помощью фотоэлектронного умножителя показала совпадение моментов появления этих сигналов. Исследование кристаллов глаузерита и хлората бария под микроскопом выявило наличие густой сети трещин по всевозможным направлениям. Кроме того, величина длительности единичной световой вспышки при кристаллизации $K_2Na(SO_4)_2$, равная 6×10^{-8} сек, также сохраняется, если выросшие кристаллы затем подвергнуть механическому разрушению на воздухе (60). Все эти и другие закономерности, исследованные в работах (60–60), дали основание заключить, что свечение происходит при растрескивании кристалла во время роста за счёт внутренних механических напряжений, и потому так называемая кристалломинесценция может быть рассмотрена как частный случай триболюминесценции.

Если на основании исследований последнего периода рассмотреть в комплексе и обобщить все электрические эффекты, наблюдающиеся при механической деформации и разрушении кристаллов, то они могут быть классифицированы следующим образом.

1. Электроразрядные явления при разрушении кристаллов в условиях газовой атмосферы с испусканием видимого излучения (образование локальных микроионизаций), т. е. триболюминесценция.

2. Спонтанная эмиссия быстрых электронов без стимуляции при разрушении кристаллов в вакууме, т. е. механоэмиссия по Деригину, Кротовой и Карасеву.

3. Эмиссия электронов с низкими значениями энергий при стимуляции подсветкой из видимой области или нагреванием до ричардсоновской области температур, т. е. эмиссия, обозначаемая термином «экаволюционная эмиссия» (отдельно об этом виде эмиссии электронов будет сказано в главе V).

Следует заметить, что в зависимости от типа и интенсивности механического возбуждения, приводящего к разрыву межатомных и межионных связей, и природы кристалла, его кристаллографической структуры и типа сплавов, а также от

состояния окружающей среды эти явления могут протекать как отдельно, так и комплексно. Во всяком случае во всех исследованиях единогласно существует мнение о том, что образование смежных поверхностей при деформации и разрушении сопровождается разделением противоположных зарядов и возникновением локальных полей с высокой напряжённостью. Источниками таких электрических полей могут быть как заряженные дефекты и дислокации, образующиеся при деформации и разрушении кристалла, так и разрывы межионных связей, например, локальные участки поверхности, параллельные плоскости [ПП] в случае $NaCl$.

Триболюминесценция. В отношении элементарного механизма триболюминесценции впервые С. И. Вавиловым (61) высказано мнение, что причиной свечения при раскалывании кристаллов является электрический разряд в развивающейся микротрещине. На противоположных стенках трещины заряд распределяется несимметрично за счёт флюктуации, что обуславливает возникновение разности потенциалов и пробой газового промежутка при вторжении в трещину воздуха из окружающей среды. Эта точка зрения в дальнейшем получила подтверждение в ряде работ (60, 62–63). В пользу электроразрядного механизма свечения говорит, например, появление электромагнитного импульса наряду со световым, зарегистрированного в работе (60). К свечению приводят не только раскалывание щёлочногалоидных кристаллов, но и пластическая деформация их (60–63). Осуществляя деформацию и разрушение кристаллов в атмосфере различных газов при разных давлениях, в последней работе (63) установлено, что наибольшая интенсивность видимого излучения наблюдается в атмосфере инертных газов и при давлениях от 5 до 20 тор. Оказалось, что подобная зависимость интенсивности излучения при механическом разрушении от природы и давления газа хорошо описывается законом Пашена для газоразрядных явлений.

Накопление электрических зарядов в напряжённых участках кристалла за счёт дефектов структуры и дислокации и рассеяние этих локальных электрических энергий путём газового разряда при его разрушении рассматриваются в ряде работ (64–66). Авторы приходят к выводу, что в случае беспримесных щёлочногалоидных кристаллов триболюминесценция представляет собой результат сложного процесса преобра-

зования механической энергии возбуждения в энергию электрическую, а затем в световую через пробой газового зазора. К такому же выводу приводят и специальные исследования спектрального состава свечения при разрушении кристаллов (67–70), так как оказалось, что в спектрах присутствуют преимущественно линии азота воздуха.

В последних работах Л. М. Беляева с сотрудниками (71–72) и К. Майера с сотрудниками (67–68) исследования триболюминесценции приводятся в более общем плане. Обнаружены влияния кристаллической структуры, типа и концентрации примесей, дефектов и т. д. на интенсивность, кинетику и спектральный состав свечения при деформации и разрушении кристаллофосфоров и электролюминофоров (например, активированный ZnS). Результаты исследований обеих школ приводят к выводу о сложном процессе свечения при разрушении кристаллов: 1) излучение возбуждённых атомов и молекул окружающего газа при пробойном разряде; 2) излучение возбуждённых атомов самого кристалла механизмом электролюминесценции или фотoluminesценции собственным излучением газового разряда или бомбардировкой высокогенергетических электронов; 3) температурное излучение локальным нагреванием кристалла при механическом ударе. Наконец, в этих же исследованиях отмечается большая роль скорости разрушения в явлениях триболюминесценции. Кристаллы NaCl и KJ(Tl) триболюминесцируют лишь при больших скоростях деформации (-15 мм/мин). Нафталин не обнаруживает триболюминесценцию при обычных условиях деформации и разрушения, но даёт световые вспышки при ударных воздействиях (60). Причина подобной скоростной зависимости электрических явлений при разрушении раскрывается при рассмотрении нарушения адгезии пленок (см. § 5).

Механоэмиссия электронов. Эмиссия электронов высоких энергий при разрушении различных кристаллов в глубоком вакууме (10^{-4} – 10^{-5} тор) впервые экспериментально обнаружена Б. В. Дерягиным, Н. А. Кротовой и В. В. Каравесовым (1, 2), которые впоследствии назвали это явление механоэмиссией. Эмиссия электронов была обнаружена при раскалывании и разрушении целого ряда кристаллических тел в высоком вакууме: кристаллического кварца, гипса, турмалина, слюды и др. Опыты, приводившие к открытию данного вида эмиссии,

поставлены ими исходя из общих положений электрической теории адгезии, разработанной Б. В. Дерягиным и Н. А. Кротовой, с целью обнаружения высоких электрических полей, которые могут образоваться в микротрецинах при разрушении кристаллов. Ранее этими же авторами изучалась Эмиссия быстрых электронов при нарушении адгезии пленок полимеров от твёрдых поверхностей (3) и высказано предположение том, что хотя в одном случае происходит разделение разнородных, а в другом – однородных поверхностей, однако механизм разрыва связей в обоих случаях может быть одинаков (73).

Открытие явления механоэмиссии не только подтвердило общие положения электрической теории адгезии и наличие определённой общности в элементарном механизме адгезионного и когезионного разрушения твёрдых тел, что само по себе явилось существенным шагом вперед, но и привело к новому рассмотрению причин и механизмов триболюминесценции.

В первых опытах Дерягина, Кротовой и Каравесова наличие эмиссии электронов высоких энергий при отрыве полимера от подкладки (3) и разрушении кристаллов (1, 2) обнаруживалось по свечению флуоресцирующего экрана, а также по почернению фотопластинки. В дальнейшем, разработав методы определения энергии электронов пробиванию ими препятствий с определённой толщиной (1–2 микрона) (3) и отклонению в магнитном поле (74), авторы установили величины максимальной энергии электронов для случая адгезионного отрыва полимерной пленки порядка нескольких десятков эв, а для случая механического разрушения кристаллов – сотни эв (в частности, для кварца – $1,2 \cdot 10^5$ эв, сахара – $4 \cdot 10^4$ эв, гипса – $3 \cdot 10^4$ эв) (75).

Таким образом, из реферируемых работ следует, что механическое раскалывание или разрушение кристаллов сопровождается, прежде всего, появлением локальных электрических полей высокой напряжённости до 10^6 – 10^7 в/см. С другой стороны, значение напряжённости полей зависит от механических свойств разрушаемых тел. Всё многообразие последующих электрических явлений (свечение, эмиссия электронов) зависит от величины напряжённости этих полей и состояний окружающей среды (газ, вакуум). Однако следует отметить, что даже при разрушении кристалла в газовой атмосфере пер-

воначальным актом является эмиссия электронов, (которые затем, ускоряясь в сильном поле между стенками, вызывают ударную ионизацию газовых молекул и зажигание газового разряда. В случае вакуума бомбардировка электронами стенок вновь возникшей трещины может возбуждать атомы этих стенок, что сопровождается также свечением вещества, либо излучение может быть вызвано механизмом электролюминесценции (76,77).

Спонтанная эмиссия электронов, сопровождающаяся раскальванием и разрушением ряда щёлочногалоидных кристаллов и даже алюминия, покрытого, окисным слоем (механоэмиссия по Дерягину, Кротовой и Карасеву), в последнее время обнаружена и исследована при проведении опытов в условиях сверхвакуума $10^{10}-10^{-12}$ тор К. Майером с сотрудниками (78, 79). Опыты показали, что механоэмиссия возникает лишь в моменты разрушения. Чистые металлы не обнаруживают эмиссию при разрушении. Эмиссия при разрушении алюминия приписывается окисному слою, так как после удаления окисной плёнки в сверхвысоком вакууме алюминий не давал эмиссионного эффекта.

§ 3. Электрические явления при диспергировании твердых тел

Возникающие при диспергировании или распылении твёрдых тел электрические явления в основном те же, что и при однократном раскальвании: свечение в результате локальных газовых разрядов за счёт повышения потенциалов выше электрической прочности Среды и эмиссия электронов, в основе которых в конечном итоге лежит тот же процесс разделения противоположных зарядов на отдельных частицах. Однако в данном случае процессы электризации протекают настолько сложно, что электрические эффекты интегрируются и усредняются по большому числу частиц и во времени, а экспериментальное изучение их затрудняется. Поэтому изучение электрических явлений при диспергировании сводится только к измерению величины электрических зарядов частиц в зависимости от степени дисперсности для различных фракций. Большое число оригинальных исследований в этом направлении обобщено в монографии Л. Лёба (80). Электризация ряда поро-

дообразующих минералов (кварц, кальций, микроклин, гипс, мусковит, биотит и т. д.) в процессе трения и распыления рассмотрена в книге Э. И. Пархоменко (81).

Значительные электрические заряды наблюдаются также при распылении жидкостей. Например, при явлении баллоэлектричества (82). Распыленные частицы твёрдых и жидких тел называются аэрозолями. Именно электрической заряженностью аэрозольных частиц могут быть объяснены те электрические явления, которыми сопровождаются пылевые бури и вулканические извержения. Аэрозольные частицы, несущие противоположные заряды и разделённые в пространстве, могут оказаться источниками весьма сильных электрических полей и излучений электронов. Это необходимо учитывать при рассмотрении вредности пульс некоторых веществ в борьбе с силикозом.

В связи с изучением электрических эффектов при разрушении и диспергировании твёрдых и жидких тел следует, наконец, отметить тектонические движения в земной коре, включая и землетрясения, вызывающие растрескивание, раскальвание и сдвиги горных пород. Электрические явления, могущие сопровождать разрушение и распыление горных пород при тектонических движениях, до сих пор совершенно не рассмотрены и не изучены, хотя и отмечается возникновение привзрывных и приударных электромагнитных импульсов при взрыве и ударе о горную породу (81). Вопрос о роли электрических явлений при разрушении горных пород в стимуляции механомеханических превращений в природных условиях на протяжении геологической эпохи остаётся до сих пор открытым и загадочным.

Переходя к интересующему нас случаю, остановимся на механизме разделения противоположных зарядов при диспергировании твёрдых и жидких тел. Этот вопрос теоретически рассмотрен Я.И. Френкелем (83), который предполагает, что при распылении твёрдых тел, в особенности ионных кристаллов, может происходить преимущественно скопление ионов одного знака с меньшей энергией «адсорбции» на поверхности кристалла. При этом ионы противоположного знака образуют объёмный диффузный слой электризации. Скачок потенциала в этом двойном слое может быть определён по формуле $\sigma_0 = V_b - V_a / 2e$ при условии, что $n_a = n_b$. Здесь n_a и n_b – число

ионов разных знаков в единице объёма, а V_A' и V_B' — энергии перехода этих ионов из узлов кристаллической решётки на её поверхности с образованием положительного или отрицательного слоя (эти переходы рассматриваются как своеобразная «адсорбция» ионов на свободной поверхности кристалла). Так как потенциал связан с объёмной плотностью заряда уравнением Пуассона

$$v^2\sigma = -\frac{4\pi p}{\epsilon} \quad (24)$$

где $p=p_0 e^{-x/R}$ в связи с убыванием плотности объёмного заряда с увеличением расстояния x (здесь R — дебаевский радиус экранирования) и $\Phi=\Phi_0 e^{-x/R}$, то получаем:

$$\Phi_0 = -\frac{4\pi p_0 R^2}{\epsilon} = \frac{4\pi\sigma R}{\epsilon}$$

Отсюда

$$\Phi = -\frac{\epsilon\Phi_0}{4\pi R} \quad (25)$$

Последняя формула позволяет вычислить поверхностную плотность обеих обкладок двойного слоя, покрывающего поверхность кристалла, — плоской и «диффузной» (объёмной). Если положить, $V_A' - V_B' = 1e$, $R = 10^{-6}$ см, $\epsilon = 1$, то $\sigma = 300$ СГСЭ, т. е. около 10^{12} элементарных зарядов на 1 см² поверхности. Когда при распылении от тела отделяются частицы с линейными размерами h , меньшими, чем R , то они должны иметь электрический заряд того же знака, как и наружная обкладка двойного слоя, тогда как остающаяся более крупная масса получает электрический заряд противоположного знака.

Электризация частиц твёрдых и жидким тел при их распылении, по Френкелю, одинаково должна объясняться изложенным единым механизмом, который предполагает предварительное разделение зарядов в микромасштабах внутри отдельных капель жидкостей или частей твёрдого тела (в том числе ионных кристаллов) благодаря тепловому движению.

В последнее время триболюминесцентные эффекты при диспергировании и ударе частиц порошков некоторых твёрдых тел (хлористый натрий, окись алюминия, стекло, поливинил, сахар, сульфид цинка и др.) о поверхности диэлектри-

ческих и металлических пластин исследует Л. Содомка (84, 85). Эти процессы сопровождаются ярким свечением порошков, особенно яркость сильна при ударе частиц порошков сахара и сульфида цинка о стеклянную поверхность. Для объяснения этих явлений привлекаются представления электро- и фотолюминесценции. Используя процессы диспергирования и удара частиц порошков, автором предлагаются новые модели механического генератора света. Теория процессов свечения в этих генераторах разрабатывается И. Худачек(86).

Наконец, кратко упомянем о явлении электронной эмиссии при измельчении и дроблении неметаллических кристаллов. Это явление впервые было обнаружено И. Крамером (87) и зарегистрировано им с помощью открытого остиревого счётчика, работающего на воздухе при атмосферном давлении. Опыты проводились следующим образом: вещество растиралось в ступке или дробилось молоточком, затем быстро высыпалось в металлическую чашечку и помещалось в счётчик под остирем. Такой способ позволял через несколько секунд после измельчения пробы получить ответ, излучает данный кристалл электроны или нет, и оценить интенсивность эмиссии. Наличие эмиссии при измельчении обнаружено у ряда кристаллов и минералов: флюорита, кварца, пирита, сульфида цинка, альбита, аметиста, ортоклаза, песчаника и др. Эмиссия со временем затухает по степенному закону и не наблюдается при раздроблении в том случае, если кристаллы состоят из атомов одного вида, например, в случае алмаза, селена, сурьмы, серы и т. д.

Описываемое явление безусловно связано с возбуждением свежеобразованной поверхности при поглощении механической энергии при дроблении и измельчении, однако оно не всегда сопутствует триболюминесценции, так как эмиссия медленных электронов отсутствует у ряда типичных триболюминесцирующих веществ: сахара, слюды, сегнетовой соли, каменной соли и др. В связи с этим данное явление принято обозначать отдельным термином «экзоэлектронная эмиссия». Следует заметить, что эмиссия быстрых электронов наблюдается особенно отчётливо именно при разрушении этих кристаллов(73–75). Подробное рассмотрение его на основе зонной модели твёрдого тела и дефектности свежеобразованных поверхностей при разрушении будет дано в пятой главе.

§ 4. Электрические явления при расщеплении кристаллов по спайности

Люминесценция при расщеплении кристаллов слюды (мусковит) по спайности на воздухе и в вакууме была обнаружена И. В. Обреимовым (88, 89) в связи с разработкой метода для определения поверхностной энергии кристаллов. Опыты проводились им в откачиваемом стеклянном приборе (88). При раскалывании пластинки слюды стеклянным клином в условиях внешней атмосферы им наблюдалось слабое свечение, переходящее во вспышку при понижении давления в трубке до 1,0–0,1 тор. При дальнейшем откачивании трубы до 10^{-4} – 10^{-5} тор яркое свечение, заполняющее трубку, исчезало и возникало слабое зеленоватое свечение стенки трубы, которое можно было заметить после непродолжительного пребывания в темноте. Отмечается также, что после расщепления слюды внутренняя поверхность трубы и слюда покрываются электрическими зарядами.

Наблюдаемому явлению И. В. Обреимовым в своё время не было дано никакой интерпретации (88), так как постановка задачи была иная – измерение поверхностей энергии, сопоставляемой с работой расщепления.

Объяснение этому явлению при расщеплении слюды впоследствии было дано Б. В. Дерягиным, Н. А. Кротовой и В. В. Каравесовым (1–3, 90). Согласно авторам, при расщеплении слюды на внутренних стенках её листочков происходит разделение противоположных зарядов, создающих сильные электрические поля в зазоре, аналогично тому, как это имеет место при отслаивании эластичных пленок полимера от твёрдых подкладок. Эти поля могут обусловить зажигание газового разряда в условиях внешней атмосферы и испускание электронов по механизму автоэлектронной эмиссии в высоком вакууме. Ими затем проводились специальные опыты со слюдой в вакууме и была определена энергия эмиттируемых электронов, которая оказалась порядка 10–15 КэВ (1). В тех же опытах установлено наличие аналогичной эмиссии электронов при раскалывании по спайности слоистого минерала – гипса. Кроме того, исследуя более подробно процесс расщепления слюды, этими же авторами установлено, что работа расщепления слюды по спайности (мера прочности спайности) обнаруживает

зависимость от скорости расщепления, а также от природы и давления окружающей газовой среды (2). Эти исследования позволили наглядно демонстрировать наличие определённой взаимосвязи между механическими свойствами и электрическими явлениями, наблюдаемыми при разрушении твёрдых тел, в частности, при расщеплении слюды.

Для объяснения скоростной зависимости работы расщепления и зависимости последней от толщины отрываемых листочков, влажности и давления окружающей воздушной среды в дальнейшем М. С. Мециком выполнен ряд работ (91–98), касающихся электрического состояния свежеобразованной поверхности кристаллов слюды. Прямыми весьма тонкими экспериментами доказано существование мозаичной картины поверхностей электризации свежих сколов; определены величины поверхностной плотности зарядов при различных скоростях расщепления, а также в различных условиях внешней среды; установлены закономерности рассеяния этих зарядов со временем и другие зависимости. Все эти данные привели М. С. Мецику совместно с Б. В. Дерягиным к развитию представления об электронном механизме электризации свежеотколотых поверхностей кристаллов слюды на «атомно-молекулярном уровне» (98–100).

Оценка величины поверхностной плотности заряда производилась методом керр-эффекта в нитробензоле (92). Средняя плотность оказалась порядка 50 СГСЭ на 1 см^2 . На отдельных участках поверхности наблюдались заряды с а-200–250 у кристаллов мусковита, а у флогопита – а-300 СГСЭ на 1 см^2 .

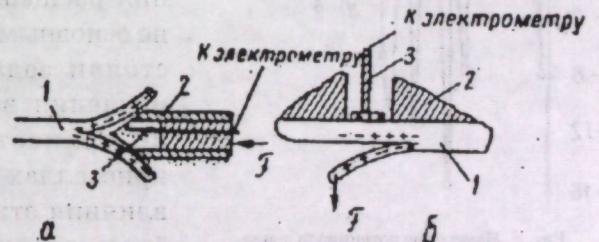


Рис. 7.
Схема зондирования области свежего скола кристалла слюды.
а – движущийся зонд, б – неподвижный зонд. 1 – кристалл слюды, 2 – экран зонда, 3 – скол.

Для более детального изучения топографии в распределении поверхностных зарядов на свежих сколах были применены методы зондирования области расщепления движущимся и неподвижным зондами. На рис. 7 показаны принципиальные схемы этих методов (98). В случае работы с подвижными

зондами в качестве последних применялись стальные проволоки с диаметром 1 мм. Концы зондов могли касаться поверхностей скола, либо не касаться — в этом случае заряд на зонд наводился посредством индукции. Опыты в обоих случаях давали одинаковые результаты. Зондированием свежих поверхностей скола прежде всего был установлен мозаичный характер электризации поверхностей. Это наглядно демонстрируется на рис. 8(98), где по оси ординат отложены потенциалы зондов, измеряемые электрометром. Видно, что потенциал зонда изменяется знакопеременно по мере его продвижения в трещине. По абсолютной величине потенциал изменяется от долей до 10–20 в. Обработка данных опыта показала (94, 98), что на свежесколотой поверхности слюды присутствует знакопеременная электрическая мозаика с элементарными площадками порядка $1\text{м}.\text{м}^2$ и средней плотностью зарядов 20 СГСЭ на 1см^2 . Аналогичные же результаты получены в опытах с неподвижным зондом. Средняя величина плотности зарядов в этом случае составляла примерно 30–10 СГСЭ на 1см^2 , а максимальные плотности достигали 1150 СГСЭ на 1см^2 .

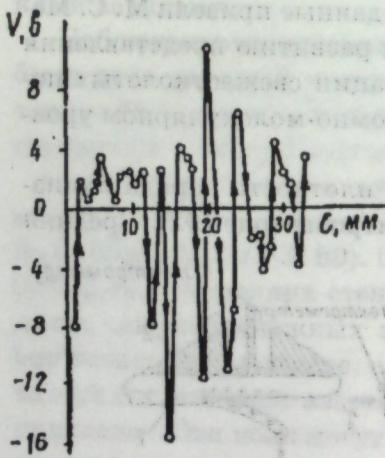


Рис. 8. Измерение потенциала зонда площадью $0,1\text{мм}^2$ при перемещении со скоростью $0,1\text{мм}/\text{сек}$. Давление воздуха 1 тор, воды -10^{-3} тор.

гию) и на анизотропию. В связи с этим исследование электрического состояния свежесколотых поверхностей кристаллов слюды М. С. Мециком проводилось в условиях атмосферного или пониженного давления воздуха, содержащего, как правило, влагу, в области малых скоростей расщепления (от десятых долей до нескольких $\text{мм}/\text{сек}$). При этих условиях воз-

можна утечка зарядов вследствие поверхностной проводимости через устье расщепления, а влажность воздуха также создаёт дополнительную проводимость. Все эти факторы, снижающие поверхностную плотность заряда, могли иметь место в опытах М. С. Мецика, в результате чего газоразрядные явления и эмиссия электронов им не были зарегистрированы.

Остановимся на элементарном механизме электризации свежих сколов слюды при их расщеплении, развитом в (99, 100).

Ионы калия K^+ вместе с ионами кислорода O^- (или OH^-) образуют мощную систему диполей ($r, \sim 4\text{\AA}$), регулярно расположенных среди ковалентно связанных атомов $A1$ и Si пакета. Прочность взаимных связей пакетов по плоскостям спайности в основном определяется вандерваальсовыми силами взаимодействия диполей. При расщеплении кристаллов слюды по спайности электрон от одного из атомов кислорода смежного пакета может переходить на некоторые ионы K^+ . В этих точках появляется нескомпенсированный положительный заряд $A1$ или Si . На противоположной поверхности возникает отрицательный заряд, связанный с O^- или OH^- . При этом переходе ион калия K^+ нейтрализуется. Так как локальная концентрация ионов калия на поверхности пакета может варьировать, то становится понятным, почему подобный переход электрона от кислорода к калию ведёт к появлению электростатически заряженных площадок.

Другой причиной электризации поверхности при расщеплении слюды является следующее (98, 100). В межпакетной прослойке у некоторых разновидностей слюд содержится растворенная вода в количестве 0,4–0,5%, через молекулы которой осуществляется контактная связь между отдельными пакетами (93, 95). При расщеплении кристалла по спайности происходит разделение разнородных элементов: молекул воды, связанных, допустим, с верхним пакетом, и атомов, образующих нижний пакет. Результатом этого процесса является уход молекул воды при расщеплении кристалла с атомами калия. Ввиду симметричного строения кристаллов слюды относительно межпакетной зоны и неравномерного распределения молекул воды в ней этот процесс также может приводить к знакопеременной мозаичной электризации свежерасщеплённых поверхностей кристаллов слюды.

§ 5. Электрические явления при нарушении адгезионной связи полимеров

В предыдущих параграфах настоящей главы мы рассматривали электрические явления, сопутствующие разрыву когезионной связи атомных частиц однородных твёрдых тел, осуществляющему в различных условиях механического воздействия.

В настоящем параграфе исследуются электрические явления, сопровождающие разрыв адгезионной связи двух разнородных твёрдых тел, когда одним из компонентов пары является эластичный полимер. Хотя адгезионное разрушение обычно рассматривается как частный случай когезионного разрушения, именно в этом случае получены экспериментальные данные, позволившие трактовать с единой точки зрения электрические явления, сопровождающие оба типа разрушения твёрдых тел.

По представлениям Б. В. Дерягина и Н. А. Кротовой, электризация поверхностей при адгезионном отрыве плёнки полимера от твёрдой подкладки связана с одновременным разъединением при этом процессе обкладок двойного электрического слоя, существовавшего на границе фаз. Поверхностная плотность электризации, помимо физико-химической природы и физического состояния поверхностей, а также условий создания адгезионной связи контактирующих веществ, непосредственно зависит и от скорости отрыва плёнки от подкладки. Именно от величины поверхностной плотности заряда вновь образованных поверхностей и состояния окружающей среды в конечном итоге зависят электрические явления, сопутствующие отрыву плёнки полимера от твёрдой подкладки. Различают следующие электрические явления в зависимости от условий нарушения адгезии плёнок:

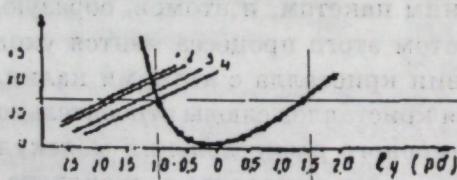


Рис. 9.
Кривая Пащенко в логарифмическом масштабе и
серия прямых по уравнению (27).
1 - бензолцеллюлоза, 2 - нитроцеллюлоза, 3 -
этилцеллюлоза, 4 - ацетилцеллюлоза.

а) электрический разряд в газе, когда нарушение адгезии полимеров производится во внешней газовой среде;

б) эмиссия электронов высоких энергий или механоэмиссия, когда отрыв производится в высоком вакууме;

в) изменения поверхнос-

тной электропроводности, когда отрыв производится в области малых скоростей и особенно в условиях важной среды.

Такая классификация электрических явлений при нарушении адгезии полимеров, зависящей от условий эксперимента, вытекает общих положений электрической теории адгезии(101–104), подробному изложению которой посвящен отдельный параграф третьей главы.

Качественное исследование газового разряда при отрыве плёнки полимера от стекла впервые проведено в работе (105), которое казало, что полимеры обнаруживают различные интенсивности, а порой даже оттенки свечения. Например, для поливинилхлорида характерно зелёное, а для гуттаперчи – серо-голубое свечение. Изучение люминесценции при нарушении адгезии полимеров продолжено затем в работах (106 107); в целом эта серия исследований устанавливает качественную зависимость интенсивности светового излучения от давления газов. Отмечается также, что наиболее яркая вспышка газа при отрыве плёнки наблюдается в среднем вакууме (0,1–20 тор) и при достижении какой-то определённой, индивидуальной для каждого полимера скорости отрыва, составляющей в среднем от десятых долей до нескольких см/сек. ;В ряде работ(108-110) более детально исследовались применимость закона Пащенко для газоразрядных явлений при отрыве полимеров от плёнки и возможность определения, используя кривые Пащенко, величин разрядного потенциала и разрядного промежутка, значения которых затем могут быть использованы для расчёта величин поверхностной плотности заряда.

В связи с тем, что в электроадгезионных явлениях роль поверхностной плотности электризации (σ) при разрушении двойного электрического слоя очень велика, остановимся более подробно на определении её величины(103, 106, 108–110).

Согласно (103), разрядный потенциал, определяемый через удельную работу адгезии, может быть представлен уравнением вида:

$$V_0^2 = 8\pi \frac{A_0}{P(Pd)} \quad (26)$$

где: A_0 – удельная работа раздвижения обкладок конденсатора наступления разряда, V_0 – разрядный потенциал, P – давление газа, d – разрядный промежуток.

Принимая $P=760$ тор и логарифмируя, уравнение (26) можно привести к виду:

$$2\lg V_0 = \lg(0,33A_0) + \lg(pd) \quad (27)$$

Уравнение (27) графически представляет собой прямую в координатах $\lg V_0$ и $\lg(Pd)$ с угловым коэффициентом $1/2$. Если привлечь кривую Пашена, построенную в координатах $\lg V_0$ и $\lg(Pd)$, то пересечение прямой (27) с кривой Пашена на общем их графике даст величину разрядного потенциала (ордината) и разрядного промежутка (абсцисса). Это представлено на рис. 9. Из графически определённых значений V_0 и d можно вычислить значение σ , приближённо принимая поле двойного слоя однородным:

$$\sigma = \frac{\epsilon V}{4\pi} = \frac{\epsilon V_0}{4\pi d} \quad (28)$$

Таким образом, определяя A_0 механическим путём и зная P , мы можем получить весьма важную величину a , которая играет существенную роль как в явлениях адгезии, так и в электрических явлениях, сопутствующих её нарушению. В таблице 4 приведены значения V_0, d и σ , рассчитанные для некоторых адгезионных систем (110).

Таблица 4

Полимер	Подкладка	Давление воздуха $P, \text{тор}$	Разрядный потенциал $V_0, \text{в}$	Разрядный промежуток d, μ	Поверхностная плотность заряда $a, \text{СГСЭ}/\text{см}^2$
Поливинилхлорид	стекло	760	$1,6 \times 10^3$	1,4	$3,2 \times 10^3$
Гуттаперча	»	250	$3,6 \times 10^3$	3,1	—
»	»	100	$7,5 \times 10^3$	6,0	$1,2 \times 10^4$
Нитроцеллюлоза	»	760	$4,2 \times 10^3$	1,0	$8,0 \times 10^3$
»	»	100	$2,0 \times 10^3$	5,2	—
Ацетилцеллюлоза	»	760	$3,2 \times 10^3$	1,0	$4,0 \times 10^3$
»	»	200	$8,6 \times 10^3$	4,2	—
»	»	125	$1,2 \times 10^3$	4,1	—
»	»	760	$2,0 \times 10^3$	1,2	—

Как следует из данных таблицы 4, для различных полимеров разрядные потенциалы имеют порядок $10^3\text{--}10^4 \text{ в}$, разрядные зазоры — порядка нескольких микронов, а рассчитанная по значениям этих величин поверхностная плотность электризации — порядка $10^3\text{--}10^4 \text{ СГСЭ на } 1 \text{ см}^2$. Эти значения величин V_0, d и σ являются прикидочными, приближёнными в связи с приближённостью применённого метода расчёта.

Легко видеть из уравнения (27), что понижение давления газа Р должно перемещать эту прямую вверх. При этом значения разрядного потенциала V и разрядного зазора d повышаются при заданном значении σ , что ведёт к одновременному повышению работы отрыва A , так как последняя представляет собой при больших скоростях отрыва энергию плоского конденсатора:

$$A = \frac{\sigma V}{2} \quad (29)$$

Кроме того, работа отрыва при прочих одинаковых условиях должна зависеть и от природы газа, в частности, для инертных газов она должна иметь меньшее значение, чем для воздуха, так как потенциал зажигания инертных газов меньше, чем воздуха. Эти ожидаемые закономерности получили полное качественное подтверждение в экспериментах (106, 107).

В недавно выполненной работе (111) также показана применимость закона Пашена для газоразрядных явлений при отрыве полимера от твёрдой подкладки в условиях повышенного давления (до 90 атм). Используя аналогичную методику и построив прямые по уравнению (27), пересекаемые уже с правой ветвью кривой Пашена, авторы по точкам пересечения нашли значения разрядных потенциала и зазора, которые затем были использованы для расчёта поверхности заряда σ по формуле (28). Полученные результаты для некоторых систем приведены в таблице 5. Они совпадают с данными таблицы 4.

Подтвердив экспериментально основные положения электрической теории адгезии, Б. В. Дерягин, Н. А. Кротова и сотрудники в дальнейших исследованиях изучают механизм образования двойного электрического слоя с целью получения возможности регулировать в желаемую сторону его поверхность заряда σ , что, с практической точки зрения,

означает регулировать адгезию различных систем. Эта задача рассматривалась ими, прежде всего, в физико-химическом аспекте и сводилась к исследованию электроадгезионных явлений в зависимости от химической природы полимера (109) и физико-химического состояния контактирующей с ним твёрдой поверхности(112–115).

Таблица 5

Система	Давление духа $P, \text{атм}$	Разрядный потенциал	Разрядный зазор	Плотность электризации $CГCЭ/\text{см}^2$
Стекло-композиция каучука	1	$3,0 \times 10^3$	2,00	$4,03 \times 10^3$
	5	$6,2 \times 10^5$	0,25	$0,66 \times 10^3$
	50	$3,4 \times 10^6$	0,81	$1,12 \times 10^3$
	90	$3,4 \times 10^6$	0,48	$1,90 \times 10^3$
	—	—	—	—
Стекло-поливинилхлорид	1	$3,8 \times 10^3$	1,65	$6,01 \times 10^3$
	30	$3,5 \times 10^5$	0,13	$0,75 \times 10^3$
	50	$4,2 \times 10^5$	0,10	$1,12 \times 10^3$

Обнаружено влияние на плотность заряда σ двойного слоя развитости поверхности подкладки (нанесение царапин) (112) и модификации поверхности подкладки (стекла) путём обработки её кремний-органическими соединениями или в тлеющем разряде (113–115), а также исследовалось влияние функциональных групп в цепи полимера(109,115) В работах (112, 113) исследованы остаточные заряды на поверхностях после нарушения адгезионной связи.

Рассмотренный метод расчёта значения плотности двойного электрического слоя σ , основанный на использовании кривой Пашена, является приближённым. Кроме того, он не учитывает роли газового разряда между разъединёнными поверхностями при большой скорости отрыва, – фактора, нейтрализующего определённую часть первоначального заряда.

В работе (116) сделана попытка разработать метод определения истинного значения плотности заряда двойного электрического слоя, осуществляемого в условиях, исключающих

процесс газового разряда между разделёнными участками плёнки полимера и подкладки. Полимер наносился на металл в виде тонкого слоя. Заряд измерялся баллистическим гальванометром. Обнаружена зависимость плотности электризации σ от толщины полимерной плёнки, наносимой на металл. Резкое увеличение с наблюдается при малых толщинах плёнки (от 1 до десятых долей микрона). Измеренный данным методом максимальный заряд для системы сталь-нитроцеллюлоза соответствует 10^3 СГСЭ на 1 см^2 , что совпадает со значениями, найденными в других работах(108–110).

Таким образом, суммируя цикл рассмотренных работ школы Дерягина, приходим к заключению, что, во-первых, через все исследования красной нитью проходит экспериментально обоснованная идея о механизме образования двойного электрического слоя путём контактной электризации при пересечении электронной плотности на границе раздела двух фаз; во-вторых, на величину плотности заряда двойного слоя при контакте двух разнородных тел существенное влияние оказывает как природа и физическое состояние поверхности твёрдой подкладки, так и химическое состояние, в частности, функциональные группы (OH^- , COOH^- , C_6H_5^- , $-\text{CN}$, $-\text{COOCH}_3$ и др.) в цепи полимеров с их донорно-акцепторными свойствами. В наших исследованиях газовые разряды при нарушении адгезионной связи полимеров рассматриваются с точки зрения самостоятельного физического явления (гл. III).

§ 6. Электрические явления при деформации и разрушении полимеров

Благодаря высоким изолирующими свойствам полимеры способны накапливать на поверхности значительные электростатические заряды при различных механических воздействиях: трении, вибрации, деформации, измельчении и т. д. Накопление статических зарядов сопровождается возникновением электрических полей высокой напряжённости, что ведёт к пробойным разрядам в окружающей атмосфере. Как отмечает Лёб (80), пробойные разряды являются причиной разрушительных взрывов на сахарных и серных заводах, в зернохранилищах и при транспортировке угля, а также при обработке и переливании летучих и легко воспламеняющихся жидкостей. В связи

с широким внедрением в промышленный и бытовой обиход всё новых и новых пластинок и изделий из полимеров статическая электризация и борьба с ней в настоящее время превращается в самостоятельную проблему промышленного значения.

Литература по этому вопросу, особенно с точки зрения борьбы по статической электризации, чрезвычайно большая. Богатая библиография приведена по данному вопросу в работе(117), а также в книгах(118–120).

Переходя к интересующему нас направлению, остановимся лишь на исследовании явления люминесценции и эмиссии электронов при деформации и разрушении некоторых полимеров. Люминесценция полимеров при деформации до разрушения при комнатной температуре полистирола (ПС), полизтилена (ПЭ), полиметилметакрилата (ПММА), полиэфиракрилата (ПЭА) и др. обнаружена П.Ю.Бутягиным(121,122). Отдельные вспышки соответствовали разрушению зёрен полимера. Исследованию этого явления посвящен ряд работ(123-125). В опытах образцы в виде плёнок из перечисленных полимеров, а также из поливинилхлорида;(ПВХ) с содержанием до 50% диоктилфталата в качестве пластификатора, полиэтилентерефталата (ПЭТФ), сополимера этилена спропиленом (СЭП) подвергались сложному нагружению – деформации сдвига, сжатия, растяжения и кручения на специальной испытательной машине. Зависимость интенсивности свечения от вида и цикла нагружения имеет сложный характер – интенсивность сначала достигает максимального значения, затем падает и стабилизируется. С понижением температуры интенсивность свечения увеличивается. Образцы ПВХ с содержанием пластификатора до 50% дают интенсивность свечения, в несколько раз меньшую, чем без него. При одинаковых условиях деформационного нагружения по интенсивности люминесценции полимеры могут быть расположены в ряд: ПВХ ПЭ СЭП. Опыты показывают, что интенсивность люминесценции находится в определённой зависимости от дефектности поверхности полимеров, в частности, от образования трещин в процессе деформации. Предполагается, что люминесценция при разрушении полимеров может возникать в процессе рекомбинации свободных радикалов (хемилюминесценция), образующихся при разрушении, либо в результате явления микрораз-

рядов в трещинах, либо же при совместном действии обоих процессов.

Применяя вторичный электронный умножитель в качестве детектора электронов, А.М.Поляков (126,127) установил, что свежеобразованная поверхность полимера при нарушении адгезионной связи обнаруживает в вакууме в полной темноте затухающую со временем послеэмиссию электронов. Автор считает, что природа этой послеэмиссии такая же, как и механоэмиссии, сопровождающей адгезионный отрыв. Используя эту же аппаратуру, А. М. Поляков обнаружил эмиссию электронов также при деформации и истирании поверхности некоторых полимеров (128, 129). Опыты проводились в таких условиях, что гранулы различных полимеров (полистирола, полиметилметакрилата, полиэтилена, поливинилового спирта), заключённые совместно с различными мелющими телами (стекло, кварц, керамика, металл) в сосуд, подвергались вибрационному воздействию с помощью мотора. Сосуд с открытым торцом был направлен к входу вторично-электронного умножителя. При этих условиях гранулы полиэтилена обнаружили значительную эмиссию электронов, интенсивность которой достигает 2×10^4 имп/сек. Для всех полимеров характерна однаковая закономерность: увеличение интенсивности эмиссии в процессе вибрации, стабилизация на некотором уровне, индивидуальном для каждого полимера, спад эмиссии по степенному закону после прекращения вибрации. Показано, что в результате вибрационного воздействия молекулярный вес испытанных полимеров уменьшается, что свидетельствует о деструкции полимера.

Авторы не объясняют механизм электронной эмиссии, возникающей в данном случае, но предполагают, что это явление может играть значительную роль в механохимических процессах, так как образование свободных радикалов, установленное при деформации и разрушении полимеров, и электронная эмиссия могут оказаться взаимосвязанными и взаимостимулирующими факторами.

ЯВЛЕНИЯ ГАЗОВЫХ РАЗРЯДОВ ПРИ РАЗРЫВЕ АДГЕЗИОННОЙ СВЯЗИ ПОЛИМЕРОВ

§ 1. Электрическая (феноменологическая) и электронная теория адгезии.

Электрическая или электростатическая (феноменологическая) теория адгезии разработана Б. В. Дерягиным и Н. А. Кротовой в работах (101-104). Она появилась в связи с необходимостью объяснения двух фундаментальных фактов, установленных экспериментально при изучении адгезии твёрдых тел: 1) работа отрыва или адгезии полимерной плёнки от твёрдого тела обнаруживает зависимость от скорости отрыва; 2) величина работы адгезии плёнки к твёрдым телам характеризуется значением, достигающим при больших скоростях отрыва величины порядка 10^5 - 10^6 эрг/см². Оба факта наглядно иллюстрирует рис. 10, кривые которого получены ещё до появления этой теории на адгезиометре системы Дерягина. Попытки объяснения этих фактов на основании действия молекулярных сил или сил химической связи оказались безуспешными, так как учёт молекулярных сил для случая «равновесной» адгезии жидкостей приводит только к значению порядка 10^2 - 10^3 эрг/см².

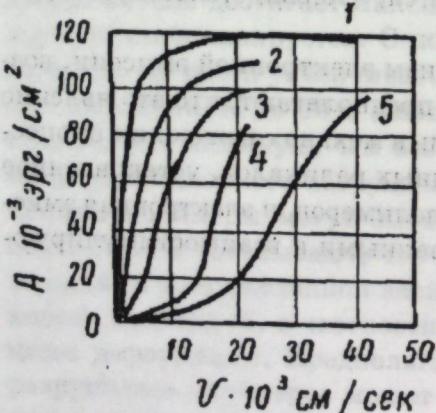


Рис. 10.

тически полностью тратится на преодоление притяжения этих электростатических сил.

Поскольку электростатические силы имеют гораздо больший радиус действия, чем молекулярные силы, представление о двойном электрическом слое объясняет высокое значение работы адгезии. Кроме того, если учесть, что при раздвижении «обкладок» двойного электрического слоя зазор увеличивается, ёмкость его падает, что влечёт за собой рост разности потенциалов между «обкладками», то появляется возможность развития газового разряда в образующемся зазоре при вторжении газа из окружающей среды, если будет достигнут потенциал зажигания. Скоростная зависимость явлений газового разряда может объяснить и скоростную зависимость работы адгезии. Качественные наблюдения за развитием пробойных разрядов в момент отрыва плёнки от подкладки и определение зависимости величины остаточных зарядов на свежее образованных поверхностях от скорости отрыва подтверждают развивающиеся представления.

Согласно электростатике, удельная электрическая энергия, локализованная в плоском конденсаторе, равна:

$$W_0 = \frac{\sigma_0 V_0}{2}, \quad (30)$$

где: σ_0 — поверхностная плотность заряда, V_0 — разность потенциалов между обкладками. Так как для плоского конденсатора напряженность поля:

$$W_0 = \frac{\sigma_0 V_0}{2}, \quad (31)$$

$$W_0 = 2\pi\sigma_0^2 d_0 = \frac{E_0^2 d_0}{8\pi} = \frac{V_0^2}{8\pi d_0}, \quad (32)$$

Здесь d_0 — зазор между обкладками конденсатора.

Согласно развивающейся Б. В. Дерягиным и Н. А. Кротовой теории, $W_0 = A_0$, где A_0 — удельная работа отрыва (или адгезия). Следовательно, можем написать:

$$A_0 = 2\pi\sigma_0^2 d_0 = \frac{E_0^2 d_0}{8\pi} = \frac{V_0^2}{8\pi d_0} \quad (33)$$

Теперь рассмотрим, как изменяются параметры двойного электрического слоя в зоне контакта, входящие в формулу (33), с изменением скорости отрыва, и как этот процесс влечет одновременно изменение работы отрыва.

При больших скоростях отрыва, т. е. настолько больших, что a_0 не успевает снизиться за счёт проводимости всех видов (происходящих с конечной скоростью), зазор драстет от d_0 до d_k вследствие падения емкости, что сопровождается ростом V от V_0 до V_k , после чего наступает газовый разряд. Следовательно, работа отрыва становится переменной величиной, зависящей от скорости отрыва:

$$A = 2\pi\sigma_0^2 d = \frac{V^2}{8\pi d} \quad (34)$$

Здесь V и d – переменные величины, зависящие от скорости отрыва.

При предельно малых скоростях отрыва, сравнимых со скоростью утечек (обуславливаемых адсорбцией газов, в том числе паров), величина σ_0 может упасть снизиться настолько, что разряд не разовьется; вследствие этого влияние электростатических сил будет мало сказываться, работа отрыва в основном

тратится на преодоление молекулярных сил притяжения.

