

Л. ЛЕБ

СТАТИЧЕСКАЯ ЭЛЕКТРИЗАЦИЯ

Перевод с английского *В. М. Фридкина*



ГОСУДАРСТВЕННОЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
МОСКВА 1963 ЛЕНИНГРАД

В книге дано систематическое изложение явлений электризации диэлектриков и полупроводников, наблюдающихся в различных физических процессах. Автор рассмотрел вопросы контактной разности потенциалов, возникающей на границе диэлектрик — металл и диэлектрик — диэлектрик, явления, имеющие место в двойных электрических слоях, в газовом разряде, а также явления электрофоретического характера.

Книга может оказаться полезной при разработке приборов и конструкций электроизоляционной, электровакuumной и полупроводниковой техники, а также оборудования для электронно-ионных промышленных процессов.

Книга рассчитана на широкий круг специалистов, работающих в области исследования или применения диэлектриков и полупроводников и разработки электронно-ионных приборов. Она будет полезна как физикам-экспериментаторам, так и инженерам, работающим в этой и смежных областях.

Лёб Л.

Статическая электризация, перевод с английского, М.—Л., Госэнергоиздат, 1963, 408 с. с черт.

Leonard B. Loeb B., Static electrification,
Springer-Verlag, Berlin, 1958.

Редактор *И. И. Ратгауз*

Техн. редактор *Н. А. Бульдяев*

Сдано в пр-во 16/III 1963 г.

Подписано к печати 23/V 1963 г.

Формат бумаги 84×103^{1/32}

20,91 п. л.

уч.-изд. л. 22,4

Тираж 5 000 экз.

Цена 1 р. 72 к.

Зак. 122

ПРЕДИСЛОВИЕ ПЕРЕВОДЧИКА

Предлагаемая вниманию советского читателя книга профессора Калифорнийского университета Л. Б. Лёба (Беркли, США) «Статическая электризация» содержит подробное описание и обстоятельный анализ различных процессов образования статических зарядов. В нашей стране Л. Б. Лёб известен главным образом как автор многочисленных и весьма глубоких исследований в области физики газового разряда. Широко известна, например, его книга «Основные процессы электрических разрядов в газах» в переводе Н. А. Капцова. Однако, по видимому, немногим известно, что на протяжении ряда лет Л. Б. Лёб с сотрудниками занимался исследованием различных по своему характеру процессов, лежащих в основе статической электризации. Настоящая книга не только обобщает результаты этих исследований, но и содержит весьма полный обзор работ других авторов, представляя собой, таким образом, систематическое изложение предмета в целом.

Следовало бы отметить одну характерную особенность книги, которую с разных точек зрения можно рассматривать одновременно и как достоинство и как недостаток. В физической литературе явления, лежащие в основе статической электризации, как правило, не только не рассматриваются вместе, но и не приводятся к какой-либо взаимной связи. Электролитические процессы, процессы образования ориентированных слоев на поверхности раздела жидкость — газ или жидкость — твердое тело, контактные явления на границе двух твердых тел и, наконец, адсорбция ионов на поверхности твердого тела из коронного разряда — все эти явления имеют различную природу, и поэтому физики предпочитают рассматривать их раздельно. Однако общим элементом, объединяющим все эти процессы, является образование двойного электрического слоя, который во всех случаях яв-

ляется непосредственным источником возникновения статических зарядов. С этой точки зрения можно считать, что эта работа посвящена исследованию природы двойного электрического слоя и кинетики его образования, а также изучению процесса разделения зарядов в двойном слое, приводящего к статической электризации.

Прикладные вопросы автором непосредственно не рассматриваются, однако книга окажет несомненную помощь всем специалистам, работающим над использованием процессов статической электризации в промышленности. Она может быть полезна и в связи с решением ряда технических задач, связанных с нейтрализацией статических зарядов в электротехническом оборудовании, машиностроении, текстильной и полиграфической промышленности.