На рис. 11 приведены кривые зависимости интенсивности эмиссии электронов в вакууме (10^{-5} тор) и работы отрыва от скорости, снятые А. М. Поляковым [128]. При малых скоростях отрыва эмиссия отсутствует, тогда как работа отрыва имеет постоянное минимальное значение. Этот результат говорит об отсутствии, по крайней мере, значительных полей в образующемся зазоре, которое можно объяснить за счет сравнимости скоростей утечек заряда и отрыва, либо «адиабатичностью» процесса при медленном отрыве, когда разрыв

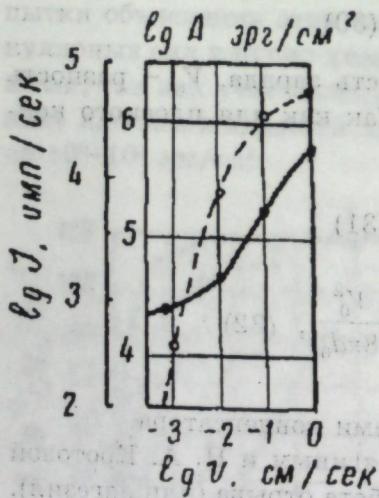


Рис. 11.
Зависимости работы адгезии A и интенсивности электронной эмиссии J от скорости отрыва для системы гуттаперча-стекло

адгезионной связи между атомами (или их группами) на границе двух фаз идет настолько медленно, что первоначальное распределение электронов успевает восстанавливаться и электризация поверхностей не имеет места.

Скоростная зависимость электризации характерна не только для нарушения адгезионной связи, но и для разрыва когезионной связи. Для ряда веществ триболюминесценция, не проявляющаяся при малых скоростях деформации, возникает при ударных воздействиях. Мы уже отмечали, что нафталин, не люминесцирующий в обычных условиях, обнаруживает вспышки света при разрушении ударом.

Для оценки величин, входящих в уравнение (34) и определяющих развитие газового разряда в зазоре, авторы электрической теории адгезии, считая разряд самостоятельным, применяют закон Пашена (§ 2, глава 1):

$$V_0 = \frac{(Pd)C_1}{\lg(Pd) + C_2} \quad (19)$$

Уравнение (34) перепишем в виде:

$$V^2 = 8\pi \frac{A}{(Pd)} \quad (35)$$

Для оценки величин разрядного потенциала V_k и разрядного зазора d_k достаточно было бы проведения совместного решения последних двух уравнений, с использованием известных из условий опыта значений давления P и работы отрыва A , определенной независимым методом при предельно большой скорости отрыва. Однако постоянные C_1 и C_2 в уравнении Пашена остаются неизвестными. Поэтому авторы электрической теории адгезии применили графический метод расчёта, строя кривую Пашена по уравнению (19) и прямую по (35) в логарифмических координатах на одном графике и находя V_k и d_k как координаты точки, в которой эта прямая пересекается с кривой Пашена (об использовании этого графического метода расчёта для различных систем см. в § 5 главы II). Принимая для гуттаперчи-желатина $A=1,2 \times 10^5$ эрг/см² при $P=760$ тор воздуха (см. рис. 10), найдено: $d_k=10^{-4}$ см, $V_k=5 \times 10^3$ в. Использование этих значений для расчёта a_0 и E_k по формуле (31) даёт: $\sigma_0=1,3 \times 10^4$ СГСЭ и $E_k=5 \times 10^7$ в/см.

Как следует из приведенных расчётов, предразрядное состояние поля между разведенными до 10^{-4} см обкладки двой-

ного слоя характеризуется высокими значениями градиента и потенциала, позволяющими электронам туннелировать и после выхода в вакуум ускоряться полем. Однако в зазор вторгается газ из окружающей среды, и процесс заканчивается развитием лавинного разряда, нейтрализующего противоположные заряды на том участке обкладок, где развился данный разряд. Эти лавинные разряды развиваются на элементарных участках периодически, по мере отслаивания пленки от подкладки, однако с различной мощностью, зависящей от скорости отрыва. Если же разрыв адгезионной связи производится в условиях глубокого вакуума, где условия лавинного разряда по теории Таунсенд затруднены, то излученные «катодом» электроны должны свободно ускоряться в межэлектродном поле и достигать энергии десятков $Кэв$. Таким образом, процессы при нарушении адгезии пленок таковы, что зазор (трещина) представляет собой не только специфический источник автозадионной эмиссии, но одновременно является микроускорителем эмиттированных электронов.

Последующие эксперименты по исследованию электроадгезионных явлений, в особенности обнаружение эмиссии быстрых электронов в условиях высокого вакуума, в сильной мере подкрепили позиции электрической теории адгезии.

Однако развивающаяся теория, прежде всего, была феноменологической, в связи с чем она не смогла описать процессы формирования двойного электрического слоя при адгезионном контакте и количественно рассчитать параметры этого слоя в зависимости от физических условий контакта и физико-химических свойств контактирующих веществ.

Задача о механизме формирования двойного электрического слоя при контакте двух твёрдых тел количественно может быть решена в рамках квантово-механической зонной теории твёрдых тел. Эта задача в случае контакта металл-пленка-полимера на основе зонной теории об электронном состоянии твёрдых тел рассмотрена американскими физиками Скиннером, Сэвэджеми Руцлером (130, 131). Ими проведены эксперименты, подтвердившие существование достаточно мощного двойного электрического слоя в зоне адгезионного контакта металл-полимер, разрушение которого сопровождается электрическими эффектами, предсказанными электрической теорией адгезии. Авторы этих работ, таким образом, впервые пе-

ренесли аппарат квантово-механической теории о зонной структуре твёрдых тел на случай формирования адгезионной связи полимера с металлом и указали новый теоретический подход к решению задачи.

Дальнейшее теоретическое исследование двойных электрических слоев в явлениях адгезии проведено Б. В. Дерягиным и В. П. Смилгой в рамках зонной теории твёрдых тел. Были рассмотрены конкретные случаи: металл-полимер, полупроводник-металл, диэлектрик-полимер и т. д.

В первых работах этих авторов (132, 134) показано, что двойной электрический слой на границе раздела металл-полупроводник может обусловить силу адгезии порядка нескольких килограммов на 1 см^2 . Рассматривается влияние поверхностных состояний полупроводника и контактной разности потенциалов V_3 на силу адгезии.

Для значений напряжённости поля в зазоре E_3 получено следующее выражение (113):

$$E_3 = 2\chi \frac{kT}{e} \epsilon S h \frac{\bar{\Phi}}{2} + 2\pi e C \cdot S h \bar{\Phi} \quad (36)$$

и для контактной разности потенциалов:

$$V_3 = E_3 d + \frac{kT}{e} \bar{\Phi} \quad (37)$$

Здесь $\bar{\Phi} = \phi/kT$, где ϕ – работа выхода полупроводника, e – заряд электрона, k – постоянная Больцмана, T – температура по шкале Кельвина, ϵ – диэлектрическая постоянная полупроводника, χ – обратная величина дебаевского радиуса экранирования, d – зазор между полупроводником и металлом, C – концентрация ионизованных центров донорного или акцепторного типа на поверхности полупроводника.

При рассмотрении более общего случая (133, 137), когда полупроводник имеет произвольную зонную структуру и характеризуется любым спектром поверхностных состояний, задача решается аналогичным образом (132, 134), но в получающемся в конечном итоге выражение для E_3 входят неявные функции поверхностной и объёмной плотности зарядов полупроводника от безразмерной работы выхода $[p(\phi)$ и $\sigma(\phi)]$, что не позволяет использовать уравнение для расчётов. Для этого необходимо знать характеристики данного реального объекта и в особенности спектр его поверхностных состояний.

Рассмотрим полупроводник, имеющий поверхностные состояния (донорные и акцепторные центры), и воспользуемся формулами (36) и (37) для расчёта параметров электрического поля в зазоре полупроводник-металл. Для реального случая можно допустить, что $d=5 \times 10^{-8} \text{ см}$, $\chi=10^4 \text{ см}^{-1}$, $kT=4,16 \times 10^{-14} \text{ эрг}$ (300°K) и $\epsilon=10$. В таблицу 6 сведены рассчитанные по формулам (36) и (37) величины поля в единицах в/см при задаваемых значениях V_3 и C .

Таблица 6 показывает, что с повышением концентрации ионизованных центров на поверхности полупроводника градиент поля на контакте сильно растёт и при $E_3=10^7 \text{ в/см}$ сила адгезии может оказаться порядка десятков кг на 1 см^2 :

$$F=E^2/8\pi=10^{14} \text{ в/см}/8\pi=40 \text{ кГ/см}^2$$

Чем больше число ионизованных центров на свободной поверхности полупроводника, тем более выражено экранирующее действие поверхности и тем большая часть контактной разности падает в зазоре.

Таблица 6

$V_3, \text{ в}$	$C = 10^{10}$	$C = 10^{12}$	$C = 10^{13}$
0,1	$1,7 \times 10^5$	$1,35 \times 10^6$	$1,87 \times 10^6$
0,3	$2,7 \times 10^5$	$4,7 \times 10^6$	$5,47 \times 10^6$
0,5	$6,3 \times 10^5$	$8,4 \times 10^6$	

Таким образом, устанавливается важная роль поверхностных состояний в явлениях адгезии.

Для практики наибольший интерес представляет случай, когда поверхность твёрдого тела соединена адгезионной связью с полимерами или аморфными телами с их весьма сложной и нерегулярной молекулярной структурой.

Предполагая, что приповерхностный слой одного из контактирующих тел насыщен донорами, а другой – акцепторами, В. П. Смилга рассматривает энергетическую схему (рис. 12).

Кривая выражает измерение энергии электрона, причём N_d – энергетическая яма, соответствующая основному уровню Рдонором, а N_a – в акцепторном центрах; d_1 и d_2 – расстояния доноров и акцепторов от границы раздела, а $W_0(d_1 d_2 \epsilon_1 \epsilon_2)$ – разность энергетических уровней в донором и акцепторном

центрах или теплота реакции. По мере прохождения реакции каждая донорно-акцепторная пара оказывается в энергетическом поле, созданном уже прореагировавшими парами, которое затрудняет дальнейший переход электронов, т. е. разность между потенциальными энергиями электрона в донором и акцепторном центрах будет выражаться как:

$$W(n)=W_0(d_1 d_2 \epsilon_1 \epsilon_2) - e\Delta V(n) \quad (38)$$

где: $\Delta V(n)$ – разность потенциалов, созданная полем уже прореагировавших донорно-акцепторных пар, ϵ_1 и ϵ_2 – диэлектрические проницаемости фаз.

Представив свободную энергию системы как:

$$F=F_0+\Delta F=F_0+\Delta E(n)-T\Delta S(n) \quad (39)$$

и предположив, что плотность донорных центров меньше, чем акцепторных ($N_d < N_a$), автор определяет состояние равновесия из условия минимума свободной энергии по отношению к числу прореагировавших пар:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_T = 0 \quad (40)$$

где: n – число прореагировавших донорно-акцепторных пар на 1 см^2 поверхности.

Увеличение энтропии в процессе донорно-акцепторной реакции определяется:

$$\Delta S(n)=k \ln \frac{N_d!}{(N_d-n)!n!}, \quad (41)$$

или по формуле Стирлинга:

$$\Delta S(n)=k[N_d \ln N_d - (N_d-n) \ln (N_d-n) - n \ln n] \quad (42)$$

Изменение внутренней энергии системы в донорно-акцепторных реакциях будет:

$$\Delta E(n)=-n[W_0(d_1 d_2 \epsilon_1 \epsilon_2) - e\Delta V(n)] \quad (43)$$

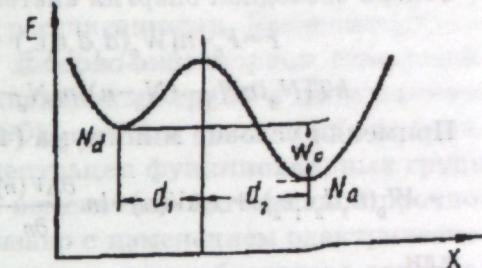


Рис. 12.

Энергетическая схема донорных и акцепторных уровней

Теперь свободная энергия системы по (39) выразится:

$$F = F_0 - n[W_0(d_1 d_2 \epsilon_1 \epsilon_2) - e\Delta V(n)] - kT[N_d \ln N_d - (N_d - n) \ln(N_d - n) - n \ln n] \quad (44)$$

Применяя условие минимума (40), получим:

$$-W_0(d_1 d_2 \epsilon_1 \epsilon_2) + e\Delta V(n) + \ln \frac{\partial \Delta V(n)}{\partial n} - kR \ln \frac{N_d - n}{n} = 0 \quad (45)$$

или

$$\frac{n}{N_d - n} = \exp \left[\frac{W_0(d_1 d_2 \epsilon_1 \epsilon_2) + e\Delta V(n) - \ln \frac{\partial \Delta V(n)}{\partial n}}{kT} \right] \quad (46)$$

Если же $N_d > N_a$, то в формуле (46) вместо N_d будет N_a .

Для определения вида функции $\Delta V(n)$ двойной слой рассматривается как конденсатор с «размазанным» по плоскости зарядом, что для большого числа прореагировавших пар кажется вполне обоснованным.

Окончательное выражение имеет вид:

$$\frac{n}{N_d - n} = \exp \left[\frac{W_0(d_1 d_2 \epsilon_1 \epsilon_2) + e\beta V(V)}{kT} \right] \quad (47)$$

Здесь $V(n) = 4\pi \epsilon_0 \left(\frac{d_1}{\epsilon_1} + \frac{d_2}{\epsilon_2} \right)$ разность потенциалов между

обкладками двойного слоя, а β – постоянная, независящая от n , и по порядку величины близкая к единице.

Оценим число прореагировавших донорно-акцепторных центров по формуле (47), полагая: $W_0(d_1 d_2 \epsilon_1 \epsilon_2) \approx 0,5-1$ эв, $d_1 + d_2 \approx 5 \times 10^{-8}-10^{-7}$ см, $N_d \approx 10^{13}-10^{14}$ на 1 см², $\epsilon_1 = \epsilon_2 = 10$. Получаем для величину порядка $10^{11}-10^{13}$, что соответствует поверхностной плотности заряда порядка 10^2-10^4 СГСЭ. Такая плотность заряда двойного слоя может обеспечить силу адгезии в сотни кГ/см².

Развитие экспериментальных исследований в работах (138, 139) показало правильность основных отправных положений электронной теории адгезии. При непосредственном определении величины поверхностной плотности заряда двойного слоя

в зоне контакта полимер-полупроводник получены данные, совпадающие с теоретически рассчитанными. Установлено также, что в непосредственном донорно-акцепторном взаимодействии роль активных функциональных групп в цепи полимера: OH-, COOH-, C₆H₅-COOH₃, -CN и др. достаточно велика. Как природа, так и концентрация функциональных групп в цепи полимера приводят к изменениям адгезионной прочности, что непосредственно связано с изменением электрического состояния поверхностей в зоне контакта благодаря донорно-акцепторным взаимодействиям.

§ 2. Методическая основа исследования газоразрядных явлений при нарушении адгезии полимеров

Согласно электрической теории адгезии, энергия, локализованная в двойном электрическом слое, растёт при разведении его обкладок за счёт падения ёмкости и увеличения разности потенциалов при постоянстве плотности зарядов и в предпробойном состоянии определяется выражением

$$W_0 = 2\pi\epsilon_0^2 d_k = \frac{V_k^2}{8\pi d_k} \quad (34)$$

Здесь d_k и V_k – критические значения зазора и разности потенциала, которые могут иметь различные числовые значения в зависимости от скорости разведения обкладок. Как уже отмечалось, эта же энергия принимается за работу адгезии: $W = A$.

В момент развития газового разряда, очевидно, часть этой электрической энергии трансформируется в энергию излучения разряда в видимой и ультрафиолетовой области. Если интенсивность излучения газового разряда обозначить через J , то мы можем написать:

$$W = kJ \quad (48)$$

или

$$A = kJ \quad (49)$$

Здесь k – коэффициент трансформации электрической энергии конденсатора в энергию излучения газового разряда.

Сопоставление величины адгезии и интенсивности газоразрядного излучения в этом процессе, открывает новые перспективы в изучении явлений адгезии. Интенсивность газо-

разрядного излучения, будучи пропорциональной величине работы адгезии, может служить параметром, характеризующим прочность прилипания, измерение интенсивности излучения представляется весьма простым в связи с возможностью использования фотоэлектронного умножителя в качестве детектора и всей фотоэлектрической методики, достаточно хорошо разработанной в настоящее время.

Подобного рода исследования, кроме подтверждения общих положений электрической теории, могут дать новую информацию об элементарных процессах в микропробойных разрядах и обогатить данными физику газоразрядных явлений. Исследование адгезии методом регистрации интенсивности излучения газового разряда тем более оправдано, так как нарушение адгезии на практике чаще всего происходит в условиях внешней газовой среды. Следовательно, учёт газоразрядных явлений позволит наиболее полно описать адгезионную прочность в зависимости от условий среды.

Нами разработано несколько типов адгезиометров и установок с фотоэлектрической методикой регистрации газоразрядного излучения, позволяющих параллельно исследовать интенсивность газоразрядного излучения и работу адгезии в зависимости от скорости нарушения адгезии полимеров в условиях различных газовых сред и давлений. Ниже рассмотрены принципы работы этих адгезиометров.

Роликовые адгезиометры. Первый адгезиометр имел очень простое устройство, внутри затемнённой камеры на подшипниках устанавливались два ролика (рис. 13). На один из них наносилась пленка адгезива, а другой, приводившийся в движение мотором, перематывал её, нарушая адгезионную связь пленки с подкладкой. Скорость отрыва могла регулироваться оборотами мотора (с помощью сменных шестерён) от 0,25 до 50 см/сек. ФЭУ-29, используемый в качестве детектора разрядного излуче-

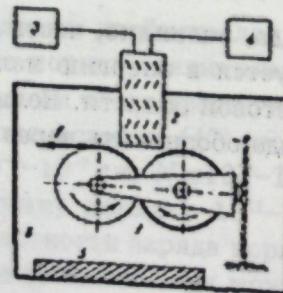


Рис. 13.

Роликовый адгезиометр воздушный.
1 – ролик с пленкой, 2 – ФЭУ, 3 – высоковольтный стабилизатор, 4 – пересчетный прибор, осушитель, 6 – камера

ния, крепился против линии отрыва на заданном расстоянии. Для регистрации электрических импульсов с выхода ФЭУ использовались, в зависимости от интенсивности излучения разряда, пересчётный прибор типа Б-2 или ПС-10000. Так как камера не была герметичной, такой адгезиометр был пригоден лишь для опытов на воздухе в атмосферных условиях.

В другой серии опытов был применён подобный же роликовый адгезиометр, но помещённый в герметическую камеру, имеющую систему внешней газовой коммуникации (рис. 14), что позволяло проводить адгезионный отрыв пленок в контролируемых условиях газовой среды. Такой адгезиометр даёт возможность изучать газоразрядные явления в зависимости от влажности, состава и давления газов. Излучение газового разряда попадало на входное окно фотоэлектронного умножителя через кварцевое окошко, монтированное в стенку камеры напротив линии отрыва.

Полуавтоматический комплексный адгезиометр. Полуавтоматический комплексный адгезиометр (ПАКА-1)(140) позволяет определять адгезию полимеров к различным материалам в вакууме и в газовых средах и параллельно исследовать электрические явления, сопутствующие адгезионному отрыву. Адгезиометр позволяет проводить эксперимент в одних и тех же условиях на десяти последовательно подводимых образцах, размеры которых могут изменяться в широких пределах, что достигается сменой роликов, подходящих к месту отрыва с помощью специального захвата. Дистанционное управление процессом осуществляется с помощью механического

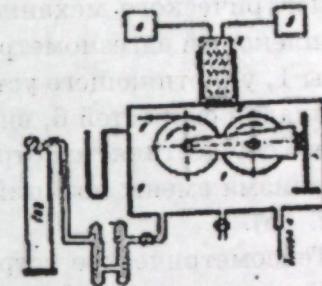


Рис. 14.
Роликовый адгезиометр герметичный.
1 – ролик с пленкой, 2 – ФЭУ,
3 – кварцевое стекло, 4 – высоковольтный стабилизатор, 5 – пересчетный прибор, 6 – камера

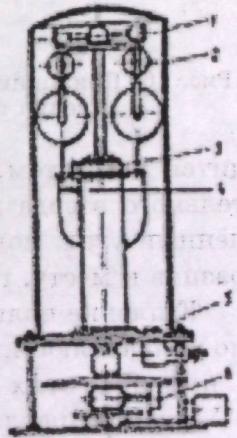


Рис. 15.
Схема расположения узлов и деталей полуавтоматического комплексного адгезиометра (ПАКА-1).

и электрического механизма (рис. 15). Полуавтоматический комплексный адгезиометр (ПАКА-1) состоит из вакуумной камеры 1, уплотняющего устройства 5, фрикционного вариатора со шкалой скоростей 6, винтового механизма, посредством которого осуществляется отрыв плёнки полимера 4, пружинного механизма смены позиций 3, тензометрического устройства 2 (рис. 15).

Тензометрическое устройство состоит из упругого элемента 1 с наклеенными на него четырьмя тензодатчиками, собранными по мостовой схеме, балансировка которой производится отдельно.

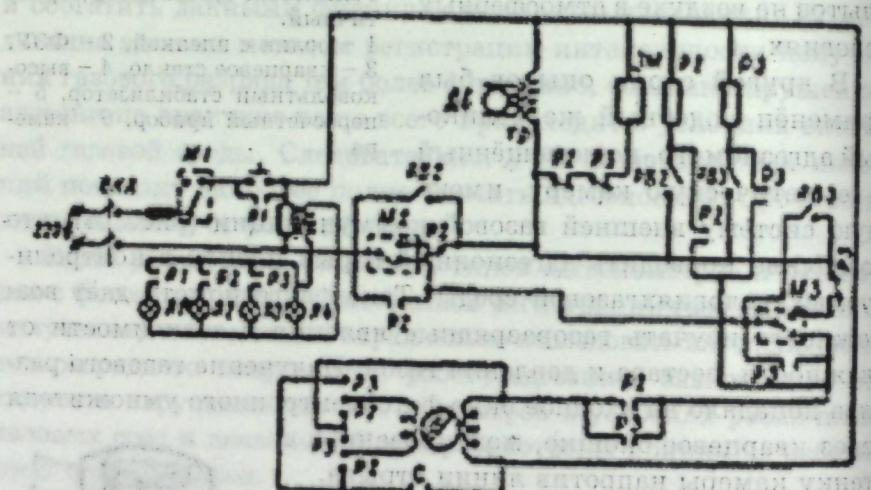


Рис. 16. Принципиальная электрическая схема дистанционного управления процессом адгезионного отрыва в камере.

дится реостатом, установленным на диске, после предварительного взвода пружины может поворачиваться на определённый угол, подводя последовательно каждый из десяти образцов к месту, где производится отрыв.

К плёнке полимера крепятся лёгкие шарики, движущиеся по направляющим в виде кольца на специальных держателях. С помощью этих шариков и захвата осуществляется отрыв.

Пульт управления, электрическая схема которого приведена на рис. 16, работает следующим образом: предварительно гайка с захватом должна быть поставлена в крайнее верхнее или нижнее положение.

При включении в сеть и нажатии кнопки загорается сигнальная лампочка Л 1. Если гайка с захватом находится в

крайнем нижнем положении, а кнопка микропереключателя М2 нажата, через нормально разомкнутый контакт включается катушка электромагнита, срабатывает электротормоз, основной двигатель выключен. Затем подаётся питание на движок Д, с помощью которого происходит механическое включение контактов Д2, в результате чего срабатывает реле 2, которое обеспечивает катушку электромагнита. При этом включается основной двигатель, под действием которого гайка с захватом движется вверх, движок, попадая скользящим контактом в углубление диска, размыкает контакты Д2 и обесточивается.

В крайнем верхнем положении гайка с захватом нажимает на кнопку микропереключателя М3, обеспечивая электродвигатель, и через нормально отомкнутый контакт микропереключателя подаёт питание на электромагнит, включая электротормоз и питание движка. Последний при вращении включает контакты Д3, тем самым подаёт питание на реле 3, контакты которого обесточивают электромагнит и сообщают электродвигателю противоположное вращение; гайка с захватом движется вниз, движок через некоторое время отключается. Процесс может повторяться десять раз. При отрыве десятого образца микропереключатель останавливает работу адгезиометра.

Сигнальные лампочки Л2, Л3 показывают смену движения гайки с захватом, т. е. контролируют отрыв.

На уровне линии отрыва на стойке, позволяющей менять высоту, находится фотоэлектронный умножитель. Запись усиления отрыва ведется на шлейфовом осциллографе через усилитель. Интенсивность свечения через фотоэлектронный умножитель регистрируется непосредственно шлейфовым осциллографом после прохождения пересчётного прибора - самописцем.

Универсальный адгезиометр. Разработанная конструкция комплексного адгезиометра позволяет исследовать адгезию, трение и электрические явления, сопровождающие эти процессы. Благодаря герметичности камеры прибор дает возможность проводить опыты в атмосфере газа при различных давлениях и в вакууме. В опытах, проведенных в атмосфере газа, можно одновременно записывать работу адгезии и интенсивность газоразрядного излучения. При работе в вакуумных ус-

ловиях предусмотрена регистрация электронной эмиссии с помощью установленного внутри камеры вторичного электронного умножителя.

В основном прибор предназначен для изучения спектрального состава газоразрядного излучения. Для этого в стенку камеры против линии отрыва вмонтировано кварцевое окно, через которое излучение попадает на щель монохроматора. Необходимое для спектрометрирования увеличение длительности и повышение интенсивности свечения достигается путём изменения природы и давления газа внутри камеры и применением адгезионных лент достаточной длины. Адгезиометр может быть использован также для изучения газоразрядных явлений при трении полимеров о твёрдую поверхность. Для измерения усилия при адгезионном отрыве и трении в адгезиометре используется пружина тензодатчиками. Адгезиометр снабжён барабаном, устройством для перематывания адгезионной ленты, а также двумя направляющими роликами.

Универсальный адгезиометр состоит из вакуумной камеры, в которой находится устройство, состоящее из четырёх съёмных роликов 3, 4, приводимых во вращение с помощью ступенчатого вариатора скоростей 8. Ось одного из центральных роликов соединяется со ступенчатым вариатором скоростей через дифференциал 7 (рис. 17), поперечное сечение которого показано на рис. 18 (здесь 1 – нижняя коническая шестерня, 2 – водило, 3 – боковые конические шестерни, 4 – пружина с наклеенными тензодатчиками). Водило дифференциала при угловом смещении воздействует на плоскую пружину, второй конец которой наглухо прикреплён к станине прибора 9 (рис. 17). Прибор снабжён барабаном 10, в который вставляются рулон исследуемой длинной ленты и перематывающее устройство, состоящее из катушек 12, на которые наматываются, после отрыва, плёнка полимера и подложка, находящиеся на осях с фрикционами 13. Два боковых роли-

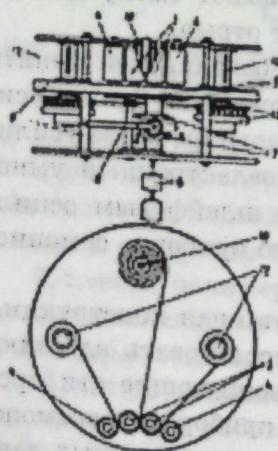


Рис. 17.
Схема расположения узлов и деталей универсального адгезиометра.

рока 4 служат для фиксирования границы отрыва при использовании длинных образцов. Для исследования адгезии в непрерывном процессе получения и нарушения контакта на кольцообразной липкой ленте боковые ролики снимаются, а через первый центральный ролик и катушку перекидывается лента, прилегающая ко второму центральному ролику. Заряд, накопленный на роликах, снимается с помощью системы щёток. Для исследования плоских образцов используется центральный гранёный ролик, снабжённый специальным держателем.

§ 3. Роль компонентов адгезионных пар, влажности, природы и давления газа в газоразрядных явлениях при нарушении адгезии полимеров

В работах (103, 105, 106) было установлено, что газовый разряд в зазоре между разделяемыми поверхностями наблюдается в условиях сухого воздуха и выражен наиболее отчётливо при пониженном давлении (0,1–20 тор) и скоростях отрыва >10 см/сек. Авторами получены характеристики разряда (фотографирование свечения, световые и звуковые эффекты) и измерена работа адгезии в зависимости от внешних условий (ионизация окружающей газовой среды радиоактивными препаратами, изменение давления, облучение адгезионного соединения рентгеновскими лучами и т. д.).

В настоящей работе проведено систематическое количественное изучение газоразрядных явлений при нарушении адгезии полимеров от различных твёрдых тел (материалов и диэлектриков) по методике, изложенной в § 2 настоящей главы, где приёмником светового излучения является фотоэлектронный умножитель (141–144). В качестве приёмника фотонов при нарушении адгезии полимеров фотоумножитель применялся ещё в работе (145), однако систематических исследований автором

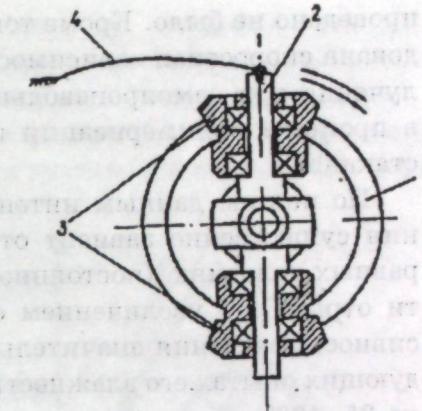


Рис. 18.
Продольный разрез дифференциала с пружиной (узел 7,8 по А-А рис.17).

проведено не было. Кроме того, в цитируемой работе не исследована скоростная зависимость и регистрировалось только излучение при самопроизвольном отслаивании отвердевающего в процессе полимеризации полимера от стенки стеклянного стакана.

По нашим данным интенсивность газоразрядного излучения существенно зависит от влажности воздуха при прочих равных условиях (постоянном давлении и постоянной скорости отрыва). С увеличением относительной влажности интенсивность свечения значительно ослабляется, поэтому в последующих опытах его влажность воздуха поддерживалась на уровне 35–40%.

На рис. 19 в двойных логарифмических координатах приведена интенсивность газового разряда в функции скорости отрыва $v=l/t$, где l – длина отрываемой ленты, t – длительность отрыва. Кривые сняты на адгезиометре (рис. 13). Регистрируемые фотоэлектронным умножителем разряды возникают уже при скорости отрыва $v=2,5 \text{ мм/сек}$, с увеличением последней интенсивность разряда линейно растёт вплоть до $v=100$ (меди, стекло) и 200 мм/сек (сталь, латунь). При скоростях отрыва более 500 мм/сек достигается насыщение. Этот же рисунок демонстрирует влияние материала на интенсивность разряда.

Сравнение этих кривых с адгезиограммами, выражающими зависимость работы адгезии от скорости отрыва (103, 106), показывает, что виды кривых зависимостей $J=f(v)$ и $A-\sigma(v)$ (J – интенсивность разряда, A – работа адгезии) качественно совпадают. Отсюда следует, что интенсивность разряда при адгезионном отрыве может служить параметром, характеризующим адгезию.

При отрыве пластиря от органического стекла разряд обнаруживает малую интенсивность.

С целью выяснения влияния температуры проводились следующие опыты. После приклеивания пластиря образец выдерживался при заданной температуре в течение нескольких часов, после чего проводился отрыв при скорости отрыва ($v=50 \text{ мм/сек}$).

На соответствующих кривых обнаруживается максимум при 80°C в случае металлов и при 60°C – для стекла. Значения интенсивности разряда в максимуме при 80°C для металлов рас-

полагаются в ряд $\text{Жсталь} > \text{Жмедь} > \text{Жлатунь}$, который совпадает с рядом, установленным для прочности склеивания различных металлических поверхностей с kleящими веществами (103).

Исследованы газоразрядные явления при нарушении адгезии системы гуттаперча-стекло и гуттаперча-алюминий. Опы-

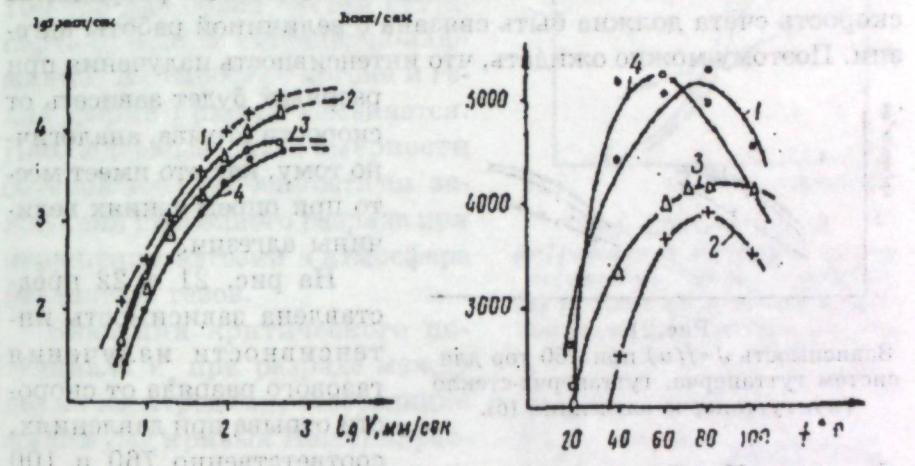


Рис. 19.

Логарифмическая зависимость интенсивности газового разряда от скорости отрыва.

1 – сталь, 2 – латунь, 3 – медь,
4 – стекло.

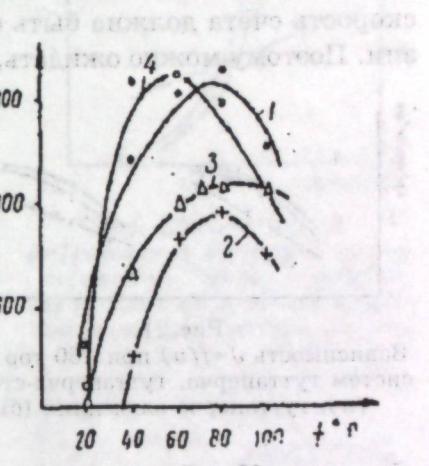


Рис. 20.

Зависимость интенсивности разряда от температуры нагрева

1 – сталь, 2 – латунь, 3 – медь,
4 – стекло.

ты проводились с помощью роликового вакуумного адгезиометра. Перед нанесением плёнки поверхность рабочего ролика тщательно очищалась от загрязнений. Нанесение плёнки происходило из 5%-ного раствора гуттаперчи при вращении ролика со скоростью 2 об/мин. Высушенные на воздухе образцы прогревались до 70°C для перевода α – модификации гуттаперчи в β – модификацию. После выдерживания в течение суток плёнка, образованная на ролике, разрезалась на полоски, рабочие размеры которых составляли: ширина – 11 мм, длина – 182 мм, толщина – 50–70 мкм. Перед опытом камера адгезиометра откачивалась и промывалась несколько раз газом, в котором в дальнейшем производился опыт.

Элементарный акт разрушения адгезионной связи рассматривается как изменение расстояний между обкладками двойного электрического слоя до критического значения, определяемого пробивной прочностью газовой среды. Этот процесс при отслаивании плёнки происходит на элементарном участ-

ке и сопровождается явлениями микроразряда. При этом часть энергии микроконденсатора трансформируется в энергию излучения в видимой и ультрафиолетовой области. Если количество улавливаемых фотоэлектронных умножителем квантов пропорционально интенсивности излучения газового разряда, то скорость счёта должна быть связана с величиной работы адгезии. Поэтому можно ожидать, что интенсивность излучения при

разрядах будет зависеть от скорости отрыва, аналогично тому, как это имеет место при определениях величины адгезии.

На рис. 21 и 22 представлена зависимость интенсивности излучения газового разряда от скорости отрыва при давлениях, соответственно 760 и 100 тор. По оси ординат отложена усреднённая величина J , приведённая к 1 см^2 площади плёнки, по оси абсцисс — скорость отрыва v . Графики обнаруживают отчётливую зависимость характера кривых от природы окружающей газовой

Рис. 21.
Зависимость $J=f(v)$ при 760 тор для систем гуттаперча, гуттаперча-стекло (а), гуттаперча-алюминий (б).

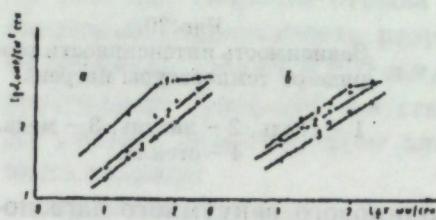


Рис. 22.
То же, что на рис. 21 при 100 тор

среды. Если сравнивать величины J при постоянной скорости отрыва, то можно наблюдать следующие закономерности:

1. При давлении 760 тор для систем гуттаперча-стекло и гуттаперча алюминий величины J располагаются в следующий ряд, зависящий от природы газа: $J_{\text{возд}} < J_{\text{Ar}} < J_{\text{He}}$.

2. При давлении 100 тор для этих же систем наблюдается обратная последовательность ряда, т. е. $J_{\text{He}} < J_{\text{Ar}} < J_{\text{возд}}$.

На рис. 23 представлена скоростная зависимость для систем нитроцеллюлоза-стекло при давлении 760 тор и этилцеллюлоза — стекло при 100 тор. В обоих случаях также можно отчётливо проследить зависимость J от скорости отрыва.

На рис. 24 представлены кривые, иллюстрирующие зависимость J от давления газовой среды для систем гуттаперча-

стекло и гуттаперча — алюминий при скорости отрыва 50 мм/сек. При отрыве на воздухе наблюдается ясно выраженный максимум, соответствующий давлению 100 тор для обеих систем гуттаперча-стекло и гуттаперча-алюминий. В атмосфере аргона и гелия форма кривых изменяется. Наблюдаемые закономерности обусловлены особенностями зажигания пробойного разряда при нарушении адгезии в атмосфере различных газов.

Значения критического потенциала V при разряде между двумя электродами, отвечающие минимуму кривых Пашена, располагаются в следующий ряд: воздух > аргон > гелий. Потенциалы зажигания разрядов в атмосфере различных газов, согласно закону Пашена, зависят не только от давления, но и от разрядного промежутка, величину которого в рассматриваемом случае нельзя определить непосредственно. Тем не менее описанные опыты показывают, что характеристики излучения при адгезионном отрыве обуславливаются в основном природой и электрической прочностью окружающей газовой среды.

Интенсивность газового разряда J , регистрируемая при отрыве плёнок полимеров от твёрдой подкладки, так же как и работа адгезии, зависит от скорости отрыва и достигает некоторого предельного значения при больших скоростях. Кроме того, обнаруживается отчётливо выраженная зависимость от влажности, природы и давления газа.

Изложенный материал является дополнительным подтверждением общих положений электрической теории адгезии и иллюстрирует приложимость закона Пашена для газоразряд-

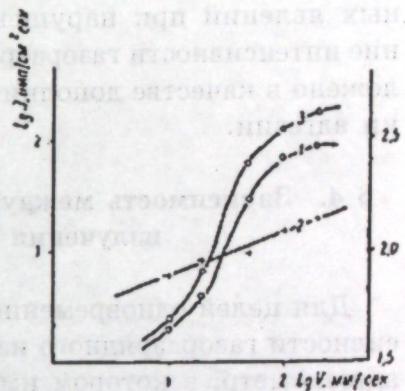


Рис. 23. Зависимость $J=f(v)$ систем нитроцеллюлоза-стекло при 760 тор в воздухе (1) и гелии (3) и этилцеллюлоза-стекло в аргоне при 100 тор

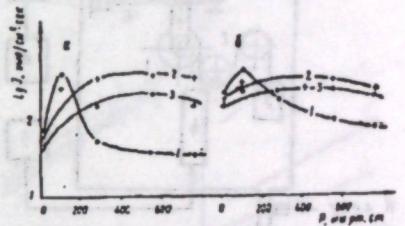


Рис. 24. Зависимости интенсивности разряда от давления газов для систем гуттаперча-стекло (а), гуттаперча-алюминий (б).

1 — воздух, 2 — аргон, 3 — гелий

ных явлений при нарушении адгезионной связи. Определение интенсивности газоразрядного излучения может быть предложено в качестве дополнительного метода для характеристики адгезии.

§ 4. Зависимость между интенсивностью газоразрядного излучения и работой адгезии

Для целей одновременного исследования адгезии и интенсивности газоразрядного излучения был применён роликовый адгезиометр, в котором имелось ещё дополнительное устройство для измерения усилия отрыва с помощью тензодатчиков. Детектором газоразрядного излучения служил фотоэлектронный умножитель. Регистрация импульсов производилась с помощью пересчётной схемы типа Б-2 или ПС-10000.

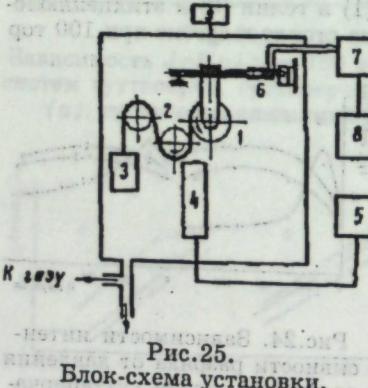


Рис. 25.

Блок-схема установки.

нляемую затем рабочим газом, в среде которого производился адгезионный отрыв.

Опыты проводились в основном на системах гуттаперча-стекло и гуттаперча-алюминий. На рис. 26 и 27 представлены скоростные зависимости интенсивности газоразрядного излучения и адгезии для систем гуттаперча-стекло и гуттаперча-алюминий. Из рисунков следует, что величина работы адгезии, так же как и интенсивность газоразрядного излучения, зависит от природы окружающей газовой среды. Величины A , так же как и величины J , располагаются в ряд: воздух > аргон > гелий. В подобный ряд располагаются также значения критического потенциала при самостоятельном газовом разрыве между двумя металлическими электродами, отвечающими минимуму кривых Пашена.

На рис. 28 представлены скоростные зависимости интен-

сивности излучения и работы адгезии A для случая отрыва композиции каучука от стекла при давлении 100 и 760 тор. Зависимости $J=f(v)$ и $A=\varphi(v)$ представляются прямыми. При постоянном значении скорости отрыва интенсивность газоразрядного излучения, так же как и адгезия, при 100 тор больше, чем при 760 тор. Из приведенных результатов следует, что зависимости $J=f(v)$ и $A=\varphi(v)$ выражаются весьма сходными прямыми, что свидетельствует о пропорциональности величин J и A . Таким образом, наряду с работой адгезии, интенсивность газоразрядного излучения может быть введена как дополнительная характеристика адгезии.

Рис. 26.
Зависимость $J=f(v)$ (левые графики) и $A=\varphi(v)$ (правые графики) при 100 тор для системы гуттаперча-стекло. 1 – воздух, 2 – аргон, 3 – гелий

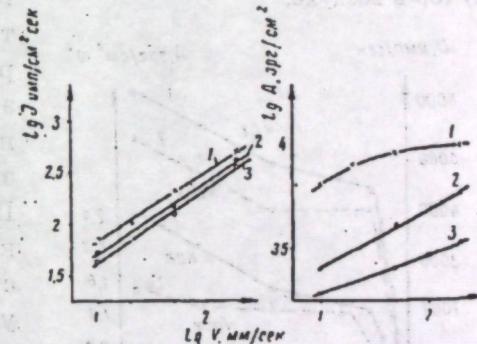


Рис. 27.
То же, что на рис. 26 для системы гуттаперча-алюминий.

§ 5. Связь между газовым разрядом и работой адгезии щелочногалоидных кристаллов и модифицированных пленок политетрафторэтилена

Щелочногалоидные кристаллы обладают хорошими изолирующими свойствами и прозрачны в широком диапазоне видимой области, что делает их перспективными материалами в электротехнической и оптической промышленности. Однако в обычных условиях влияние атмосферной среды на эти кристаллы настолько велико, что сводит почти на нет их практическую значимость. В связи с этим вопросы защиты поверхности этих кристаллов приобретают важное значение.

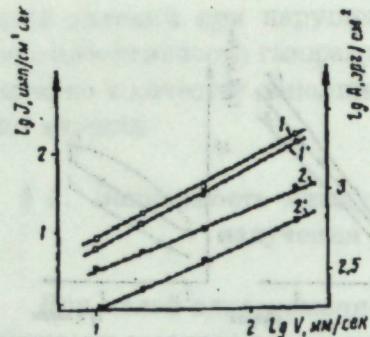


Рис. 28.

Зависимости $J=f(v)$ (кривые 1 и 1') $A=\phi(v)$ (кривые 2 и 2') для системы липкий пластырь-стекло при 100 (кривые 1 и 2) и 760 (кривые 1' и 2') тор в воздухе.

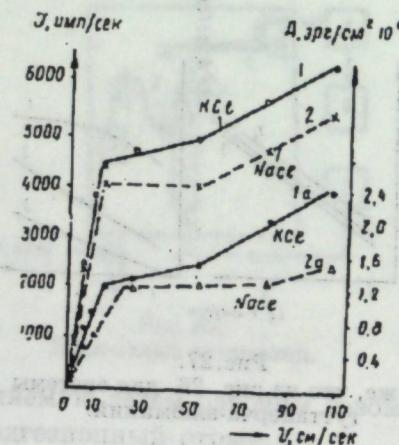


Рис. 29.

Скоростные зависимости интенсивности излучения (кривые 1 и 2) и работы адгезии (кривые 1а и 2а) для системы липкий пластырь - NaCl, липкий пластырь - KCl.

Зависимости работы адгезии и интенсивности газоразрядного излучения от скорости отрыва плёнки выражаются симбатно идущими кривыми. Кристаллы NaCl и KCl характеризуются большими значениями работы адгезии и, в соответствии с этим, значительной интенсивностью излучения газового разряда (рис. 29).

Следующим объектом исследования служили модифицированные плёнки политетрафторэтилена, обладающего ценными

Для защиты поверхности кристаллов типа щелочногалоидных от разрушающего действия атмосферы, представляет большой интерес изучение к ним адгезии полимерных пленок.

Эксперименты проводились с помощью роликового адгезиометра на монокристаллах NaCl и KCl, выращенных из расплавов. При этом одновременно измерялись работа адгезии тензометрическим методом и интенсивность газоразрядного излучения фотоэлектрическим методом при нарушении адгезионной связи и различных скоростях. Предварительные опыты с композицией каучука в качестве адгезива показали, что с увеличением скорости отрыва растёт и доля ультрафиолетового излучения в газоразрядном свечении. Поэтому в целях трансформации этого излучения в область чувствительности фотоумножителя ($3000-6400 \text{ \AA}$) входное окно последнего покрывалось слоем салицилого натрия.