Большой объем материала и трудности, возникающие при совместном рассмотрении столь различных по своему характеру явлений, по-видимому, не позволили автору остановиться на ряде существенных работ, имеющих непосредственное отношение к статической электризации. Сюда относятся работы Б. В. Дерягина и Н. А. Кротовой¹ по исследованию роли двойных электрических слоев в адгезии, а также по изучению эмиссии электронов при разрушении двойных слоев. Хотя автор рассматривает явление физической адсорбции в связи с изложением работ А. Н. Фрумкина по адсорбционным потенциалам, он не останавливается на механизме образования двойного электрического слоя при хемосорбции. Между тем электронная теория хемосорбции, развитая в последние годы Ф. Ф. Волькенштейном², существенна для понимания природы контактной электризации. Поляризационные явления в твердых телах, также являющиеся источником электризации, автор почти не рассматривает. В то же время известно³, что электреты нашли широкое применение в современных высоковольтных генераторах. Сюда же относятся явления фазового перехода в сег-

¹ Б. В. Дерягин и Н. А. Кротова, Адгезия, М., Изд-во АН СССР, 1949.

² Ф. Ф. Волькенштейн, Электронная теория катализа на полупроводниках, М., Физматгиз, 1960.

³ В. М. Фридкин и И. С. Желудев, Фотоэлектреты и электрофотографический процесс, М., Изд-во АН СССР, 1960.

нетоэлектриках, сопровождающиеся возникновением в кристаллах внутренней спонтанной поляризации. Следует указать также на ряд новых и эффектных исследований, выполненных А. В. Шубниковым с сотрудниками, при изучении электризации плавающих кристаллов пентаэритрита и влияния электрического поля на возникновение центров кристаллизации.

Нам бы хотелось с особым удовлетворением отметить, что книга Л. Лёба «Статическая электризация» будет весьма полезна всем лицам, работающим в области изучения электрофотографии — нового фотографического процесса, существенно использующего методы статической электризации. Такие вопросы, как изучение природы и свойств электрофотографических проявителей, механизма и кинетики проявления скрытого электрофотографического изображения, непосредственно связаны с основным содержанием книги.

В процессе перевода были произведены некоторые сокращения, относящиеся главным образом к описанию таких методических деталей, которые являются общеизвестными или же могут быть произвольно изменены. В частности, такие незначительные сокращения сделаны при переводе раздела, посвященного описанию метода Хоппера — Лэби и методов измерения подвижности ионов (гл. 3). В некоторых случаях опущены малосущественные детали, которые, не имея непосредственного отношения к содержанию книги, затрудняли ее чтение.

Автор этих строк приносит сердечную благодарность Р. Ф. Пауфошима и Ю. Л. Кирснеру за помощь, которую они оказали при подготовке перевода к печати. Автор благодарен также редактору И. И. Ратгаузу за тщательную подготовку рукописи.

В. М. Фридкин

ПРЕДИСЛОВИЕ

При всеобщей озабоченности драматическим развитием ряда областей современной физики с их совершенной аппаратурой и волнующими открытиями мы склонны забывать о нашем глубоком невежестве в отношении некоторых давно известных физических явлений. Еще до середины тысяча девятьсот тридцатых годов к этим явлениям можно было отнести ферромагнетизм, трение, грозовой разряд, обычный электрический разряд и статическую электризацию. Из указанных выше явлений первые два теперь достаточно хорошо изучены, и понимание природы этих явлений внесло большой вклад в изучение строения вещества и физики поверхностных явлений. Исследование грозового разряда и обычного разряда находится на пути к выяснению механизма этих явлений. Что касается процессов статической электризации, то, несмотря на все возрастающее значение их в промышленности, где процессы статической электризации играют положительную или отрицательную роль, их изучение не возбуждало интереса, и в последние годы исследования в этой области почти не проводились, за исключением некоторых работ, посвященных решению частных проблем, имеющих узкий промышленный интерес.

Получив в молодости химическое образование и соприкоснувшись с некоторыми областями коллоидной химии, изучающими электрокинетические потенциалы, катафоретические явления и электризацию при разбрызгивании жидкостей, автор заинтересовался многими из этих странных явлений. Избрав своей специальностью физику, что по времени совпало с развитием первых исследований в области строения атома, и отчасти благодаря влиянию своего учителя Милликена автор заинтересовался явлениями статической электризации и столкнулся с многочисленными противоречиями и путаницей при

определении и изучении таких понятий, как электрохимические потенциалы, потенциалы Вольта, контактные потенциалы и работа выхода. Со временем главный интерес автора сосредоточился на основных вопросах газовой электроники и родственной атомной физики, однако он никогда не утрачивал настойчивого интереса к различным процессам, лежащим в основе статической электризации. В результате в течение ряда лет автор и его ученики не только следили за прогрессом в наиболее интересующей их области, но время от времени занимались и изучением различных процессов статической электризации.

Это в свою очередь привело к тому, что, начиная с середины 30-х годов, был проведен ряд исследований в области электризации жидкостей при распылении, причем эти исследования, проведенные в предвоенные годы и после второй мировой войны, закончились довольно обширной программой, включающей статическую электризацию порошков и электризацию при контакте твердых тел. Совершенствование вакуумной техники, дальнейшее развитие физики твердого тела и в особенности выход в свет превосходной книги Боудена и Тейбора «Трение и смазка» способствовали значительному уяснению природы этого процесса. Начиная с 1947 г., стали поступать правительственные дотации, что сделало возможным оплачивать работу ряда ассистентов, которые одновременно с работой над своими докторскими диссертациями проявляли интерес к этой области исследований. Благодаря этой поддержке Вагенер в известной мере завершил программу исследований, что, как нам кажется, сделало желательным подвести общий итог работам в этой области. Однако, кроме обобщения ряда работ, завершенных непосредственно в лаборатории автора, возникла насущная необходимость в общем и критическом изложении всего предмета статической электризации в целом. Эта необходимость, так же как и советы проф. Боудена, побудили автора написать настоящую книгу, работа над которой была закончена в 1955 г.

До сих пор не было попыток тематически объединить процессы статической электризации (а к ним относятся многие различные и часто противоречивые по своей природе явления), исследовать и изложить их совместно. Поэтому настоящая попытка, без сомнения, будет иметь

свои слабые стороны и недостатки. Можно, однако, надеяться, что эта работа проложит путь для последующих, возможно, более совершенных исследований, что в свою очередь приведет в будущем к появлению большей по объему и лучшей книги.

Настоящая книга написана для читателей, интересующихся явлениями статической электризации в их различных аспектах. Она имеет целью объяснение и уточнение основных физических процессов, лежащих в основе этих явлений, и автор не пытается при этом решить многочисленные технические проблемы, которые ставит промышленность. Решения этих проблем, если они существуют, носят частный характер, но каждое из этих решений, взятое в отдельности, требует знания общих законов. Поэтому книга может быть полезна для инженера или ученого, чья исследовательская работа прикладного характера требует понимания сущности общих законов, лежащих в основе статической электризации для решения стоящих перед ними задач.

Предназначая эту книгу для широкого круга читателей, автор счел необходимым излагать материал, начиная всегда с простейших представлений. Вступительные разделы поэтому обычно начинаются с изложения простейших понятий и снабжены пояснительными рисунками, после чего на основе этих понятий излагается основной материал.

В гл. I рассматриваются электролитические процессы, обуславливающие статическую электризацию. Она начинается с введения понятия о потенциале одиночного металлического электрода, погруженного в раствор. Затем рассматривается применение заряжающих устройств, что приводит к необходимости анализа более сложных процессов, включающих электрокинетические потенциалы. Изложение этого материала вначале проводится на основе представлений Перрена, а затем на основе теории Дебая—Хюккеля. В конце главы дается представление о потенциалах замерзания, недавно открытых Воркманом и Рейнольдсом. В этой главе приведены примеры заряжения, основанного на электролитических процессах, взятые из старой литературы в той мере, в какой в этих более ранних исследованиях была обеспечена проверка того, что заряжение в действительности имело место.