объёмными свойствами, но низкой адгезионной способностью. В литературе встречается большое число работ, посвященных различным способам сообщения ему адгезионных свойств. В частности, в работах (149, 150) предложен метод модифицирования поверхности ПТФЭ путём активирования его в тлеющем разряде с последующей прививкой полимеров винилового ряда. После этой обработки ПТФЭ приобретает хорошие адгезионные свойства.

В наших опытах (151) использовались пленки ПТФЭ: исходная, обработанная в тлеющем разряде, и с привитыми слоями поливинилацетата (ПВА) и полистирола (ПС). Количество привитого полимера выражается в миллиграммах на 1 см^2 поверхности пленки ПТФЭ. Использованные образцы содержали различные количества привитого полимера, колеблющиеся в пределах от 0,1 до $1,6 \text{ mg/cm}^2$.

Опыты проводились на установке, блок-схема которой показана на рис. 30. Одновременно определялись величины работы адгезии и интенсивность газоразрядного излучения при постоянной скорости отрыва для систем: модифицированные пленки ПТФЭ - β - гуттаперча и модифицированные пленки ПТФЭ - композиция каучука с канифолью на тканевой основе (хирургический пластырь). При этом определялось усилие отрыва тензометрическим способом с помощью пружинных колец с наклеенными тензодатчиками, усилителя и шлейфового осциллографа. Нарушение адгезии проводилось в атмосферных условиях (760 тор, 23°C) при скорости отрыва $0,9 \text{ mm/sec}$. Результаты измерений даны в таблице 7.

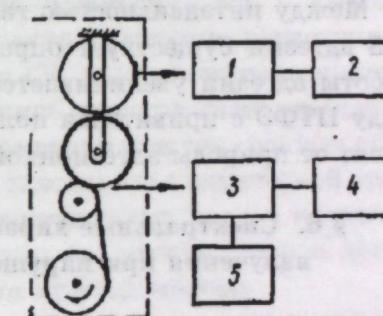


Рис. 30. Блок-схема установки.
1 - тензометрический усилитель,
2 - шлейфовый осциллограф, 3 - ФЭУ, 4 - пересчетный прибор, 5 - высоковольтный стабилизатор

Фторопластово-каучуковая композиция при исследовании спектров адгезиолюминесценции. Таблица 7.

Образец пленки	Композиция каучука		Гуттаперча	
	J, $\frac{\text{имп}}{\text{сек}}$	A, $\frac{\text{эрз}}{\text{см}^2}$	J, $\frac{\text{имп}}{\text{сек}}$	A, $\frac{\text{эрз}}{\text{см}^2}$
Исходная	89	6×10^4	200	незимерима
Обработанная в тлеющем разряде	300	$1,2 \times 10^5$	3584	$3,5 \times 10^4$
С привитым ПС	307	$1,1 \times 10^5$	3837	$2,8 \times 10^4$
С привитым ПВА	367	$1,3 \times 10^5$	5120	$4,9 \times 10^4$

Между интенсивностью газоразрядного излучения и работой адгезии существует определённая связь: с увеличением работы адгезии увеличивается и интенсивность излучения в ряду ПТФЭ с привитыми полимерами. Обе эти величины зависят от природы адгезионной пары.

§ 6. Спектральные характеристики газоразрядного излучения при нарушении адгезии полимеров

Вопрос о спектре излучения при нарушении адгезии полимеров, как и о спектре трибolumинесценции, является чрезвычайно важным, так как от его решения зависит раскрытие элементарного механизма свечения.

Основная методическая трудность эксперимента заключалась в получении достаточно высокой интенсивности свечения для того, чтобы разложить его в спектр. Принцип действия установки показан на блок-схеме (рис. 31).

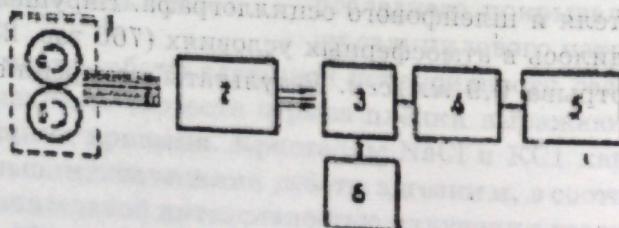


Рис. 31.

Блок-схема установки для исследования спектров адгезиолюминесценции. 1 – роликовый адгезиометр, 2 – монохроматор, 3 – ФЭУ, 4 – усилитель постоянного тока, 5 – потенциометр, 6 – высоковольтный стабилизатор.

Роликовый адгезиометр помещался в вакуумную камеру (1). Так как при нарушении адгезии свечение возникает только в момент отрыва и по интенсивности недостаточно для изучения его спектра, то для получения длительного свечения использовался следующий метод. При вращении роликов с помощью мотора происходило непрерывное образование и нарушение адгезионного контакта. Этот процесс сопровождается визуально наблюдаемым свечением, интенсивность которого зависит от условий опыта (влажности, давления, газа и скорости отрыва). Найдены оптимальные условия, при которых достаточно интенсивное излучение продолжается в течение нескольких минут. Световой поток попадает через кварцевое окно, вмонтированное в стенку камеры, на коллиматор, фокусирующий излучение на щель монохроматора (2). С выхода монохроматора разложенное в спектр излучение регистрируется с помощью фотоумножителя (3), усилителя постоянного тока (4) и потенциометра (5). Запись спектра газоразрядного излучения производится потенциометром при синхронном вращении мотором барабана, жёстко связанного с оптической призмой монохроматора. Для определения длин волн в качестве реперов использовались наиболее яркие линии ртути и аргона, а также дисперсионная кривая монохроматора.

На рис. 32 приведены спектры излучения, возникающего при отрыве композиции каучука от фторопласта, латуни и алюминия. I Спектры газоразрядного свечения характеризуются рядом хорошо разрешённых линий, принадлежащих базоту и кислороду атмосферы. Для разных подложек наблюдаются общие линии в области 3960, 4025, 4180, 4260 и 4325 Å. Свечение при нарушении адгезии обнаруживает также спектральные линии, обусловленные возбуждением газовых молекул и атомов при электрическом разряде.

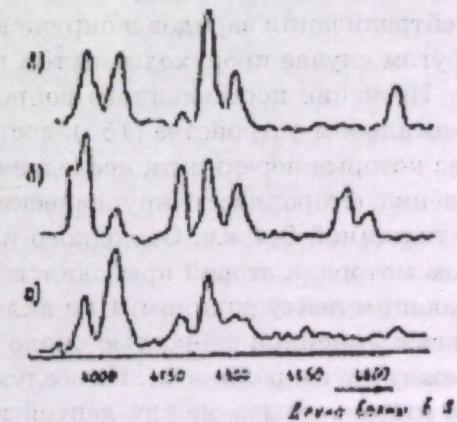


Рис. 32. Спектры адгезиолюминесценции при отрыве липкого пластиря от фторопласта (а), латуни (б), алюминия (в).

§ 7. Газоразрядные явления при непрерывном процессе создания и нарушения контакта между полимером и твердой поверхностью

Явление внешнего трения, обычно рассматриваемое как непрерывный процесс последовательного установления и нарушения [контакта, почти всегда сопровождается трибоэлектрическим эффектом, генерацией электростатических зарядов противоположного знака на контактирующих поверхностях. К электростатическому заряжению поверхностей приводит также нарушение предварительно созданного адгезионного контакта между полимерной пленкой и твёрдой подкладкой.

Нарушение адгезионного контакта – процесс нестационарный, он сопровождается разделением обкладок равновесного и стабильного двойного электрического слоя, на границе раздела. В динамическом же процессе непрерывного установления и нарушения контакта образующиеся и нарушающиеся мгновенно двойные слои не могут рассматриваться как равновесные и стабильные. Образование и нарушение контакта в процессе адгезии и трения имеют свои специфические особенности. Несмотря на это, в механизме сопровождающих эти процессы электрических явлений имеется много общего. Так, например, оба процесса ведут к накоплению разноимённых зарядов и, как следствие, к возникновению больших разностей потенциалов между контактирующими поверхностями. Нейтрализация зарядов в окружающей газовой среде в том и в другом случае происходит путём газового разряда.

Изучение поставленного вопроса проводилось на экспериментальном устройстве (155), состоящем из двух роликов, через которые перекинута исследуемая полимерная лента (фотопленка, фторопласт, хирургический пластырь) шириной 25 мм и толщиной 0,4 мм. Ось одного из роликов соединялась с валом мотора, а второй приводился в соприкосновение с прижимающим ленту роликом. При включении мотора лента вращалась с линейной скоростью около 150 см/сек, будучи зажатой между двумя роликами. На воздухе при нормальных условиях по линии отрыва между лентой и прижимающим роликом в темноте визуально наблюдается свечение шириной 1–2 мм.

Приёмником газоразрядного излучения в установке служил фотоэлектронный умножитель, а для регистрации элект-

рических импульсов использовались обычные усилители и пересчётные приборы.

Процесс образования и нарушения контакта сопровождается непрерывной генерацией, накоплением и диссипацией статических зарядов на разделяемых поверхностях. Разрядный потенциал при этом зависит от электрической прочности среды. Для воздуха критическая напряжённость равна 30 кВ/см, выше которой происходит газовый разряд.

Исследование газоразрядного свечения в этих условиях показало, что интенсивность его при постоянной скорости отрыва достигает некоторого предельного значения через определённый промежуток времени, зависящий от природы контактирующей пары. Результаты представлены на рис. 33. Подъём кривых в начале опыта обусловлен испарением влаги и начальными изменениями поверхности трущейся ленты (снятие верхнего слоя и обнаружение внутренних слоев).

Предельное значение интенсивности свечения сохраняется довольно продолжительное время (до 10 часов), если условия опыта (влажность и другие характеристики воздушной среды) остаются постоянными. При использовании липкого пластиря через несколько часов происходит уменьшение максимального значения. Интенсивность свечения в результате износа kleящего вещества.

Изменение материала подложки показывает, что для данной Полимерной пленки газоразрядное свечение более интенсивно при контакте с диэлектриками, чем с металлами. В обычных условиях фторопласт, не обладающий адгезией к стеклу или металлу, в процессе трения о стекло или медь обнаруживает газоразрядное свечение. Но интенсивность свечения растёт с увеличением адгезии в ряду, хирургический пластырь > эфир целлюлозы > фторопласт.

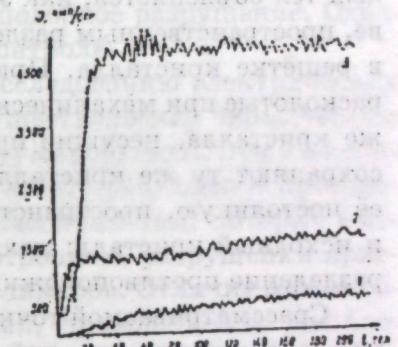


Рис. 33.
Зависимость интенсивности газоразрядного излучения при трении полимеров о стекло.
1 – фторопласт, 2 – фотопленка, 3 – липкий пластырь.

ГЛАВА IV

ЯВЛЕНИЯ ГАЗОВЫХ РАЗРЯДОВ ПРИ РАЗРУШЕНИИ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ

§1. Возбуждение электрических явлений при разрушении кристаллогидратов

Совокупность электрических явлений (газовые разряды, электронная эмиссия) при раскалывании или дроблении твёрдых тел объясняется, как это следует из обзора во второй главе, пространственным разделением противоположных зарядов в решётке кристалла. При этом существенно отметить, что расколотые при механическом разрушении части одного и того же кристалла, несущие противоположные по знаку заряды, сохраняют ту же кристаллическую структуру (тип решётки, её постоянную, пространственное расположение частиц), что и исходный кристалл; механическая энергия реализована на разделение противоположных зарядов.

Со рассматриваемой точки зрения, вопросы об интенсивности электрических явлений при механическом разрушении и о том, почему одно и то же вещество обнаруживает электрические явления при импульсных (ударных) воздействиях и не обнаруживает их при других способах механического воздействия (напр., деформационном), могут быть связаны с характером разрушения, выражаящегося в скоростной зависимости интенсивности электрических явлений при адгезионном разрушении, но отчётливо не понятого ещё при когезионном типе разрушения твёрдых тел.

Таким образом, развивая представление о связи возбуждения электрических явлений при когезионном и адгезионном типах разрушения со способом и скоростью разрушения, мы приходим к двум общим выводам:

1. В отношении возбуждения электрических эффектов при когезионном типе разрушения наиболее эффективными должны быть способы, обеспечивающие такой характер разрушения в однородном теле, который сопровождается массовым образованием дефектов.

2. Интенсивность, электрических эффектов должна быть непосредственно связана со скоростью, разрушения.

Классическим объектом для осуществления такого, типа разрушения являются монокристаллы кристаллогидратов. Они характеризуются критической температурой потери кристаллизационной воды, при которой происходит фазовое превращение, причём процесс сопровождается разрушением исходной фазы, уходом определённых и перегруппировкой оставшихся частиц. Разрушение кристаллогидратов может быть достигнуто и другими способами, например, выветриванием или вакуумированием. Что касается электрических явлений при термической обработке, выветривании или вакуумировании кристаллогидратов, то они должны зависеть от того, с какой скоростью осуществляется подобное разрушение. Однако оно не поддаётся надёжному контролю.

Настоящая глава посвящена исследованию электрических явлений в кристаллогидратах осуществляемым термическим способом, выветриванием или вакуумированием. Эти электрические явления возникают в результате разделения противоположных по знаку зарядов и аналогичны тем, которые имеют место при механическом анизотропном, разрушении кристаллов или нарушении адгезии полимеров. Отличие может состоять лишь в способе разрушения, приводящем к разделению зарядов. Такие же электрические эффекты могут иметь место и при распаде твёрдых растворов на основе щёлочногалсийных соединений. Если эти эффекты до сих пор ещё не обнаружены в указанных системах, то, вероятно, это связано только с отсутствием соответствующих экспериментов при подходящих скоростях фазового превращения и распада неравновесных твердых растворов.

Следует особо отметить, что, хотя электрические эффекты, сопутствующие разрушению кристаллогидратов, специально не изучались, сам способ разрушения выветриванием давно и широко используется на практике при получении безводного сернокислого натрия из моно- или поликристаллов мирабилита ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$) в сульфатной промышленности.. Этот способ позволяет достичнуть исключительно высокой степени дисперсности получаемого продукта благодаря тому, что разрушение идёт с разрывом почти всех межатомных и межмолекулярных связей. На электрических эффектах в естественных условиях превращения кристаллов мирабилита в безводный сульфат натрия и их последствиях мы специально остановимся ниже.

Указанные электрические явления при разрушении кристаллогидратов, в результате удаления из решётки частиц кристаллизационной воды, впервые обнаружены на десятиводном кристаллогидрате сернокислого натрия ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10\text{H}_2\text{O}$). Первое сообщение об этом дано в работах (156, 157). В дальнейшем эти явления подтверждены на кристаллогидратах: $\text{NiSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Li}_2\text{SO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$.

Рассмотрим процесс на примере мирабилита. Последний, имеющий формулу $\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10\text{H}_2\text{O}$, представляет собой тектогидрат (158) – лёд, стабилизированный присутствием в структуре стягивающих ионов Na^+ и SO_4^- . В кристаллической решётке ледяного гидрата молекулы воды расположены в виде ионов H^+ , OH^- , H_3O^+ , так что удаление этих частиц из структуры сопровождается разрывом водородных, гидроксильных и оксониевых связей и оставшаяся рыхлая структура из ионов Na^+ и SO_4^- представляет собой неравновесный каркас, который способен к саморазрушению, перестройке и уплотнению.

Процесс может протекать с огромной скоростью с перестройкой кристаллической структуры, а также с изменением всех термодинамических параметров, в частности, с уменьшением свободной энергии системы за счёт роста общей – свободной поверхности частиц твёрдой фазы. В отношении изменения термодинамических параметров процесс может оказаться аналогичным самопроизвольному диспергированию некоторых твёрдых тел при сильном понижении свободной поверхностной энергии под давлением поверхностно-активных веществ (159). Неудивительно поэтому, что саморазрушение рыхлого каркаса из ионов Na^+ и SO_4^- с разорванными водородными, гидроксильными и оксониевыми связями, протекающее с огромной скоростью, может сопровождаться пространственным разделением противоположных по знаку зарядов, приводящим к возникновению сильных микрополей в элементарных областях.

Оценим поверхностную плотность зарядов на элементарных участках новой фазы, исходя из дискретного характера наблюдаемых пробойных разрядов. По теории Таунсенда электронная лавина в газе может развиваться только в том случае, если электрон на лине свободного пробега в, электрическом поле может приобрести энергию, большую или равную потенциалу ионизации молекул газа (см. формулу (10) в главе 1):

$$eE\bar{\lambda}_e \geq eV_i \quad (10)$$

Здесь E – напряжённость поля в локальной области, где происходит разряд, e – заряд электрона,

$\bar{\lambda}_e$ – средняя длина свободного пробега электрона, V_i – ионизационный потенциал молекул газа. Напряжённость поля в области разряда

$$E=4\pi G \quad (31)$$

где: G – поверхностная плотность заряда. Следовательно,

$$G \geq \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{V_i}{\bar{\lambda}_e} \quad (50)$$

Используя формулу (4) $\bar{\lambda}_e = 4\sqrt{2\lambda_1}$ получим:

$$G \geq \frac{1}{16\sqrt{2}\pi} \cdot \frac{V_i}{\lambda_1} \quad (51)$$

где: λ_1 – средняя длина свободного пробега молекулы в газе.

При атмосферном давлении в воздухе (см. таблицу 2) $\lambda_1 = 6 \times 10^{-6}$ см и по (10) $V_i \approx 15$ в. При этих данных из формулы (51) получим $\delta \geq 10^2$ СГСЭ на 1 см³. Этой плотности электризации соответствует $n \approx 2 \times 10^{11}$ элементарных зарядов на 1 см². Учитывая, что разряды в свежеобразованных кристаллах сернокислого натрия или при разрушении мирабилита наблюдаются и при повышенных давлениях до 1,5 атм. воздуха, заключаем, что G существенно больше 10^2 СГСЭ на 1 см².

Явления газовых разрядов при удалении частиц кристаллизационной воды из структуры мирабилита вначале были обнаружены при кристаллизации тонкого слоя водного раствора сернокислого натрия на плоской подкладке. В связи с этим большинство экспериментов проведено в условиях свежеобразованных кристаллов сернокислого натрия, что потребовало разработки специальной методики приготовления разрядаактивных препаратов. С другой стороны, разработаны методики регистрации этих разрядов с использованием различных типов ионизационных камер и современной импульсной электронной аппаратуры. В эксперименте применялись также многоканальные амплитудные анализаторы импульсов.

§ 2. Физико-химические характеристики сульфата натрия и его кристаллогидратов

Рассмотрим вкратце физико-химические свойства сульфата натрия и его кристаллогидратов. Сульфат натрия существует в форме безводной соли Na_2SO_4 , устойчивой десятиводной соли $\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10\text{H}_2\text{O}$ и неустойчивой семиводной соли $\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$. Безводный сульфат натрия имеет удельную теплопроводность $C_p = 0,2141 \text{ кал/г.град}$ при 25°C и диэлектрическую проницаемость $\epsilon = 7,9$ при 20°C , а его десятиводный устойчивый гидрат, соответственно, $C_p = 0,439 \text{ кал/г.град}$ и $\epsilon = 5,0$ при тех же температурах (160). Имеются указания, что существуют также гидраты $\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 4\text{H}_2\text{O}$ (161). По данным Г. Вырубова (162) и Ф. Крачека (163), безводный сульфат натрия образует пять полиморфных, модификаций, существующих в интервале температур от 190 до 250°C . При температурах ниже 197° устойчивой формой является собственно тенардит (α – форма или $\text{Na}_2\text{SO}_4 - V$). Он образует кристаллы ромбической сингонии, спайность совершённая по [001], менее совершённая по [110] и [010]. Оптические константы: $N_g = 1,471$, $N_p = 1,477$ и $N = 1,484$. Плотность $2,673 \text{ г/см}^3$, твёрдость – 2,7. При нагревании тенардита до 197°C он превращается в β – форму ($\text{Na}_2\text{SO}_4 - IV$). Кристаллы этой формы относятся к моноклинной системе и обладают наибольшей плотностью ($2,697 \text{ г/см}^3$). В интервале температур от 210° до 235°C существует γ – форма сульфата натрия или $\text{Na}_2\text{SO}_4 - III$. Она образуется в виде ромбических кристаллов с коэффициентом преломления $1,480$ – $1,485$ при охлаждении расплавленного тенардита. Плотность кристаллов $2,631 \text{ г/см}^3$; γ – форма на воздухе может перейти в β – форму.

В узком интервале между 228 – 238°C существует малоустойчивая форма сульфата натрия ($\text{Na}_2\text{SO}_4 - II$) сенным двойным лучепреломлением ($N_g = 1,465$ и $N_m = 1,480$). При температуре выше 240°C устойчива моноклинная форма $\text{Na}_2\text{SO}_4 - I$ с коэффициентом преломления меньше $1,475$.

При температуре выше 500° , по данным (162, 163), существует δ – форма сульфата натрия. Однако, рентгенографически подтверждено (164) существование только трёх модификаций:

$\text{Na}_2\text{SO}_4 - I$, устойчивый выше 240°C ; $\text{Na}_2\text{SO}_4 - II$ тенардит, устойчивый при комнатной температуре, и $\text{Na}_2\text{SO}_4 - III$ метастабильный ниже 185° .

Наиболее значительный тепловой эффект полиморфного превращения сульфата натрия наблюдается при 240°C и равняется 2068 кал/моль (165). На кривых нагревания сульфата натрия при 240°C обнаруживается эндотермический эффект, обусловленный полиморфным превращением (166).

Сульфат натрия плавится при $884,7^\circ\text{C}$ и кипит при 1429°C . Но при 1000°C начинается разложение, которое, однако, может произойти в сильной степени только при 2178°C .

Сульфат натрия растворяется в воде с положительным тепловым эффектом. При этом теплота растворения – формы равняется $56,9 \text{ кал/моль}$, а более высокотемпературные формы при растворении выделяют до 750 кал/моль .

На рис. 34 изображена политермическая диаграмма системы $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, характеризующая растворимость сульфата натрия в воде при разных температурах (168). Из диаграммы следует, что ниже $32,38^\circ\text{C}$ устойчивой твёрдой фазой является десятиводный гидрат (мирабилит или глауберовая соль). В пределах от $32,38$ до 233°C донной фазы существуют ромбические кристаллы Na_2SO_4 , которые при 233°C превращаются в кристаллы моноклинной системы. В интервале температур от $-3,55^\circ$ до 24 – 25°C существует метастабильный семиводный гидрат $\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$.

Мирабилит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10\text{H}_2\text{O}$ образует прозрачные моноклинно-призматические кристаллы. Отношение осей $a : b : c = 1,10964 : 1 : 1,23882$. Спайность полная по [100], по [001] и [011] спайность выражена слабо, по остальным направлениям – раковистый излом. Твёрдость 1,5. Наиболее частые формы [001] и [100]; кристаллы обычно игольчатые. Коэффициент преломления – 1,396. Общая формула для удельного веса (169):

$$d^4 = d^4(1 - 10^4 at + 10^7 bt^2) \quad (52)$$

где $a = 14$, $b = 15$.

Упругость пара десятиводной соли при 25°C равна $19,0 \text{ м.м.}$

Зависимость упругости пара от температуры выражается следующей эмпирической формулой:

$$\ln P = 10,566 \frac{2794}{T^3} \quad (53)$$

Мирабилит плавится инконгруэнтно при 32, 34°C в своей кристаллизационной воде, выделяя безводную соль и онасыщенный ею раствор. Терплота плавления мирабилита 56,9 кал/г или 1659,0 кал/моль. Терплота гидратации равна 24400 кал/моль (171). Гидратация идет медленно. На воздухе мирабилит легко теряет кристаллизационную воду, разрушается и рассыпается в порошок. Обратное поглощение воды в атмосфере, насыщенной парами воды, идет медленнее. Отдача кристаллизационной воды идет равномерно, без излома на кривой в области семиводной соли. Упругость пара мирабилита исследована в (172–173).

Семиводный гидрат имеет молекулярный вес, равный 268,16. Содержит 53,02% Na_2SO_4 и 46,98% H_2O . При медленном охлаждении насыщенного при 32,34°C раствора в отсутствии зародышей мирабилита или изоморфной с ним соли, при температуре около 5°C выделяется $\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$. Раствор, насыщенный семиводной солью, является пересыщенным «по отношению к мирабилиту и при внесении зародышей последнего моментально кристаллизуется.

Химический состав тенардита: 32,38% Na; 22,57% S и 45,05% O. Молекулярный вес 142,05. Молекулярный вес мирабилита равен 322,21. Содержит 47,09% Na_2SO_4 и 55,91% H_2O . Проанализируем диаграмму растворимости сернокислого натрия, приведенную на рис. 34.

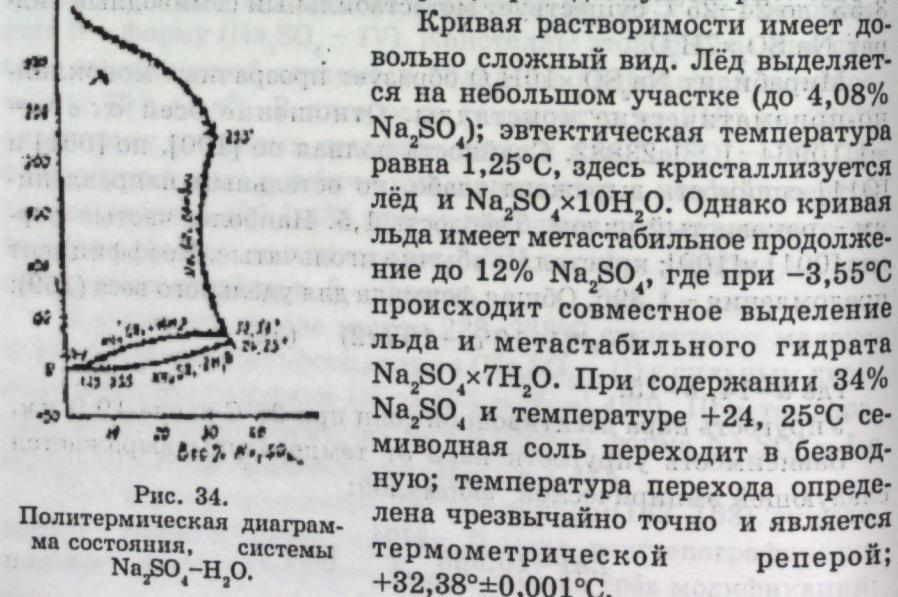


Рис. 34.

Политермическая диаграмма состояния, системы $\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$.

Далее расположена ветвь ромбической модификации безводного сернокислого натрия. По мере повышения температуры растворимость этой соли: сначала понижается на 4% при 125°C, а затем снова увеличивается на 2,5%. При 233°C происходит переход ромбической модификации в моноклинную. Растворимость её резко падает с повышением температуры и при 350°C составляет всего 2,34%.

§ 3. Применение ионизационной камеры

и фотоэлектронного умножителя для детектирования дискретных газовых разрядов в кристаллах

Ионизационная камера и две методики регистрации дискретных газовых разрядов. Спонтанные газовые разряды в свежеобразованных кристаллах Na_2SO_4 легко регистрируются с помощью ионизационной камеры. Последняя работает как «интегральная» при измерении суммарной ионизации за определённый промежуток времени, когда для регистрации ионизационного тока используется электрометр или усилитель постоянного тока.

При работе с альфа-активными препаратами, когда требуется знание общего числа и энергии отдельных частиц, камера используется в «импульсном» режиме. Оба типа камер конструктивно ничем не отличаются друг от друга. В отличие от камер «интегральных» в «импульсных» камерах регистрация производится при использовании специальных линейных широкополосных усилителей (174–176).

Однако при использовании интегральной камеры кривые, выражающие кинетику затухания разрядов, имели пилообразный вид, ясно указывая на прерывистый характер разрядов (см. рис. 38). В связи с этим большинство измерений были проведены с помощью импульсной камеры.

Допустим, что собирающий электрод 1 (рис. 35) соединён со входом линейного усилителя, а высоковольтный электрод 2

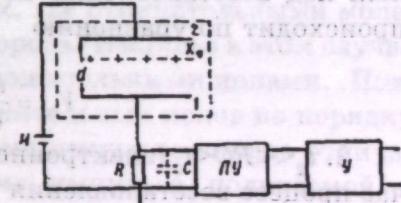


Рис. 35.
Принципиальная схема
импульсной ионизационной
камеры.

И – источник высокого напряжения, ПУ – предусилитель, У – основной усилитель.

имеет отрицательный потенциал по отношению к земле. Величина этого потенциала обычно составляет несколько тысяч вольт. Пусть камера наполнена аргоном при атмосферном давлении и межэлектродное расстояние d составляет порядка 1 см. Предположим теперь, что альфа-частица проходит параллельно электродам камеры и оставляет за собой ионизированный трек. Тогда под действием электрического поля электроны будут двигаться к собирающему электроду со скоростью порядка 10^6 см/сек, а положительные ионы — к высоковольтному электроду со скоростью порядка 10^3 см/сек. Так как собирающий электрод изолирован от земли большим сопротивлением, при достижении электронами данного электрода на этом сопротивлении возникает импульс напряжения:

$$V_{bx} = \frac{enx_0}{Cd} \quad (54)$$

Этот импульс напряжения благодаря высокой скорости движения электронов характеризуется очень крутым, подъёмом. Импульс напряжения затем поднимается значительно медленнее до значения

$$V_1 B x^{lm} = -en/C \cos\phi = 0 \quad (55)$$

благодаря движению медленных положительных ионов в сторону высоковольтного электрода. C — суммарная входная ёмкость схемы, она определяется из $C = C_{bx} + C_M$, где C_{bx} — ёмкость входной лампы предсилителя, C_M — ёмкость собирающего электрода относительно земли, C_M — ёмкость монтажа относительно земли.

1. $RC > t_2$ (ионно-импульсная камера). В этом случае временный ход восстановления потенциала собирающего электрода происходит по уравнению

$$V_{bx} = \frac{en}{C} \cdot \frac{1}{e^{RC}} \quad (56)$$

2. $t_2 < RC < t_2$ (электронно-импульсная камера). В этом случае процесс восстановления потенциала электрода происходит по уравнению

$$V_{bx} = \frac{enx_0}{Vd} \cdot e^{\frac{t}{RC}} \quad (57)$$

Из рис. 41 нетрудно видеть, что камера с большой постоянной времени $RC > t_2$ имеет меньшую разрешающую способность,

чем камера с малой постоянной времени $t_2 < RC < t$. Однако в случае электронно-импульсной камеры высота импульса определяется не только числом пар ионов, созданных ионизирующей частицей, но также и расположением трека этой частицы относительно электродов. Действительно, амплитуда импульса будет определяться разностью между зарядом электронов, достигших собирающего электрода, и зарядом, индуцированным положительными ионами. Это влияние положительных ионов будет различно при различном положении их в камере в момент возникновения. В этом случае импульс на собирающем электроде определяется выражением

$$V_{bx} = -\frac{en}{C} \left(1 - \frac{x}{d} \cos\phi \right) \quad (58)$$

где: x — расстояние центра тяжести ионов от высоковольтного электрода, ϕ — угол между силовыми линиями поля и треком частицы.

Чтобы исключить угловую зависимость величины импульса, используют импульсную камеру с сеткой, которая экранирует собирающий электрод от влияния положительных ионов. В этом случае величина импульса определяется выражением (55), т.е. суммарным зарядом, переносимым электронами, и ёмкостью входа.

Всё рассмотренное относится к случаю, когда камера наполнена электроположительным газом и первая стадия образования импульса завершается сбором электронов. Если камера наполнена электроотрицательным газом, то электроны могут захватываться молекулами этого газа и перенос заряда будет осуществляться отрицательными ионами. Такое явление имеет место в воздушных камерах, где отрицательными молекулами являются молекулы кислорода. Импульс в этом случае образуется отрицательными и положительными ионами. Подвижности отрицательных и положительных ионов по порядку величины равны друг другу. Форма импульса сильно отличается в воздушной камере от формы импульса, получаемой в камере, наполненной аргоном или азотом.

В работе с воздушной камерой RC выбирается больше времени полного сабирания ионов ($RC > t_2$), так что разрешающая способность её невелика (10^{-2} — 10^{-3} сек).

Для регистрации импульсов от ионизационной камеры применяемые усилители должны удовлетворять ряду требований.

Во-первых, усилитель должен быть линейным, т. е. величина амплитуды импульса на выходе ($V_{\text{ых}}$) должна быть пропорциональной амплитуде импульса, подаваемого на вход, усилителя ($V_{\text{вх}}$): $V_{\text{ых}} = KV_{\text{вх}}$, где K – коэффициент усиления усилителя. Пределы линейности усилителя характеризуют значения амплитуд-импульсов, которые усиливаются данным прибором пропорционально;

Во-первых, усилитель должен иметь большой коэффициент усиления. Например, альфа-частица полония создаёт 2×10^5 пар ионов, С составляет порядка $30 \mu\text{F}$ и величина импульса оказывается равной 10^{-3} в. Чтобы усилить этот импульс до $10-100$ в, когда его можно зарегистрировать с помощью пересчётной схемы, необходимо иметь усилитель с коэффициентом усиления 10^5-10^6 .

В-третьих, усилитель должен обладать низким уровнем «шумов». «Шумом» называются импульсы, возникающие в усилителе вследствие флуктуации потенциала сетки входной лампы, эмиссии катода и т. д. Из-за шумов усилителя ограничивается возможность регистрации частиц, создающих в камере малую ионизацию. Например, бета-частица с энергией $1,7 \text{ MeV}$, создаёт в воздухе при атмосферном давлении на 1 см пути 65 пар ионов. Если путь этой частицы в камере равен 10 см, общая ионизация будет: $en = 1,6 \times 10^{-19} \times 65 \times 10 = 1,04 \times 10^{-16}$ кулона. При ёмкости $30 \mu\text{F}$ амплитуда импульса будет равна $1,04 \times 10^{-16} / 30 \times 10^{-12} = 3,4 \times 10^{-6}$ в. Амплитуда шума в усилителе типа «Да» или «Дб» приблизительно равна 25 мкв, следовательно, импульс от такой частицы не может быть зарегистрирован на фоне шума. Важной характеристикой усилителя является отношение амплитуд рабочего импульса к шуму ($V_{\text{вх}}/V_{\text{ш}}$). Это отношение стремится увеличить путём подбора сопротивления ламп, режима входного каскада и уменьшения величины ёмкости С.

В-четвертых, усилитель не долженискажать формы импульса, возникшего в камере. Формой импульса определяется необходимая ширина полосы пропускаемых частот. Шириной полосы пропускаемых частот называется область частотной характеристики с постоянным коэффициентом усиления. Верхний предел полосы пропускаемых усилителем частот определяется временем нарастания импульса $F_B = \frac{1}{t_1}$. Для

электронного импульса $t_1 \sim 10^{-6}$ сек, следовательно $f_B^{-1} \text{ MГц}$. В случае ионного импульса $f_B \sim 20-30 \text{ кГц}$. Нижний предел полосы пропускаемых частот определяется длительностью (нарастание+спад) импульса. Для ионного импульса время сокращения ионов $t_2 \sim 10^{-3}$ сек. Постоянную времени входного каскада усилителя выбирают на порядок больше, т. е. $RC \sim 10^{-2}$ сек. Тогда нижний предел пропускаемых частот определяется $f_H = 1/10$

Таблица 8

Тип усилителя	Коэффициент усиления усилителя, K	Уровень шумов на воде, $V_{\text{ш}}$	Частотная характеристика	
			Нижний предел f_L	Верхний предел f_H
«Да» или «Дб»	10^4-10^6	25 мкв	40-400 гц	3-30 кГц
«VII-2»	$10^3-3 \times 10^5$	75 мкв	2,5-200 кГц	7 кГц-5 мГц
(Сирень)				

$t_2 = 1/RC \sim 100$ гц. В случае, когда камера работает в режиме регистрации электронного импульса, нижний предел частоты пропускания может быть выбран порядка $f_L \sim 10$ кГц.

В наших экспериментах, применялись два типа усилителей. В таблице 8 приведены основные их характеристики.

Как следует из рассмотрения принципа работы ионизационной камеры, для возникновения в ней регистрируемых радиоэлектронной аппаратурой электронных и ионных импульсов важно наличие более или менее мощной ионизации в объёме камеры. Эта ионизация не обязательно должна создаваться только альфа или другими ядерными частицами. Камера должна реагировать также на те ионизации, которые будут создаваться в её объёме локальными разрядами пробойного или искрового типа. При регистрации самопроизвольных разрядов в кристаллах Na_2SO_4 в наших опытах речь идёт об улавливании электродами камеры лишь небольшой доли рассеянных носителей, основная же часть ионизации нейтрализуется по месту разряда за счёт всевозможных рекомбинаций.

На рис. 36 показана блок-схема установки для измерения интегрального тока, а на рис. 37- когда камера работает в импульсном режиме и разряд фиксируется в виде отдельного импульса (1' – ионно-импульсная камера, 1 – электронно-им-

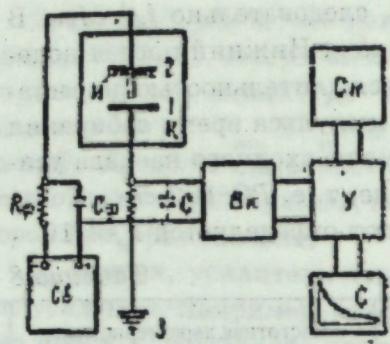


Рис. 36. Блок-схема установки для измерения интегрального тока от дискретных разрядов. К – камера, 1 и 2 – электроды, Cv – высоковольтный стабилизатор, I – источник разрядов, Bk – выносной блок, Kf и Cf – фильтр, C – входная ёмкость, У – усилитель постоянного тока, Si – источник питания усилителя постоянного тока, С – самописец.

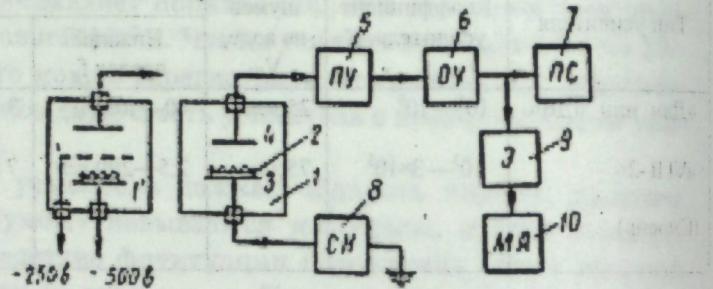


Рис. 37. Блок-схема импульсной установки.

1 – двухэлектродная камера, 2 – трехэлектродная камера с сеткой, 3 и 4 – электроды, 5 – источник разрядов, 5 – предусилитель, 6 – основной усилитель, 7 – пересчетный прибор, 8 – высоковольтный стабилизатор, 9 – экспандер, 10 – многоканальный анализатор типа АИ-100 или «Радуга».

импульсная камера). Экспандер (9 на рис. 37) и многоканальный амплитудный анализатор импульсов (10 на рис. 37) используется только при изучении распределения импульсов по амплитудам, которое сопоставляется с распределением пробойных разрядов по мощности.

На рис. 38 и 39 приведены записи дискретных разрядов, возникающих всвежеобразованных кристаллах сернокислого натрия (опыты производились на воздухе при атмосферном давлении и влажности 35–40%).

Рис. 38 – запись на самописце интегрального тока. На установке (рис. 36) видно, что ток убывает со временем почти по экспоненте, штрихи на кривой соответствуют одиночным разрядам. Спустя некоторое время, после начала записи прибор может вообще не показывать среднего интег-

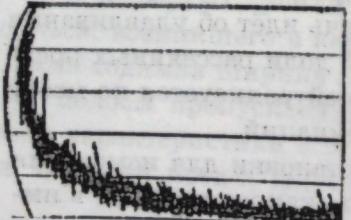


Рис. 38. Запись интегрального тока на самописце.

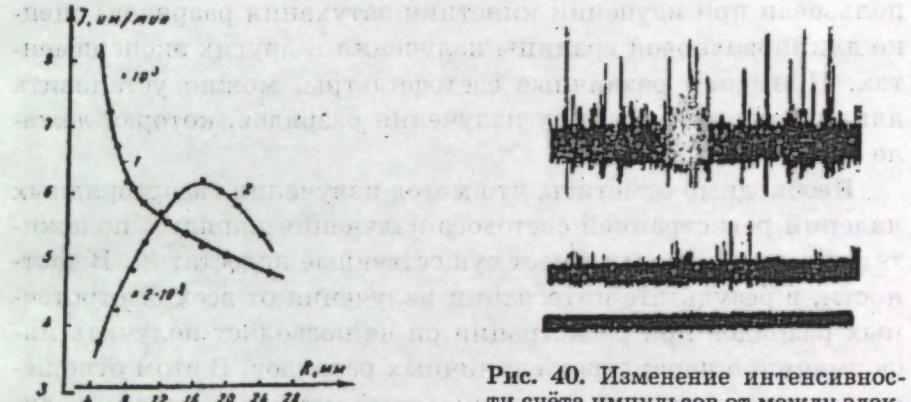


Рис. 39. Изменение интенсивности счёта импульсов от междуэлектродного расстояния в камере.
1 – разрядоактивный препарат, 2 – препарат урана.

рального тока, но следующие друг за другом одиночные всплески могут продолжаться очень долго. В эти моменты стрелка прибора отскакивает вправо и возвращается на нуль.

Рис. 39 – запись с экрана шлейфового осциллографа, подключённого к выходу усилителя при работе по схеме рис. 37, когда регистрируются Отдельные разряды. Длительность одиночного разряда, оцененная по параметрам усилителей, соответствует величине 10^{-6} сек, что согласуется с данными Беляева и Майера.

В работе (177) описана настройка серийно выпускаемой альфасчётной установки применительно к регистрации разрядов в кристаллах. На рис. 40 представлено изменение интенсивности счёта импульсов от разрядоактивного кристалла и препарата урана при изменении межэлектродного расстояния в камере.

Фотоэлектронный умножитель как детектор локальных разрядов. Локальные газовые разряды могут быть зарегистрированы с помощью фотоэлектронного умножителя по сопровождаемому свечению. В этом случае использованы те же установки, которые были применены для регистрации свечения при нарушении адгезии полимеров.

Регистрация свечения локальных разрядов с помощью фотомультиплексора давала возможность быстрой оценки качества приготовленных препаратов по интенсивности излучения, и поэтому данный способ применён для оптимизации, условий получения разрядоактивных препаратов. Кроме того, он ис-

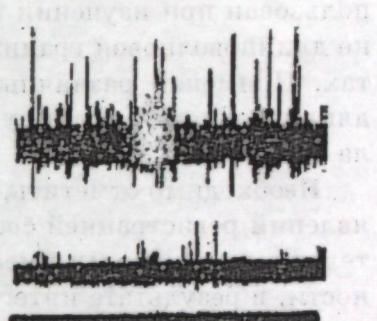


Рис. 40. Изменение интенсивности счёта импульсов от междуэлектродного расстояния в камере.
1 – разрядоактивный препарат, 2 – препарат урана.

пользован при изучении кинетики затухания разрядов, оценке длинноволновой границы излучения и других экспериментах. Применяя различные светофильтры, можно установить длинноволновую границу излучения разрядов, которая лежала около 4500 \AA .

Необходимо отметить, что метод излучения газоразрядных явлений регистрацией светового излучения наряду с положительными сторонами имеет существенные недостатки. В частности, в результате интеграции излучения от всех быстротечных разрядов при регистрации он не позволяет получить информацию о параметрах единичных разрядов. В этом отношении рассмотренный выше импульсный метод регистрации одиночных разрядов с помощью ионизационной камеры, как будет видно ниже, обладает радикальным преимуществом перед всеми другими методами регистрации разрядов. Этот метод позволяет раздельно регистрировать очень плотно, друг за другом, развивающиеся дискретные пробойные разряды в различных микрообластях неравновесного кристалла.

§ 4. Оптимальные условия получения кристаллов сернокислого натрия, обнаруживающих эффект разрядов

Газоразрядные явления со свежеобразованными кристаллами сернокислого натрия впервые были зарегистрированы с помощью ионизационной камеры. Опыты ставились таким образом. На очищенную поверхность пластинки (металлы, диэлектрики) наносился слой раствора, затем производилось испарение растворителя при подогреве пластиинки и обдуве струй теплого ($35\text{--}40^\circ\text{C}$) воздуха. При этом растворитель в течение 20–25 сек. испарялся и на подкладке образовывался микрокристаллический слой. Препарат переносился в ионизационную камеру, ставился на один из электродов и производился счёт возникающих при этом импульсов в единицу времени. Процесс затухал со временем, разброс от опыта к опыту был велик. Такой же эффект возникает, от препаратов сернокислых лития, магния и никеля, приготовленных, однако при более высокой температуре испарения растворителя (сернокислые литий и магний). Впоследствии найдено, что ускоренное обезвоживание заранее выращенных из раствора кристаллов мирабилита в камере или под фотоумножителем приводит к

такому же эффекту. Для получения воспроизводимых результатов и систематического исследования этого явления были стандартизованы условия как получения разрядоактивного препарата из растворов, так и измерения его активности.

В дальнейшем были подобраны оптимальные условия для получения препарата, при которых он проявлял наибольшую активность. Активность образца зависела от многих факторов: концентрации и толщины слоя раствора на подкладке, температуры кристаллизации, условий обдува, влажности воздуха как в момент получения препарата, так и в период измерения и т. д. Получение препарата и измерение проводились в атмосферных условиях.

Результаты этого начального периода исследований (178–183) окончательно подтвердили, что свежеобразованных в указанных условиях кристаллах сернокислого натрия происходит самопроизвольная генерация дискретных пробойных микроразрядов различной мощности. На рис. 41 приведена зависимость интенсивности разряда от концентрации раствора (интенсивность разряда при 10%-ном растворе принята за единицу). Каждая точка на кривой находилась усреднением, от 5 до 10 близко воспроизводимых опытов. Видно, что интенсивность спонтанных разрядов растёт с увеличением концентрации раствора и насыщается в интервале 10–18 вес %. При концентрации более 20 вес % раствор становится пресыщенным и в нём выпадают кристаллы мирабилита при комнатной температуре. 10%-ный раствор был принят рабочим в дальнейших опытах.

На рис. 42 представлена зависимость относительной интенсивности разряда от температуры подогрева подкладки. При этом температура ($35\text{--}40^\circ\text{C}$) и скорость потока воздуха, обдувающего раствор, поддерживались постоянными. Точки на кривой найдены усреднением большого числа измерений при одинаковых условиях. Из рисунка видно, что наиболее разрядоактивные кристаллы образуются при температуре подкладки $45\text{--}50^\circ\text{C}$. Температура подкладки измеряется термопарой,

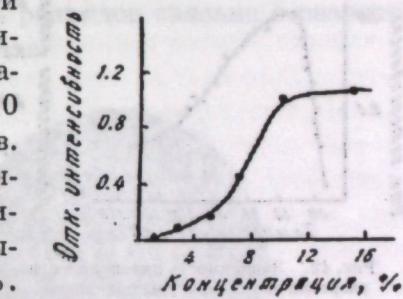


Рис. 41.
Зависимость интенсивности разрядов от концентрации раствора сернокислого натрия.

а температура воздушного потока - термометром, укреплённым на пути потока в камере, где производится операция приготовления образца.

На рис. 43 показана зависимость относительной интенсивности разрядов от количества раствора на подкладке с фиксированной площадью (9 см^2). Каждая точка на кривой получена путём усреднения 10–15 идентичных измерений. Из хода кривой заключаем, что наибольшая интенсивность разрядов характерна для тонких слоев раствора. Если считать, что при испарении раствора на подкладке образуется равномерно распределённый по поверхности слой, то оптимальное количество вещества, соответствующее максимальной интенсивности разрядов, составляет менее $3 \text{ мг}/\text{см}^2$. В опытах обычно использовались стандартные пластинки с фиксированной площадью 9 см^2 на и её старались наносить 1 или 2 мл 10%-ного раствора с помощью миллипипетки.

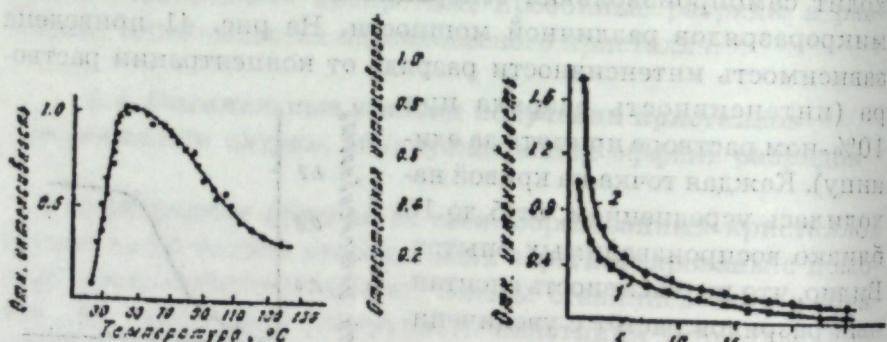


Рис. 42. Зависимость интенсивности разрядов от температуры подкладки.

Далее исследовалась зависимость интенсивности разрядов от природы растворителя. Установлено, что образец, полученный из глицеринового раствора, также обнаруживает разряды, однако гораздо меньшей интенсивности; при испарении растворителя от глицерина остаётся нелетучая тонкая пленка. Спиртовые растворители позволяют получить более разрядаактивные препараты!

На рис. 44 представлены кривые затухания разрядов, полученные при использовании в качестве растворителя чистой дистиллированной воды (кривая 1) и 20%-ного спирта (кривая 2). Очевидно повышение интенсивности разрядов в спиртовых растворителях связано с уменьшением упругости паров.

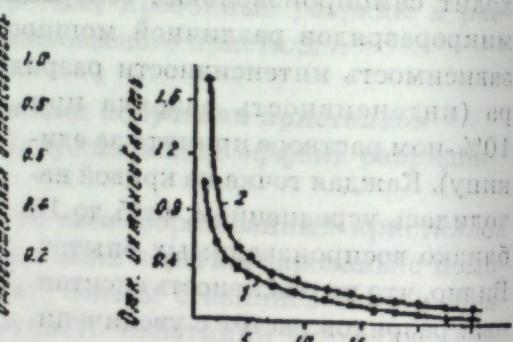


Рис. 43. Зависимость интенсивности разрядов от количества испаряемого раствора на подкладке.

Микроскопическим методом изучалась микроструктура разрядаактивных кристаллов. Оказалось, что препараты, показывающие существенно отличающиеся по интенсивности разряды, одновременно имеют и различные микроструктуры. Образцы, полученные в оптимальных условиях и обнаруживающие наибольшую интенсивность разрядов, состоят из множества игольчатых кристаллов, берущих начало роста из одной точки и разбегающихся в радиальных направлениях. На рис. 45 представлены микроструктуры наиболее разрядаактивных кристаллов. Кристаллы с подобной микроструктурой роста в кристаллографии называются сферолитами.

Анализируя микроструктуры более и менее разрядаактивных образцов, мы приходим к заключению, что интенсивность разрядов связана с развитостью поверхности микрокристаллов.



Рис. 45. Микроструктура разрядаактивных кристаллов (сферолитов)

Увеличение 313*, а – 10%-ный раствор, б – 15%-ный раствор.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

§ 5. Кинетика спонтанных газовых разрядов, зависимость от влажности, природы и давления газов

Изучение кинетики спонтанных разрядов производилось следующим образом. Кривые затухания снимались на различных установках: по интегральному току, записываемому на самописце (см. рис. 38), по счёту числа импульсов в единицу

времени на импульсной ионизационной камере и по регистрации свечения на фотоэлектронном умножителе.

На рис. 46 показан типичный вид кривой затухания, снятой в импульсной камере в атмосферных условиях. Интенсивность разряда весьма быстро убывает в течение первых 4–5 мин (участок I), затем её спад замедляется до 50–60 мин (этот участок II хорошо аппроксимируется экспонентой) и в дальнейшем уменьшение идёт крайне медленно, в течение 4–5 часов (участок III). Фон камеры почти равен нулю ($0,2 \text{ имп}/\text{мин}$) и поэтому счёт порядка $2-4 \text{ имп}/\text{мин}$ фиксируется достаточно достоверно. Скорость счёта $2-4 \text{ имп}/\text{мин}$ от препарата обнаруживается далее после 10 часов непрерывного измерения. Таким образом, вид кривой затухания довольно сложен, начало и конец её почти асимптотически приближаются к осям, а середина хорошо укладывается в экспоненту.

На рис. 47 приведены кривые затухания, снятые в аргоне. Измерение начиналось только через 10 мин после заправления образца, так как камеру необходимо предварительно откачать и промыть аргоном. С уменьшением давления интенсивность разрядов повышается, при этом форма кривой сохраняется. При уменьшении давления до 0,1 тор счёт импульсов прекращается, они снова

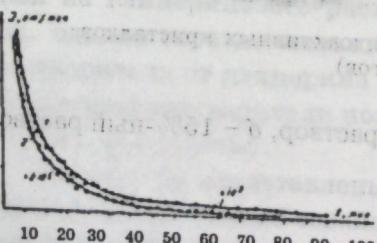


Рис. 47. Кривые затухания разрядов в аргоне. 1 – 50 тор, 2 – 760 тор

появляются в том случае, если увеличить давление газа в камере. На интенсивность и длительность разрядов, кроме природы и давления газа, особенно влияет влажность. В сухом газе длительность процесса сильно увеличивается. На рис. 48 представлены кривые затухания для воздуха (кривая 1) и осущен-
ного водорода (кривая 2) при одинаковом давлении, равном 760 тор. Для сравнения обеих кривых скорость счёта в первую минуту измерения принята за 1 единицу. Счёт в случае водорода начался через 10 мин после получения препарата. В атмосферных условиях разряды затухают быстрее, что, очевидно, объясняется конденсацией влаги на кристаллах. На рис. 49 представлена кривая затухания, разрядов по свечению, регистрируемому фото умножителем. Непосредственное измерение с помощью усилителя постоянного тока или электрометра на установке дает для средней величины тока в начале опыта порядок 10^{-12} а , тогда как токи в импульсах имеют порядок 10^{-11} а (181).

Таким образом, кинетика спонтанных разрядов довольно сложна, дискретность разрядов несомненна, вид кривой затухания, помимо характеристик самих неравновесных разрядоактивных кристаллов, зависит ещё от условия среды: влажности, природы и давления газов (185–187).

В дальнейшем изучалась зависимость интенсивности разрядов от природы и давления окружающего газа. Опыты проводились в герметичной камере, которую можно было откачивать до 0,1 тор, промывать соответствующим газом, а затем устанавливать в ней определённое давление. Типичные кривые, выражающие зависимость интенсивности разрядов от давления газа, представлены на рис. 50. Интенсивность разрядов

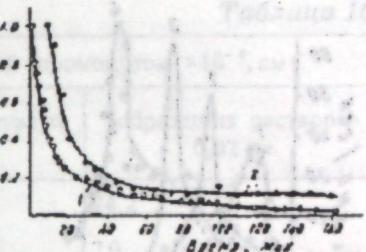


Рис. 48 Кривые затухания спонтанных разрядов. 1 – в воздухе при атмосферном давлении, 2 – в осущенном водороде при давлении 760 тор.

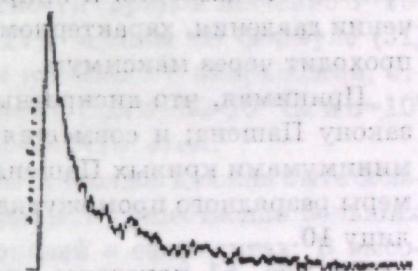


Рис. 49. Запись на самописце кривой затухания разрядов по свечению, регистрируемому на ФЭУ.

Таблица 10

Разрядная среда	Разрядной промежуток $\times 10^{-4}$, см	
	образец из раствора 0,01 мл	образец из раствора 0,02 мл
Воздух	89	74,2
Чистый аргон	86	7,0
Спектрально-чистый гелий	94	78
Технический гелий	—	102
Среднее	89,7	79,5

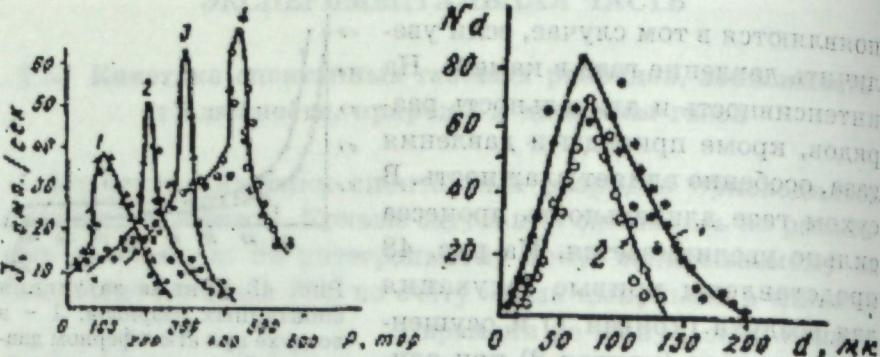


Рис. 50. Зависимость интенсивности разрядов от давления газа (0,02 мл раствора на 9 еж² площади пластиинки). 1 – воздух, 2 – чистый аргон, 3 – технический гелий, 4 – спектрально чистый гелий

зависит от давления и природы газа, при определённом значении давления, характерном для каждого газа, интенсивность проходит через максимум.

Принимая, что дискретные газовые разряды подчиняются закону Пашена; и совмещая максимумы кривых (рис. 50) с минимумами кривых Пашена (см. рис. 3), мы рассчитали размеры разрядного промежутка (188). Результаты сведены в таблицу 10.

На рис. 51 показаны кривые распределения расстояний между сферолитами на образцах, полученных из растворов 0,01 мл и 0,02 мл. Измерение расстояний между сферолитами (см. рис. 45) проводилось с помощью металлографического микроскопа МИМ-6 при соответствующем увеличении. Кривые имеют максимум при 70×10^{-4} см, что в пределах погрешности совпадает с данными таблицы 10. По-видимому, такое совпадение не случайно и подтверждает применимость закона Пашена в данном случае.

Рис. 51. Распределение расстояний между сферолитами. 1 – раствор 0,01 мл, 2 – 0,02 мл.

Figure 51: Distribution of distances between spherulites. Curve 1 is for a 0.01 ml solution, curve 2 is for a 0.02 ml solution. Both curves peak at approximately 70 $\times 10^{-4}$ cm.

Таким путём можно обнаружить участки, где происходят элементарные разряды.

Используя для разрядного зазора значение, равное 80 микронам, и для поверхностной плотности зарядов значение $\sigma = 10^2$ СГСЭ на 1 см² (см. § 1, глава IV), оценим по формуле (31) значения напряжённости поля и пробойного напряжения, отвечающие минимуму кривой Пашена. При $d = 80 \times 10^{-4}$ см и $\sigma = 10^2$ СГСЭ, получаем: $V = 2,8 \times 10^3$ в и $E = 3,5 \times 10^5$ в/см.

Так как поверхностная плотность зарядов должна быть больше 10^2 СГСЭ 1 см², то можно ожидать существенно больших значений напряжённости микрополей в сферолитах. В высоком вакууме можно ожидать эффекта эмиссии быстрых электронов, аналогично тому, как это имеет место при разрушении кристаллов и нарушении адгезии полимеров.

§ 6. Влияние добавок водорастворимых солей на интенсивность газовых разрядов

При добавлении в 10%-ный рабочий раствор некоторых водорастворимых солей, последние выступают как активаторы, а другие, наоборот, тушат разряды. На рис. 52 и 53 представлены некоторые результаты (интенсивность разрядов для образца из 10%-ного раствора сернокислого натрия принята за единицу и отложена по оси ординат, по оси абсцисс – количество добавок в вес %). Добавка NH_4Cl усиливает интенсивность разрядов до 6,5 раза при 7 вес %, активизирующее действие NaCl незначительно (до 20% при 2 вес %). Эти добавки тушат

разряд при концентрациях более 20 вес % (рис. 52). Добавки NaNO_3 , K_2SO_4 , Li_2SO_4 и др. уже в незначительных количествах оказывают сильное гасящее действие на разряд, приводя к полному гашению его. При концентрациях, составляющих всего несколько десятых долей вес % (рис. 53).

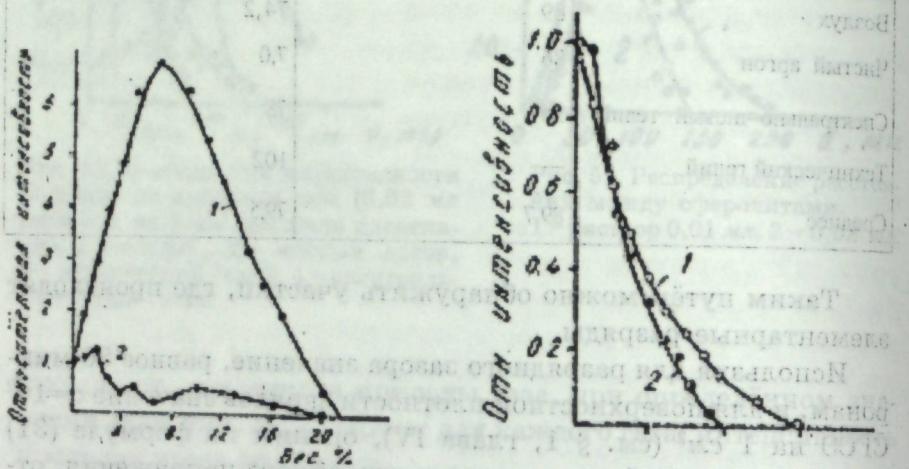


Рис. 52. Влияние водорастворимых добавок на интенсивность разрядов. 1 – K_2SO_4 , 2 – NaCl .

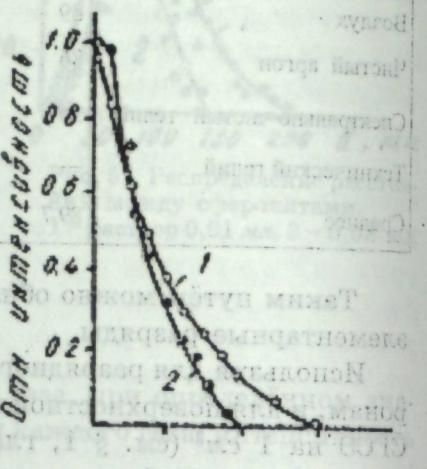


Рис. 53. Влияние добавок на интенсивность разрядов. 1 – K_2SO_4 , 2 – NaNO_3 , 3 – NH_4Cl .

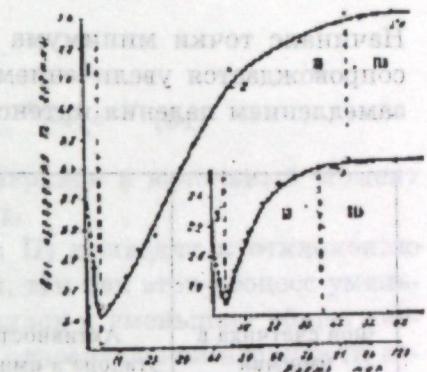
§ 7. Контроль веса разрядоактивного препарата методами радиоактивных индикаторов и взвешивания

Можно было бы предположить, что импульсы в камере обусловливаются отрывом заряженных частиц кристаллов и переносом их электрическим полем на другой электрод камеры, что может генерировать электрические импульсы, регистрируемые применяемой электронной аппаратурой.

Для проверки этого предположения мы использовали радиоактивный индикаторный метод контроля потери веса препарата. Были приготовлены два 10%-ных раствора сернокислого натрия, отличающиеся тем, что в первом радиоактивным изотопом была помечена сера (S^{35} , период полураспада равен 87,1 дня, максимальная энергия β -частиц – 167 КэВ), а в другом – натрий (Na^{22} , период полураспада равен 2,6 года, максимальная энергия β -частиц – 542 КэВ).

Из этих двух растворов в идентичных условиях приготавливались препараты и измерялась их разрядоактивность, с од-

Рис. 54. Изменение веса разрядоактивного препарата при выдерживании в камере в атмосферных условиях и при комнатной температуре.
1 – «тонкий» препарат (начальный вес 1,855 гр.), 2 – «толстый» препарат (начальный вес 5,750 гр.). Мёртвое время в начале опыта составляет около 2 мин.



ной стороны и с другой. Радиоактивность измерялась сразу же после приготовления препарата, затем через каждый час в течение 6 часов, пока она падала до уровня фона. Измерение радиоактивности образцов производилось на стандартной установке с помощью серийного торцевого счётчика СИ-25 и сопровождалось измерением фона и активности эталонного уранового препарата для контроля чувствительности установки.

Результаты измерений даны в таблице 11. Они исключают предположение об отрыве заряженных частиц из свежеобразованных кристалликов сернокислого натрия. Наибольшее систематическое уменьшение активности образцов в конце опыта (ср. последние две колонки), создающие кажущееся впечатление об отрыве частиц от кристаллов, объясняется конденсацией влаги, образующей небольшой тормозящий слой для β -частиц (см. ниже).

В другой серии опытов контролировался вес свежеобразованного разрядоактивного препарата методом взвешивания. Полученные результаты (189) наглядно подтверждают механизм микроразрядов, который сводится к деформации и разрыву когезионных связей при удалении частиц кристаллизационной воды из решётки мирабилита.

Рассмотрение рис. 54 показывает, что кривые на нём состоят из трёх участков I, II, III. На первом участке идут два конкурирующих процесса – уход частиц кристаллизационной воды из решётки мирабилита, сопровождающийся разрушением кристалла и развитием локальных спонтанных разрядов и конденсацией влаги, способствующая гашению разрядов. До точки минимума на кривой в основном протекает первый процесс, что сопровождается потерей веса препаратом (участок I).

Начиная с точки минимума преобладает второй процесс, что сопровождается увеличением веса препарата на участке II и замедлением падения интенсивности разрядов.

Таблица 11.

Фон счетчика в имп/мин		Активность эталона в имп/мин		Активность образца до высвечивания спонтанных разрядов в имп/мин.	Средняя активность образца из шести измерений за время опыта в имп/мин
в начале опыта	в конце опыта	в начале опыта	в конце опыта		
Опыты с раствором $\text{Na}_2\text{S}^*\text{Ob}$ (радиоактивная сера)					
12,0	12,0	80,0	78,0	313,0 = 4 = 17,7	300,7 = 1 = 17,3
13,8	12,0	81,2	79,0	304,0 ± 17,7	291,0 ± 17,1
12,0	12,0	79,0	80,0	214,0 ± 14,6	195,0 ± 14,0
13,8	14,8	86,2	78,3	306,0 ± 17,5	299,3 ± 17,3
12,0	12,8	79,4	84,0	428,0 ± 20,7	417,0 ± 20,3
Опыты с раствором Na_2^*SO_4 (радиоактивный натрий)					
12,0	12,8	79,0	73,2	1803,0 ± 42,5	1736,5 ± 41,6
13,0	14,0	84,3	74,1	2097,0 ± 45,8	2024,5 ± 45,0
13,0	14,0	73,5	80,6	4473,0 = 4 = 66,8	4338,0 ± 65,8
14,0	13,2	79,0	84,0	2931,0 ± 54,1	2802,0 ± 52,9
10,8	12,3	71,0	78,0	3010,0 ± 55,0	2779,0 ± 52,6

На участке II затухание разрядов происходит по экспоненте, так как уменьшение числа центров разряда со временем dN зависит только от числа всех центров разряда N и времени dt , в течение которого происходит это уменьшение, т.е.

$$-dN = aN dt \quad (59)$$

где a – некоторая постоянная, характеризующая скорость затухания разрядов, знак минус указывает уменьшение центров, способных давать разряд, откуда:

$$N = N_0 e^{-at} \quad (60)$$

(60) ионизацияция ионами

$$\frac{dN}{dt} = -aN_0 e^{-at} = J_0 e^{-at} \quad (61)$$

Здесь J_0 – интенсивность разрядов в начальный момент времени, J – в момент времени t .

Конденсация влаги (участок II) приводит к отклонению закона затухания от экспоненты, так как этот процесс уменьшает разрядоспособность кристаллов и уменьшает общее число центров разряда. При малой относительной влажности атмосферного воздуха при введении в камеру осущененного газа (см. кривую 2 рис. 48) затухание разрядов удовлетворительно описывается экспонентой (61).

На участке III кривых (рис. 54) процессы конденсации влаги прекращаются и вес препарата становится постоянным. Однако образованные в начале опыта неравновесные кристаллы полностью не стабилизируются, поэтому единичные разряды могут продолжаться ещё долго, особенно в среде сухого газа. На этом участке число разрядоспособных центров сильно уменьшается, и поэтому кинетика спонтанных разрядов отклоняется от экспоненты, так как экспоненциальный закон справедлив только для большого числа N .

Таким образом, кинетика спонтанных разрядов удовлетворительно объясняется при анализе кривых (рис. 54) – участки I, II, III соответствуют участкам I, II, III (рис. 46). Кривые 1 и 2 (рис. 54) относятся к плёнкам препарата различных толщин.

§ 8. Температурная зависимость спонтанных разрядов

Старые, потерявшие разрядактивность, образцы снова обнаруживают разряды при встраивании или нагреваний.

Измерение проводилось в ионизационной камере, в которую был вмонтирован нагреватель; температура отмечалась ртутным термометром. Нагревание металлической подкладки даже до 150°C приводит к возбуждению микроразрядов. Для возбуждения разрядов со старых образцов обязательным условием является нагревание воздуха в камере. При включении нагревателя температура внутри камеры плавно повышалась, одновременно подсчитывалось число импульсов в единицу времени.

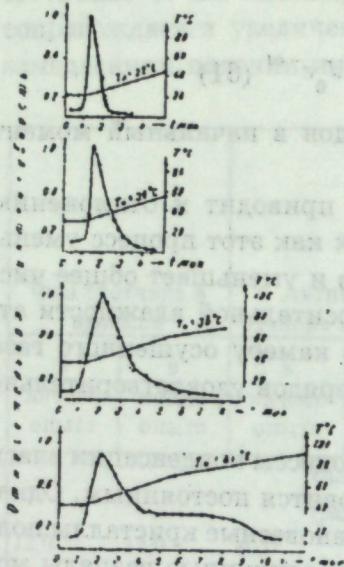


Рис. 55. Температурная зависимость интенсивности спонтанных разрядов при различных начальных температурах препарата.

На каждом графике (рис. 55) приведен ход кривой изменения температуры в камере. Кривые относятся к различным опытам, поставленным при разных начальных температурах, условия получения препарата одинаковы. Перед снятием кривой температурной зависимости препарат выдерживался в камере в течение 3–5 часов.

Интенсивность разрядов с повышением температуры воздуха проходит через максимум, с повышением начальной температуры и одновременно растёт интегральная интенсивность разрядов (площадь под кривой). Эти результаты также подтверждают механизм деформации и разрушения решётки мирабилита при удалении кристаллизационной воды.

Свежеобразованные разрядактивные кристаллы в период остывания адсорбируют влагу, причём решётка мирабилита восстанавливается. При нагревании потеря воды происходит с верхних слоев кристалликов мирабилита и процесс сопровождается разрушением решётки-каркаса и генерацией микропробоев. Тонкий мелкодисперсный слой продукта разрушения мирабилита служит хорошим теплоизолятором для внутренних кристалликов. Для разрушения кристалликов мирабилита на глубине 10–20 микрон требуется затрата большего количества тепла. Этим обуславливается смещение максимума в сторону более высоких температур. С повышением начальной температуры глубина, на которой происходит разрушение мирабилита, увеличивается, что обуславливает рост интегральной интенсивности разрядов.

Приведенные температурные кривые обратимы и воспроизводятся для одного и того же образца многократно. Интенсивность разрядов при повторных измерениях ослабляется.

§ 9. Распределение яркости световых вспышек

Световые вспышки локальных разрядов наблюдаются визуально в темноте при предварительном адаптировании глаза. Фотоэлектронный умножитель хорошо регистрирует излучение. Длинноволновая граница его при пребывании препарата в атмосферных условиях лежит при 4500 \AA .

Опыты проводились с помощью спектрометрического фотомультиплексора (192), во входное окно которого излучение попадало непосредственно. Сигналы с выхода ФЭУ-29 через катодный повторитель и согласующую схему подавались на вход многоканального амплитудного анализатора типа АИ-100. Чтобы обеспечить продолжительность эффекта для сбора большого числа импульсов анализатором через камеру, в которой помещался препарат, непрерывно продувался осушенный водород.

Измерение повторялось многократно. На рис. 56 представлена кривая, выражающая распределение яркости вспышек (по оси ординат отложены 92 числа импульсов в данном канале анализатора, причём в первом канале число их принято за единицу, а по оси абсцисс даны номера каналов).

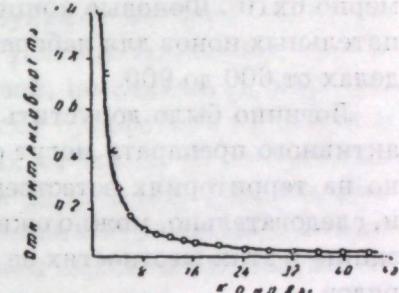


Рис. 56. Распределение яркости световых вспышек.

§ 10. Распространённость эффекта в природе

Из совокупности исследований, описанных выше, следует, что разрядактивные препараты сернокислого натрия могут быть рассматриваемы в некоторых случаях как источники ионизации атмосферы. Установлено, что заряженный электроскоп или электрометр при поднесении к нему разрядактивного препарата теряет заряд. Временные кривые потери заряда сходны с кривой затухания разрядов, снимаемой в ионизационной камере.

В дальнейшем проведено исследование ионизации воздуха, производимой спонтанными разрядами препаратов сернокислого натрия. В опытах применялись серийные счётчики ионов

системы П. И. Тверского или М. Н. Герасимовой*, имеющие устройство для продувания воздуха через длинный цилиндрический конденсатор.

Эти опыты показали, что стандартный разрядоактивный препарат, используемый в лабораторных измерениях, действительно создаёт некоторую избыточную ионизацию в воздухе. Концентрация лёгких отрицательных ионов в воздухе с образца площадью 10 см^2 колеблется в пределах от 4×10^3 до 7×10^4 , а концентрация тяжёлых отрицательных ионов составляет примерно 6×10^3 . Фоновые концентрации тяжёлых и лёгких отрицательных ионов для лабораторного воздуха колебались в пределах от 600 до 900.

Логично было допустить, что условия получения разрядоактивного препарата могут существовать и в природе, особенно на территориях естественного залегания сульфата натрия и, следовательно, можно ожидать избыточную над фоном ионизацию в этих местностях за счёт реализации спонтанных разрядов.

Опыты, проведенные в естественных условиях на территории бассейна озера № 6 комбината «Кара-Богазсульфат» в июле 1967 г., подтвердили это предположение(194-19). Ионизация воздуха в бассейне этого озера превышает фон в 3–4 раза при температуре воздуха $35-37^\circ\text{C}$ и умеренном восточном или северо-восточном ветре и в 2–2,5 раза в безветренную погоду. Измерения проводились ежедневно в течение недели, при этом

всегда отмечалась избыточная ионизация, сильно зависящая от температуры и особенно от направления ветра.

Данные по избыточной ионизации воздуха в бассейне озера № 6 являются несколько заниженными по сравнению с ожидаемыми на основании наших и лабораторных измерений и расчётов.

Подобные счётчики особенно широко применяются в медицинской практике при измерении ионизации воздуха в ку-

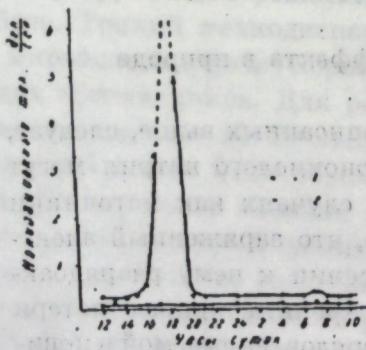


Рис. 57. Суточный ход ионизации атмосферы на оз. № 6 комбината «Кара-Богазсульфат». 1 – фон, 2 – ионизация, обусловленная микрозарядами.

рортных и оздоровительных местностях. Описание и применение их см. в 193.

Это связано с чрезмерной влажностью воздуха в бассейне в результате выделения паров воды при обезвоживании мирабилита и повышения электропроводности среды. На рис. 57 приведён суточный ход избыточной ионизации воздуха на площадке озера № 6, снятый с помощью электрометра СГ-1М. Во второй половине дня, начиная с 15 часов, возникали более или менее сильные порывы ветра, сопровождаемые соляным вихрем, переходящие затем в «белые сульфатные бури». С 20 часов буря прекратилась и ионизация упала до нормального уровня (см рис. 57). Максимум на кривой, по-видимому, обусловлен электрическими зарядами частиц сульфатной пушонки и мелких кристалликов, отрываемых от массы и увлекаемых потоками воздуха на значительное расстояние. Раскаты грома, нередко следующие за сульфатными бурами(196), имеют определённую связь с образованием заряженных частиц солей, захватываемых течением воздушных масс.

В контролируемых условиях опыты с глыбами мирабилита, привезёнными из озера №6, проводились в лаборатории. Образцы со свежеобнажённой поверхностью помещались на тарелочку у камеры с открытым торцом. Центральный электрод камеры соединялся с электрометром. Измерение ионизационного тока производилось при естественном обезвоживании мирабилита без предварительного обдувания при температуре 28°C . Данные представлены в таблице 12. Они подтверждают результаты полевых измерений. При отсутствии специального ускорения процесса обезвоживания мирабилита путём обдувания образцов эффект выражен слабо.

Условия Кара-Богазского залива и оз. Арал способствуют выпадению в осенне-зимний период больших масс кристаллов мирабилита, выбрасываемых на берег. В весенне-летний период происходит естественное выветривание и обезвоживание кристаллов. Огромная территория в районах Кара-Богаз-Гола и оз. Арал, прилегающая к Кызылкумам, усеяна, пылью сернокислого натрия и других солей. Поэтому на этой территории спонтанно возникают обусловленные выветриванием разряды и приводящие к значительной ионизации атмосферы. Этому способствует весенне-летняя жаркая погода с дневной температурой, доходящей до 45°C , нередко сменяемая дождями.

Таблица 12

Ионизационный ток по электрометру, дел/сек						
	Фон	Проба	Фон	Проба	Фон	Проба
Фон	0,100	0,050	0,083	0,067	0,100	0,102
Проба	0,333	0,267	0,200	0,200	0,235	0,204
Фон	0,087	0,095	0,070	0,996	0,088	0,091
Проба	0,200	0,243	0,187	0,197	0,222	0,227
Средний фоновой ток из 12 измерений					0,086	
Средний ток от пробы из 12 измерений					0,210	
Превышение ионизации над-фоном					2,440 раза	

Эффект спонтанных разрядов может иметь роль и в производственных условиях.

Образование солевых отложений на керамических строительных материалах, в частности, кирпиче, приводящее к постепенному их разрушению, является бичом для Средней Азии. На борьбу с солевыми отложениями направлены работы целых коллективов. Установлено (197), что солевые отложения на керамических материалах, в том числе и на кирпиче, состоят в основном из сульфата натрия (до 96 вес%).

Проведенные нами опыты с солевыми отложениями, образуемыми на различных керамических материалах, показали, что при растворении и последующей быстрой кристаллизации этих солей возбуждаются электрические эффекты со всеми их характерными особенностями (198, 199). Отсюда следует, что процессы деформации, перестройки и разрушения кристаллической решётки, мирабилита и его безводного продукта способствуют разрушению строительных материалов; сезонный приход и уход воды обуславливает и непрерывность процесса, сопровождающегося электроразрядными эффектами, и является одной из причин постепенной деформации и разрушения сооружений и конструкций.

§ 11. Рентгенография мирабилита и продуктов его разрушения

Для изучения кристаллической структуры мирабилита и продуктов его разрушения при различных способах удаления

воды был применён рентгенографический метод. Сняты дебаеграммы четырёх образцов: исходной соли сернокислого натрия для химического анализа; соли, полученной после естественного обезвоживания мирабилита; монокристаллов мирабилита; разрядоактивного препарата сернокислого натрия, получаемого в стандартных лабораторных условиях. Дебаеграммы снимались на рентгеновском аппарате УРС-70 с фотографической регистрацией.

Из рис. 58 видно, что штрих-диаграмма разрядоактивного препарата отличается от всех остальных и характеризуется меньшим числом линий (28).

Штрихдиаграммы «а» и «б» почти совпадают (число линий, соответственно, равно 31 и 30). Мирабилит (в) отличается от всех препаратов прежде всего наибольшим числом линий (42). Число наиболее интенсивных линий для исходного реагента и продукта естественного обезвоживания мирабилита (а и б), соответственно, равно 8 и 7, тогда как для мирабилита и разрядоактивного препарата оно равняется трём. Интенсивные линии для мирабилита и разрядоактивного препарата лежат в разных областях, тогда как положения этих линий для первых двух препаратов в точности совпадают. Надо учсть то обстоятельство, что дебаеграмма снимается через 1–2 часа после получения разрядоактивного препарата, когда кристаллы в значительной мере успели прийти в равновесное состояние.

Таким образом, дебаеграмма разрядоактивного препарата существенно отличается от дебаеграмм мирабилита, тенардита и продукта естественного обезвоживания мирабилита. Этот факт свидетельствует о том, что более рыхлая структура разрядоактивного препарата сернокислого натрия отличается от структуры мирабилита и стабильных продуктов дегидратации (200).

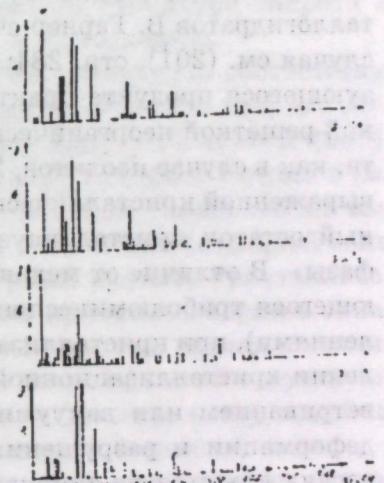


Рис. 58. Штрих-диаграммы.
а – исходный реагент, б – продукт медленного естественного обезжиривания мирабилита; в – монокристаллы мирабита, г – разрядоактивный препарат сернокислого натрия.

§12. Механизм деформации и разрушения кристаллической решётки при разложении кристаллогидратов.

Происхождение электрических эффектов при разрушении кристаллогидратов

Исследованием термического разложения твёрдых веществ, в частности, процессами эндотермических и экзотермических реакций в кристаллогидратах занимаются различные школы. Но в 96 М литературе нет указания на сопутствующие термическому разложению кристаллогидратов электрические эффекты (см., напр., (201, 202). В отношении дегидратации кристаллогидратов В. Гарнер считает необходимым различать три случая см. (201), стр. 284: «1) кристаллическая решётка образующегося продукта практически идентична с кристаллической решёткой неорганического компонента первичного гидрата, как в случае цеолитов, 2) возникающая фаза не имеет явно выраженной кристаллической структуры и 3) дегидратированный остаток кристаллизуется с образованием новой твёрдой фазы». В отличие от механического разрушения, сопровождающегося трибolumинесценцией (т. е. электроразрядными явлениями), при кристаллизации из растворов или быстрым удалении кристаллизационной воды из решётки мирабилита выветриванием или вакуумированием процессы возбуждения, деформации и разрушения решётки новой фазы на первый взгляд кажутся не тривиальными. Большую роль при этом играет фактор скорости разрыва когезионных связей. Известны экспериментальные факты, когда вещества, не люминесцирующие при деформационных воздействиях в обычных условиях, дают вспышки света при разрушении ударом.

Выше отмечалось, что рассматриваемые электрические эффекты проявляются у целого ряда кристаллогидратов. Возбуждение аналогичных эффектов в других кристаллогидратах ограничено только сложностью обеспечения высокотемпературных фазовых превращений при соответствующих скоростях термического разложения или разрушения (154, 195, 203, 204). Монокристаллы мирабилита ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10\text{H}_2\text{O}$) имеют структуру льда, стабилизированного присутствием ионов Na^+ и SO_4^{2-} . При этом в структуру кристалла вода входит не только в виде молекул H_2O , но и в виде ионов H^+ , OH^- , H_3O^+ , занимающих определённые участки в решётке мирабилитового льда.

Исследованию кристаллической структуры мирабилита посвящено много работ. В частности, установлено (205), что каждый ион натрия окружён шестью атомами кислорода, расположеными между собой на расстояниях 2,43 Å и образующими октаэдр. Эти октаэдры создают грани, содержащие по 8 молекул воды. Другие две молекулы не подчинены иону натрия и занимают промежуточные положения. Установлено, что все атомы водорода образуют водородные связи на расстояниях от 2,75 до 3,00 Å. При освобождении частиц молекул воды путём нагревания водородные связи обрываются, однако кристалл первоначально сохраняет рыхлую структуру-неравновесный ионный каркас, соответствующий структуре гидрата и склонный к распаду, перестройке и уплотнению.

Существование рыхлой и плотной структуры, соответствующей двум разновидностям безводного сульфата натрия, экспериментально было подтверждено ещё де-Коппетом (206). Добавление к пересыщенному раствору сульфата натрия в качестве затравки безводной соли с. плотной упаковкой не вызывает кристаллизации, тогда как добавление безводной соли с рыхлой структурой вызывает бурный процесс кристаллизации. Таким образом, обезвоживание кристаллогидратов складывается из двух стадий: 1) удаления частиц кристаллизационной воды с образованием неравновесной рыхлой структуры-ионного каркаса и 2) последующего распада и перестройки этого каркаса в более плотную структуру безводной соли.

Образование промежуточных фаз при дегидратации гидроокисей, боратов и солевых кристаллогидратов изучалось рядом авторов. Промежуточную фазу в случае гидроокисей и боратов А. В. Николаев (207) рассматривает как аморфное вещество, склонное перейти в кристаллическое состояние, а в случае солевых кристаллогидратов К.-Т. Хомяков (208) рассматривает её как псевдоструктуру. И. С. Рассонская (209), изучавшая процесс дегидратации ряда солевых кристаллогидратов, также отмечает двухстадийность этого процесса и безводные соли, сохранившие структуру гидрата (ионный каркас), называет. Метастабильными фазами. Времена релаксации перехода этих фаз в стабильное состояние зависят от скорости обезвоживания.

В связи с предположением об аморфности промежуточной, метастабильной фазы, возникающей при дегидратации кристаллогидратов, следует упомянуть о процессе аморфизации кристаллического кварца при длительном диспергировании его

в вибромельнице (210). При обезвоживании мирабилита выветриванием потоком нагретого воздуха вначале происходит образование неустойчивой рыхлой структуры-каркаса (ионной сетки) в толще первых, атомных слоев на поверхности, который затем разрушается и уплотняется. Процесс разрушения неравновесного ионного каркаса требует энергию активации, которая передаётся путём термических или вибрационных воздействий. Обезвоживание мирабилита нагревом без обдува или в естественных условиях не приводит к интенсивным разрядам, так как без подведения дополнительной энергии активации метастабильные состояния могут длительно сохраняться. При сообщении энергии активации каркас деформируется, возникает неустойчивое состояние, результатом чего является разрушение каркаса. Мера разрушения неустойчивых микроблоков-каркасов, находящихся на верхних слоях, пропорциональна их числу, т.е.

$$M \sim n e^{\frac{E_A}{kT}} \quad (66)$$

Здесь n – число неравновесных микроблоков-каркасов, находящихся на верхних слоях, E_A – энергия активации процесса разрушения.

По видимому, степень разрушения и энергия активации неравновесных каркасов зависят от числа молекул воды, входящей в структуру, температуры и скорости удаления воды из решётки.

Можно предположить, что при кристаллизации из слоев раствора сернокислого натрия или при обезвоживании кристаллов мирабилита имеет место следующая последовательность процессов: поли или монокристаллы мирабилита \Rightarrow (тенарадит I) \Rightarrow тенарадит II (плотный каркас). Процессы деформации и разрушения кристаллов приводят к дефектообразованию кристаллической решётки, что сопровождается электрическими явлениями (см. главу V).

В заключение отметим, что на основании развивающегося представления о механизме деформации и разрушения, сопутствующих электрическим эффектам, следует ожидать, что регистрация локальных спонтанных разрядов, наряду с другими методами (209), может служить диагностическим признаком для распознавания метастабильных фаз, а также степени и скорости перехода их в стабильные продукты дегидратации.

ГЛАВА V

ЭМИССИЯ ЭКЗОЭЛЕКТРОНОВ СО СВЕЖЕОРАЗОВАННЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ ДИЭЛЕКТРИКОВ И ПОЛУПРОВОДНИКОВ

§ 1. Введение

Поверхности, возникшие в результате механического разрушения, являются возбуждёнными вследствие поглощения упругой энергии в приповерхностном слое. Вследствие пространственного разделения противоположных зарядов в микротрецинах протекают сложные газоразрядные и эмиссионные явления, интенсивность которых является функцией плотности электризации стенок трещины) и зависит от состояния окружающей газовой среды. Разряды или эмиссия электронов могут обрабатывать поверхности, возникающие при распространении микротрещин.

С целью получения соответствующей информации нами проведено исследование эмиссии экзоэлектронов с поверхностей ряда кристаллов ионной структуры после раскалывания, дробления и измельчения. Исследована также эмиссия электронов с поверхностей синтетических щёлочногалоидных монокристаллов, предварительно обработанных в контролируемых условиях тлеющим разрядом в атмосфере различных инертных газов. Эти эксперименты как бы моделировали процессы возбуждения поверхности под действием излучения газового разряда, возникающего в трещинах разрушенного кристалла. Обрабатывая поверхность монокристаллов в тлеющем разряде и исследуя затем эмиссию медленных электронов, можно оценить влияние газового разряда на процесс возбуждения поверхностного и приповерхностного слоя кристалла.

Явления эмиссии медленных электронов с поверхности твёрдых тел, подвергавшихся либо механическому воздействию, либо какому-нибудь виду облучения (ультрафиолетовых, рентгеновских и гамма-лучей, потоками высокоэнергичных заряженных частиц, действию электрического разряда), в научной литературе известно под названием «экзоэлектронная эмиссия». В связи с разнообразием механических воздействий и видов облучения, а также типов твёрдых тел (металлы, дизелидов облучения),

лектрики, полупроводники) эта область исследований является достаточно обширной и рассматривается как самостоятельное направление. Такой подход обусловлен прежде всего тем, что эмиттируемые электроны характеризуются низкими значениями энергий, не превышающими несколько эв, а также тем, что явление эмиссии стимулируется под действием длинноволнового светового излучения – фотостимулированная эмиссия (ФСЭ), и нагреванием твёрдого тела до температуры Ричардсона – термостимулированная эмиссия (ТСЭ).

Бесспорным является положение, что при раскалывании или дроблении твёрдых тел, а также при действии на них тлеющего разряда, возбуждаться должны прежде всего их поверхностные слои. Экзоэлектронная эмиссия, связанная с дефектностью и возбуждением поверхности, является структурно-чувствительным свойством поверхности твёрдых тел. Отсюда приходим к заключению, что информация о состоянии возбуждения и дефектности поверхности после механических воздействий и действия тлеющего разряда может быть получена путём регистрации возникающей при этом эмиссии экзоэлектронов.

Характер экспериментальных исследований в этом направлении отличается от того, что было изложено в предыдущих главах. В частности, регистрация электронной эмиссии, характеризующейся слабой интенсивностью (максимальный ток порядка 10^{-15} – 10^{-16} а). При интерпретации экспериментальных данных привлекается зонная модель твёрдого тела, а экзоэлектронная эмиссия рассматривается как метод изучения возбуждённого состояния поверхности твёрдых тел. В связи с этим необходимо дать небольшой обзор работ в этом направлении.