Чтобы сделать возможным понимание более сложных процессов контактной электризации, имеющих место при контакте двух твердых тел, в гл. 2 дается краткое изложение электронной теории металлов, включающей представление об уровне Ферми и поверхностном потенциальном барьере. Здесь же исследуется влияние внешнего поля и адсорбированных атомов на процесс контактной электризации. Этот же подход дает возможность исследовать процессы контактной электризации соответствующих изоляторов, что является существенным введением к материалу, изложенному в последующих главах.

Гл. 3 рассматривает процесс электризации, имеющий место при разбрызгивании и кипении жидкостей. Она начинается с анализа работы Кёна о поверхностных потенциалах при контакте жидкости и газа или жидкости и жидкости, в которой был сформулирован часто упоминаемый в литературе закон Кёна. В то время как упрощенный анализ приводит к рациональной и простейшей интерпретации этого закона, строгий его вывод применительно к экспериментальным условиям Кёна вызывает принципиальные трудности. Далее следует раздел, посвященный катафорезу пузырьков газа, заканчивающийся изложением очень важных результатов, полученных Олти и выявивших важную роль временного фактора в образовании электрического двойного слоя на поверхности раздела жидкости и газа, что абсолютно необходимо для понимания наблюдающихся количественных расхождений при электризации при разбрызгивании. Работы Олти также внесли ясность и позволили обобщить исследования, принадлежащие Паскуиллу, Фрумкину, Ленарду и Чэпмену (последняя работа является более специальной и посвящена непосредственно вопросу электризации при разбрызгивании. *Перев.*). Глава заканчивается описанием нового замечательного явления электризации при разбрызгивании, наблюдавшегося Вудкоком и Бленчардом, обнаружившими, что капли морской воды, образовавшиеся при разбивании волн, несут положительный заряд. Это явление может иметь очень важное значение в метеорологии, в частности, при исследовании происхождения берегового тумана и, возможно, градиента атмосферного потенциала. В этой же главе приводятся результаты исследования Додда по симметричному заряджению распыленных капелек жидкостей и указы-

вается на их важность в связи с наблюдающимися частными попытками неправильного истолкования данных по электризации при разбрызгивании.

Гл. 4 посвящена явлениям электризации при контакте твердых тел. В ней уделяется главное внимание исследованиям по управляемой электризации при контакте между простыми неорганическими изоляторами (например, отдельными кристаллами) и чистыми металлами. Изложены техника эксперимента, а также результаты соответствующих исследований и выводы. В свете работы Боудена детально обсуждаются такие вопросы, как действие внешнего поля, механизм контакта качения, переход заряда и т. д. В этой же главе подробно рассматривается явление электризации порошков, его природа и условия, при которых это явление осуществляется, а также явления симметричного и несимметричного заряжения. Глава заканчивается анализом процессов заряжения, имеющих место при несимметричном нагреве однородных веществ, а также процесса заряжения, происходящего на основе обычного ионного обмена (модель Генри) или в результате разрушения поверхностных диполей.

Гл. 5 начинается с описания процессов электростатического заряжения при ионизации газов. В ней исследуется природа электризации, имеющей место в топочных газах и униполярных разрядах. Глава заканчивается кратким разделом, посвященным явлениям атмосферной электризации и вопросу защиты от удара молнии.

В книге подробно не рассматривается обширная ранняя литература, хотя ссылки на нее даны. Это объясняется тем, что, чем больше мы рассматриваем старые работы в свете наших новых представлений, тем более убеждаемся в том, что использованная в этих работах методика измерений не отвечала необходимым требованиям и не позволяла получить однозначные результаты. Одновременно это не может служить оценкой многих превосходных ранних исследований, так как оценку этим работам не следует давать с позиций, соответствующих современному уровню техники и знаний.