§ 2. Обзор работ электронной эмиссии со свежеобразованных поверхностей твёрдых тел

Исследованиям в области экзоэлектронной эмиссии посвящён ряд журнальных обзоров (216–221), а также монографии и сборники (4, 5, 222). Однако, мы остановимся лишь на работах, в которых экзоэлектронная эмиссия возбуждается после механического воздействия и обработки в тлеющем разряде.

Эмиссия низкоэнергетических электронов после измельчения и дробления ряда неметаллических кристаллов была впервые обнаружена и исследована И. Крамером (87). Многие не-

металлические кристаллы (флюорит, кварц, полевой шпат и т. д.) после измельчения обнаруживают затухающую со временем эмиссию электронов. Зависимость интенсивности эмиссии, от времени в двойных логарифмических координатах в некоторых случаях выражается уравнением прямой. Однако начальная интенсивность эмиссии и постоянная, характеризующая скорость затухания, различны для разных веществ. Скорость затухания зависит от температуры образца – при повышенных температурах она увеличивается.

При освещении УФ или же достаточно ярким источником видимого света интенсивность – эмиссии вначале резко возрастает, а затем быстро затухает. Это объясняется стимуляцией процесса, опустошением ловушек, расположенных в запрещённой зоне.

В данном случае облучение не приводит к новому заполнению ловушек.

Эти же опыты были впоследствии повторены рядом исследователей (228–230).

В процессе эмиссии с измельчённых образцов её интенсивность эмиссии сильно повышается, если освещать препарат светом из видимой области или же нагревать. Эти явления соответственно называют фотостимулированной или термостимулированной эмиссией. Она наблюдается также при других видах возбуждения (облучение УФ, рентгеновскими и гамма-лучами, потоками высокозенергичных заряженных частиц и др.).

Исследование фото- и термостимулированной эмиссии предварительно измельчённых образцов щёлочногалоидных кристаллов, а также флюорита, кварца и др. посвящён ряд работ (231–235). В некоторых случаях измельчённые образцы облучались рентгеновскими лучами, затем исследовались фото- и термостимулированная эмиссии (233–234). В опытах снимались кривые затухания при подсвечивании лампой накаливания, иногда свет пропускался через светофильтр. Полученные результаты сводятся к следующему.

1. Освещение видимым светом измельчённого в темноте образца приводит к сильному увеличению интенсивности эмиссии. Привыкании света наблюдается остаточный эффект.

2. Закон затухания при подсвечивании остаётся степенным, однако скорость затухания меняется.

3. Фотостимулированная эмиссия с измельчённых образ-

цовхарактеризуется определённым спектральным распределением; дополнительное облучение рентгеновскими лучами сильно усиливает интенсивность эмиссии в максимумах (235). Спектры ФСЭ различны для разных кристаллов.

4. Термостимулированная эмиссия также характеризуется распределением максимумов, индивидуальным для различных кристаллов. Для облученных рентгеновскими лучами образцов хлористого натрия А. Богуном при снятии температурной зависимости эмиссии установлено наличие двух максимумов при 50° и 270°C, которые объясняются разрушением M- и F-центров окраски (233). Для флюорита и кварца также получены характерные кривые термостимулированной эмиссии (234, 235).

Максимумы в Спектрах как ФСЭ, так и ТСЭ соответствуют определённым центрам излучения электронов. При дроблении разрушение решётки кристалла происходит по тем плоскостям, в которых расположено наибольшее количество дефектов.

Для объяснения эмиссии электронов с предварительно возбужденных кристаллов Нассенштейном (232) и Богуном (233) развиваются (в рамках зонной модели твёрдого тела) следующие представления.

При механических воздействиях, так же как при облучении проникающей радиацией, твёрдом теле создаются локальные энергетические уровни, расположенные в запрещённой зоне и заполненные электронами. За счёт тепловой энергии или облучения видимым светом электроны с локальных уровней выбрасываются в зону проводимости. Часть электронов, обладающая повышенной энергией, диффундирует к поверхности и эмиттируется в вакуум. Согласно этой схеме снятие температурной зависимости или спектрального распределения эмиссии позволяет непосредственно получить число и спектр дискретных уровней в запрещённой зоне. После эмиссия наблюдается только в том случае, если кривая ТСЭ обладает низкотемпературным максимумом.

Повторным возбуждением (или облучением) и нагреванием образца можно многократно получать термоэмиссионные кривые ТСЭ с характерными максимумами.

Приведенная зонная схема Нассенштейна и Богуна в случае диэлектриков и полупроводников хорошо объясняет переход электронов, с донорных уровней запрещённой зоны в зону проводимости, однако остаётся неясным, каким образом электроны из зоны проводимости переходят в вакуум. Для объяснения предлагается следующая гипотеза.

В среде электронов, попадающих из донорных уровней в зону проводимости, устанавливается равновесное максвелловое термическое распределение; при этом в вакуум могут переходить только электроны с наибольшими энергиями, соответствующими «хвосту» максвелловского распределения.

Таким образом, эмиссионные процессы осуществляются в две стадии: 1) освобождение электронов из донорных уровней и 2) собственно эмиссионный акт.

В работах (229, 236) отмечается возбуждение электронной эмиссии с поверхности некоторых кристаллов после обработки их электрическим разрядом. Опыты ограничивались определением интенсивности эмиссии и снятием кривых затухания после эмиссии, систематических исследований проведено не было.

Тлеющий разряд существенно изменяет поверхностные свойства твёрдых тел, что было показано в ряде работ. Обработка фторопласта в тлеющем разряде позволяет сообщить ему адгезионные свойства (149, 150). Н. А. Кротовой показано (237) существенное увеличение числа поверхностных состояний полупроводника при обработке в тлеющем разряде, в результате чего повышаются адгезионные свойства полупроводников.

О существенном изменении электрических и фотоэлектрических свойств поверхности селенида кадмия при действии тлеющего разряда отмечается в работе (238). Показано (239), что этот же фактор резко увеличивает адсорбционную активность поверхности силикагелей и синтетических цеолитов.

Таким образом, можно заключить, что газовый разряд генерирует поверхностные состояния, которым соответствуют донорно-акцепторные уровни, расположенные в запрещённой зоне. Исследование электронной эмиссии щёлочногалоидных и других ионных кристаллов после обработки их в тлеющем разряде в комбинированном с механическим разрушением позволяет выяснить роль донорно-акцепторных уровней в явлении эмиссии.

§ 3. Детекторы электронной эмиссии

Эмиссия экзоэлектронов, возбуждаемая различными способами с поверхности твёрдых тел, характеризуется малыми значениями энергии, не превышающими нескольких эв. Интенсивность эмиссии соответствует 10^4 – 10^5 электронов/сек·см².

При регистрации медленных электронов применяют три типа детекторов: 1) открытые остревые счётчики, работающие на воздухе в атмосферных условиях, 2) газонаполненные или проточные остревые (или цилиндрические) счётчики, 3) вторично-электронные умножители с открытым входом, работающие в условиях высокого вакуума.

Счётчики первого типа удобны для регистрации эмиссии с образца после его возбуждения и снятия кривых затухания. Однако они работают не стablyно, обладают низкой разрешающей способностью, обусловленной присутствием в воздухе паров воды и т. д.

Газонаполненные счётчики более стабильны в работе, обладают большей разрешающей способностью вследствие использования паров спирта, эфира или метана в качестве гасителей разряда.

По существу эти счётчики ничем не отличаются от счётчиков Гейгера-Мюллера, они делаются разборными для того, чтобы испытуемый образец мог быть помещён внутри, после чего счётчик заполняется газом (240, 241). Иногда используют обычные серийные торцевые счётчики Гейгера-Мюллера с тонким слюдяным окошком, для обеспечения попадания электронов внутрь счётчика они специально ускоряются (242, 243).

Используются также конструкции проточных счётчиков. В области конструирования и испытания разных типов открытых, газонаполненных и проточных счётчиков большая работа проделана Б. Суяком (244–246). Работа проточных, сконструированных нами, счётчиков более подробно будет описана ниже. Эти счётчики более удобны, так как в них сочетаются положительные качества открытых и газонаполненных счётчиков.

Во всех газовых счётчиках механизм регистрации один и тот же: электроны, измиттируемые с поверхности образца, движутся в поле и при попадании в область с критическим градиентом у высоковольтного электрода вызывают лавинный разряд, который и возбуждает регистрируемый импульс тока. Ультрафиолетовое излучение лавинного разряда может выбить со стенок и электродов счётчика вторичные электроны. Вторичные электроны могут быть выбиты и положительными ионами на катоде и обусловить появления вторичных, третичных и т. д. лавин. Поэтому возникает необходимость отрыва разряда после первой лавины, что связано с улучшением разрешаю-

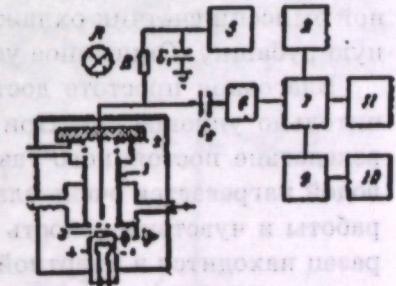
щей способности счётчика. С этой целью в качестве гасителей разряда добавляют некоторые органические многоатомные газы с низким ионизационным потенциалом и малым коэффициентом прилипания электронов. Таким целям удовлетворяют пары спирта, метана, эфира и т. д. Молекулы этих газов поглощают ультрафиолетовое излучение, а при столкновении с положительными ионами газов нейтрализуют и переводят их из возбужденного состояния в стабильное. Таким образом, использование паров многоатомных органических соединений позволяет повысить чувствительность и стабильность газонаполненных счётчиков.

В тех случаях, когда в газовых счётчиках не используются пары органических соединений, для гашения разрядов используются внешние радиотехнические, схемы в виде RC – цепочек. В этих случаях счётчики обладают низкой разрешающей способностью.

Коэффициент усиления в газовых счётчиках различных типов колеблется в пределах 10^3 – 10^6 , что делает необходимым дальнейшее усиление и формирование сигналов с помощью радиоэлектронной аппаратуры для регистрации их пересчётовой схемой или интегратором.

Для исследования электронной эмиссии со свежеобразованных поверхностей кристаллов в результате разрушения действия тлеющего разряда сконструирован проточный счётчик и собрана экспериментальная установка. Блок-схема установки показана на рис. 59. В качестве высоковольтного электрода

Рис. 59. Блок-схема установки для регистрации электронной эмиссии. 1 – проточный счётчик, 2 – кварцевое стекло, 3 – кристалл, 4 – нагреватель, 5 – высоковольтный стабилизатор, 6 – предусилитель, 7 – основной усилитель, 8 – пересчётовый прибор, 9 – интенсивный, 10 – потенциометр, 11 – катодный осциллограф.



счётчика использована платиновая проволока с диаметром 0,2 мм, центрированная по оси цилиндра, служащего катодом. Сигнал, возникающий в анодной цепи, поступает на вход предусилителя, затем усиливается основным усилителем, с выхода которого подаётся на пересчётовый прибор или интегра-

тор. Если к выходу интегратора подключить потенциометр (типа ЭПП-0,9), то можно вести запись импульсов. Катодный осциллограф используется для контроля работы всей установки и наблюдения характера импульсов. Накладка и настройка, а также контроль чувствительности установки производится эталонным источником β -частиц — углеродом -14. Фон счётчика обычно соответствует порядку нескольких импульсов в минуту и в расчётах не учитывается.

Важным элементом установки является система подачи рабочего газа. В качестве рабочего газа использовалась смесь аргона (95%) и метана (5%), специально приготовленная в баллоне. При открытии крана баллона газ проходит через систему осушителей и непрерывно протекает через объём счётчика под давлением, превышающим атмосферное на 1–2 мм H_2O . Благодаря герметичности торца счётчика в его объёме сохраняется постоянная атмосфера аргон-метановой смеси. Образец обычно располагается близко ко входу счётчика, так что его поверхность постоянно соприкасается с инертной аргон-метановой смесью.

С счетчиком соединён нагреватель, который одновременно служит подставкой для образца. При фотостимуляции последний может освещаться, так как в верхний торец счётчика герметично вмонтировано кварцевое окно. В ряде опытов эмиссия стимулировалась монохроматическим светом, для чего использовался монохроматор. Свет падал на поверхность образца через систему зеркал. При исследовании термостимулированной эмиссии счётчик охлаждался проточной водой через водяную рубашку. Описанное устройство имеет ряд преимуществ.

Благодаря простоте доступа к счётчику эксперимент значительно упрощается. При включенном нагревателе счётчик вследствие постоянного газообмена и охлаждения проточной водой нагревается очень слабо. Это обеспечивает стабильность работы и чувствительность счётчика. Во время измерения образец находится в инертной газовой среде, что исключает процессы адсорбции и окисления.

В последнее время для регистрации слабой электронной эмиссии широкое применение находят вторично-электронные умножители (ВЭУ) со сплавными и медно-бериллиевыми динодами, мало чувствительными к напуску воздуха. Эти умножители обладают достаточно большим коэффициентом усиления

(108–109) и показывают хорошую стабильность в работе. Прибор является вакуумным и по принципу умножения падающих на первый динод электронов ничем не отличается от широко известных фотоэлектронных умножителей.

Однако, при регистрации медленных электронов, какими являются экзоэлектроны, необходимо предварительное ускорение их до 200–400 эв, так как коэффициент второй эмиссии эмиттеров ВЭУ зависит от энергии частиц (247).

Для исследования механоэмиссии электронов при нарушении адгезионной связи и деструкции полимеров также применяются выпускаемые промышленностью ВЭУ (248, 249). Интенсивность эмиссии измеряется без предварительного ускорения электронов.

§ 4. Электронная эмиссия, возбуждаемая дроблением и измельчением кристаллов

Исследовалась послеэмиссия ряда кристаллов: искусственного хлористого натрия, природных полевого шпата и флюорита, а также некоторых минералов, входящих в состав цемента. Опыты заключались в следующем.

Кристаллы раздроблялись молотком или растирались в ступке, а затем быстро переносились под счётчик (операции проводились в темноте). При этом все исследованные кристаллы обнаруживали интенсивную эмиссию, быстро затухающую со временем. Повторное растирание порошка в ступке приводит вновь к возбуждению эмиссии. Во всех случаях спад эмиссии происходил по гиперболическому закону. Для полевого шпата эмиссия полностью исчезала за 4–5 минут после измельчения, а для хлористого натрия — за 15–20 мин. Наиболее устойчивая послеэмиссия наблюдалась у окрашенного природного флюорита.

На рис. 60 показан спад эмиссии у флюорита после скола кристалла (кривая 1) и измельчения в агатовой ступке (кривая 2). Если пробу осветить

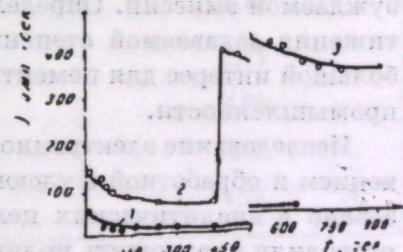


Рис. 60. Кинетика электронной эмиссии природного флюорита. 1 — свежий скол кристалла, 2 — измельченный кристалл, 3 — освещение белым светом.

светом от лампы накаливания, то интенсивность эмиссии сильно повышается, затем происходит спад её (кривая 3).

Из минералов цемента наиболее интенсивную эмиссию после измельчения обнаруживает двухкальциевый силикат (250). Интенсивность эмиссии усиливается, если измельчённый порошок предварительно обработать в тлеющем разряде или осветить пробу светом от лампы накаливания. Во всех случаях спад эмиссии происходит по степенному закону. С двухкальциевым силикатом был проведён следующий опыт. Минерал дробили молотком и, пропустив через сито, отбирали пробу весом 0,5 г. Измеренная интенсивность эмиссии принималась за единицу. Затем проба растиралась в ступке в течение 0,5 или 1 минуты и после чего измерялась интенсивность эмиссии в течение 15 или 30 сек. Все измерения проводились при освещении пробы. Результаты опыта приведены на рис. 61.

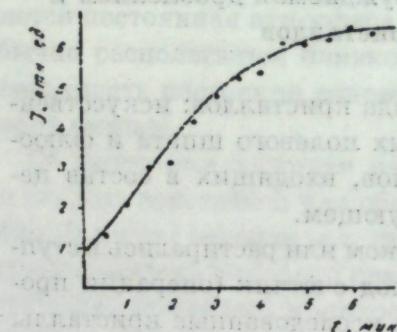


Рис. 61. Зависимость интенсивности эмиссии двухкальциевого силиката от длительности измельчения.

Изменение интенсивности эмиссии с течением времени измельчения. Определение оптимального времени достижения задаваемой степени диспергирования эмиссионно-послабных веществ представляет большой интерес для цементной и других отраслей помольной промышленности.

Исследование электронной эмиссии, возбуждаемой измельчением и обработкой в тлеющем разряде, может быть использовано в аналитических целях. Работы в этом направлении позволили предложить количественный метод определения содержания флюорита в пробах окиси иттрия (251), что представляет интерес для горно-добывающей промышленности. С целью повышения интенсивности эмиссии проба после измельчения обрабатывалась в тлеющем разряде.

На рис. 62 приведены кривые затухания фотостимулированной эмиссии с двух проб окиси иттрия с содержанием флюорита $C_1 < C_2$. На рис. 63 представлена в двойных логарифмических координатах зависимость интенсивности от содержания флюорита в пробах окиси иттрия при возбуждении эмиссии тлеющим разрядом в атмосфере гелия (кривая 2) и воздуха (кривая 1). Метод позволяет определять содержание флюорита до десятых долей процента. Тлеющий разряд в инертном газе возбуждает более интенсивную эмиссию, чем разряд в атмосфере воздуха.

Из природного флюорита, используя песок в качестве буфера, были приготовлены пробы порошка с заданным содержанием флюорита. Затем с проб возбуждалась эмиссия обработкой их в тлеющем разряде в атмосфере гелия и по измеренной интенсивности эмиссии, используя график 1 (рис. 63) определялось содержание флюорита. Результаты сведены в таблицу 14, данные которой наглядно демонстрируют достаточную точность предлагаемого метода анализа. Предлагаемый аналитический экспресс метод чрезвычайно прост и требует весьма небольших количеств вещества (десятки мг). Аналогичный количественный метод анализа может быть разработан для других неорганических соединений (сульфаты, сульфиды, окислы, хлориды и т. д.), входящих как примеси в неэмиттирующие носители.

Таблица 14

№ пробы	Введено в пробу CaF_2 , %	Найдено CaF_2 , % (среднее из 3 определений)
1	2,17	2,15
2	2,24	2,15
3	2,79	2,78
4	3,14	3,10
5	4,37	4,34

§ 5. Электронная эмиссия, возбуждаемая обработкой кристаллов в тлеющем разряде

На свежесколотой поверхности кристалла неизбежно возникают такие структурные дефекты, как свободные узлы, дислокации, угловые сдвиги между различными кристаллографическими направлениями и т. д., которые обусловливают появление локальных энергетических уровней в запрещённой зоне у дна зоны проводимости. Обработка же кристалла в тлеющем разряде сопровождается удалением загрязнений и обнажением чистой поверхности, т. е. процессами, аналогичными тем, которые происходят при ионном травлении. Образование дискретных донорных уровней в результате обработки в тлеющем разряде сопровождается заполнением этих уровней электронами. Поэтому интенсивность эмиссии с кристаллов после действия тлеющего разряда должна быть повышенной. В описываемых ниже экспериментах в качестве возбуждающего эмиссию фактора был использован тлеющий разряд, в некоторых случаях в комбинации с механическим разрушением (252–257).

На рис. 64-*a* приведены кривые затухания фотостимулированной эмиссии с кристаллов NaCl, подвергнутых действию тлеющего разряда (кривая 1) и рентгеновских лучей (кривая 2). Оба фактора не вызывали сколько-нибудь значительную послеэмиссию. При одинаковом времени обработки кристалла тлеющий разряд возбуждает гораздо более интенсивную фотоэмиссию, чем рентгеновские лучи. Фотоактивность обработанного в разряде кристалла является функцией времени обработки и достигает при небольшой её длительности уровня насыщения (рис. 64-*b*).

Уменьшение интенсивности эмиссии со времени при освещении видимым светом, обусловлено опустошением центров излучения электронов. Эти центры довольно устойчивы: при хранении кристаллов NaCl после обработки в тлеющем разряде в темноте при постоянной комнатной температуре фотоактивность их сохраняется более года, хотя длительное освещение кристаллов возвращает их в исходное состояние.

По А. Богуну (219, 220) фотостимулированная эмиссия с кристаллов щёлочногалоидных соединений обусловлена центрами окраски типа М- и F-центров. Наши опыты также показали отсутствие фотоэмиссии с кристаллов, подвергнутых в

течение нескольких минут действию рентгеновских лучей и не имеющих окраски. При обработке в тлеющем разряде даже в течение длительного времени кристаллы не окрашиваются, однако обнаруживают гораздо более интенсивную фотоэмиссию в видимой области, чем интенсивно окрашенные под действием рентгеновских лучей кристаллы. Спектры поглощения кристаллов, обработанных в тлеющем разряде и рентгеновски-

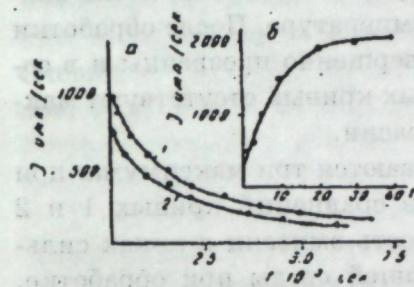


Рис. 64.

а – кинетика фотоэмиссии NaCl , обработанного в тлеющем разряде (кривая 1, длительностью 5 сек) и рентгеновскими лучами (кривая 2, длительностью облучения 10 мин, медная трубка, 30 Кэв, 10 мА), б – зависимость фотоэмиссии от длительности обработки в тлеющем разряде.

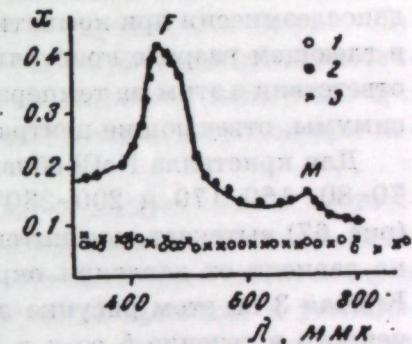


Рис. 65.

1 и 2 – обработанные в тлеющем разряде и рентгеновскими лучами, 3 – необработанный кристалл.

ми лучами и измеренных затем на спектрофотометре типа СФ-4А, представлены на рис. 65.

На рис. 66 показано спектральное распределение эмиссии для обработанных в тлеющем разряде кристаллов NaCl (кривая 1) и KCl (кривая 2), в котором максимумы при $X=465$ и 575 нм не совпадают с максимумами спектра поглощения.

Эти результаты показывают, что тлеющий разряд сильно возбуждает поверхность кристалла.

Центры излучения электронов в этом случае (252, 254, 256) не являются центром окраски, которые считаются обычно ответственными за электронную эмиссию.

В исследованиях экзоэлектронной эмиссии особое значение придаётся снятию температурной зависимости эмиссии. Считается, что эти исследования могут дать информацию о числе и распределении локальных уровней, расположенных в узком интервале энергий в запрещённой зоне и обусловленны-

ми различного рода дефектами структуры на поверхности и в приповерхностном слое твёрдого тела (216–219, 232). Метод термостимулированной эмиссии широко применяется в исследованиях электронных центров захвата в щёлочногалоидных кристаллах (223, 225–227).

На рис. 67 приведены температурные зависимости эмиссии скристаллов NaCl, обработанных в тлеющем разряде в атмосфере аргона. Температурные кривые получены после спада эмиссии при комнатной температуре. После обработки в тлеющем разряде кристаллы совершенно прозрачны и в соответствии с этим на температурных кривых отсутствуют максимумы, отвечающие центрам окраски.

Для кристалла NaCl обнаруживаются три максимума: при 70–80, 160–170 и 200–230°C. Из сравнений кривых 1 и 2 (рис. 67) вытекает, что интенсивность эмиссии в пиках сильно зависит от давления окружающей среды при обработке. Кривая 3 на этом рисунке получена с кристалла NaCl, облученного в течение 5 сек в потоке электронов с энергией 80 КэВ. Кристалл был незначительно окрашен в поверхностном слое, что обуславливает появление отсутствующего на кривых 1 и 2 пика при 250°C, который обычно приписывается F-центрам (228).

Температурные кривые для кристалла KCl обнаруживают весьма сложную картину в зависимости от давления. Высокому давлению отвечает неустойчивый низкотемпературный пик при 90°C. С уменьшением давления, следовательно, с повышением жёсткости разряда этот пик смещается в область более высокой температуры и появляется дополнительный более устойчивый пик при 245°C. Жёсткость разряда, кроме того, так же как и в случае NaCl, приводит к увеличению как общей интенсивности эмиссии, так и росту высокотемпературного пика. Положение первого пика в сильной степени зависит как от длительности обработки кристалла в разряде, так и от времени выдержки образца после обработки. Это объясняется заличиванием дефектов, ответственных за низкотемпературный пик с переходом электронов в центры захвата, соответствующие устойчивому высокотемпературному пiku при 245°C.

Свежесколотые поверхности пластинок NaCl и KCl не обнаруживают термоэмиссии. Отсутствует также с образцов NaCl и KCl, на поверхности которых предварительно нанесены ца-

рапины или микроуколы (с помощью прибора ПМТ-3 при нагрузке на алмазной пирамидке 50 г (KCl) и 100 г (NaCl)). Однако, наличие микроуколов приводит к интенсивной термостимулированной эмиссии при последующей обработке образцов в тлеющем разряде. На рис. 68 представлены эти результаты.

Как следует из последних рисунков, концентрация следов микроуколов сильно повышает интенсивность эмиссии в пиках, особенно высокотемпературных (кривые 2 и 3, рис. 68). Очевидно, дополнительные дефекты на поверхности кристаллов, создаваемые микроуколами, захватывают электроны при газовом разряде и являются их донорами электронов при нагревании образцов в вакууме.

Из постоянства положений пиков следует, что и механическое разрушение и тлеющий разряд приводят к возникновению одних и тех же локальных уровней. Кроме того, следует принять во внимание, что микроуколы приводят к увеличению площади поверхности. Давно известно, что этот фактор обуславливает появление большого количества таммовских уровней (258).

На рис. 69 приведены температурные кривые эмиссии для природного флюорита CaF₂. Свежесколотая поверхность CaF₂, в отличие от кристаллов NaCl и KCl, обнаруживает как после-

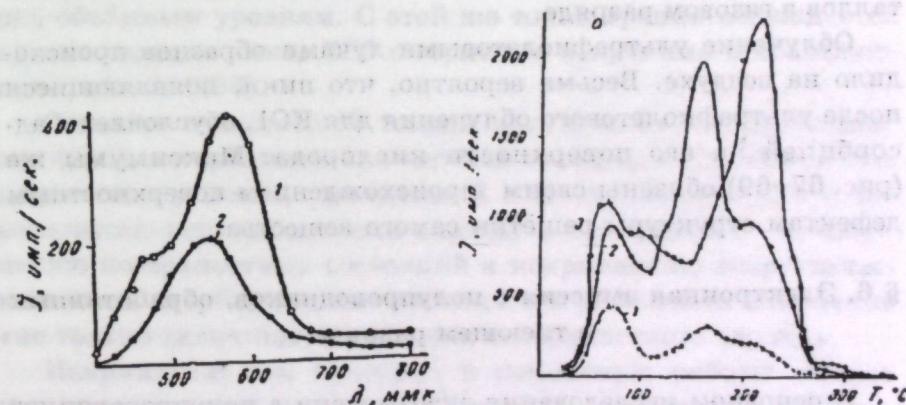


Рис. 68.
Термоэмиссия кристаллов NaCl (а), подвергнутых комбинированной обработке микроуколыванием и в тлеющем разряде (5 тор, 10 мА, длительность обработки 5 сек).
1 – без микроуколов, 2 – 25 уколов.

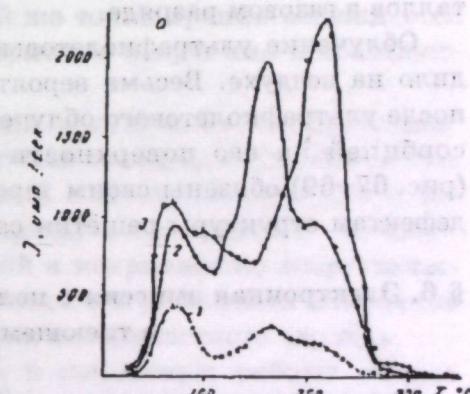


Рис. 69.
Термоэмиссия флюорита
1 – свежий скол, 2 – обработанный в тлеющем разряде в атмосфере гелия (5 тор, 15 мА, длительность 90 сек).

эмиссию, так и интенсивную термоэмиссию (кривая 1). Этот кристалл имеет естественную жёлтую окраску, очевидно, обусловленную облучением гамма-лучами в земной коре в геологическую эпоху.

При нагревании свежесколотого образца CaF_2 на температурной кривой появляются пики при 165 и 290°C. По-видимому, высокотемпературный пик обусловлен окраской флюорита. Этот же образец после обработки в газовом разряде в атмосфере гелия даёт кривую 2. Первый пик сохраняет своё положение, а второй – несколько смещается в высокотемпературную область. Пик при 165°C достаточно устойчив, появление его связано с образованием свежей поверхности, а газовый разряд увеличивает интенсивность эмиссии. Термовысвечивание этого кристалла даёт люминесценцию с двумя максимумами, совпадающими с максимумами термоэмиссии.

При обработке кристаллов в тлеющем разряде влияние оказывает также ультрафиолетовая радиация. Чтобы оценить её роль, отдельные образцы облучались фильтрованными и нефильтрованными ультрафиолетовыми лучами от ртутно-кварцевой лампы ПРК-4. Образцы NaCl не обнаруживали электронной эмиссии даже после длительного облучения, а образцы KC1 давали максимумы при 110 и 220°C, не совпадающие с максимумами, появляющимися в результате обработки кристаллов в газовом разряде.

Облучение ультрафиолетовыми лучами образцов произошло на воздухе. Вероятно, что пики, появляющиеся после ультрафиолетового облучения для KC1 , обусловлены адсорбцией на его поверхности кислорода. Максимумы же (рис. 67–69) обязаны своим происхождением поверхностным дефектам структуры решётки самого вещества.

§ 6. Электронная эмиссия с полупроводников, обработанных в тлеющем разряде

В основном исследования экзоэмиссии с полупроводников и диэлектриков сводятся к снятию фотостимулированной и термостимулированной эмиссии электронов с предварительно возбуждённых различным путём образцов и интерпретации их в рамках известной модели Нассенштейна (232). По этой теории в запрещённой зоне кристалла образуются донорно-

акцепторные; уровни, ответственные за излучение электронов. Однако для случая полупроводников мнения авторов не сходятся: одни приписывают некоторые пики термостимулированной эмиссии адсорбированному кислороду или оксидному слою (260), другие считают, что отдельные пики обусловлены структурными дефектами самого вещества (261–263).

В работе (264) при интерпретации пики на кривых термоэмиссии и термостимулированной проводимости аурипигмента (As_2S_3), возбуждённого рентгеновскими лучами или газовым разрядом, автор различает два типа уровней захвата: объёмных, созданных дефектами решётки основного вещества, и поверхностных, обусловленных адсорбцией кислорода. Освобождение электронов с уровней первого типа приводит к увеличению термостимулированной проводимости и обуславливает появления некоторых пики на кривых термостимулированной эмиссии, тогда как термическая ионизация уровней второго типа вызывает лишь электронную эмиссию, но не влияет на проводимость. Роль поверхностных и объёмных уровней захвата в генезисе пики термостимулированной эмиссии на примере германия рассматривалась ещё Сейдлем (262), причём пики, соответствующие температурам ниже 150°C на кривой термозмиссии; относились им к поверхностным уровням захвата, а пики, соответствующие выше этой температуры, объёмным уровням. С этой же точки зрения обсуждается происхождение пики ТСЭ с германия и кремния в последующих работах (263).

Согласно электронной теории катализа на полупроводниках (265), адсорбированная частица газа рассматривается как дефект поверхности, приводящий к её зарядению или к измельчению первоначального заряда, а в результате – к изменению поверхностных состояний и искривлению энергетических зон. Адсорбированные частицы могут вызвать изменение «не только величины, но и знака поверхностного заряда».

Искривление зон приводит к изменению работы выхода полупроводника и его поверхностной проводимости. Положительное зарядение поверхности обогащает приповерхностный слой электронами и обедняет дырками. Отрицательный заряд вызывает противоположный эффект. В соответствии с этим адсорбированные частицы, влияющие на величину и знак искривления зон вблизи поверхности, могут рассматриваться или

как доноры или как акцепторы. Так как по зонной схеме работа выхода есть расстояние между уровнем Ферми и уровнем, соответствующим значению потенциала вне полупроводника, положительное заряджение поверхности уменьшает её величину, а отрицательное увеличивает работу выхода полупроводника.

При рассмотрении механизма эмиссии необходимо иметь в виду не только возможность уменьшения работы выхода электрона вблизи дефекта, но и возможность её увеличения. Роль адсорбированных атомов в явлениях экзоэмиссии показана, например, в работе (263), где автор, изучая влияние бомбардировки ионами азота с кристаллов германия, показал, что пик ТСЭ при 150°C обусловлен адсорбцией этих ионов.

В работах (266) (267) изучалась экзоэмиссия с механически обработанных поверхностей германия и кремния. Интенсивность эмиссии и положение пиков термостимулированной эмиссии зависят как от способа обработки поверхности, так и от типа проводимости кремния или германия. В частности, интенсивность эмиссии с поверхности кремния дырочной проводимости примерно на два порядка ниже, чем у кремния электронной проводимости. Кромето, р-кремний не обнаруживает термостимулированной эмиссии.

Последняя не возникает также с образцов п-кремния, у которых нарушенный механической обработкой слой был предварительно удалён травлением. Данные авторов показывают наличие резко выраженной зависимости экзоэмиссии от дефектности деформированной поверхности германия и кремния.

Большинство работ по исследованию экзоэмиссии было выполнено с использованием объёмно-возбуждающих факторов, таких, как облучение ультрафиолетовыми и рентгеновскими лучами, ускоренными до десятков и сотен Кэв электронами и ? - частицами, ультразвуком. Однако в ряде работ последних лет показана более высокая эффективность и специфичность возбуждения экзоэмиссии с полупроводников и диэлектриков при облучении их поверхностей ионами газов (261 - 263) и альфа-частицами (261). В связи с этим представляется целесообразным изучение экзоэмиссии при использовании поверхностно-возбуждающих факторов, что позволяет избавиться от объёмных эффектов, в ряде случаев максимизирующих электронные процессы на поверхности твёрдого тела.

Нами была исследована электронная эмиссия с некоторых полупроводников (германий, кремний, арсенид галлия), обработанных в тлеющем разряде. Данные опытов указывают на важную роль поверхностных уровней захвата в явлениях экзоэмиссии.

Регистрация электронов осуществлялась с помощью установки, блок-схема которой приведена на рис. 59. Аргон-метановая смесь (95% аргона + 5% метана) непрерывно продувалась под давлением, превышающим атмосферное на 2 мм водного столба через объём счётчика, герметично закрытого с одного конца. При таком режиме работы счётчика заметно улучшились его чувствительность и счётная характеристика, температура рабочего газа в его объёме поддерживалась постоянной, образцы во время измерения находились в атмосфере инертного газа. Метан является гасителем разряда, улучшающим временное разрешение счётчика. Фон такого счётчика равен почти нулю.

Тлеющий разряд создавался в стеклянной трубке с помощью катушки Румкорфа. Опыты проводились с низкоомными образцами германия дырочной проводимости, кремния и арсенида галлия электронной проводимости, имеющими удельное сопротивление, соответственно, 5, 20 и $4,8 \times 10^{-3}$ ом см. Размеры пластинок $5 \times 5 \times 0,7$ мм. Пластиинки арсенида галлия проправливались в течение 10 мин в комплексном травителе $\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$, взятом в соотношении 1 : 1 : 2, а кремния - в течение 4 мин. в горячем 20%-ном растворе KOH. После травления образцы тщательно промывались в бидистилированной воде и высушивались в термостате.

Эти образцы не обнаруживают эмиссии после обработки в тлеющем разряде в атмосфере аргона. Эмиссия, однако, возникает, если подвергать образцы слабой подсветке от лампы накаливания (рис. 70). Интенсив-

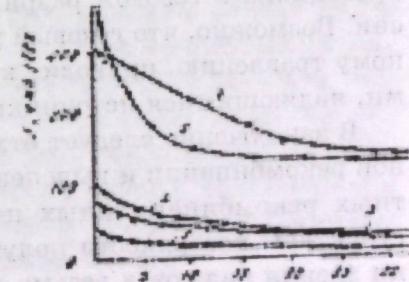


Рис. 70.
Кинетика фотоэмиссии полупроводников, обработанных в тлеющем разряде (аргон, 12 мА, длительность 60 сек.).
1, 2, 4 - нетравленные образцы арсенида галлия, кремния и германия соответственно, 3, 5 - травленный кремний и арсенид галлия.

ность эмиссии с непротравленных образцов (кривые 1, 2 и 4) значительно выше, чем с протравленных (кривые 3 и 5). Такое различие между двумя видами образцов объясняется следствием удаления с поверхности протравленных образцов адсорбированных примесей.

Отсутствие послеэмиссии с образцов полупроводника, обработанных газовым разрядом, свидетельствует о глубоком расположении ловушек, считая от дна зоны проводимости. Как было показано (232), послеэмиссия имеет место только в том случае, если первый максимум на кривой ТСЭ соответствует пределам комнатных температур.

Для всех изученных полупроводников характерно следующее: 1) необработанные в газовом разряде образцы не обнаруживают эмиссии, 2) при повторном, возбуждении образца интенсивность эмиссии уменьшается.

Результаты эксперимента находят вполне удовлетворительное объяснение в рамках зонной модели появлением на поверхности полупроводника центров захвата, обусловленных адсорбированными атомами, оксидным слоем, таммовскими связанными состояниями в ограниченном кристалле, структурными дефектами в виде вакансий, дислокаций, микротрещин и т. п. Все эти поверхностные и приповерхностные ловушки, будучи заполненными электронами при возбуждении полупроводника в газовом разряде, являются источниками эмиссии. Возможно, что газовый разряд, действуя аналогично ионному травлению, приводит к заполнению ловушек электронами, являющимися источниками эмиссии.

В заключение следует отметить, что изучение поверхностной рекомбинации и выяснение свойств и природы поверхностных рекомбинационных центров, связанных с дефектами структуры поверхности полупроводника, с практической точки зрения являются весьма важными вопросами, и в физике поверхности полупроводников им уделяется большое внимание. Структурночувствительными параметрами при изучении этих вопросов служат скорость поверхностной рекомбинации и поверхностная проводимость (268).

Экзоэлектронная эмиссия как структурно-чувствительное свойство поверхности для изучения строения центров захвата в щёлочно-ногаидных кристаллах применяется давно (5, 223-227).

Пики термостимулированной эмиссии у этих кристаллов обусловлены термической ионизацией центров захвата и освобождением электронов из дефектов решётки основного вещества. Этот процесс сопровождается увеличением электрической проводимости кристалла.

Результаты, изложенные в этой главе, показывают, что регистрация электронной эмиссии открывает возможность исследовать тонкую структуру энергетического спектра дефектов поверхности полупроводника, т. е. распределение центров захвата, в узком интервале энергий. Можно ожидать, что наряду с определениями скорости поверхностной рекомбинации и поверхностной проводимости в эффекте поля экзоэлектронная эмиссия может рассматриваться как эффективный структурно-чувствительный параметр при изучении природы поверхностных состояний полупроводников.

§ 7. Электронная эмиссия со свежеобразованных кристаллов сернокислого натрия

Следует ожидать, что разрушение неравновесного ионного каркаса – продукта обезвоживания мирабилита в условиях глубокого вакуума – может сопровождаться эмиссией быстрых электронов, аналогично тому, как это имеет место при раскалывании ряда кристаллов (1, 2), расщеплении слюды (88) и нарушении адгезии полимеров (3). Если за разрядный промежуток принять расстояние между сферолитами (рис. 51), то в этих микрообластях напряжённость поля по расчётам должна превышать $3,5 \times 10^5$ в/см. Если же разрядные зазоры локализованы в других участках (например, в субмикроскопических трещинах микрокристаллов), то можно ожидать ещё более высоких значений напряжённостей микрополей.

Опыты по установлению наличия эмиссии электронов в свежеобразованных кристаллах сернокислого натрия проведены на установке (249), блок-схема которой показана на рис. 71, где детектором эмиссии электронов служит вторичный электронный умножитель.

Свежевыкристаллизованный из насыщенного раствора препарат сернокислого натрия помещался в стальной цилиндр с открытым концом, укреплённый на вибраторе. Измерение эмиссии электронов производилось по достижении вакуума

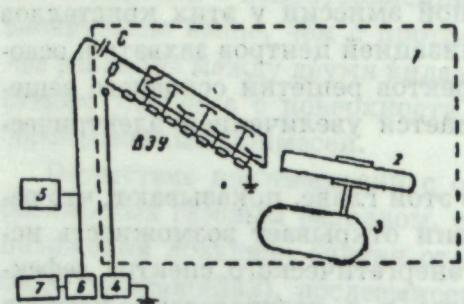


Рис. 71.

Блок-схема установки для регистрации электронной эмиссии с помощью ФЭУ. 1 - вакуумная камера, 2 - стальная ампула (держатель образца), 3 - вибратор, 4 - высоковольтный стабилизатор, 5 - пересчетный прибор, 6 - интенсиметр, 7 - потенциометр.

порядка 10^{-5} тор. Сигналы от умножителя поступали на пересчётное устройство ПС-10000, суммировались интенсиметром типа ИСС и записывались электронным потенциометром с временем пробега каретки, равным 1 сек.

При встряхивании ампулы наблюдались интенсивные всплески эмиссии, спадающие со временем (рис. 72). Без встряхивания эмиссии, не наблюдалось. Это объясняется тем, что встряхивание даёт толчок, ведущий к распаду или разрушению неустойчивого каркаса и перестройке структуры.

Таким образом, результаты описанных опытов подтвердили эффект эмиссии электронов при перестройке неустойчивого продукта дегидратации мирабилита. Между препаратом и входом умножителя не было приложено ускоряющее поле, поэтому обнаруженная эмиссия, очевидно, представляла собою разновидность механоэмиссии.

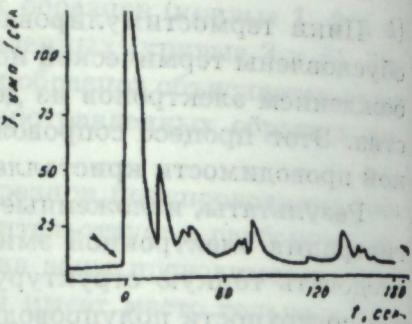


Рис. 72.

Электронная эмиссия с прибора сернокислого натрия. Стрелка указывает начало включения вибратора.

Глава VI и впереди этого тома
и впереди этого тома впереди этого тома
ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В предыдущих главах описаны результаты исследований по трём взаимосвязанным направлениям: газоразрядные явления при нарушении адгезии полимеров, газоразрядные явления при разрыве когезионной связи в кристаллогидратах и эмиссия электронов со свежеобразованных путём механического воздействия и обработки в тлеющем разряде поверхностей ионных кристаллов и полупроводников. Ниже изложено краткое содержание этих разделов.

Газоразрядные явления при нарушении адгезии полимеров. При нарушении адгезионной связи в условиях газовой среды часть электрической энергии двойного слоя в результате развития пробойных разрядов трансформируется в энергию излучения в видимой и ультрафиолетовой области.

С целью исследования газоразрядных явлений при нарушении адгезии полимеров сконструирован и изготовлен ряд адгезиометров: роликовый, полуавтоматический комплексный и универсальный. Собраны экспериментальные установки с фотоэлектрической методикой регистрации излучения.

Обнаружена зависимость интенсивности газоразрядного излучения от скорости нарушения адгезионного контакта, аналогичная той, которая имеет место при определениях работы адгезии. Эта зависимость изучена для различных адгезионных пар: металл - полимеры, диэлектрик - полимеры. Исследованием зависимости интенсивности излучения от природы и давления окружающей газовой среды установлена приложимость закона Пашена для газоразрядных явлений при нарушении адгезии полимеров.

Параллельным снятием на одних и тех же образцах скоростных зависимостей интенсивности газоразрядного излучения и работы адгезии установлено, что соответствующие закономерности выражаются симбатно идущими кривыми. Это говорит о наличии определённой связи между работой адгезии и интенсивностью газоразрядного излучения. Так как и работа адгезии и интенсивность газоразрядного излучения зависят от природы соединённых поверхностей и от условий нейтрализации зарядов двойного слоя, то интенсивность излучения

может быть введена в качестве параметра, характеризующего адгезионную прочность твердых тел в данных условиях.

Исследованы газоразрядные явления, сопутствующие нарушению адгезионной связи полимеров со щёлочногалоидными монокристаллами и плёнками политетрафторэтилена, модифицированными прививкой к их поверхности различных функциональных групп. Установлены скоростные зависимости интенсивности газоразрядного излучения и работы адгезии для систем: полимеры - монокристаллы NaCl и , полимеры - монокристаллы KCl.

Щёлочногалоидные монокристаллы обладают хорошими изоляционными свойствами и прозрачны в видимой области. Это делает их необходимыми материалами в оптической и электротехнической промышленности. Однако в обычных условиях влияние атмосферной среды на эти кристаллы значительно, в связи с чем вопрос о защите поверхности приобретает важное значение. Отсюда вытекает важность изучения адгезии защитных покрытий на основе полимеров и поверхности кристалла.

Разработана методика с применением оптического монохроматора и исследованы спектральные характеристики газоразрядного излучения при нарушении адгезии полимеров. Полученные спектры излучения в видимой области состоят из ряда линий и полос, характерных как для возбуждённых газовых молекул при электрическом разряде, так и для природы материалов адгезионной пары.

Исследованы газоразрядные явления в непрерывном процессе создания и нарушения контакта между полимерной плёнкой и твёрдой поверхностью. Установлено влияние внешнего электрического поля на интенсивность газоразрядного излучения. Эффект может быть использован для усиления интенсивности излучения. Показано, что величина интенсивности газоразрядного излучения в этих условиях также коррелирует с величиной адгезии полимера к данной поверхности.

Газоразрядные явления при разрушении кристаллогидратов, Обнаружены и исследованы спонтанные газоразрядные явления в свежевыкристаллизовавшихся кристаллах сернокислого натрия и при ускоренной дегидратации мирабилита. Эффект подтверждён для ряда сернокислых солей Li_2SO_4 , MgSO_4 и NiSO_4 , дающих кристаллогидраты.

Изучены оптимальные условия получения разрядоактивных препаратов и выяснено, что наибольший эффект дают кристаллы, образованные в виде сферолитов, в условиях, когда тонкие слои растворов, нанесённых на подложку, обдуваются потоком нагретого до 45°C воздуха.

Продолжительность и интенсивность дискретных разрядов зависят от параметров окружающей среды: влажности, давления и природы газа. Эффект спонтанных разрядов со свежеприготовленного препарата наблюдается в течение нескольких часов при атмосферных условиях и десятков часов в среде осущеннего газа. Зависимость интенсивности спонтанных разрядов от давления характеризуется максимумом, положение которого определяется природой газа. Все эти закономерности объясняются подчинением разрядов при разрушении мирабилита закону Пащенко. Затухание дискретных пробоев в среде сухого газа зависит от числа разрядоактивных центров и описываемых экспоненциональной функцией.

Исследовано активизирующее и гасящее разряды действие ряда воднорастворимых солей. Добавление в 10%-ный раствор сернокислого натрия до 7 вес % NH_4Cl усиливает интенсивность разрядов в 6,5 раза. Добавление K_2SO_4 , Li_2SO_4 , NaNO_3 и др. гасят разряды.

Эффект пробойных разрядов, сопутствующий разрушению мирабилита в результате гидратации и перестройки структуры, широко распространён в природных условиях, что влечёт за собою избыточную ионизацию атмосферы. Процесс естественного обезвоживания поликристаллических пластов мирабилита на озере № 6 комбината «Кара-Богазсульфат» при температуре воздуха $35-37^\circ\text{C}$ и умеренном северо-восточном ветре сопровождается ионизацией атмосферы, превышающей фоновую в 3-3,5 раза. Этот не учтываемый до сих пор источник ионизации атмосферы в районах проявления сульфата натрия влияет на метеорологию, местности.

Разряды генерируются также при перекристаллизации солей, выделяющихся на поверхности строительных материалов, так как эти соли состоят в основном из сернокислого натрия. Присутствие в строительных материалах, в частности, в кирпиче значительного количества сернокислого натрия приводит к постепенной их деформации и разрушению, так как с сезонным приходом и уходом воды происходит непрерывное

образование и разрушение мирабилита, сопровождающееся разрядными явлениями. Проведено сравнительное рентгенографическое изучение на установке УРС-70 кристаллической структуры продажного X. Ч. сульфата натрия, перекристаллизованного мирабилита, продукта медленного естественного обезвоживания мирабилита и разрядоактивного препарата сернокислого натрия. Дебаеграмма последнего значительно отличается от дебаеграмм предыдущих трёх объектов.

Исследование в высоком вакууме разрядоактивных препаратов показало, что лёгкое встряхивание препарата сопровождается всплесками эмиссии электронов, обусловленными, очевидно, сильными электрическими полями, возникающими в локальных участках. Очевидно, в основе этого явления лежит тот же механизм, что и в основе механоэмиссии электронов при разрушении кристаллов или нарушении адгезии полимеров.

Совокупность экспериментальных результатов позволяет объяснить механизм дискретных разрядов и эмиссии быстрых электронов разрушением промежуточной метастабильной структуры из ионов Na^{+} и SO_4^{2-} , возникающей при удалении частиц кристаллизационной воды, из решётки мирабилита $\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10\text{H}_2\text{O}$. Эта промежуточная фаза представляет собой неравновесную, неустойчивую и рыхлую структуру, склонную к распаду, перестройке и уплотнению. Интенсивность электрических эффектов в этом сложном процессе образования и разрушения-промежуточной структуры (каркаса), вероятно, зависит от числа молекул воды в кристаллогидрате и скорости их удаления, а также от типа кристаллической структуры и параметров решёток неравновесного каркаса и конечного стабильного продукта.

Эмиссия электронов со свежеобразованных поверхностей кристаллов. Сконструирован проточный остривой счётчик и использован для исследования электронной эмиссии со свежеобразованных поверхностей ряда кристаллов ионной структуры и полупроводников.

Изучена кинетика послеэмиссии кристаллов хлористого натрия, природных полевого шпата и флюорита после дробления и измельчения, а также кинетика фотоэмиссии при облучении светом видимой области. Затухание как послеэмиссии,

так и фотоэмиссии описывается гиперболическим законом. Освещение измельченного кристалла приводит к росту интенсивности эмиссии. Интенсивность эмиссии ещё усиливается, если измельчённый кристалл дополнительно обработать в тлеющем разряде, что объясняется заполнением электронами ловушек, служащих источниками эмиссии. Тлеющий разряд более эффективно возбуждает электронную эмиссию, чем рентгеновские или ультрафиолетовые лучи; в то же время обработанные в тлеющем разряде кристаллы, в отличие от рентгенизованных, не имеют окраски.

Спектры фотостимулированной и термостимулированной эмиссии обнаруживают, что для обработанных в тлеющем разряде кристаллов NaCl и KCl ответственными за эмиссию являются поверхностные центры, которые не были известны ранее, в то время как эмиссия рентгенизованных кристаллов обусловлена центрами окраски типа F- и M.

Фотоактивность и термоактивность обработанных в тлеющем разряде кристаллов сохраняются длительное время (для NaCl – более года, для KCl – несколько месяцев), если образцы хранятся в темноте при постоянной комнатной температуре. Это явление может найти практическое применение, например, при конструировании запоминающих элементов.

Изучена электронная эмиссия с полупроводников (германний дырочной проводимости, кремний и арсенид галлия электронной проводимости), обработанных в тлеющем разряде в атмосфере аргона. Сняты кривые затухания фотоэмиссии и её температурная зависимость. Обнаруженные закономерности объясняются на основании зонной модели твёрдого тела, рассматривающей поверхностные дефекты структуры как ловушки, электронов. Электронная эмиссия может быть использована как структурно-чувствительный параметр при изучении природы поверхностных центров рекомбинации полупроводников.

На основании регистрации электронной эмиссии с флюорита, входящего в состав неэмиттирующего носителя, можно предположить количественный метод анализа содержания флюорита в промышленных пробах окиси иттрия. Этот чувствительный экспресс-метод использует количественно малые вещества (десятки мг) для проведения анализа. Он может быть применён также для ряда других эмиссионноспособных соединений, входящих в состав минералов и горных пород.

Изучение изменения интенсивности электронной эмиссии с некоторых минералов цемента, например, с двухкальцевого силиката, в зависимости от длительности измельчения, позволяет заключить о возможности контроля степени дисперсности этим путём.

Электронная эмиссия обусловлена поверхностными дефектами структуры твёрдых тел, и в основе её механизма лежит аккумуляция энергии при механических воздействиях и обработке в тлеющем разряде. Интенсивность эмиссии может, считаться мерой дефектности структуры и степени возбуждения, поверхностного или приповерхностного слоя твёрдых тел.

ВЫВОДЫ

1. Электрические явления (газоразрядные и электронно-эмиссионные) при деформации и разрушении твёрдых тел и нарушении адгезии полимеров объединены единством элементарных механизмов, лежащих в их основе, т. е. процессов разделения противоположных по знаку зарядов и аккумуляции при этом механической энергии.

2. Интенсивность этих явлений является функцией скорости разделения зарядов или скорости адгезионного и когезионногоразрушения твёрдых тел и должна как правило сопровождаться электрическими явлениями.

3. Дегидратация кристаллогидратов сопровождается возникновением и последующей перестройкой рыхлой кристаллической структуры – каркаса. Такой процесс приводит к генерации газоразрядных (в условиях окружающей газовой среды) и механо-эмиссионных (в вакууме) явлений. По элементарному механизму закономерностям своего проявления электрические явления при разрушении кристаллогидратов путём обезвоживания и сопутствующей ему перестройке структуры адекватны тем, которые сопутствуют механическому разрушению кристаллических тел.

4. Явление эмиссии низкоэнергетичных электронов (экзоэлектронная эмиссия) связано с образованием свежих поверхностей и соответствует поздним стадиям разрушения. Эмиссия обусловлена дефектами структуры, поверхности.

5. Электрические явления при деформации и разрушении твёрдых тел распространены в природе и технике гораздо боль-

ше и играют более важную роль (в частности, в механохимических превращениях), чем это предполагалось до сих пор.

Изложенные материалы показывают, что деформация и разрушение твёрдых тел сопровождаются сложными процессами аккумуляции и трансформации механической энергии. Эти процессы тесно связаны со специфическими электрическими явлениями. При механическом разрушении твёрдых тел и термическом разрушении кристаллогидратов, так же как и при разрушении двойного электрического слоя на границе адгезионного контакта полимеров – твёрдое тело, вследствие перераспределения электронных плотностей происходит пространственное разделение противоположных по знаку зарядов, что приводит к возникновению локальных электрических полей. Регистрируемые в эксперименте газоразрядные и электронно-эмиссионные явления являются следствием превращения электрической энергии, накопленной в этих полях, в различных условиях внешней среды.

Свежеобразованные при когезионном и адгезионном разрушении поверхности твёрдых тел являются неравновесными, возбуждёнными и излучающими вследствие разрыва химических и межмолекулярных связей, изменения структуры и энергетического состояния поверхностных слоев. Это обуславливает повышенную химическую активность этих поверхностей. Поэтому электрофизические явления и механохимические процессы должны рассматриваться взаимосвязанно, так как и те и другие прежде всего обусловлены возбуждением, деформацией и разрушением кристаллической решётки твёрдого тела.

Область научных исследований, занимающаяся изучением химических реакций и превращений с участием свежеобразованных поверхностей, обозначается как «механохимия твёрдых тел». Электрофизические же явления, сопутствующие процессам деформации и разрушения твёрдых тел, до сих пор не рассматриваются комплексно. Отдельные стороны этих явлений обозначаются такими частными терминами, как триболюминесценция, трибоэлектричество, механоэмиссия, экзоэлектронная эмиссия и т. д.

Как следует из совокупности настоящих исследований, в основе всех этих явлений лежит единая причина – разделение противоположных по знаку зарядов и возбуждение твёрдого

тела при различных способах воздействия на его кристаллическую решётку, вызывающих разрыв химических связей, деформацию и разрушение. Поэтому целесообразно впредь рассматривать разнообразие электрических явлений, связанных с возникновением свежих поверхностей, в едином комплексе.

Работы выполнены коллективом лаборатории поверхностных явлений Института физики и математики АН Киргизской ССР, её сотрудниками и аспирантами В. Ф. Реснянским, З. Х. Губайдуллиным, Т. Мусуралиевым, Н. П. Князевой и С. Халмурзаевым, которым автор выражает свою глубокую признательность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Кротова, В. В. Карасев, ДАН, 92, № 3, 1953.
2. В. В. Дерягин, Н. А. Кротова, В.-В. Карасев, ДАН, 109, № 4, 1956.
3. В. В. Карасев, Н. А. Кротова, Б. В. Дерягин, ДАН, 88, № 5, 1953.
4. J. Kramel, *Der metafisiche Zustand*, Gottingen. 1950.
5. Сб. «Экзоэлектронная эмиссия», под ред. Н. И. Кобозева-ИИЛ, М., 1962.
6. К. Майер, сб. «Тезисы докладов и сообщений II-го (Всероссийского) симпозиума по еканоэмиссии и механохимии твердых тел», Фрунзе, 1969, стр. 5.
7. Л. Лёб, *Основные процессы электрических разрядов в газах*, Гостехиздат, М., 1950.
8. Н. А. Капцов, *Электрические явления в газах и в вакууме*, Гостехиздат, М., 1950.
9. Г. И. Сканави, *Физика диэлектриков (область сильных полей)*, часть I, Физматгиз, М., 1958.
10. А. Энгель, *Ионизованные газы*, Физматгиз, М., 1959.
11. В. И. Гапонов, *Электроника*, т. I, гл. 3, Физматгиз, М., 1960.
12. Г. Френсис, *Ионизационные явления в газах*, Атомиздат, М., 1964.
13. С. Браун, *Элементарные процессы в плазме газового разряда*, Госатомиздат, М., 1961.
14. И. Мак-Даниэль, *Процессы столкновений в ионизованных газах*, «Мир», М., 1967.
15. С. Э. Фриш, А. В. Тиморева, *Курсобщей физики*, т. II, Гостехиздат, М., 1959.
16. С. Э. Фриш, А. В. Тиморева, *Курсобщей физики*, т. III, Гостехиздат, М., 1959.
17. Г. Латышев, А. Лейпунский, *Zs. f. Phys.*, 65, III, 1930.
18. В. Г. Грановский, *Электрический ток в газе*, т. I, Гостехиздат, М., 1952.
19. У. А. Арифов, *Взаимодействие атомных частиц с поверхностью твёрдых тел*, «Наука», М., 1968.
20. И. А. Аброян, М. А. Еремеев, Н. Н. Петров, УФН, 92, 105, 1967.
21. М. И. Елинсон, Г. И. Васильев, *Автоэлектронная эмиссия*, Физматгиз, М., 1958, гл. II.
22. Е. Н. Кремин, *Элементы газовой электрохимии*, Изд-во МГУ, М., 1968.
23. Ю. В. Филиппов, Ю. М. Емельянов, И. А. Семёнов, В сб. «Современные проблемы физической химии», т. 2, Изд-во МГУ, М., 1968.
24. А. Н. Губкин, *Электреты*, ФЭС, т. 5, стр. 442, Изд-во «Сов. энциклопедия», М., 1966.
25. В. М. Фридкин, И. С. Желудев, *Фотоэлектреты и электрофотографические процессы*, Изд-во АН СССР, М., 1960.
26. Н. А. Губкин, *Электреты*, Изд-во АН СССР, М., 1961.
27. R. Boyle, *Opera Varia*, pp. 164-168. 1680.
28. Б. Севергин, *Nova Acta Acad. Peterb.*, 12, II, 1793.
29. Н. Гезехус, *ЖРФХО*, Отд. физ., 13, 1902.
30. Л. А. Чугаев, *ЖРФХО*, 32, 837, 1900.
31. В. И. Вернадский, *Изв. Имп. акад.*, 24, 69, 1916.
32. Б. А. Линднер, *Изв. Имп. акад. наук*, 4, 999, 1910.

33. P. Lenard, F. Schmidt, R. Tomaschek, Handb. der Exp. Phys., 23, №2, 1928.
34. J. C. S. Reals, Proc. Trans. Roy. Soc. Canada, 17, Sect. III, 125, 1923.
35. G. Wolff, T. Schonewald, T. N. Stranski, Z. Krist., 106, 146, 1954.
36. A. Karl, C.V. Acad. Sci., 146, 1104, 1908.
37. G. Wick, J. Opt. Soc. Amer., 30, 91, 302, 1940.
38. T. Inoue, M. Kuntioni, E. Shidita, J. Chern. Soc. Japan, 60, 149, 1939.
39. M. Curie M. Prost, C. R. Acad. Sci., 223/1125, 1946.
40. G. Alzetta, N. Minnaja, S. Santucci, Nuovo Cimento, 23, 910, 1962.
41. В. И. Вернадский, Изв. Имп. акад. наук, 42, 1037, 1910.
42. W. D. Boncroft, J. Franklin. Institut, 175, 129, 1913.
43. M. Trautz, Jon, 2, 77, 1910.
44. P. Lenard, Sitzungster, Heidelberger Acad. Wiss., Abb., 28, 39, Ap. 67, 1914.
45. H. Schmidt, Phvs., Z., 19, 399, 1918.
46. H. Longchambon, C. R. Acad. Sci., 176, 691, 1923.
47. H. B. Weiser, J. Phys. Chem., 22, 480, 576, 1918.
48. M. Guichaut, C. R. Acad. Sci., 140, S. 1001, 1170, 1905.
49. T. Birke, Nature, 58, 533, 1898.
50. S. S. Bhathager, K. G. Mathur, K. L. Buthiraja, Z. Phvs. Chem., A, 163, 1993
51. N. Stranski, E. Strauss, G. Wolff, Z. Elektrochem., 59, 311-346, 1955.
52. K. Meyer, E. Gragert, Phvs. Stat. Solidi 6, 117, 1964
53. K. A. Becker, J. Schonewald, Z. Phvs. Chem., N.F. 33, 241, 1962.
54. Imhof, Phvs. Z., 18, 78 und 374, 1917.
55. A. Smekal, Anz. Osterr. Akad. Wiss. Mathem.-Naturw., K 1, 92, 72, 1955.
56. P. A. Thissen. Vortrage zum Festkolloquium anb'isslich des 65 Geburtstages von P. A. Thissen, Akad. - Verlag, Berlin, 15-50, 1966.
57. P. A. Thissen, Grundlagen der Tribochemie, Akad. - Verlag, Berlin, 29-100, 1967.
58. H. Longchambon, Bull. Soc. Frang. Mineral. et Qristallograf., 48, 130, 1925.
59. H. Rose, Sci., Rept. Fac. Liberal Arts and Educ.Gif. Univ. (Natur. Sci.), 1, 485, 1957.
60. Л. М. Беляев, В. В. Набатов, Ю. Н. Мартышев, Кристаллография, 7, № 4, 1962.
61. С. И. Вавилов, Люминесценция, ВСЭ, 1935.
62. G. Gross, I. N. Stranski, G. Wolff, Zeitschr. der Elektrochem., 59, N 5, - 346-350, 1955.
63. K. Mevor, F. Poliv, Phvs. Stat. Solidi, 8, 441, 1965.
64. D. W. Fischbach, A. S. Nowick, J. Phys. Chem. Solids, 5, 302-315, 1958.
65. J. J. Gilman, Cleavage Ductility and Tenacity in Gistals, «Facture», Proceeding of an. international conference on the atomic mechanisms of fracture held in Swampcott., New York, 193-224, 1959.
66. Ю. Н. Мартышев, Кристаллография, 10, № 2, 1965.
67. K. Meyer, Zs. angew. Phvs., 22, N 6, 516, 1967.
68. D. Obrikat, K. Meyer and F. Polly, Phys. Stat. solidi, 22, K 123, 1967.
69. Л. М. Беляев, Ю. Н. Мартышев, Журнал прикладной спектроскопии, 6, 114, 1967.
70. L. M. Beljaev, Usp. N. Martuschev, Phys. Stat. Solidi, 34, 57, 1969.
71. Л. М. Беляев, А. Н. Лобачев, И. П. Кузьмина, Ю. Н. Мартышев, Тезисы докладов и сообщений II-го Всесоюзного симпозиума по механоэмиссии и механохимии твёрдых тел, Фрунзе, 1969.
72. Л. М. Беляев, Г. Ф. Добржанский, Ю. Н. Мартышев, там же.
73. Б. В. Дерягин, Что такое трение?, Изд-во АН СССР, М., 1952, стр. 240.
74. В. В. Карасев, Н. А. Кротова, ДАН, 99, № 5, 1954.
75. Н. А. Кротова, О склеивании и прилипании, Изд-во АН СССР, М., 1960.
76. Д. Кюри, Люминесценция кристаллов, ИИЛ, М., 1964.
77. Г. Хевеши, Электролюминесценция, «Мир» М., 1964.
78. K. Meyer, Grundlagen d?r Tribochemie, Akad.-Verlag., Berlin, 1967, 80-97.
79. K. Meyer, Physikalisch-chemische Kristallographie, Leipzig, 1968, 302-320.
80. Л. Лёб, Статическая электризация, Госэнергоиздат, М., 1963, гл. IV.
81. Э. И. Пархоменко, Явления электризации горных пород, «Наука», М., 1968, гл. VII.
82. P. Lenard, Ann. Phvs., 47, 463, 1915.
83. Я. Н. Френкель, ЖЭТФ, 18, Кя 9, 799, 1948.
84. L. Sodomka, Jemna msc.h. a. Optika, 8, 238, 1963.
85. L. Sodomka, Gz. J. Phys., A-18, 497, 1968.
86. Chudacek, Cz. I Phus., * l.*B. 34, 1967.
87. J. Kramer, Z. Physik, 128, N 1, 538-545, 1960.
88. И. В. Обреимов, Roy. Soc., A - 127, 290, 1930.
89. И. В. Обреимов, Е. С Трехов, в сб. «Исследования по экспериментальной и теоретической физике?», Изд. АН СССР, М., 1950, стр. 159.
90. Б. В. Дерягин, Н. А. Кротова, Адгезия Изд. АН СССР, М., 1949, стр. 47, гл. II.
91. М. С. Мецик, Изв. Томского политехи, ин-та, 91, 413, 1956.
92. М. С. Мецик, Изв. вузов МВО, Физика, № 5, 108, 1956.
93. М. С. Мецик, Труды Сибирск. физико-техни7. ин-та, 35, 60-69, 1956.
94. М. С. Мецик, Н. В. Афанасьев, Изв. вузов МВО, Физика, № 1, 126, 1957.
95. М. С. Мецик, Р. А. Жидиханов, Кристаллография, 3, № 1, 95-98, 1958.
96. М. С. Мецик, ЖТФ, 28, № 1, 109, 1958.
97. М. С. Мецик, Тр. ВНИИ асбестцемента, вып. 9, 186, 1958.
98. Б. В. Дерягин, М. С. Мецик, ФТГ, 1, № 10, 1521, 1959.
99. М. С. Мецик, Физика поверхностных явлений на кристаллах слюды. АвтБреферафт докторской дисс., г. Иркутск, 1964.
100. М. С. Мецик, Физика расщепление слюд, г. Иркутск, 1967, гл. IV.
101. Б. В. Дерягин, Н. А. Кротова, ДАН, 61, № 5, 849, 1948.
102. Б. В. Дерягин, Н. А. Кротова, УФН, 36, № 3, 387, 1948.
103. Б. В. Дерягин, Н. А. Кротова, Адгезия, Изд. АН СССР, М., 1949, гл. III.

104. Б. В. Дерягин, Проблемы адгезии. Вестник АН СССР, № 7, 10, 1954.
105. В. В. Карасев, Н. А. Кротова, Б. В. Дерягин, ДАН, 89, № 1, 113, 1953.
106. Б. В. Дерягин, Н. А. Кротова, Ю. М. Кириллова, ДАН, 97, № 3, 476, 1954.
107. Б. В. Дерягин, Н. А. Кротова, В. В. Карасев, Ю. М. Кириллова, И. Н. Алейникова, Тр. Н-го Международного конгресса по поверхности активности в Лондоне, М., ИИЛ, 1957, стр. 417.
108. Б. В. Дерягин, Н. А. Кротова, З. В. Карасев, ЖТФ, 24, № 7, 1354, 1954.
109. Н. А. Кротова, Ю. М. Кириллова, Б. В. Дерягин, ЖФХ, 30, № 9, 3921, 1956.
110. Н. А. Кротова, В. В. Карасев, Ю. М. Кириллова, Методы исследования адгезии, Тр. Ин-та физ. химии АН СССР, вып. 6 (Новые методы физико-химических исследований), Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 111.
111. Л. А. Тюрикова, Ю. М. Евдокимов, Н. И. Москвитин, Н. А. Кротова, ДАН, 184, № 3, 658, 1969.
112. Л. П. Морозова, Н. А. Кротова, ДАН, 115, Кя 4, 747, 1957.
113. Л. П. Морозова, И. А. Кротова, ЖК АН СССР, 20, 1, 1958.
114. Н. А. Кротова, Л. П. Морозова, Б. В. Дерягин, ДАН, 129, № 1, 149, 1959.
115. Н. А. Кротова, Л. П. Морозова, Г. А. Соколина, ФТТ, 8, № 7, 1999, 1961.
116. Б. В. Дерягин, И. Н. Алейникова, Сб. «Исследования в области поверхностных сил», Изд. АН СССР, М., 1961, стр. 89.
117. В. А. Цендрковская, Ж. «Пластические массы», № 8, 70, 1967.
118. И. Г. Дроздов, Н. В. Никулин, Электроматериал Донедение, Профиздат М., 1963.
119. Й. Староба, Й. Шиморда, Статическое электричество в промышленности, Госэнергоиздат, М., 1960.
120. П. А. Полоник, Борьба со статическим электричеством в текстильной лёгкой промышленности, Изд. «Лёгкая индустрия», М., 1966.
121. П. Ю. Бутягин, ДАН, 140, № 1, 145, 1961.
122. М. У. Кислюк, ЕЮ. Бутягин, Ж. «Высокомолекулярные соед.», 8, 612, 1967.
123. П. Ю. Бутягин, В. С. Ерефеев, И. И. Мусаелян, Г. А. Патрикес, А. Н. Стрелецкий, А. Д. Шуляк, Ж. «Высокомолекулярные соед.», 1969.
124. Г. А. Патрикес, В. С. Ерефеев, П. Ю. Бутягин, А. Д. Шуляк, Сб. «Надежность и долговечность полимерных материалов и изделий из них», М., МДНТП им. Дауржинского, 1969, стр. 217.
125. А. Д. Шуляк, П. Ю. Бутягин, В. С. Ерефеев, Г. А. Патрикес, А. Н. Стрелецкий, В. Д. Мильграм, Сб. «Тезисы докладов и сообщений 1Г-го Всесоюзного симпозиума по механоэмиссии и мёхани-химии твёрдых тел», Фрунзе, 1969, стр. 20.
126. А. М. Поляков, Н. А. Кротова, ДАН, 160, № 1, 130, 1963.
127. Н. А. Кротова, Л. П. Морозова, А. М. Поляков, Г. А. Соколина, И. Стефанович, Коллоидн. Журнал, 26, 204, 1964.
128. А. М. Поляков, Н. А. Кротова, Сб. «Исследования в области поверхностных сил», Изд. «Наука», М., 1967 Истр. 461.
129. А. М. Поляков, Ю. В. Курдубов, П. К. Барамбайм, Н. А. Кротова, ДАН, 175, № 1, 72, 1967.
130. S. M. Skinner, ft. L. Savatfc, J. E. Rutzler, J. Appl. Phys., 24, N 4, 138, 1953.
131. S. M. Skinner, J. Appl. Phys., 26, N 5, 498, 1955.
132. Б. В. Дерягин, В. П. Смилга, ДАН, 121, № 5, 877, 1958.
133. В. П. Смилга, Б. В. Дерягин, ДАН, 122, № 6, 1049, 1958.
134. Б. В. Сандомирский, В. П. Смилга, ФТТ, 1, № 2, 1960.
135. В. П. Смилга, Коллоид. Журнал, 22, 615, 1960.
136. В. П. Смилга, Сб. «Исследования в области поверхностных сил», Изд. АН СССР, М., 1961, стр. 76.
137. В. П. Смилга, Б. В. Дерягин, Сб. «Исследования в области поверхностных сил», Изд. «Наука», М., 1964, стр. 173.
138. В. И. Анисимова, Исследование адгезии и электрических явлений при образовании и нарушении адгезионного контакта полимер-полупроводник (германий). Канд. дисс., ИФХ АН СССР, М., 1967.
139. Г. А. Соколина, Исследование электрофизических и адгезионных свойств контакта полимер пол/Ироводий к (германий), Канд. дисс. ИФХ АН СССР, М., 1966.
140. Н. П. Князева, Д. М. Мамбетов и др., «Полуавтоматический комплексный адгезиометр (ПАКА-1) для исследования адгезии и электрических явлений», Изобретение, январь 1969, № 1297742/23-5.
141. Д. М. Мамбетов, Т. Мусуралиев, Тезисы докладов На 1-м Всесоюзном симпозиуме По механоэмиссии и механохимии твёрдых тел, В сб. «Материалы VI-й Всесоюзной юбилейной конференции по коллоидной химии», Изд. ВТУ, г. Воронеж, 1968, тр. 183.
142. Д. М. Мамбетов, Т. Мусуралиев, ДАН, 180, № 3, 589, 1968.
143. Д. М. Мамбетов, Т. Мусуралиев, ДАН, 185, № 1, 122, 1969.
144. Д. М. Мамбетов, Н. П. Князева, Т. Мусуралиев, В сб. «Тезисы докладов и сообщений II-го Всесоюзного симпозиума механоэмиссии и механохимии твёрдых тел», Фрунзе, 1969, стр. 15.
145. R. C. Williams, J. Appl. Phys., 28, N 9, 1043, 1957.
146. Т. Мусуралиев, Сб. «Тезисы докладов и сообщений на II-м Всесоюзном симпозиуме по механоэмиссии и механохимии твердых тел», Фрунзе, 1969, стр. 12.
147. Д. М. Мамбетов, Т. Мусуралиев, Сб. «Механоэмиссии и механохимия твердых тел», Изд. «Илим», Фрунзе, 1970.
148. Д. М. Мамбетов, Н. П. Князева, Сб. «Мехакоэмиссия и механохимия твёрдых тел», Изд. «Илим», Фрунзе, 1970.
149. Н. Н. Стефанович, Авт. свид. 201652, 1965; Бюллетень изобретений, № 18, 100, 1967.
150. Н. Н. Стефанович, Н. А. Кротова, Сб. «Исследования в области поверхностных сил», Изд. «Наука», М., 1967, стр. 448.
151. Н. П. Князева, Д. М. Мамбетов, Сб. «Механоэмиссия и механохимия твёрдых тел», Изд. «Илим», Фрунзе, 1970.
152. Д. М. Мамбетов, Сб. «Тезисы докладов и сообщений II-го Всесоюзного симпозиума по механоэмиссии и механохимии твёрдых тел», Фрунзе, 1969, стр. 6.
153. Н. П. Князева, Там же, стр. 11.
154. Д. М. Мамбетов, Сб. «Исследования в области электроадгезионных явлений», Изд. «Наука», М., 1970.

155. Д. М. Мамбетов, Н. П. Князева, ДАН, 191, № 2, 1970. Г
156. Д. М. Мамбетов, В. В. Чердынцев, Сб. «Оптика. Ядерные процессы», Тр. КазГУ им. С. М. Кирова, вып. 2, г. Алма-Ага, 1960, стр. 17.
157. Д. М. Мамбетов, Материалы 8-й научной конференции Киргосу-ниверситета, г. Фрунзе, 1959, стр. 81.
158. Дж. Бернал, УХ, 26, № 5, 1956.
159. В. И. Лихтман, Е. Д. Щукин, П. А. Ребиндер, Физико-химическая механика металлов, Изд. АН СССР, М., 1962, стр. 231.
160. «Справочник химика», Изд. 2-е, 1, Госхимиздат, М., 1962.
161. Richards, Meldrum, J. Amer. Chem. Soc., 43, N 7, 1543, 1921.
162. Г. Вырубов, Обаллотропных ?одиффикациях сульфатанатрия, Bull. Soc. mineralog, 13, 311, 1890.
163. Kracek, Gidson, J. Phvs. Chem., 34, 188, 1930.
164. Б. Ф. Ормонт, Структуры неорганических веществ, Гостехиздат, М., 1950.
165. Э. В. Бринке, Б. К. Веселовский и др., Термические константы неорганических веществ, Изд. АН СССР, М., 1949.
166. А. ГлБерг, А. В. Николаев, Е. Я. Роде, Термография, Изд. АН СССР, М., 1944.
167. В. Н. Спкцын, В. Н. Мосток, Журнал общей химии, № 10, 1801, 1949.
168. А. Г. Бергман, Н. И. Лужная, Физико-химические основы изучения Н-и. исследования соляных местоожжений сульфатно-хлоридного типа, Изд. АН СССР, М., 1951.
169. Andreeae, Z. Phys. Chem., 76, 491, 1911; 109, 1913, 82.
170. Baxter, Lancing, J. Am. Chem. Soc. 42, N 3, 419, 1920.
171. Schroeder, Gabriel, Paritdge, J. Amer. Chem. Soc., 57, N 9, 1939, 1935.
172. Е. Я. Роде, Изв. Института физ.-хим. анализа, 6, 67, 1933.
173. Т. Роде, Изв. Сектора физ.-хим. анализа, 14, 395, 1941.
174. Ц. И. Векслер, Л. В. Грошев, Б. М. Исаев, Ионизационные методы исследования излучений, М.-Л., 1949.
175. Б. Rossi, Г. Штауб, Ионизационные камеры и счетчики, ИИЛ, М., 1951.
176. Принципы и методы регистрации элементарных частиц. Под ред. Люку К. Л. Юан и ВуЦзянь-сюяя, ИИЛ, М., 1963.
177. Д. М. Мамбетов, Изв. АН Кирг. ССР, серия естеств. и техн. наук, 3. N9 1, 1961.
178. Д. М. Мамбетов, Изв. АН Кирг. ССР, серия естеств. и техн. наук, 5, вып. 6, 1963.
179. Д. М. Мамбетов, Э. Турмашев, Изв. АН Кирг. ССР, серия естеств. и техн. наук, 4, вып. 4, 1964.
180. Д. М. Мамбетов, З. В. Маханькова, там же.
181. Д. М. Мамбетов, Сб. «Влияние примесей и структурных дефектов на свойства неметаллических кристаллов», Изд. «Илим», Фрунзе, 1965, стр. 3.
182. Д. М. Мамбетов, С. Халмурзаев, Изв. АН Кирг. ССР, серия естеств. и техн. наук, 4, вып. 4, 1964.
183. Д. М. Мамбетов, З. Х. Губайдуллин, С. Халмурзаев, Сб. «Материалы 1-й научной конф. молодых учёных АН Кирг. ССР», Изд. «Илим», Фрунзе, 1969.

184. З. Х. Губайдуллин, Д. М. Мамбетов, ЖФХ, 56, № 6, 1563, 1969.
185. Д. М. Мамбетов, ДАН, 171, № 1966.
186. Д. М. Мамбетов, З. Х. Губайдуллин, С. Халмурзаев.. Сб. «Материалы юбилейной сессии АН Кирг. ССР», Изд. «Илим», Фрунзе,
187. Д. М. Мамбетов, З. Х. Губайдуллин, С. Халмурзаев, Сб. «Наука Киргизстана юбилею Великого Октября», Изд. «Илим», Фрунзе
188. З. Х. Губайдуллин, Сб. «Физические свойства диэлектрических и полупроводниковых кристаллов», Изд. «Илим», Фрунзе, 1967, 4 стр. 31.
189. Д. М. Мамбетов, З. Х. Губайдуллин, Сб. «Тезисы докладов и сообщений П-го Всесоюзного симпозиума по механоэмиссии и механо-химии твёрдых тел», Фрунзе, 1969, стр. 18.
190. Д. М. Мамбетов, С. Халмурзаев, Сб. «Физические свойства диэлектрических и полупроводниковых кристаллов», Изд. «Илим», Фрунзе, 1967, стр. 9.
191. Д. М. Мамбетов, З. Х. Губайдуллин, С. Халмурзаев, Коллоидный журнал, 30, № 4, 546, - 1968.
192. Н. О. Чечик, С. М. Файнштейн, Т. М. Лифшиц, Электронные умножители, Гостехиздат, М., 1957, гл. 13.
193. А. Л. Чижевский, Аэроионификация в народном хозяйстве, Госпланиздат, М., 1960.
194. Д. М. Мамбетов, З. Х. Губайдуллин, Сб. «Тезисы докладов Всесоюзного совещания по проблемам освоения минеральных ресурсов Карагаз-Гола», Ашхабад, 1968, стр. 35.
195. Д. М. Мамбетов, З. Х. Губайдуллин, Изв. АН Кирг. ССР, 1970.
196. А. И. Дзенс-Литовский, Карагаз-Гол, «Недра», Л., 1967.
197. К. Ш. Шатемиров, Влияние солей на коллоидно-химические свойства люссов, глин и изделий на их основе», Изд. «Илим», Фрунзе, 1967.
198. К. Ш. Шатемиров, С. Ф. Лозицкая, Д. М. Мамбетов, Сб. «Тезисы докладов и сообщений П-го Всесоюзного симпозиума по механоэмиссии и механохимии твёрдых тел», Фрунзе, 1969, стр. 22.
199. К. Ш. Шатемиров, С. Ф. Лозицкая, Д. М. Мамбетов, Сб. «Механоэмиссия и механохимия твёрдых тел», Изд. «Илим», Фрунзе, 1970.
200. Д. М. Мамбетов, З. Х. Губайдуллин, Сб. «Механоэмиссия и механохимия твёрдых тел», Изд. «Илим», Фрунзе, 1970.
201. «Химия твёрдого состояния», под ред. В. Гарнера (русский перевод подред. чл.- корр. АН СССР С. З. Рогинского), ИИЛ, М., 1961.
202. В. В. Болдырев, Методы изучения кинетики термического разложения твёрдых веществ, Изд. Томского гос. университета, Томск, 1958.
203. Д. М. Мамбетов, З. Х. Губайдуллин, Сб. «Физические свойства диэлектрических и полупроводниковых кристаллов», Изд. «Илим», Фрунзе, 1967, стр. 15.
204. Д. М. Мамбетов, Сб. «Механоэмиссия и механохимия твёрдых тел», Изд. «Илим», Фрунзе, 1970.
205. H. W. Ruden, D. H. Temperton, R. D. Rosenstein, J. Olavsson, J. Abstr. C. S., 83, N 4, 820, 1961.
206. de-Coppet, Comptes Rendus, 78, 194, 1871.
207. А. В. Николаев, Изв. Сектора физ.-хим. анализа, 13, 116, 1940.
208. К. Г. Хомяков, Ж. физ. химии, 11, 805, 1938.
209. И. С. Рассонская, Ж. неорганич. химии, 9, № 8, 2019, 1964.

210. П. А. Ребиндер, Г. С. Ходаков, Ж. Силикатная техника, 13, 200, 1962.
211. Ю. М. Герасимов, В. Г. Говорков, Г. Н. Дицлер, ФТТ, 10, 3115, 1968.
212. Г. И. Дицлер, В. П. Власов, ФТТ, 11, 8, 1969.
213. Г. И. Дицлер, Э. Г. Саровский, ФТТ, 11, 546, 1969.
214. Г. И. Дицлер, В. П. Власов, ФТТ, 11, 2226, 1969.
215. Г. И. Дицлер, В. Н. Лебедева, В. В. Москвин, Е. И. Кортукова, ФТТ, 11, 2390, 1969.
216. L. Grunberg/Brit. J. Appl. Phys., 9, 85, 1953.
217. W. Hanle, G. Gourde, Phys. Blatter, 14, 499, 1958.
218. И. Л. Ройх, Л. Я. Ярповецкий, Успехи химии, 28, 168, 1959.
219. Bohun, Phys. Status Solidi, 3, 779, 1963.
220. Bohun, J. de Physique, 26, 149, 1965.
221. F. R. Brotzen, Phys. Stat. Solidi, 22, 9, 1967.
222. Сб. «Исследование поверхности конструкционных материалов методом экзоэлектронной эмиссии», Изд-во УГИ, Свердловск, 1969.
223. П. А. Пипинис, Исследование электронной эмиссии одновременно с люминесценцией кристаллофосфатов на основе сернистых и щёлочногалоидных соединений, канд. дисс., МГУ им. В. М. Ломоносова, М., 1962.
224. О. Д. Кнаб, Исследования по экзоэлектронной эмиссии, канд. дисс., Институт кристаллографии АН СССР, М., 1963.
225. X. Ф. Кляэмбре, Фотоэлектрические явления и рекомбинационная люминесценция в ионных кристаллах, канд. дисс., Тартуский государственный университет, Тарту, 1964.
226. В. Я. Ясколко, Термолюминесценция и экзоэлектронная эмиссия фосфоров на основе CaS0₄, канд. дисс., Ташкентский государственный университет, Ташкент, 1964.
227. А. И. Еелкинд, Электронная эмиссия и центры окраски в щёлочногалоидных кристаллах, подвергнутых воздействию ионизирующих излучений, канд. дисс., Тартуский государственный университет, Тарту, 1966.
228. Bohun, Чехосл. физ. журн., 4, 139, 1954.
229. О. Д. Кнаб, Научные доклады высш. школы, JSTg1, 179, 1959.
230. В. Ф. Реснянский, Сб. «Физические свойства диэлектрических и полупроводниковых кристаллов», Изд. «Илим», 1967, стр. 3.
231. J. Kfamer, Zs. Phys., 133, N 5, 529, 1952.
232. H. Nassenslein, Zs. Naturforsch., 10a, 944, 1955.
233. Bohun, Чехосл. физ. журн., 5, № 1, 4, 64, 1955.
234. О. Д. Кнаб, ФТТ, 3, III 8, 2293, 1961.
235. О. Д. Кнаб, ФТТ, 4, № 8, 2193, 1962.
236. B. Sujak, Acta Phys. Austr., 10, 460, 1957.
237. Н. А. Кротова, Сб. «Исследования в области поверхностных сил», Изд. «Маска», М., 1964, стр. 293.
238. Т. Я. Сера, Г. Г. Чемересюк, В. В. Сердюк, ФТП, 1, 3, 1967.
239. С. В. Стародубцев, Ш. А. Аблев, С. Е. Ермгтой, У. У. Пуллатов, Ж. «Радиотехника и электроника», № 2, 328, 1963.
240. O. Haxel, F. Houtermans, K. Seeger, Zs. f. Phys., 130, 109, 1961.
241. А. С. Шапков, И. В. Крылова, Н. Н. Кобозев, Бестжик МГУ, серия химия, № 1, 18, 1963.
242. G. Balow, H. Gobrecht, Zs. f. Phys., 146, 1, 1956.
243. В. С. Кортов, Р. Й. Минц, ФММ, 19, М 6, 877, 1965.
244. Stepnowski, B. Sujak, Ada Phys. Polon., 23, N 4, 431, 1963.
245. B. Sujak, Acta Phys. Polon., 26, N 1, 3, 1964.
246. Kanin, M. Pirofi, B. ferjek, Acta Phys. Polon., 27, N 4, 573, 1965.
247. А. И. Акиашвили, Ионная бомбардировка в вакууме, Госэнергоиздат, М., 1963, гл. III.
248. А. М. Поляков, «Исследование электродной эмиссии при нарушении адгезионной связи, деформации и разрушении полимеров», канд. дисс., ИФХ АН СССР, М., 1966.
249. А. М. Поляков, Н. Л. Кротова, Сб. «Исследования в области поверхности сил», Изд. «Наука», М., 1964, стр. 312.
250. Д. М. Мамбетов, В. Ф. Реснянский, К. Ш. Шатемиров, Сб. «Тезисы докладов и сообщений П-го Всесоюзного симпозиума по механоэмиссии и механохимии твёрдых тел», Фрунзе, 1969, стр. 27.
251. В. Ф. Реснянский, Д. М. Мамбетов, Способ определения примеси флюорита в пробе: окиси иттрия. Заявка на изобретение от 22/IV-1968, № 1234044 /26-25.
252. Д. М. Мамбетов, В. Ф. Реснянский, ФТГ, 9, № 6, 1808, 1967.
253. Д. М. Мамбетов, В. Ф. Реснянский, Сб. «Тезисы докладов международной конференции по радиационной физике», Изд. Томского университета, Томск, 3 967, стр. 95.
254. Д. М. Мамбетов, В. Ф. Реснянский, там же.
255. Д. М. Мамбетов, В. Ф. Реснянский, Изв. Томского политехнического института, 1969 (в печати).
256. Д. М. Мамбетов, В. Ф. Реснянский, там же.
257. Д. М. Мамбетов, В. Ф. Реснянский, Известиях докладов на 1-м Всесоюзном симпозиуме по механоэмиссии и механохимии твёрдых тел. В сб. «Материалы VI-й Всесоюзной юбилейной конференции по коллоидной химии», изд. ВГУ, Воронеж, 1968, стр. 589.
258. И. М. Лифшиц, С. И. Пекар, УФН, 55, 531, 1955.
259. Д. М. Мамбетов, В. Ф. Реснянский, Сб. «Исследование поверхности конструкционных материалов методом экзоэлек тройной эмиссии», Изд. УПИ, Своеодпоецк, 1969, стр. 123.
260. K. Seer, Zs. f. Phys., 149, 543, 1957.
261. G. Kanzler, Zs. f. Phys., 164, 120, 1961.
262. R. Seidl, Zs. f. Phys., 157, 568, 1960.
263. F. Rofibinek, Czech. J. Phys., 10, 949, 1960.
264. П. А. Пипинис. Б. В. Кедами «ус. ФТП, 1, № 7, 1055, 1967.
265. Ф. Ф. Волькенштейн, Электронная теория катализа на полупроводнике М., 1960.
266. Р. М. Минц, В. С. Кортов, В. И. Крюк, ФТП, 1, № 12: 1859, 190.7.
267. В. И. Крюк, В. С. Кортов, Р. И. Минц, Изв. вузов, серия физ., № 118, 1968.
268. А. В. Ржанов, Исследования полупроводников и диэлектриков, Сб. «Труды физического института им. П. Н. Лебедева». Изд. АН СССР, М., 1963.

ХИМИЯ И ЖИЗНЬ

Научно-популярный журнал Академии наук
СССР 1970, № 5

ЭЛЕКТРОНЫ — СВИДЕТЕЛИ РАЗРУШЕНИЯ

Когда погас свет, в крохотной комнатке стало настолько темно, что хотелось говорить шепотом. Несколько минут пришлось подождать, чтобы глаза привыкли к темноте. Потом, когда полоска пластиря рывком была содрана с медной пластинки, перед глазами метнулся и тотчас исчез голубоватый, какой-то призрачный всплеск света. Щелкнул выключатель: опыт закончился.