Автор представляет эту книгу читателю в надежде, что она будет первой ступенью к обобщению ранее сделанных открытий и сложившихся представлений о существовании явлений статической электризации, пробудит интерес

к этой области и окажется также полезной промышленности.

Несколько месяцев спустя после того, как рукопись этой книги была сдана в печать, внимание автора было привлечено статьей проф. доктора П. Бёнинга в «*Zeitschrift für angewandte Physik*», посвященной статической электризации. Выяснилось, что автору принадлежит книга на эту же тему, опубликованная в 1938 г. Бёнинг — инженер, заинтересовавшийся, в известной мере под влиянием проф., доктора Вольфганга Оствальда, явлениями статической электризации в непосредственной связи с некоторыми вопросами коллоидной химии. К несчастью глубокие исследования, выполненные Бёнингом и составившие содержание как этой его книги, так и других, появившихся позже книг, были опубликованы в журналах, которые физики читают редко, и одновременно создается впечатление, что автор этой книги в свою очередь сам был очень мало знаком с работами, публикуемыми в физических журналах. Книга была опубликована незадолго до войны, во время войны ее тираж был почти полностью уничтожен и она мало известна читателю. После 6 мес. поисков в библиотеках США было найдено два экземпляра этой книги, но автор не смог получить ее. Однако автору были присланы более поздние работы Бёнинга, с которым он установил переписку. Подходя к проблеме с позиций коллоидной химии, Бёнинг рассматривает все соответствующие поверхности как двойные электрические слои, образованные ионами того или другого знака, на которые действуют поверхностные силы. В одних случаях существование этих ионов обусловлено самой природой рассматриваемых веществ; в других случаях двойные слои образованы ионами, адсорбированными на исследуемых поверхностях, включая, возможно, и ионы воздуха.

Таким образом, при контакте двух поверхностей неизбежен переход ионов с одной поверхности на другую, что приводит к статической электризации. Для целого ряда твердых тел сложного органического состава опыт подтверждает эту точку зрения. В общем случае, как это подчеркивается в нескольких главах предлагаемой книги, статическая электризация вызвана переходом электронов при образовании слоев, которые в самом широком смысле могут быть названы двойными электрическими слоями, если только этот термин включает в себя такие

понятия, как электронное облако в металле, электрические заряды на поверхности раздела жидкости и газа и электролитические двойные слои на влажных поверхностях. Тем не менее в настоящей книге подчеркивается, что такое обобщение игнорирует большое разнообразие механизмов, обуславливающих образование двойных слоев, а также многие современные представления о природе твердого состояния, прежде всего о природе поверхностных взаимодействий и, в частности, исследования Боудена в области трения. Все это приводит к заключению, что каждый случай перехода заряда следует рассматривать отдельно с соответствующей экспериментальной проверкой с тем, чтобы уточнить специфический механизм явления. При таком подходе можно предположить, что книга автора, включающая анализ различных физических процессов на полуколичественной основе, восполнит определенный пробел в области изучения явлений статической электризации. Однако важные предшествующие исследования, содержащиеся в книге Бёнинга, не могут быть игнорированы, и автор считает своим приятным долгом дать ссылки на все его работы, сожалея, что он слишком поздно ознакомился с ними, чтобы включить их обсуждение в соответствующие разделы своей книги.

Леонард Б. Лёб

Беркли (Калифорния), 25 ноября 1957 г.

ВВЕДЕНИЕ

Парадоксально, что многие из физических явлений, с давних пор известных человечеству, оказываются настолько сложными, что мы даже сегодня только пытаемся их понять. К этим явлениям следует отнести ферромагнетизм, трение скольжения, разряд молнии, искровой разряд и процессы, обуславливающие статическую электризацию. В этом перечне познание процессов, ведущих к образованию электрического заряда статическими средствами, в противоположность электродинамическим процессам, обнаруживает в общем самый медленный прогресс. Это общее утверждение требует некоторых разъяснений, ибо к статическим процессам мы можем отнести явления, имеющие место в электролитической ванне, образование разности потенциалов, обусловленной контактом разнородных металлов, а также эффект Вольта, о которых теперь многое известно.