Перед этим был обстоятельный разговор (вернее, изредка прерываемый вопросами монолог), в котором многократно упоминалось излучение электронов при разрушении материалов. И вспышка света в темной комнате была лишь подтверждением реальности такого излучения: когда нарушается адгезионная связь пластиря и металла, должен появиться электрический разряд. И он появился.

Необъяснимое излучение

Дурбелец Мамбетович Мамбетов, заведующий лабораторией поверхностных явлений Института физики и математики Академии наук Киргизской ССР, пятнадцать лет назад защитил кандидатскую диссертацию, тема которой никак не была связана с излучением электронов при разрушении. Там речь шла об исследовании возраста археологических находок по излучению изотопа тория. Цель была достигнута, но в самой методике оставалось темное, необъяснимое пятно.

Препарат, выделенный, например, из доисторической кости, помещали в ионизационную камеру, чтобы замерить радиоактивность. И тут началась несуразица. Счетчик фиксировал такое количество заряженных частиц, какое изотоп тория попросту не мог дать. Предположение об иных радиоактивных примесях после множества проверок отвергли, потому что их не нашли. Закралось сомнение — а вдруг это какой-то неизвестный науке радиоактивный изотоп? Но и его выделить не удалось.

Препарат очищали снова и снова, а вспышки лампочек на

пересчетном устройстве, отмечающие отдельные импульсы, по-прежнему устраивали танец. Приходилось ждать несколько часов, пока не заканчивался таинственный поток заряженных частиц, а потом уже регистрировать спокойное и разумное излучение изотопа тория.

А теперь — немного об истории более далекой. Еще со времен Бойля было известно явление, не совсем точно названное триболюминесценцией. Потому что «трибо» означает трение, а свечение возникало вовсе не при трении, а при раскалывании кристаллов. Уже в нашем веке триболюминесценцию стали объяснять возникновением электрических зарядов на новых, свежеобразованных поверхностях. В нескольких лабораториях исследовали излучение, эмиссию электронов при разрушении кристаллов. Эмиссию удавалось наблюдать не только при раскалывании, но даже при деформации кристаллов. И еще в одном случае: когда нарушают адгезионную связь, разрывают два склеенных материала, то и такое разрушение приводит к излучению электронов. Они ионизируют воздух, и при отрыве приклеенной пленки от подложки регистрируется поток заряженных частиц.

Эти работы проводили в Москве, в Институте физической химии. Заряженные частицы оставляли след на фотографической бумаге. Их, наконец, можно было «увидеть»: достаточно в темной комнате резко оторвать ленту пластиря от металлической полоски, как становится заметным слабое свечение газового разряда...

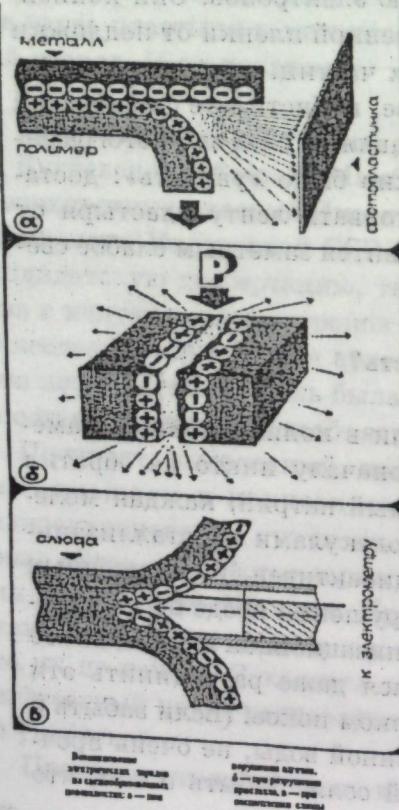
При чем же тут радиоактивность?

Решительно ни при чем.

В препарате, который помещали в ионизационную камеру, было вещество, на которое поначалу никто не обратил внимания,—мирабилит, сернокислый натрий, каждая молекула которого связана с десятью молекулами кристаллизационной воды. Но мирабилит не радиоактивен, и заряженных частиц излучать не должен. И разрушения вроде бы никакого не было; когда он находился в ионизационной камере, никто не разрушал его, никто не пытался даже разъединить эти кристаллы — они оставались в полном покое. (Если забыть о десяти молекулах кристаллизационной воды, не очень прочные связанных с каждой молекулой соли. Забыть о том, что

она легко удаляется из кристалла мирабилита и тогда образуется собственно сернокислый натрий. Из совершенного здания, именуемого кристаллом, один за другим вытаскивают кирпичики, и оно непременно должно осесть, если не рассыпаться совсем. Разве это не разрушение?

Мирабилит исследуют в ионизационной камере, заведомо без всяких радиоактивных примесей, — есть поток ионизированных частиц! Потом один за другим в камеру закладывают иные кристаллы, решетка которых вынуждена перестраиваться при удалении кристаллизационной воды, скажем, медный или железный купорос. Результат тот же: поток частиц то сильнее, то слабее, но он всегда налицо. Такое излучение при саморазрушении кристаллов в принципе подобно разряду во время нарушения адгезии. И в том и в другом случае образуются свежие поверхности, несущие электрический заряд, и электрическое поле вырывает из вещества электроны.



О качестве и количестве

При любом разрушении — адгезионном (на границе двух веществ) или когезионном (внутри вещества) — перераспределяются электрические заряды. Между пленкой и подложкой (или в микротреции кристалла) где-то скапливается избыток отрицательных зарядов, где-то положительных, и между такими заряженными микроучастками, отстоящими друг от друга на тысячные доли миллиметра, возникает электрическое поле. Напряженность этого поля очень высока: в мирабилите, например, при расстоянии между «полюсами» в несколько десятков микронов — до миллиона вольт на сантиметр. Такие мощные поля могут вырвать из вещества легкие

подвижные электроны, и они стремятся к положительному «полюсу». Процесс длится до тех пор, пока образуются новые свежие поверхности, несущие заряд. Когда из кристалла удаляется кристаллизационная вода, то это происходит не слишком быстро, и эмиссия длится порой по нескольку часов. Когда же разбивают кристалл кварца или поваренной соли, то электронный поток за несколько секунд сходит на нет.

Если микрообъем, куда врываются электроны, заполнен газом, то, повинувшись известным законам физики, возникает лавинный разряд: электроны возбуждают, ионизируют новые и новые нейтральные молекулы и атомы. Далеко не всегда такой разряд можно уловить невооруженным глазом даже в совершенно темной комнате. Впрочем, это не метод исследования. Гораздо надежнее использовать фотоэлектронные умножители, способные регистрировать даже единичные кванты света; так, по крайней мере, можно определить интенсивность газового разряда.

Но эмиссию можно наблюдать и «в чистом виде». Для этого образец нужно поместить в вакуум, и чем он будет глубже, тем лучше для исследователя. А сами электроны можно выудить сильным внешним полем, поймать как бы брызги мощной электронной волны и по ним судить об истинном масштабе эмиссии. Такие исследования в глубоком вакууме нужны не только для получения полной картины эмиссии. Они могут пригодиться и для понимания вполне реальных явлений, например тех, которые происходят с веществом в космическом пространстве или на Луне, — там ведь тоже происходит и разрушение вещества, и нарушение адгезии.

У киргизских ученых было бесспорное преимущество перед другими исследователями в области, которую сейчас стали называть механоэмиссией: они пользовались приборами и методами, которые применяют в ядерной физике. Им удалось четко сказать, какова степень ионизации, насколько интенсивно свечение. Без накопления такого материала невозможно создать единую теорию, объясняющую явление. Впрочем, теории в строгих математических терминах нет и по сей день, но суть процесса стала яснее.

К чему приводят эмиссия

Факт, можно считать, установлен: при разрушении или

саморазрушении вещество истогает электроны. Но к каким последствиям это может привести не в лунных, а в обычных, земных условиях, есть ли надежда использовать такое излучение?

Когда стало совершенно ясно, что мирабилит при перестройке своего каркаса испускает электроны, исследователи отправились к заливу Кара-Богаз, где эту соль добывают в огромном количестве. Отправились во всеоружии своих ядерно-спектрометрических методов. И зафиксировали: ионизация воздуха в тех краях соответствует их расчетам. Более того, она увеличивается во время выпарю рассолов, а сильнее всего когда дует ветер и кристаллизационная вода испаряется особенно быстро. Гипотеза же сводится вот к чему.

Воздух, как известно, всегда ионизирован. Причиной этого считают радиоактивное излучение земной коры и космические лучи. И не исключен и третий, неожиданный источник ионизации — кристаллы. Мало ли где они могут разрушаться; вовсе не обязательно в районе Каспийского моря — ведь мирабилит ее держится в любой морской воде. Когда он испаряется на прибрежных камнях и песчаных отмелях, мирабилит (а разве только мирабилит?) испускает электроны, и воздух ионизируется...

Эмиссия может идти и в земной коре. При землетрясениях сначала должны образоваться микротрешины — большое начинается с малого. А в этих микротрешинах непременно появляются электрические разряды. Неужели же это никак не сказывается на процесса в земной коре и в атмосфере? И еще: а нельзя ли прогнозировать землетрясение, улавливая с помощью неведомых пока зондов эти электронные всплески? Ведь они появятся тот момент, как только образуется самая первая микротрешина...

А вот и некоторые практические приложения электронной эмиссии. По излучению, вызванному потоком электронов, можно установить, насколько тонко размолото вещество. Это чрезвычайно важно, например, для цементной промышленности. Главное в том, что таким образом можно точно сказать, когда следует поставить точку и прекратить измельчение. Пока частицы разрушаются и становятся все мельче, образуются новые свежие поверхности и излучение нарастает. Но как только разрушение прекратилось, затихает и излучение. Значит, нет смысла вхолостую крутить мельницу.

Наблюдение электронной эмиссии может пригодиться и в аналитической химии. Например, для определения концентрации вещества, способного испускать электроны, в другом, неиспускающем веществе. Достаточно растолочь несколько миллиграммов пробы и зафиксировать излучение.

О полимерах, нефти и землетрясениях

Поскольку речь зашла собственно о химии, надо упомянуть одну из новых ее областей, непосредственно связанную с эмиссией электронов — механохимию. Давно было замечено, что мономеры легко полимеризуются на активных, свежеобразованных поверхностях, например на дробящихся частицах кристаллов. Те же полимеры во время переработки или при эксплуатации разрушаются, образуя целую гамму веществ вплоть до свободных радикалов.

Все это тщательно изучалось и изучается, но с позиций сугубо химических: исследовалось само вещество, его строение и превращения. Теперь же появилась возможность связать химические изменения вещества при разрушении с электрическими, нащупать бывшие чисто умозрительными «активные центры», зарегистрировать заряды, меняющиеся в ходе реакции.

И еще из области механохимии, если можно так выразиться — механохимии прошлого. Не исключено, что сторонники неорганической теории происхождения нефти получат в распоряжение еще один весомый аргумент. Ведь при тектонических сдвигах земной коры возникает поток электронов и ионизированных частиц. Они в принципе и могут быть теми самыми «активными центрами», на которых неорганические соединения превращаются в органические. (Кстати, при землетрясениях нередко наблюдают свечение.) Пусть это и спорно, но почему бы не предположить, что каждое землетрясение приносит новый источник нефти?..

«Эффект Мамбетова»

Говорят, что об ученом лучше всего рассказывают его работы. Вероятно, так оно и есть. Поэтому будем кратки.

Он родился в селе, которое по-русски произносится как «Дюбелинское». Добираться до него нужно так: от Фрунзе по шоссе до центра Тянь-Шаньского района Нарына, а там еще несколько десятков километров по горной дороге.

Дед Мамбетова был неграмотным по той простой причине, что в его время в Киргизии еще не было письменности. Отец работал чабаном, и сын время от времени помогал ему.

Дурблен Мамбетов окончил среднюю школу в Нарыне, физмат во Фрунзе, аспирантуру в Алма-Ате. Он с успехом выступал на ряде конференций и симпозиумов. Несколько его работ по представлению академика П. А. Ребиндера опубликованы в самом солидном научном издании - «Докладах Академии наук СССР». Всего им написано более пятидесяти научных работ.

Явление, которое он открыл и, оттолкнувшись от которого, создал оригинальную экспериментальную школу по изучению методами ядерной «спектроскопии электрических явлений, возникающих при разрушении», — это явление еще никто не называет эффектом Мамбетова. В научных журналах оно имеется точно и несколько громоздко, например так: электронная эмиссия при саморазрушении кристаллов. И все же слово «эффект» употреблено здесь вполне сознательно. Внук неграмотного кочевника, сын пастуха стал признанным ученым, к работам которого с почтением относятся старшие коллеги. Вот этот, чрезвычайно характерный факт мне и хотелось бы подчеркнуть названием заключительной части статьи.

О.Либкин,
специальный корреспондент
«Химии и жизни»

Текенов Жапар
Академик, Техника илиминин доктору,
профессор, Кыргыз Улуттук Илимдер
Академиясынын Вице-президенти



Д. Мамбетов – «Таң калаарлык эффекти» менен таанылган
окумуштуу инсан (эскерме)

1952-жылдар болуш керек эле. Мен Бишкекте, мурунку Фрунзе шаарындагы мамлекеттик университетинин физика бөлүмүндө окуп жүргөнмүн. Биздин окуу жайдын алдыңкы бүтүрүүчүлөрүнүн үчөө-тертөөсүн аспирантурага калтырыптыр деп уктум. Алар Т. А. Айтмурзаев, М. И. Иманалиев, Д. М. Мамбетов жана башкалар эле. Ал эми алардын ичинен Мамбетов Дүрбөлөң Мамбетович болсо Алма-Ата шаарына аспирантурага жиберилген экен. Кийинчөрөк билсек ал Чердынцев деген белгилүү профессордан таалым алыптыр. Диссертациясы табигый (естественный) радиоактивдүүлүккө арналган болчу. Радиоактивдүү изотоптордун жардамы менен жер алдындагы катмарларда катылган ар түрдүү калдыктардын, жан-жаныбарлардын сөөктөрүн изилдеп, алардын жашын аныктоого арналган экен. Д. Мамбетов биз 4-курста окуп жатканда аспирантураны бүтүрүп, диссертациясын коргоп, коргошун домигин (үйүн) Гейгер-Мюллердин эсептегичи (счётчики) жана башка физикалык аспаптары менен Алма-Ата шаарынан аларды таксиге салып, университеттин физика кабинетине алып келгени азыр да көз алдымга кадимкideй элестеп турат. Буларды айтып жатканым, анын Алма-ата шаарынан алып келген физикалык аспаптары менин ушунчалык кызыктырды анткени, менде дагы сезимдер ойгонуп, курсук ишим кафедрада жактырылып, келечекте илимди өркүндөтүү тууралуу ойлор пайда боло баштаган эле.

1956-жылы университеттин окумуштуулар Кенеши физика бөлүмүндө жакшы окуган бир топ бүтүрүүчүлөрдү аспирантурага сунуш кылды. Алар менин группалаштарым: Ж. Ж. Жеенбаев, А. С. Арынов, И. Б. Бийбосунов жана башкалар болуп,

алардын арасында мен дагы бар элем. Мага Ленинградга жолдомо беришкен. Бирок, мен шартка байланыштуу Ленинградга барбай 1957-жылы Ташкентке Ядролук физика институтуна жөнөтүштү. Ошентип, мен Ташкент шаарына ядролук физика институтуна барсам, Д. Мамбетов ошол институтта иштеп жаткан экен.

Учунчү жолу Д.Мамбетов менен Ташкентте ядролук физика институтунда учурашып, жакындан таанышып калдык (ага чейин экөөбүз сүйлөшкөн эмеспиз). Көрсө, Ташкентте Улугбек шаарчасында Ядролук институт уюштуруулуп, адистерге сыннак жарыяланганда, Дүрбөлөң Мамбетович сынектан өтүп, ушул институтта иштеп жаткан экен. Мен Ташкент шаарынан жашай турган жай издең тапканча бир жумача Д.Мамбетовдун батиринде да туруп калгандын.

Д.Мамбетовдун ал жакка кетүүсүнүн негизги себептери (муну мен Ташкентте жолугушуп, сүйлөшүүлөрдөн кийин түшүндүм) кандидаттык диссертация жазганда «ложный эффект» («тан калаарлык эффект») деген кубулуштуу байкап, ал кубулуш ядролук процесстер менен байланышканбы деген ойлор туулуп, ошол жакка барсам, ушул эффекттин табиятынын түбүнө жете аламбы деген ой менен барган экен. Анткени, ал жакта ядролук физика боюнча окумуштуулардын потенциалы жогору жана алар жардамдаша алат деген ой болсо керек. Бирок, Ташкентте узак иштеген жок, анткени тан калаарлык эффекттин ядролук процесстер менен байланышы жок болгондон кийин, кайра Фрунзе шаарына.

Ушул «ложный эффект» тууралуу бир аз түшүндүрмө берейин, себеби, ушул кубулуштун илимий маанисин түшүнүп, чечүү үчүн Д.Мамбетов көп убактысын жоготкон жана көп ба-кубат илимий чайрелөрдө болуп, аралашууга туура келген.

Ошентип, Алма-Ата шаарында аспирантурада окуп калат. Кандидаттык диссертациясынын темасы «Радиоактивдуу изотоптордун жардамы менен ар түрдүү минералдардын, жер астында көп жылдары калып калган археологиялык калдыктардын жашын аныктоо» маселелери менен байланышкан болуш керек эле.

Ушул теманын үстүндө иштеп жүргөндө натрий сульфатынын кристаллогидраты $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ суу молекулаларынан ажырап кургай баштаган кезде сульфаттан электронбу, же башка ядролук бөлүкчөлөрдүн ағымы, же ядролук нурларбы

бөлүнүп чыга баштайт экен. Ушул кубулушту Д.Мамбетов Алма-Атада бириңчи болуп байкаган. Д.Мамбетовдун бул кубулушту байкоого себепкер, анын ядролук нурларды эсептөөчү коргошуун үйчөсүнүн ичиндеги ядролук эсептегичтер болгон. Себеби, сульфатты эсептегичтерге жакыннатканда эле, алар импульстарды берип, алардын санын эсептей баштайт. Кандидаттык диссертациясында бул эффект жогоруда айтылгандай «ложный-тескери эффект» деп аталган. Бул табылга кандидаттык диссертациясынын негизги материалы болгон эмес. Бирок, бул кубулуштун радиоактивдуулук жана радиоизотоптор менен байланышы барбы же жокпу, диссертацияда такталган эмес. Ошону учун «ложный эффект» деп аташкан. Д.Мамбетов 1955-жылдары кандидаттык диссертациясын коргогон болсо, ошондон тартып «ложный эффект» анын тынчын ала баштайт. Бул жерде өзгөчө белгилеп кетүүм керек, кийин-черээк такталганына байланыштуу жогоруда айтылган сульфатта эч кандай өзүнөн нур чыгара турган радиоактивдуу химиялык элемент жок экени далилденген.

Ушул ложный эффект кийин «Мамбетовдун эффекти» болуп аталган. Эффекттин физика-химиялык маанисин, жалпысынан айтканда ушул табигый кубулуштун жаратылышын чечмелөөгө Д.Мамбетов 1957-жылдан баштап кирише баштайт. Ал учун жогоруда айтылгандай, Ташкентте ядролук физика институтунда бир топ жылдары иштейт. Аягында Москвадагы физикалык-химия институтунун окумуштууларына чыгып, алар менен чогуу иш кыла баштайт. Алар СССРдин ИАнын академиги П.А.Ребиндер, СССРдин ИАнын мүчө-корреспонденти Б.В.Дерягин, илимдин доктору Н.А.Кротова жана Г.И.Фукстар болушкан. Мен бул окумуштуулар менен, мисалы, Б.В.Дерягин Г.И.Фукстар менен Дүрбөлөң Мамбетовичке чейин эле тааныш элем. Себеби менин илимий иштегерим «катуу, майда бөлүкчөнүн адгезией» деген проблемалар менен байланышкан болуучу. Мен Ташкент шаарында аспирантурада окуп иштеп жүргөндө эле (1958-1960 жылдар) жогоруда айтылган окумуштуулар менен тааныштыгым бар эле. Анткени, «бөлүкчөлөрдүн жана плёнкаларды адгезиясы, когезиясы; Электрондордун экзоэмиссиясы, механоэмиссиясы» деген проблемалар негизинен Москвадагы ушул физикалык химия институтун изилденүүчү. Бул проблемалардын жетекчиси СССРде Борис Владимирови Дерягин болуп, ал өз убагын-

да өтө аты чыккан, чоң окумуштуу эле. Б) окумуштуулар менен бирге болуп, көп жолу чогуу сүйлөшүп, маектешкенбиз.

Д.М.Мамбетов өзү байкаган эффектиин ушул институттагы окумуштуулардын жардамы менен чечмелеген десек да болот. Себеби, меш эсимде, Ленинград шаарына бир жолу өзүбүздүн академияга электрондук ылдамдаткыч алып келебиз деп командировкага бирге барып калдык. Бул 1964-жыл болуш керек эле. Ошондо Ленинграддагы Ф.А.Иоффе атындагы Физика-Техникалык институтунун белгилүү окумуштуулары менен жолугуп, өзүнүн эффекттей тууралуу сүйлөшүп, талкууга алганы да эсимде. Бирок, Союздагы физика боюнча чоң институттардын бири болгон бул институттун окумуштуулары да жардам бере алган жок. Көп сүйлөшүүлөрдөн кийин «Мамбетовдун эффекти» физикалык эмес, химиялык кубулуш экенин билгенден кийин Д.Мамбетов физиктерден баш тартып, химиктерге кайрыла баштаган. Ушундай корутундууга келгенден кийин гана жогоруда айтылган Москвадагы физикалык-химия институтунун окумуштууларына кайрылган.

Башкача айтканда Д.Мамбетов бул эффекттин табиятын ачамын деп кеп жылдары эмгектенип, ал жакка урунуп, бул жакка урунуп, өз убагында бул эффект Д.Мамбетовдун кеп убактысын, күчүн жана энергиясын алган.

Жогоруда айтылгандай Д.Мамбетов Ташкенттен жыйынтык болбой турганына көзу жеткендөн кийин, көп узабай эле Ташкенттен Фрунзеге Кыргыз мамлекеттик университетине кайра келет. 1961–1962 жылдары Кыргыз ССРинин Илимдер академиясынын түзүлүшү өтө көнчигицелип, өзгөчө институттар уюшулуп, академияга көп сандаган академиктер шайланган. Ошондо физика, математика жана механика институту уюштурулуп, анын деректири болуп академик Попов иштеп жаткан экен. Ал институттун ичинде «Радиоизотопторду пайдалануу» деген лаборатория каралган экен. Академик Попов менинчакырттырып, Ташкенттен келдим. Бул 1992-жылдын башын болсо керек эле. Академик Попов менин менен маектешип, ишм түуралуу сурал, диссертациянын акыбалын сураштырып, мени ишке ала турган болуп, Ташкентке барып диссертациянын коргоп келгин деп ийгилик каалаган. Бирок, ошондо лабораториянын башчылары, академиянын президентинин маегинен отуш керек экен да. Мен президенттин маегинде болгондо, урматтуу Курмангали Каракеевич Каракеев диссер-

тациянынды коргой элек экенсин деп мени лабораториянын башчылыгына өткөрбей койду. Ошондо Д.Мамбетов ушул Кыргыз академиясында жаңы уюшулган физика, математика жана механика институтунда лабораториянын башчысы болуп иштеп, дагы эле өзүнүн «эффект» менен алек болуп жүргөн экен. Мен диссертациямды коргоп, кайтып келсем «Радиоизотопторду пайдалануу» лабораториясы жоюлуп кеткен экен. Мен ушул институттада 1962-жылдан баштап илимий кызметкер болуп иштей баштадым. Ошентип, 1967-жылга чейин Д. Мамбетов менен ушул институттада чогуу иштеп калдык.

1967-жылы мен Ош мамлекеттик педагогикалык институтуна жумушка которулуп кеттим. Ошондон баштап байланыш үзгүлтүккө учурал, мурдагыдай бат-бат жолугушпай калганбыз. 1969-жылдары Фрунзе шаарында Д.Мамбетовдун демилгеси менен экзоэмиссия жана механоэмиссия проблемасы боюнча Союздук симпозиум өтүп, ошондо мен да Оштон барып катышканмын. Симпозиумга убагында мен ага тааныштырган окумуштуулар: Г.И.Фукс, А.Б.Таубмандар да келген экен. Саякат жасап, алар менен Кой-Таштын капчыгайын жана Төө-Ашуунун туннелин көрүп келгенбиз. Ошондо Д.Мамбетовду ақыркы жолу көргөн экенмин. Себеби, менин угушумча Д.Мамбетов докторлук диссертациясын өзүнүн эффектисинин негизинде бүтүрүп, авторефератын таркатьп, докторлук диссертациясын коргоого 20 күн калганда, күтүлбөгөн жерден Ысык-Көлдө эс алып жаткан жеринде каза болуп калганын кечигүү менен укканмын. Бул 1970-жылдын жай мезгили болсо керек эле.

Бишкекке келгенде учурашып, сүйлөшүп, чай ичишип турчубуз. Мен Ташкенттен диссертациямды коргоп келгенде (1962-жылы), Альфия Жапаровна жеңебиз менен тааныштырып үйүнөн чай берген, татынакай кыздары жана уулдары менен таанышкам.

Көрсө, «Мамбетов эффекта» жаратылышта чоң масштабда деде байкалат экен. Ага далил болуп Каспий денизинин жээгиндеги Карап-Багаз көлүндөгү кубулуштар, байкоолор жана тажрыйбалар күбө боло алды.

Урматтуу окурмандар, жогоруда айтылган ой-пикирлерде негизинен Дүрбелөн Мамбетовичтин илимий иштери менен байланышкан окуялар тууралуу сез болду. Ал эми ал кишини инсан катары, адамдык касиеттери тууралуу эмне айтып бере

алаар элениз деген суроого мен мындайча жооп берээр элем. Д. Мамбетовдун интеллектуалдык сапаттары жогору экени байкалчу эле. Ал кишиге пайдасыз үрп-адаттар, салттар жакчы эмес. Ошондой эле, жердешчилик, бөлүнүүчүлүк да жат эле. Жалган айткан, алдаа сүйлөгөн адамды, жетекчи кишинин калыссыздыгын өзгөче жек көрчү эле. Өзү принципиалдуу, маданияттуу болуп, биреөнүн эсебинен пайда табайын, алайын деген ойлор такыр болгон эмес. «Беш манжа тен эмес», деген макал бар да. Ал кишинин айланы-тегерегинде, кесиптештеринин арасында терс мүнөздүү адамдар болуп калса, алар менен күрөшүп, көп учурда ошондой адамдарга принципиалдуу мамиле жасаган учурлар көп болсо керек эле деп ойлоймун. Өз убагында бул кишинин ушундай сөзгө, ишке так мүнөзү көп адамдарга жаккан эмес. Бул мүнөзү өзүнүн илимий ишинин алга жүрүшүнө да таасир этти го деген ойдомун.

Бүгүнкү күндүн көрүнүшү менен Караганда, ошол убакта Дүрбөлөң Мамбетович көп жакшы сапаттары менен өзүнүн көп замандаштарынан айырмаланып турчу экен го деген ойдомун.

Эмесе, кыскача сөзүмдү СССРдин академиги, Эмгек Баатыры П. А. Ребиндердин Д.Мамбетов тууралуу айткан сөзү менен бүтүрөйүн. Петр Александрович Ребиндер Д.Мамбетов менен бир-эки жолу жолугуп, докторлук диссертациясы тууралуу сүйлөшкөндөн кийин мындай деп айткан экен: «Мен Советтер Союзунун Орто Азиядагы Союздук республикаларынын окумуштууларынын бир тобун билем, тааныйм жана сүйлөшкөнмүн, бирок, Дүрбөлөң Мамбетовдой билимдүү кишини кезиктирген эмес элем» – деген экен. Ушул баа менен Д.Мамбетов тууралуу көп нерселер айтылса керек го деген ойдомун.

Караашев Таштан
Физика-математикалык илимдер
төрөлдөрүнүн кандидаты, профессор.
Кыргыз Республикасынын
ишим жана техника
боюнча мамлекеттик сыйлыгынын
лауреаты. КУУнин кафедра башчысы.



Илимге жааралган иисан эле ... (эскерме)

Дүрбөлөң Мамбетовдун илимге болгон далалаты анын университеттин ақыркы курсарында окуп жүргөндө эле башталгына күбөмүн. Анын жазган рефераттары, курсук иштери илимий докладдары болочокто чоң окумуштуулардан боловрунан кабар берип турган. Кезү тириү болгондо азыр 80 жылдык мааракеси менен бирге, илимге кошкон чоң салымын белгилейт белек. Бирок, ошондой болсо да, өзүнүн кыска өмүрүндө жаны ачылыштын ээси болуп, көптөгөн илимий эмгектерди жаратуу менен, илимий чайреде очпес кылыш атын калтырып кетүүгө жетишти. Өткөн кылымдын элүүнчү жылдары Республикада ачылган жогорку окуу жайларын, аны менен бирге табигый техникалык багытта окуган студенттердин санынын көбөйүшү, союздук борбордон жабдылуучу окуу китечтери менен бирге, Кыргыз тилиндеги окуу адабияттарына жаныдан көңүл бурула баштаган учур эле. Өзгөчө, терминдерди жөнөтө салуу маселеси орчундуу болуп турган. Ушуга байланыштуу Кыргыз Республикасынын илимдер академиясынын алдында терминологиялык комиссия уюшулуп, Илимдер көптөгөн тармактары боюнча терминдерди тактоо жана тартипке салуу миленди кололган.

Алгачкылардан болуп, тунгуч окумуштууларбыздын бири болгон

М. Турусбеков тарабына физикалык терминдерди орусча-кыргызча сөздүгү түзүлгөн. Ал сөздүн көп терминдери өз ичине алыш, жөн эле сөзмө-сөз каторулуп берилген болчу. Табигый илимдерде, аны менен физикада да эл аралык терминдер кенири орун алгандыгы белгилүү. Ушуга байланыштуу

сөздүктөгү мындай терминдер оригинал боюнча эле кала берет. Терминдерди алуунун бул жолу көпчулук окуучуларды канаттандыра алган эмес. Терминком физикалык терминдердин түшүндүрмө сөздүгүн түзүүнү ылайык таап, ага жетекчи катары Дүрбөлөң Мамбетовичке бекитет. Авторлордун катарына ошол кезде терминдер боюнча илимий диссертациясын коргоп, окумуштуулук даражага ээ болгон Мукпар Нуракулов жана ар кандай кысымдарга карабай бир нече

Жылдары Университеттін I-II курсарында физика курсунун кыргызча оқутуп келе жаткан менин да кандидатурам кошулат. Сөздүккө кирген алғабиттердин баштапкы белгүтү Д.Мамбетовго, ортосу-мага жана аяккы белгү М.Нуракуновго ыйгарылат. Түшүндүрмө орусча-кыргызча физикалык тенде-мелердин сөздүгүн түзүүдө эске ала турган бир каттар жагдай-лардын бири экени белгилүү. ага алынган терминдердин за-рылдыгы, башка илимдер менен болгон чеги, түшүндүрмөнүн так жана жатык тилде берилиши, мүмкүн болушунча көлөмүнүн ченемден чыкпай сакталышы ж.у.с болчу. Биз ишке кири-шип, үч-төрт жолку жумушчу жолугушуудан кийин, эки минге жакын терминдерди ичине камтыган 11 басма табак көле-мүндөгү билүү китеңдеги даяр болуп, басмага берилди (18-б.). Анын илимий-методикалык деңгээли, колдонмо катары сапаты, оку-учулардын купулуна толгондой эле болду окшойт. Сөздүктүн редактору катары доц.А.Арынов китептин сапатынан жакшы-рышына багытталған бир катар сунуштарын киргизгендигин эске алып кетүү орундуу деп ойлойм.

Арадан көп убакыт өтпей эле, Дүрбөлөң Мамбетович физика курсунун бир белугу болгон Ядролук физика боюнча кыргызча «Элементардык ядролук физика» аттуу окуу колдонмосун жазып жаткандыгы жөнүндө мени менен ой бөлүштү. Көрсө студенттер учүн кыргызча окуу китептеринин жоктугу анын да жан дүйнөсүн түйшүккө салып жүргөн турбайбы. Ал кезде басмага даяр болгон китептерге коюлуучу талаптар да жогору эле. Мен Дүрбөлөндүн сунушун кабыл алыш, редактор болуп берүүгө макул болдум. Анын үйүндө, бир нече жолу жолугушуудан кийин китептин жалпы мазмуну такталыш, студенттер учүн жеткиликтүү деңгээлде жазылгандыгына ынаныш, басмага берүүгө болооруна макулдаштык. Ошол жылдары физика курсунун «Механика» белүмү боюнча китеп жазып жүргөн мен учүн Дүрбөлөндүн бул аракети кубандырып журду. Бирок,

тилекке каршы, китең автордун көзү өтүп кеткенден кийин чыгып калганы өкүнүчтүү болду (17-бет).

Дүрбөлөң Мамбетовичтин үй-бүлесүндө бир нече жолу жолу гушуулар-дан, анын жогорку маданияттуулугу, үй-бүлесүнө кылгын татымдуу мамилеси, мен үчүн да бир сабак болуп калгандай болду. Нукура интеллигент инсан экендингигине ынаным.

Кайран киши, өзү менен кошо илимде канча ачылбаган сырларды алғып кетти. Илим чейресү үчүн да, үй-бүлөсү, жорожолдоштору үчүн да кокусунан туш келген өлүм, келечек улуу инсандын жолуна бөгөт болуп, орду толгус жоготуу экендиги бизди өкүндүрөт. Тилекке каршы, көп жылдардан бери Дүрбөлөң жөнүндө алгылыктуу эскерүүлөр болбой, унутта калгандыгы да өкүнүчтүү.



Койчуманов Маамет

Физика-математикалык

илиминин кандидаты, профессор.

Кыргыз Республикасынын билим берүүсүнүн эмгек сицирген ишмери.

Баркын билген билимдин, устаты эле илимдин
(эскерме)

Дүрбөлөн Мамбетов Кыргызстанда ядро физикасы боюнча алгачкы илимий изилдөөнү баштаган тунгуч карлыгачы эле. Ооба, Таланттуу Залкар илимпөз Дүрбөлөн Мамбетов быйылтируү болгондо сексендин сересине чыкмак эле, таш боор ажаланы 39 жашында бул дүйнөдөн алып тынды.

Анын таланттуу экендиги 24 эле жашында «Мирабилит тузунун кристаллдык торчосуна кирген сууну кургаттуу процессинде күчтүү электрондук агым белүнүп чыгарын» (кийин ал «Мамбетов эффект» деген ат менен белгилүү болгон) 1-болуп ачып, 1955-жылы кандидаттык диссертациясын коргогондугу далилдейт.

Адамдар жашоосунда ар кандай тагдырларга туш болуу учурлары коп эле кездешет. Ал тагдырлар кээде кубанычтуу, кээде кайгулуу, кээде ачуу да таттуу да өтөт тура. Ошондой кайгулуу-өкүнүчтүү тагдыр Дүрбөлөн Мамбетовго да туш келгендей. Анткени ал докторлук диссертациясын бутуруп, авторефератын чыгарып, Москвадагы физикалык химия институтунда 20 күн калганда капыстан мурт кеткендиги кайгулууда жана өкүнүчтүү да болгон. Ал диссертациясын коргоого үлгүргөндө Кыргызстандагы жергиликтүү улуттар ичинде биринчи илимдин физика боюнча доктору болмок.

Дүрбөлөн Мамбетов өзүнүн аз өмүрүндө 5 илимдин кандидатын даярдап, 60 тан ашык илимий эмгектердин, анын ичинде монография жана 6 патенттин автору болгон. Анын эмгектери мурдагы СССРдин Илимдер академиясынын дүйнөгө белгилүү журналдары: «ДАН СССР», «Физическая химия», «Физика твердого тела», «Коллоидная химия» дегендерде жарык көргөн. Бир эле «ДАН СССРге» Кыргызстандан барган 8 илимий

макаланын төртөө Дүрбөлөн Мамбетовдун илимий эмгектери болгон.

Дүрбөлөн Мамбетовдун физика илимине кызыккан кыргыз жаштарынын мудөөсүн да эсинен чыгарбаган, ал учун жоғорку окуу жайларынын студенттерине жана мектеп мугалимдерине арнаап бириңчилерден болуп төмөндөгү эмгектерин жазып чыгарган: «Физикалык терминдердин орусча-кыргызча сөздүгү» (1955), «Атомдун түзүлүшү жана энергиясы» (1956), «Элементардык атомдук физика» (1969), «Элементардык ядролук физика» (1970).

Жогоруда кыскача аталып кеткен эмгектер Дүрбөлөн Мамбетовдун кандай зор – залкар илимпөз экендигин толук далилдеп айгинелеп турат. Ал Мамбетов - атына «Эффект» деген эң сыймыктуу сез кошо айтылган Кыргызстандык жалгыз инсан!

Дүрбөлөн Мамбетов жөнүндө төмөндөгүдөй бир эки эпизод менин эсимде. 1952-жылы Кыргыз мамлекеттик университетинин физика-математика факультетинин физика белүмүн бири-кыргыз группасы окуу жайын бүтүрүштөт. Ошондо, Дүрбөлөн Мамбетов окуу жайын артыкчылык дипломдору менен бүтүрүшкөн Эсен Карымшаков, Ташмурза Айтмурзаев, Сапарбек Мурзахметов жана башкаларды кошуп, ошол кездеги Кыргызстан КП БКнын бириңчи катчысы И. Р. Раззаковдун атына төмөндөгүдөй кат менен кайрылат: «Кыргызстанда жаңы уюшулган Кыргыз Илимдер Академиясында физика илимий өркүндөтүү учун илимий-изилдөө иштерин заман талабына жооп бергендей ишке ашыруу учун төмөндөгү аты аталган 6-7 кыргыз жаштарын Москвадагы, Ленинграддагы, Киевдеги, Минскдеги, Новосибирскдеги илимий-изилдөө иштеринин абалы менен таанышып, Кыргызстандын келечеги учун физика илиминин жетишкендиктерин өнөр жайларда, айыл чарбасында, техникада, жалпы эле Кыргызстандын өркүндөп-өсүшү учун пайда келтире турган, келечекте Кыргызстандын жаш физиктери жогорудагы маселелерди эл алдында жоопкерчиликтуу чечүү учун биздин мамлекеттин эсебинен командировкаларды уюштуруунузду суранабыз», деп аты аталгандардын колдорун койдуруп, университеттин бланкасында машинкада тердирип, печать коюлуп жөнөтүлөт. Борбордук комитеттен оң жооп келет, бирок университеттин приказында 2 эле кыргыз баласы, калгандары белек улуттагылар болуп

калат, шовинизм. Мына Дүрбөлөң Мамбетовдун уюштургучту-
гу, илим-билимге берилгендиги, келечекти көре билгендиги,
өз өлкөсүнө көздүн карегиндей көз салгандыгы, өзүнүн келе-
чекте илим-билимге баш оту менен кириштээрлиги.

Экинчи бир эпизод төмөндөгүчө болду. 1969-жылдардын
экинчи жарымы, Дүрбөлөң Мамбетов июнь айынын баш че-
нинде Ош мамлекеттик педагогикалык институтуна коман-
дировкага келип калды да физика-математика факультетин-
деги жаш окумуштуу-физик Ферран Назибович Заитов уюш-
туруп илим-изилдөө иштери кызуу жүрүп жаткан «Катуу зат-
тардын физикасы» лабораториясындагы жолугушуу болду. Мен
аңда физика-математика факультетинин деканы кызматында
элем.

Лабораторияда андагы илим-изилдөө иштеринин абалы ме-
нен таанышты, факультеттин окутуучулары жана жогорку
курстардын студенттерине терең мазмундагы ошол кезде
дүркүрөп өнүгүп бара жаткан физика илиминин бир белгү -
ядро физикасынын негизги маселелери жөнүндө баяндап
төмөндөгүлөргө көнүл бурду: жаратылыштагы радиоактивдүүлүк
кубулушу ачылғандан тартып атомдук электростанциялар ку-
рулганга чейинки ядро физикасынын өнүгүшү, атом энергия-
сынын жана радиоактивдүү изотоптордун эл چарбасын өнүктүрүү
үчүн колдонулушуна токтолуп, аягында атомдордун жана яд-
ролордун түзүлүштерүү жөнүндөгү жалпы маалыматтарды, эле-
ментардык белүкчөлөр, радиоактивдүүлүк кубулушу, жылдыз-
дардын энергиясынын булактары, ядролук ички энергияны
бошотуп алуу, ядролук энергияны жана радиоактивдүү изо-
топторду практикалык максаттарга колдонуу ж. б. физика или-
минин жетишкендиктерине токтолуп, окутуучулардын жана
студенттердин көңүлүн физика илиминин келечек өсүшүнө
бурду. Лекция терең мазмунда, ачык тактыкта, катышуучу-
лардын көптөгөн суроолоруна так жооп берүү менен дүркүрөгөн
кол чабууларда аяктаган эле.

Дүрбөлөң Мамбетовичтин абдан терең жана кенен эрудици-
ялуу экендигине, мамиле жасаарына ошондо күбө болгом.

Дүрбөлөң Мамбетовдун илимий-изилдөө иши көптөгөн 8-
10 керек болсо 18 saatтык татаал эксперименттик түзүлүштөгү
куралдар менен өткөрүлүүчү машакаттуу, бет алган ишинен
кайтпаган тайманбастыкты, туруктуулукту, өз оюнан кайт-
поочулукту талап кылган изилдөө болгон. Андан сырткары

ал өз ишин СССР илимдер академиясынын атактуу физика-
лык химия институту менен бирдикте кошумча илимий иш-
терди да жүргүзгөн. Өзүндө пайда болгон жаны маалыматта-
ры менен эл аралык симпозиумдарда докладдар менен
үзгүлтүксүз жаңы билдириүлөрү менен чыгып турган, ал эми
1969-жылды июнь айында Фрунзе шаарында «Механиохимия
жана механоэмиссия» деген темада эл аралык симпозиумду
уюштуруп өткөргөн.

Дүрбөлөң Мамбетовдун эмгеги прикладдык маанидеги кол-
донмого ээ болгондуктан өлкөдөгү өндүрүштүк курулуш мате-
риалдары учун, оор химиялык өндүрүштө, ошондой эле метео-
рология учун да чоң кызыгууларды пайда кылган. Ал илимий
чайрөдө чоң авторитетке ээ болуу менен СССРдеги жана чет
өлкөлөрдөгү илимпоздор менен кенен жана тыгыз байланыш-
та болгон. Бир сез менен айтканда Дүрбөлөң Мамбетов кенен
билимдүү, жогорку квалификациялуу адис болуу менен Кыр-
гызстандагы бирден бир физик окумуштуу болгон, ошону ме-
нен биргэе абдан зээндүү, чукугандай сез тапкыч, оз өлкөсүнүн
тарыхын, үрп-адатын терең билген сезмөр адам болгон.

Эмне дейбиз, ал тириүү болгондо илимдин эле доктору бол-
бостон, Кыргыз улуттук илимдер Академиясынын корреспон-
дент-мүчесү эле эмес, академиги да болооруна шектенүүгө да
болбос эле, канчалаган илімпоздорду даярдамак.

Ошентип, баркын билген билимдин, устаты болгон илим-
дин ээсинин «Катуу заттардын адгезиондук жана когезион-
дук кыйроосундагы электрдик кубулуштар» темасына жазыл-
ган докторлук диссертация корголбой калып 39 жашында бул
дүйнөдөн көз ачык кетти. Арман гана дүнүйе!



Сүйүндүк Мамбетов

Менин бир тууган байкем
Дүрбөлөң Мамбетов жөнүндө (эскерме)

Агамдын аты дүрбөлөң болуп калышы да өзүнчө кызык. 1931-жылдары айылда эл дүрбөп качууга камынып жаткан кез эле. Ангыча апам толготуп, уул төрөйт, атам бул бала дүрбөп жатканда төрөлдү деп, атын Дүрбөлөң койгон экен. Ошону менен эл көчпей калат да, азыркы бугулар багылып жаткан корукка, Ийри-Суу деген жерге чогулушуп, эми көчпей эле коёлу деп, өздөрүнүн ата конушуна калып калышкан экен. Дүрбөлөң 1-4-класasca чейин Калинин атындагы мектепте окуган. Атамдын агасы Сагын анын зиректигин, жөндөмдүүлүгүн көрүп, Нарын шаарындагы Токтогул мектебине киргизип койгон. Ал бул мектепке келгенде 3-классты аттап, 7-класasca отурған. Ошентип кичинекей зээндуу бала, 14-15 жашында эле орто мектепти бүтөт да, Нарын шаарындагы педагогикалык окуу жайын 17 жашка толгондо аяктаган. Ошол кезде мектептерде мугалимдер жетишпей, окуу жайды бүткөндердү дароо эле ар кайсы мектептерге башталгыч класстын мугалими катары жиберип турушкан эле. Бирок, педагогикалык окуу жайдын директору Коноев менин агамды сен али кичинекесин, сени балдар тоотпой коёт, андан көре окугун деп, аны мугалимдикке чектебей койгон. Ал эми Дүрбөлөң болсо, мугалимдикке абдан кызыгып, әмне үчүн мени мугалим кылбай коёсунар деп таарынып, Ворошилов мектебине Кызыл үйчү болуп иштеп калган. Ал биздин айылга келгенде мен 3-класста окучумун. Ал Кызыл үйчү болуп, күздөн баштап, жазга чейин гана иштеп, жазында эч кимге айтпастан фрунзеге кетип калат да, Кыргыз мамлекеттик пединститутуна окууга ётуп кеткен. Университетти артыкчылык диплому менен бүтүп,



Д. Мамбетов эннеси Зуура, жубайы Альфия жана балдары менен.



Д. Мамбетовдун бир тууган иниси Сүйүндүк үй-бүлесү менен.

аспирантурада окуган жана кандидаттык диссертациясын Алма-Атадан жактаган да университете иштеп калган. 1957-жылы бул жердегилер менен таарынышып кеткен, эмне болуп таарынганын деле билбейм. Ал таарыныш, Ташкенттеги илимдер академиясынын Ядролук физика Институтунда ага илимий кызматкер болуп иштейт. Бирок, ошол кезде университете ядролук физика боюнча сабак берген бир да мугалим жок экен, анан өкметтүн кийлигишүсү менен кайрадан университетке сабак берип калган эле. Кийин бат эле Илимдер академиясына иштеп калат. Бир күнү мага айтып калды докторлук диссертация жазам, каап эрте баштасам болмок экен деп өкүнүп калды. Ушундан көп өтпөй эле, Москвага тез-тезден каттап калды. Ленинграддагы, Новосибирскидеги жана Свердловскидеги лабораторияларга барып, иштеп жүрдү. Үйдөн иштеп жатканда, бизди иштеп жаткан бөлмөсүнө киргизчү эмес, биз анын кайсы убакта жатканын да билбей калчубуз. Докторлук диссертациясын жазып жатканда илимдер академиясында симпозиум өткөрүп калды. Симпозиумга Болгариядан, Венгриядан, Чехословакиядан, Венгриядан окумуштуулар келген, алардын жанында бирден тилмечтери бар экен. Менин агам ушул симпозиумду өткөрүүдө аябай даярдык көрдү эле, ал кезде машина да жок, буту-бутуна тийбей чуркаганы эсимде. Аспиранттары симпозиум абдан жакшы денгээлде өттү деп айтып калышты. Андан кийин көп өтпөй эле докторлук диссертациясын жазып бүтүп, чет мамлекеттерге, союздук республикаларга жөнөткөн, көп өтпөй эле жакшы пикирде каттар келе баштаган. Мен эми эс алып келейин, Ишим болсо жакшы болду деп кубанган эле. Бирок тилемеке каршы Ысык-Көлдө эс алуу мезгилиnde журек оорусу кармап капыстан каза болуп калбадыбы!

ПОСЛЕСЛОВИЕ РЕДАКТОРА

Для реализации проекта по выпуску «Избранных научных трудов», рано ушедшего талантливого ученого-физика Д. Мамбетова, необходимо было собрать, прежде всего все его публикации (более 60 наименований) разбросанных в самых различных научных изданиях Советского Союза до 1970 г. (год смерти Д. Мамбетова), осуществить отбор «избранных», затем всех их со множеством математических формул и графиков, перевести в современное для печати состояния – создать электронную версию.

Во всех этих непростых мероприятиях моими непосредственными помощниками оказались трое молодых людей. Считаю своим долгом выразить им благодарность и предоставить место для их фото в книге памяти Д. Мамбетова.



Айнагүл
Кашкарбаева



Айбек
Эмилбек уулу



Болот
Мамбетов

Айнагүл Кашкарбаева. Кандидат исторических наук, доцент Нарынского Государственного университета, гордится она тем, что окончила школу, которая носить ныне имени Д. Мамбетова. Она успела ознакомить земляков Д. Мамбетова в местных газетах, с творческой деятельностью ученого.

Айбек Эмилбек уулу – аспирант физического факультета университета, где учился свое время Д. Мамбетов и окончил с красным дипломом. После защиты свою кандидатскую диссертацию Айбек планирует свое исследовательские усилия направить на русло «Эффекта Мамбетова».

Болот Мамбетов. Помимо участия в названных выше мероприятиях родственник Д. Мамбетова взял на себя, задачу спонсировать выход в свет данного сборника.

ПРИЛОЖЕНИЯ



КОМИТЕТ
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ
И ОТКРЫТИЙ при СОВЕТЕ
МИНИСТРОВ СССР

20. XII 1966. СПРАВКА № 856

№ 32-07-5546 о принятии к рассмотрению заявки
на предполагаемое открытие

Выдана Комитетом по делам изобретений и открытий при Совете Министров СССР гр. Мамбетову Д.М.

Фрунзе - 40, Бульвар Дзержинского, 43 кв. 39

в том, что 2 декабря 1966 г. Комитетом от
принято заявление о выдаче диплома на предполагаемое открытие
"Самопроизвольная генерация электрических микрогазоразрядов
в свежеобразованных кристаллах сернокислого натрия"

Действительным автором предполагаемого открытия указан
Мамбетов Дурбелец Мамбетович.

(кто)

ГЕНЕРАЦИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МИКРОГАЗОРАЗРЯДОВ
В СВЕЖЕ-КРИСТАЛИЗОВАННЫХ СЛОХ СЕРНОКИСЛОГО НАТРИЯ.

МАМБЕТОВ Д.М.

Вводная часть

Давно известно, что свежеобразованные поверхности однородных или неоднородных тел обладают рядом специфических свойств. В частности, на них захватываются электрические заряды, которые являются причиной последующих электрических разрядов в газовых промежутках. Процессам, приводящим к образованию свежих поверхностей и, следовательно, к развитию последующих электрических разрядов относятся такие, как трение друг о друга двух тел, диспергирование жидких и твердых тел, отрыв твердых поверхностей; расщепление слизи, разрушение кристаллов, нарушение адгезионного контакта, напитания жидкостей и др. В работах по нарушению адгезионного контакта особенно ясно показано, что свечение, которое наблюдается при отрыве пленок полимера от твердой подкладки на воздухе и в средней вакууме, представляет собой

собственно электрический разряд, проходящий в зазоре между разъединенными обкладками двойного электрического слоя, существовавшего на границе соприкасающихся поверхностей.

Существенно отметить, что во всех случаях проявления электрических разрядов при образовании свежих поверхностей и разъединении противоположных зарядов на них, индикаторами этих разрядов до сих пор являлось возникающее при этом световое излучение. Между тем, регистрация генерированных при разряде отрицательных и положительных носителей путем удаления их внешним детектором повинела бы чувствительность метода и позволила бы получить более полные сведения об элементальных актах разряда.

Как показывают наши исследования, сообщаемые в литературе способы образования разрядоспособных свежих поверхностей, являются не исчерпывающими.

Нами установлена самопроизвольная генерация электрических микро-разрядов в свежекристаллизованных из водных растворов слоях сернокислого натрия и показано, что в единичных актах разряда генерируются по 10^3 - 10^6 отрицательных и положительных носителей и световые вспышки.

Экспериментальная часть.

При быстром удалении растворителя из водного раствора сернокислого натрия, тонкий слой которого предварительно нанесен на твердой подкладке, на поверхности последней образуются неравновесные микрокристаллические агрегаты сферолитной структуры

(рис.1). Способ удаления растворителя заключается в обдувании слоя раствора током какого-либо теплого газа (чаще, воздуха) с одновременным подогревом подложки. Свежеобразование кристаллические слои, получаемые подобным методом быстрого удаления растворителя, обладают рядом новых свойств. В частности, за счет, вероятно, фракционного разделения противоположных зарядов в период кристаллообразования, в сферолитах возникают большие разности потенциалов, что обусловливает генерацию самопроизвольных микроразрядов в газовой среде в течение длительного времени.

Нами разработана методика для изучения статистически распределенных микроразрядов, основанная на регистрации отрицательных и положительных носителей, генерированных в единичных актах разряда и проводится систематическое исследование этих явлений.

Регистрация отрицательных и положительных носителей, генерируемых в самостоятельных актах микроразрядов, осуществляется с помощью двух и трехэлектродных камер при использовании известного импульского метода регистрации малых токов, называемых сильноонизирующим, например, альфа-частицами. Блок-схема установки показана на рис.2. Пучок отрицательных или положительных носителей, генерированных в актах разряда, в зависимости от направления и величины внешнего электрического поля, создаваемого между электродами 3 и 4 камеры I, получает соответствующую дрейфовую скорость и собирается на коллекторном электроде 4, возбуждая импульс ^{тока} на последнем. Этот импульс усиливается предусилителем 5, затем основным усилителем

6 и поступает на вход пересчетного устройства 7.

При регистрации ионного импульса и снятии кривых затухания применялась двухэлектродная камера и усилитель типа Да-55, имеющий полосу пропускания миллисекундных импульсов (подвижность ионов порядка 10^{-3} сек.). Применение трехэлектродной камеры с сеткой I' позволило отцепить электронную составляющую разряда от ионной (это происходит, когда камера наполнена азотом положительным газом — аргоном, гелием, водородом). В последнем случае, используя усилитель типа "Сирень", имеющий полосу пропускания микросекундных импульсов (подвижность электронов порядка 10^{-6} сек.), мы снимали спектр импульсов с помощью экспандера 9 и многоканального анализатора 10. Регистрация отрицательных и положительных носителей разряда возводна и без наличия внешнего электрического поля между электродами камеры. При атмосферном и повышенном давлениях газа в камере и междуэлектродном расстоянии порядка нескольких см. велика диффузия заряженных носителей. К стенкам прибора и слаба интенсивность регистрации излучений. Наличие же небольшого внешнего поля порядка нескольких сот в/см между электродами уменьшает диффузию и улучшает сбор частиц.

Длительность генерации микроразрядов на воздухе при атмосферном давлении составляет 4-5 часов и обнаруживает зависимость от влажности, рода и давления газов. На рис.3 приведены кривые затухания разрядов для воздуха и осущеннего водорода при 760 мм рт.ст., где по оси ординат отложена относительная интенсивность разрядов (для сравнения количество зарегистрированных

в первую минуту импульсов принято за единицу), а по оси абсцисс — время, исчисляемое с момента удаления растворителя. Очевидно, сравнительно быстрое затухание разрядов на воздухе обуславливается конденсацией влаги на кристаллах, что обеспечивает поверхность проводимость. В случае, когда образец находится в атмосфере сухого газа противоположные заряды на кристаллах преимущественно могут рекомбинироваться лишь через газовый промежуток и поэтому разряды в этом случае продолжаются десятки часов.

Из кривой 2 рис.3 видно, что существенное уменьшение частоты разрядов происходит в основном первые 1,5-2 часа после удаления растворителя, затем разряды продолжаются многие часы без заметного ослабления. На этом почти горизонтальном участке кривой затухания была снята зависимость скорости счета импульсов от величины прикладываемого на высоковольтный электрод положительного и отрицательного напряжения. При этом предполагалось, что носители зарядов генерируемые в газовых разрядах, играют роль внешнего ионизатора постоянной интенсивности. Результат приведен на рис.4, где по оси ординат отложено число зарегистрированных импульсов в минуту, а по оси абсцисс — величины отрицательного и положительного напряжений. Кривые этого рисунка в точности соответствуют известной вольтамперной характеристике газового промежутка, когда на последний действует внешний ионизатор постоянной интенсивности. Это лишний раз подтверждает, что свежекристаллизованные из водного раствора сферолиты сернокислого натрия являются источником генерации электрических микро-газоразрядов.

Частота разрядов и мощность каждого из них существенно зависят от структуры микрокристаллов слоя, получаемого после уда-

ления растворителя. Наибольшая частота разрядов наблюдается при образовании микрокристаллов сферолитной структуры, которая, в свою очередь, зависит от количества наносимого на подкладку раствора, его концентрации и условий испарения растворителя. На рис.5 приведена зависимость интенсивности разрядов от количества 10%-ного раствора на подкладке при постоянной площади посыпки линей (9 см²). Каждая точка на кривой найдена усреднением 10-15 идентичных измерений. Из рисунка видно, что наибольшая интенсивность разрядов характерна для тонких слоев раствора. В этих случаях происходит и образование кристаллического слоя сферолитной структуры типа рис.1. Если считать, что при испарении раствора на подложке образуется равномерно распределенный по поверхности осадок, то эффективная толщина вещества, соответствующая случаю максимальной интенсивности разрядов, составляет менее 3 мг/см².

Весьма ценным представляется данные о числе электродов, генерированных в единичных актах разряда, амплитудном спектре разрядов и влиянии на них рода и давления газов, которые получены в серии опытов с применением трехэлектродной камеры с сеткой (рис.2, I') и многоканального анализатора импульсов.

Применение трехэлектродной камеры с сеткой, наполненной электроположительным газом, как и в случае ионизации газа альфа-частицей, позволяет отделить электронную составляющую разряда от ионной. При потенциале сетки более положительном, чем потенциал электрода, на котором помещен образец, она оказывает запирающее действие на положительные ионы разряда, тогда как

электроны свободно проходят через неё и собираются коллекторным электродом, возбуждая на нем импульс тока. Последний усиливается широкополосным линейным усилителем типа "УШ-2" и через экспандер, который имеет порог дискриминации 10 в., поступает на вход многоканального анализатора (рис.2). Импульсы, имеющие различные амплитуды, регистрируются в соответствующих каналах анализатора.

На рис.6 показаны амплитудные спектры электронных импульсов (разрядов), полученные при наполнении камеры водородом, аргоном и гелием под различным давлением. По оси ординат отложено относительное число импульсов в каналах анализатора (число импульсов в первом канале принято за единицу), по оси абсцисс — амплитуда импульсов, приведенная ко входу усилителя по формуле:

$$V_{\text{бр}} = \frac{V_{\text{вых}}}{K} = \frac{10 + V}{K} \quad (I)$$

где K — коэффициент усиления линейного усилителя, 10 в. — порог дискриминации экспандера, V — номера каналов анализатора выраженные в вольтах.

Из кривых рис.6 следует, что при данном давлении газа доля мелких разрядов велика, вклад в спектре более крупных разрядов уменьшается. С увеличением давления газа закономерность в спектре сохраняется, уменьшаются общее число и вклад более крупных разрядов.

На рис.7 приведены амплитудные спектры разрядов в гелии, аргоне и водороде при давлениях 140 и 760 мерт.ст., из которых видно, что при одинаковом давлении более мощные разряды генерируются в гелии, затем в аргоне и водороде. В таком же соотношении находятся значения минимальных напряжений зажигания самостоя-

ятельного разряда этих газов для плоских металлических электродов, отстоящих друг от друга на расстоянии d ($V_{He} = 165 \text{ e} < V_A = 250 \text{ e} < V_H = 275 \text{ e}$). Иначе говоря, электрическая прочность у гелия наиболее низка, наиболее прочен водород, а аргон среди них занимает промежуточное положение.

С другой стороны экспериментально получено, что при прочих одинаковых условиях огни разряды в водороде прекращаются при давлении 1500, в аргоне - 3500 и в гелии - 4500 ми рт.ст. и выше.

Все эти данные находятся в хорошем согласии с теми закономерностями, которые установлены при изучении электрических явлений в газах, и в первую очередь, с законом Пашена.

Произведен оценку количества носителей, генерируемых в единичных актах разряда. Величина импульса, возникающего на коллекторном электроде камеры при сборе на нем электронов разряда, определяется по формуле:

$$V_{ex} = \frac{n \cdot e}{C}, \quad (2)$$

где n - число электронов, собранных коллекторным электродом, e - заряд электрона, C - емкость входа усилителя. Из формул (1) и (2)

$$n = \frac{(10 + V) \cdot C}{k \cdot e} \quad (3)$$

В таблице приведены расчетанные по формуле (3) числа электронов в элементарных актах, разряды в предположении, что все

генерируемые электроны собираются коллекторным электродом,

Давление в камере, ми рт.ст.	Число электронов в элементарных актах разряда, $\times 10^6$		
	Гелий	Аргон	Водород
40	-	-	$0,66 + 6,60$
140	$2,40 + 24,00$	$0,86 + 8,60$	$0,17 + 1,70$
390	-	$0,17 + 1,70$	$0,10 + 1,00$
760	$1,25 + 12,50$	$0,14 + 1,40$	$0,06 + 0,60$
1500	$0,86 + 8,60$	-	-
2250	-	$0,10 + 1,00$	-
3000	$0,27 + 2,70$	-	-

Из таблицы видно, что число генерируемых в единичных актах разряда электронов в гелии, аргоне и водороде колеблется в пределах от 10^6 до 10^7 в зависимости от давления этих газов в камере. Интересно в этой связи отметить, что подобные ионизации, создаваемые в самоизвольные генерируемых разрядах, покрайней мере сравнимы с ионизацией, производимой альфа-частицами естественно-радиоактивных элементов из воздуха (альфа-частица с энергией 6Мэв на воздухе создает $2 \cdot 10^5$ пар ионов).

Остановимся, накратце, на исследовании сречения, которым сопровождается разряд.

Микроразряды в свежекристаллизованных слоях серебряного натрия сопровождаются световыми вспышками, которые в обычных условиях визуально не видны. Они видны лишь в полной темноте

Заключительная часть

после адаптации глаза и ещё лучше через люминесцирующий экран из салицилого натра, нанесенного на стеклянную пластинку.

Регистрация этого излучения нами производилась фотоэлектронным умножителем. Затухание светения во времени изображается кривой аналогично рис.3* (кривая I), так как измерения обычно приводятся на воздухе. С помощью различных светофильтров установлено, что длинноволновая граница излучения лежит около 4500 \AA . С помощью спектрометрического фотозелектронного умножителя (ФЭУ-29) и многоканального анализатора получено распределение вспышек разрядов по яркости, так как величина сигнала, возникающего в анодной цепи ФЭУ, пропорциональна интенсивности вспышек, действующих на его фотокатоде. Результат приведен на рис.8, где по оси ординат отложено относительное число импульсов в каналах анализатора, а по оси абсцисс — номера каналов. Эта кривая по виду совпадает с кривыми рис.6, чего и следовало ожидать.

Резюмируя результаты эксперимента и наблюдений можно утверждать, что нами установлена ранее неизвестная самопроизвольная генерация электрических микро-газоразрядов в свежекристаллизованных слоях сернокислого натрия, продолжительность и мощность которых зависят от рода и давления, а также влажности окружающих препарат газов. Нами разработана методика с использованием ионизационных камер для детектирования элементарных актов разрядов, самопроизвольно совершаемых в кристаллах.

Как явствует из описания методики и результатов эксперимента, нами получен новый препарат из реактивной соли сернокислого натрия — свежекристаллизованный слой при быстром удалении растворителя, который обнаруживает неизвестное ранее объективно существующее свойство: самопроизвольную генерацию электрических микро-газоразрядов. Установлено, что в свежекристаллизованных слоях сернокислого натрия возникают микроразряды, генерирующие от 10^3 до 10^6 отрицательных и положительных носителей на разряд в зависимости от рода и давления газов, окружающих препарат. Эти самопроизвольные микроразряды обусловлены образованием больших разностей потенциалов в сферолитных кристаллах за счет разделения противоположных зарядов в период кристаллообразования.

На основании полученного материала нетрудно представить возможность практического использования данного явления. Оценку можно делать путем сравнения ионизации, образуемой в разрядах свежекристаллизованных слоев сернокислого натрия с той ионизацией, которую создают альфа-излучатели радиоактивных элементов.

В настоящее время весьма остро стоит вопрос о борьбе со статической электризацией в текстильной и других отраслях промышленности, особенно в связи с ростом производства искусственных волокон, различного рода пластик и др. Для уменьшения по-

* Следует учесть, что изображение кривой I на рисунке не соответствует реальному изображению кривой I на рисунке 3.

тенциалов этих материалов в период промышленной переработки ниже их порогового аварийного значения в качестве наиболее эффективного средства применяют радиоактивные альфа-излучатели, например, полоний. Применение для этих целей свежекристаллизованных слоев сернокислого натрия, по нашему мнению, дало бы не худшие, если не лучшие результаты по сравнению с альфа-источниками, не говоря уже о целом ряде преимуществ препаратов сернокислого натрия перед альфа-излучателями. К этим преимуществам, в частности, относятся: дешевизна, несложность получения препаратов, абсолютная безопасность в работе, безвредность и т.д. Здесь вопрос ставится так: борьба со статической электризацией методом самой статической электризации, так как статическая электризация лежит в основе разрядов в кристаллах, создавших ионизацию.

Микроразряды в свежекристаллизованных слоях сернокислого натрия могли бы найти практическое применение и в медицине, как источниками ионизации.

Известно, что ионизированный воздух используется в медицине для профилактики и лечения ряда болезней, например, гипертоническую. Существует ряд приборов-ионизаторов, в создании которых использованы такие явления, как балло-электричество (диоптергирование воды), высоковольтный разряд и т.д. Создание же прибора-ионизатора с использованием препаратов свежекристаллизованных слоев сернокислого натрия позволило бы радикально решить вопрос получения ионизированного воздуха для целей медицины.

Вообщем, свежекристаллизованные препараты сернокислого натрия, как источники ионизации, могли бы сильно конкурировать с альфа-излучателями во всех тех областях, где последние используются как источники ионизации.

Таковы наши соображения относительно практических применений электрических микро-газоразрядов, генерируемых в свежекристаллизованных препаратах сернокислого натрия с образованием положительных и отрицательных носителей электричества.

ЮДЛСИ К РИСУНОК

Рис.1. Разрядоспособные свежекристаллизованные слои сернокислого натрия на твердой подкладке. Увеличено 313^х.

Рис.2. Блок-схема установки.

Рис.3. Кривые затухания разрядов из воздуха при атмосферном давлении (1) и в осужденном водороде при 760мм рт.ст. (2).

Рис.4. Вольтамперная характеристика газового промежутка между электродами камеры. Разряды в кристаллах играют роль внешнего ионизатора. 1- соответствует сбору положительных ионов. 2- сбору электронов разряда.

Рис.5. Зависимость частоты разрядов от количества испаряемого на подкладке раствора (площадь слоя раствора 9см²).

Рис.6. Амплитудные спектры разрядов при различных давлениях газа в камере: а- водород, б- аргон, в- гелий.

Рис.7. Амплитудные спектры разрядов в водороде, аргоне и гелии при давлениях 140 и 760мм рт.ст.

Рис.8. Амплитудный спектр световых вспышек, сопровождающих разряд.

Д. Майданов

14.09.1966.

"УТВЕРЖДАЮ"

Директор
Института кристаллографии
АН СССР



член-корр. АН СССР

Б.К. Вайнштейн

апреля 1967 г.

О Т З Ы В

о заявке Д.И. Машбетова "Самопроливольная генерация микрогазоразрядов в свежеобразованных кристаллах сернистого натрия".

Автор провел следующие опыты.

Твердая подкладка площадью 9 см² покрывалась пленкой водного раствора сернистого натрия со средней толщиной около 5×10^{-3} см. Затем препарат обдувался теплым воздухом при одновременном подогреве подкладки. Растворитель испарился и из подкладки вырастали сферолиты. Препарат помещался в воздухе или другом газе между электродами устройства, регулирующим ионами. Оказалось, что свежеобразованный осадок генерирует микрогазоразряды в газовой среде. Автор получил амплитудные характеристики ионных разрядов, а также светового излучения. Описанное явление представляется very интересным. Оно сразу же вызывает в памяти эффект Коста - Рибейро - разделения разрядов при кристаллизации и создает значительных разностей потенциалов на границе кристаллообразование, а также явление триболюминесценции и сопровождающего ее разряда при росте кристаллов.

К сожалению, автор не выяснил природы зарегистрированного им явления и не обсудил даже его связь с известными феноменами (см., например, статью А.В.Шубникова "Плавающие магниты и плавающие кристаллы" - "Природа", март, 1962.), в том числе и с тем, что известны. Не исключена и возможность артефакта. Поэтому остается неясным, имеем ли мы дело с новым явлением, или оно сводится к уже известным. Нам кажется, работу нужно признать интересной и заслуживающей поддержки, но выдаче патента на открытие сейчас преждевременно.

Академик

А.В.Шубников

Старший научный сотрудник
Института кристаллографии
АН СССР

канд. физ.-мат. наук

А.А.Чернов

кандидат физ.-мат. наук

кандидат физ.-мат. наук

ПОВТОРНАЯ РЕЦЕНЗИЯ НА ЗАЯВКУ
Д.М.МАМБЕТОВА

Автор в своем обстоятельном ответе приводит дополнительные данные о проведенных им опытах, свидетельствующих против предложений об ответственности трибоминесценции и эффекта Коста-Рибейро за появление разрядов, а также против влияния дегидратации кристаллов.

Эти данные представляются нам достаточно серьезными.

Однако вопрос о роли эффекта разделения заряда, несмотря на серьезные замечания Д.М.Мамбетова, нельзя считать решенным. Напомним, прежде всего, что при эффекте Коста Рибейро создается объемный, а не поверхностный заряд. Отрицательный результат в опыте с подъемным электродом может быть связан с тем, что заряд, компенсирующий избыточное количество однозначных ионов в кристалле, располагается вблизи поверхности кристалла в очень тонком слое.

Если окажется, как это думает автор, что явление связано с нарушением адгезионного контакта, то здесь мы опять-таки не будем иметь дело с принципиально новым явлением.

Еще раз следует отметить, что исследование Д.М.Мамбетова — весьма интересное, выполняется на серьезном уровне, но его нельзя считать законченным настолько, чтобы с уверенностью говорить о существовании новом явлении. Поэтому выдачу диплома на открытие мы по-прежнему считаем преждевременной.

Академик
канд. физ.-мат. наук

Верно. *МЛГ*

А.В.Шубников
Л.Л.Чернов

ПОВТОРНАЯ РЕЦЕНЗИЯ НА ЗАЯВКУ

Д.М.МАМБЕТОВА

Копия

Автор в своем обстоятельном ответе приводит дополнительные данные о проведенных им опытах, свидетельствующие против предложений об ответственности трибоминесценции и эффекта Коста-Рибейро за появление разрядов, а также против влияния дегидратации кристаллов. Эти данные представляются нам достаточно серьезными. Автор высказывает предположения о возможной роли нарушения адгезионного контакта, однако не приводит каких-либо своих данных по этому поводу.

Нам по-прежнему представляется, что правильнее было бы сначала разобраться в существе наблюдаемого автором явления и лишь после этого заявлять об открытии. Однако, учитывая, что этот путь может оказаться очень долгим и при этом во внимание не сделанные автором попытки (отраженные в его ответе рецензентом), мы считаем возможным, виду особой настойчивости автора, выдать ему патент на открытие.

Академик
канд. физ.-мат. наук

А.В.Шубников
Л.Л.Чернов

СПИСОК НАУЧНЫХ ТРУДОВ И ИЗОБРЕТЕНИЙ
чилия, имя, отчество Мамбетов Дурделик Мамбетович

Форма № 3

Название труда, открытия, изобретения	Печатный, рукопись	Название издательства журнала	Год издания, номер журнала	Количество печатных листов	Примечание (указать соавторов)
Иссл. изотопов Ти, Ри и И в окаменелых костях.	рукопись	Каз. ГУ (дисс.)	г. Акмол. Акад.	1955	141с.п. —
Иссл. изотопов Ти, Ри и И в окаменелых костях	рукопись	—	—	21с.п.	—
Опред. агс. возраст	рукопись	Труды Западно-Казахстанской по агс. биологии	1955	8 с.п.	В. В. Сердинцев
окаменелых костей по изотопам Ти и И.	рукопись	Цир. АН ССР г. Алма-Ата	1960.	11с.п.	В. В. Сердинцев
Иссл. эффекта импульсных реакций.	рукопись	«Опытная Атомная промышленность» Каз. ГУ г. Алма-Ата	1960.	8с.п.	В. В. Сердинцев
Опред. возраст окаменелых костей палеонтолог по изотопам тория.	рукопись	«История Земли и процесс ее формирования» Каз. ГУ г. Алма-Ата	1960.	6с.п.	В. В. Сердинцев
Строение ядра и его ядерные	рукопись	Ж. «Вопросы атомной науки» № 6. г. Алма-Ата	1958	6с.п.	— (подпись)
7. Опред. агс. возраста стволовых шишечек по изотопам Ти и И.	рукопись	Тезисы У-конф. КирГУ. г. Фрунзе.	1958	1с.п.	—
8. Новые химические элементы в первичном спадке Менделеевом	рукопись (УИГ. З.)	Ж. «Наука и жизнь» № 4, стр. 5. Цир. АН Кир. ССР	1958	5с.п.	—
9. Применение радиоактивных изотопов в практике археологии	рукопись (УИГ. З.)	Ж. «Наука и жизнь» № 6, стр. 5. Цир. АН Узб. ССР	1958	6с.п.	—
10. Археология показывает изотопы	рукопись	Г. «Ташкентская правда» 19. IV. 1958	1958	соц.п.	—
11. Об эффекте импульсных реакций.	рукопись	УП-Конф. КирГУ г. Фрунзе.	1959	соц.п.	—
12. Опред. откликений 87Sr в карбонатных минералах	рукопись	Цир. АН Кир. ССР серия стр. «тех. науки» № 1, № 3, № 5 1960.	1960	4с.п.	—
13. Введение в ядерную физику	рукопись (КирГУ.)	КирГУ «Использование ядерной энергии» Цир. АН Кир. ССР с. стр. «тех. науки» № 3-5. КирГУ.	1960	20ч.	—
14. Опыт и реалии ученых «За-55» года, огара аспирантура	рукопись	—	1961	6с.п.	—

СПИСОК НАУЧНЫХ ТРУДОВ И ИЗОБРЕТЕНИЙ
чилия, имя, отчество Мамбетов Дурделик Мамбетович

Название труда, открытия, изобретения	Печатный, рукопись	Название издательства журнала	Год издания, номер журнала	Количество печатных листов	Примечание (указать соавторов)
Опред. низких концентраций Рb в боре по регистрации разогнанных ядерных реакций.	рукопись	Труды Всесоюзного семинара по изотопной измерительной технике. Цир. АН Тадж. ССР г. Таджикистан	1962	7с.п.	Н. Н. Шумиловский Э. Кондулов С. Халимурзаев
Опред. радиоактивных изотопов золота и серебра с поверхности субстрата пылевых частиц на магнитной подложке.	рукопись	Черн. АН Кир. ССР с. стр. «тех. науки» № 5. Бондарев	1963	9с.п.	—
Ческа-Шинельевский. Характер эволюции золота и серебра в пылевых частицах со субстрата на пыльце.	рукопись	Там же том. 4 стр. 4	1963	7с.п.	Э. Туричанев
Испытание приборов на золото и серебро с поверхностью субстрата пылевого пыльца.	рукопись	Там же	1964	8с.п.	Э. В. Махалинова
Определение золота золото-серебряными пылевыми частицами с поверхностью субстрата пыльца.	рукопись	Там же	1964	8с.п.	С. Халимурзаев.
Экспериментальные приборы и способы определения золота и серебра с поверхности золотистого магнита.	рукопись	С. Г. Вильямс приборы и способы определения золота и серебра с поверхности золотистого магнита. АН Кир. ССР	1965	9с.п.	—
Файджинский термино-атомический кабинет (буквы А, Б, Г, Д, Н, Е, З, Ч)	рукопись	Цир. АН Кир. ССР Терминал АН.	1965	8ч.	—
Иссл. звукового излучения в золото-серебряных и золото-никелевых сплавах при нагревании.	рукопись	Докл. АН ССР г. Фрунзе т. 171 № 2.	1966	4с.п.	—
Иссл. электр. излучений в золото-никелевых сплавах при нагревании, обработках и испарении золота и серебра.	рукопись	С. Г. Исл. «Вопросы полупроводников» № 1. Цир. АН ССР г. Фрунзе	1966	8с.п.	Э. Х. Тубалбужин С. Халимурзаев.
Об электр. излучениях в никелевых сплавах с золотом и серебром при нагревании.	рукопись	С. Г. Исл. «Вопросы полупроводников» № 1. Цир. АН Кир. ССР	1966	4с.п.	Э. Х. Тубалбужин С. Халимурзаев
Активирующие расщепления золото-никелевых сплавов в золото-никелевые сплавы.	рукопись	С. Г. Исл. «Вопросы полупроводников» № 1. Цир. АН Кир. ССР	1966	4с.п.	С. Халимурзаев.

СПИСОК НАУЧНЫХ ТРУДОВ И ИЗОБРЕТЕНИЙ

Фамилия, имя, отчество Мальбетов Дурдалы Мальбетович

№ п.	Наименование труда, открытия, изобретения	Печатный, рукопись	Название издательства журнала	Год издания, номер журнала	Количе- ство пе- чатных листов	Примечание (указать составоров)
54	Разделение в бактериологии Задорожных исследование области распространения бактерий Задорожных Ильинская София Ефимовна № 1077000 Иоганна.	Биолог	Станция Сообщ.	1966 1	50р.	З.Х. Тубаевский
55	Декомпозиционный биоконтроль разложения животного сырья консервирования внешним испарением реакторах на базе полиэтилена	Биолог	Со. Проблемы животного сырья АИ Кирг. ССР 9-я пр.	1966 сообщ.	30р.	З.Х. Тубаевский С. Халимурзин
56	Физико-химический анализ мясных продуктов с помощью спектрофотометрии и спектр.	ондз.	Химия. горюч. АИ ССР	1967. 1	50р.	Тубаевский Халимурзин
57	Изучение влияния различных факторов на процесс кристаллизации экстракта из мяса с добавкой крахмала	ондз.	Со. Проблемы животного сырья Киргизии	1966 1	70р.	Республиканский
58	Способ получения изотопного радиоактивного рентгеновского излучения в кристаллах никеля	ондз.	Х. Радио- техника	1967 7-9.06	35р.	Республиканский
59	Способ экстракции смеси из мяса и крахмала из крахмала крахмала	ондз.	Техн. химия материалов, хим. и органическое химическое производство	1967 3. Томск	10р.	Республиканский
60	Способ получения радиоактивного излучения с использованием кристаллов никеля	ондз.	Техн. химия	1967	10р.	Республиканский
61	Фотография. Гелиоскоп с зеркалом-переводчиком и кронштейном КБМ	Биолог	Со. Проблемы животного сырья 2. Томск	1967	50р.	Республиканский
62	Способ. под. ред. фермент с крахмалом. № 1077000 и крахмалом КБМ	Биолог	Техн. химия	1967	Ч. 08.	Республиканский
63	Способ. № 1077000 под. ред. фермент с крахмалом КБМ	Биолог	Со. Проблемы животного сырья 2. Томск	1967	Ч. 08.	Республиканский
64	Способ. № 1077000 под. ред. фермент с крахмалом КБМ	Биолог	Техн. химия	1967	Ч. 08.	Республиканский
65	Способ. № 1077000 под. ред. фермент с крахмалом КБМ	ондз.	Со. Проблемы животного сырья АИ Кирг. ССР 2. Томск	1967	10р.	Тубаевский Абакумов

СПИСОК НАУЧНЫХ ТРУДОВ И ИЗОБРЕТЕНИЙ

Фамилия, имя, отчество Павел Гурьевич Павлов

№ п/п	Наименование труда, открытия, изобретения	Печатный, рукопись	Название издательства журнала	Год издания, номер журнала	Кол-во печатных листов	Примечание (указать соавторов)
16.	Определение засыхающих грунтов методом гравиметрии На № 501, открытие и изобретение составленное автором Горбаткин	в печати	Издательский Ученый АН ССР г. Москва	1968	7 л.	Губайдуллин
7.8	Метод. выявление засыхающих грунтов при керновании аре- альной базы скважин	в печати	ДАН АН ССР г. Москва 180, № 3, 1968	1968	3 л.	Шукурин
7.9	Методика определения засыхающих грунтов при керновании скважин с помощью изображений пробок	в печати	Издательство составлено самим автором и издано вторично в Ташкенте 2. Воротынцев	1968	85 л.	Российский
9.9	Метод. определения засыхающих при наружном изучении грунтов методом струй	в печати	Таджик	1968	5 л.	Шукурин
9.10	Метод. выявление засыхающих грунтов при керновании скважин с помощью изображений пробок	в печати	ДАН АН ССР 185, № 1, 1969	1969	4 л.	Г. Шукурин
1.11	Методика определения засыхающих грунтов при керновании скважин с помощью изображений пробок	рукопись	Казахстанское издательство литературы и искусства 1968, № 4, 1969	1969	7 л.	Губайдуллин Халимов
2.12	Методика определения засыхающих грунтов при керновании № 50. наружного изучения грунтов методом изображений пробок	рукопись	Технический Всесоюзный институт по изучению грунтов и строительным материалам Курган, Тюмень, Ташкент и Ашхабад	1968	1 л.	Губайдуллин
13.	Методика определения засыхающих грунтов в скважинах № 50.	в печати	Узбекская народная 共和国	1969	10 л.	Губайдуллин
14.	Методика определения засыхающих грунтов методом кернования скважин	рукопись	Казахстанское издательство литературы и искусства	1969	3 л.	Российский
15.	Методика определения засыхающих грунтов методом кернования скважин	рукопись	Г. Некрасов, автор рассмотрено и одобрено... С. Сидоров	1969	10 л.	Российский
16.	Метод. определения засыхающих грунтов методом кернования скважин автором Горбаткин	в печати	ДАН АН ССР	1969	7 л.	Киевская

Список научных трудов и изобретений

Фамилия, имя, отчество Майдебов Гурбен Майдебович

№-л.	Название труда, открытия, изобретений	Печатный, рукопись	Название издательства журнала	Год издания, номер журнала	Кол-во печатных листов	Примечание (указать соавторов)
47.	Электромеханический в процессе обработки подшипников.	рукопись	Городской институт Государственного санитарного надзора по механическим технологиям Таджик ГУРДИ, Таджик. 1969			
48.	Исследование износа подшипников втулок подшипников	рукопись	Г. П. Кильев			
			Г. Гусурович			
49.	Технологические приемы в производственных цехах Гидротехнической промышленности	рукопись	Таджик			
50.	Строительство водоводов и электрических кабелей в различных производственных предприятиях Таджикской ССР	рукопись	Г. Гусурович			
51.	Электропитание зерновых с несгорючими шинами	рукопись	Г. Гусурович			
52.	Электротехнические и динамические характеристики тяговых рулонных приводов	рукопись	С. Г. Майдебов Г. Гусурович Сантехник по механике Таджик ГУРДИ, Таджик. 1970			
53.	Технологические приемы в производстве кабельной продукции	рукопись	Г. Гусурович			
54.	Электротехнические приемы в производстве кабелей	рукопись	Г. Гусурович			
55.	Строительство водоводов и электрических кабелей в различных предприятиях Таджикской ССР	рукопись	Г. Гусурович			

Список научных трудов и изобретений

Фамилия, имя, отчество Гурбен Майдебов Майдебов

№-л.	Название труда, открытия, изобретений	Печатный, рукопись	Название издательства журнала	Год издания, номер журнала	Кол-во печатных листов	Примечание (указать соавторов)
56.	"О защите международных изобретений в области гидравлического машиностроения	рукопись	С. Г. Майдебов Г. Гусурович Сантехник по механике Таджик ГУРДИ, Таджик. 1970			Г. Гусурович
57.	Использование асфальтобетона в строительстве зданий и сооружений Гидротехнического института Центрального института изысканий	рукопись	Г. Гусурович			Г. Гусурович
58.	Использование гидротехнического изобретения для проектирования и строительства водопроводных сооружений из полимерных материалов	рукопись	Г. Гусурович			Г. Гусурович
59.	"Способ определения концентрации радиоактивных изотопов в организмах (Способ в открытии) при изучении СМ СССР (Заявлено в 1968 г.)	рукопись				Б. Г. Ресалинский
60.	Получение изображений комплексных ядерных изображений изображений "электронной микроскопии".	рукопись	Г. Гусурович	(Заявлено в 1969 г.)		Г. Гусурович
61.	Универсальный метод изображения изображений изображений изображений "электронной микроскопии".	рукопись	Г. Гусурович	(Заявлено в 1969 г.)		Г. Гусурович

Список подписывается автором, подпись которого заверяется учреждением.

5. сентябрь

1969 г.

Г. Гусурович

Н. Н. Кильев
Г. Гусурович

Г. Гусурович
Г. Гусурович

О Г Л А В Л Е Н И Е

Дурбелен Мамбетович Мамбетов	3
От редактора	5
Асанов У. А. Неизвестный вид электронной эмиссии или «Эффект Мамбетова»	7
В. В. Чердынцев и Д. М. Мамбетов. Исследование эффекта «Импульсных» реакций	23
Д. М. Мамбетов. Об одном виде эмиссии заряженных частиц с поверхности сульфатных пленок на металлической подкладке	35
Д. М. Мамбетов, Э. Турмашев. Исследование импульсного свойства эмиссии заряженных частиц с сульфатными пленками	43
Д. М. Мамбетов, С. Халмурзаев. О величине тока эмиссии из сульфатных пленок	53
Д. М. Мамбетов, З. В. Маханькова. Влияние примесей на эмиссию из структурных слоев сернокислого натрия	61
Д. М. Мамбетов. Исследование газового разряда и свежеобразованных монокристаллах, полученных при испарении раствора на металлической пластинке	69
Д. М. Мамбетов и В. Ф. Реснянский. Стимулированная электрическим разрядом фотоэмиссия с кристалла NaCl	76
Д. М. Мамбетов, Т. Мусуралиев. Исследование газового разряда при нарушении адгезионного контакта	80
Д. М. Мамбетов, З. Х. Губайдуллин, С. Калмурзаев. Явления электрических разрядов в свежеобразованных кристаллах сернокислого натрия	84
Д. М. Мамбетов, Т. Мусуралиев. Исследования газоразрядных явлений при нарушении адгезионной связи	93
З. Х. Губайдуллин, Д. М. Мамбетов. Оптимальные условия получения препарата Na_2SO_4, обнаруживающего спонтанные газоразрядные явления	98
Д. М. Мамбетов, Н. П. Князева. Исследования газоразрядных явлений при непрерывном процессе образования и нарушения контакта между твердыми поверхностями	103
Д. М. Мамбетов. Электроразрядные и эмиссионные явления при адгезионном и когезионном разрушении твердых тел	109
Д. М. Мамбетов, З. Х. Губайдуллин. Ионизация атмосферы при дегидратации мирабилита	117
Д. М. Мамбетов. Электрические явления при адгезионном и когезионном разрушении твердых тел (монография)	121
Глава I Общие сведения о явлениях электрических разрядов в газах	127
Глава II Электрические явления при разрушении кристаллов и нарушении адгезии полимеров	145
Глава III Явления газовых разрядов при разрыве адгезионной связи полимеров	168
Глава IV Явления газовых разрядов при разрушении кристаллогидратов	196
Методическая часть	200
Экспериментальная часть	214
Глава V Эмиссия экзоэлектронов со свежеобразованных поверхностей диэлектриков и полупроводников	231
Глава VI Заключение	253
Выводы	253
Литература	258
О. Липкин. Электроны – свидетели разрушения. Журнал «Химия и жизнь»	270
Текенов Ж. Д. Мамбетов – «Тан калаарлык эффекти» менен таанылган окумуштуу инсан (эскерме)	277
Караев Т. Илимге жааралган инсан эле... (эскерме)	283
Койчуманов М. Баркын билген билимдин, устараты эле илимдин (эскерме)	286
Мамбетов С. Менин бир тууган байкем Дүрбөлөң Мамбетов жөнүндө (эскерме)	290
Послесловие редактора	293
Приложения	
Справка о принятии Комитетом к рассмотрению заявки	
Д. Мамбетова на предполагаемые открытия	294
Д. Мамбетов. Генерация электрических микро-газоразрядов в свеже-кристаллизованных слоях сернокислого натрия (текст заявки на открытие)	295
Акад. А. В. Шубников. Отзыв о заявке Д. Мамбетова «Самопроизвольная генерация микрогазоразрядов в свежеобразованных кристаллах сернокислого натрия» (первый отзыв, 1967 г.)	308
Акад. А. В. Шубников. Повторная рецензия на заявку Д. Мамбетова (второй отзыв)	310
Акад. А. В. Шубников. Повторная рецензия на заявку Д. Мамбетова (третий отзыв)	311
Список трудов и изобретений Д. Мамбетова (фотокопия собственноручно заполненного бланка)	312

ОГЛАВЛЕНИЕ

601	ШАХМАТЫ ЧЕРНО-БЕЛЫЕ ФИгуры при атаке на короля и защита короля	III глава																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
602	603	604	605	606	607	608	609	610	611	612	613	614	615	616	617	618	619	620	621	622	623	624	625	626	627	628	629	630	631	632	633	634	635	636	637	638	639	640	641	642	643	644	645	646	647	648	649	650	651	652	653	654	655	656	657	658	659	660	661	662	663	664	665	666	667	668	669	670	671	672	673	674	675	676	677	678	679	680	681	682	683	684	685	686	687	688	689	690	691	692	693	694	695	696	697	698	699	700	701	702	703	704	705	706	707	708	709	710	711	712	713	714	715	716	717	718	719	720	721	722	723	724	725	726	727	728	729	730	731	732	733	734	735	736	737	738	739	740	741	742	743	744	745	746	747	748	749	750	751	752	753	754	755	756	757	758	759	760	761	762	763	764	765	766	767	768	769	770	771	772	773	774	775	776	777	778	779	780	781	782	783	784	785	786	787	788	789	790	791	792	793	794	795	796	797	798	799	800	801	802	803	804	805	806	807	808	809	810	811	812	813	814	815	816	817	818	819	820	821	822	823	824	825	826	827	828	829	830	831	832	833	834	835	836	837	838	839	840	841	842	843	844	845	846	847	848	849	850	851	852	853	854	855	856	857	858	859	860	861	862	863	864	865	866	867	868	869	870	871	872	873	874	875	876	877	878	879	880	881	882	883	884	885	886	887	888	889	890	891	892	893	894	895	896	897	898	899	900	901	902	903	904	905	906	907	908	909	910	911	912	913	914	915	916	917	918	919	920	921	922	923	924	925	926	927	928	929	930	931	932	933	934	935	936	937	938	939	940	941	942	943	944	945	946	947	948	949	950	951	952	953	954	955	956	957	958	959	960	961	962	963	964	965	966	967	968	969	970	971	972	973	974	975	976	977	978	979	980	981	982	983	984	985	986	987	988	989	990	991	992	993	994	995	996	997	998	999	1000

Подписано в печать 10.05.2012. Формат 60x90^{1/16}.

Тираж 300.