Причина медленного прогресса в познании механизма статической электризации кроется в том, что существует несколько различных по природе процессов статической электризации, более того, они могут протекать одновременно. Таким образом, несогласованные и ошибочные результаты, которые в прошлом часто вели к путанице, можно объяснить тем, что экспериментаторы до сих пор не имели возможности отделить один процесс статической электризации от другого. В 1945 г. автор указал на эту причину путаницы в статье, озаглавленной «Основные механизмы статической электризации» [Л. 1]. В более поздней статье Генри [Л. 2] сделал подобную попытку при классификации соответствующих явлений. В 1945 г. и в последующие годы был достигнут заметный прогресс в понимании некоторых наиболее сложных механизмов, и были открыты новые процессы, о существовании которых раньше и не подозревали.

Автор этой книги ставил перед собой задачу суммировать результаты исследования процессов статической электризации для того, чтобы ознакомить с ними интересующихся, а также лиц, работающих над применением этих процессов в промышленности, с современным состоянием вопроса.

Прежде всего необходимо уточнить термин, используемый в настоящей книге. Статическая электризация охватывает все процессы, ведущие к образованию и разделению положительных и отрицательных электрических зарядов в результате механической деформации, имеющей место при столкновении или контакте поверхностей двух твердых тел, поверхностей твердого тела и жидкости, а также при разрыве или отделении поверхностей твердых тел или жидкости газами или каким-либо другим агентом, в частности ионизированными газами. Сюда следует отнести такие процессы, как контактная электризация, явления трибоэлектричества, электризация при разбрызгивании, электризация порошков, снега и, наконец, электризация, имеющая место во время грозы.

Помимо своего познавательного интереса, эти явления имеют большое значение для промышленности. Это они являются причиной крайне разрушительных взрывов на сахарных и серных заводах, в зернохранилищах и при транспортировке угля. Это они повинны во взрывах при обработке, фильтровании и переливании летучих, воспламеняющихся жидкостей, таких как нефть и ее фракции. Явление статической электризации легло в основу ряда ранних конструкций генераторов высокого напряжения, хотя в основе современных устройств, таких как генератор Ван-де-Граафа, лежат более простые электрические процессы. С внедрением некоторых новых пластиков, обладающих высокими изоляционными свойствами, статическое электричество превратилось в серьезнейшую промышленную проблему. Так, например можно указать на трудности, возникающие в производстве новейших пластинок для звукозаписи вследствие скопления пыли и возникновения статических зарядов. Бумажная и текстильная промышленность испытывают серьезные трудности в связи с проблемой устранения статических зарядов. Снаряды при полете также приобретают статические заряды. Более серьезным и опасным

эффектом является осаждение статических зарядов на самолете во время его полета, что ведет к образованию коронного разряда с уровнем электрических шумов, достаточным для полного прекращения связи. Заряжение порошков находит полезное применение при быстром воспроизведении печатных или рентгеновских изображений с помощью процесса, названного ксерографией¹. Наконец, с точки зрения метеорологии нельзя переоценить ту роль, которую играют статические процессы в заряджении капелек воды и порошков. Как по этим, так и по многим другим причинам представляется важным суммировать современные знания в этой области и выяснить истинную природу относящихся сюда явлений.

Далее потребовалось выделить основные физические процессы статической электризации и на базе их классификации построить план распределения материала книги. К основным можно отнести следующие процессы:

1. Электролитические явления. Начиная от процессов, лежащих в основе действия гальванического элемента, кончая процессами, которые ведут к образованию так называемых двойных слоев Гельмгольца на поверхности металлов или других веществ при контакте с жидкостями, обладающими обычно высокой диэлектрической проницаемостью. Эта группа явлений обусловлена переходом ионов.

2. Контактная электризация или электризация Вольта, возникающая при контакте двух металлов или металла с полупроводником. Эта группа явлений обусловлена переходом электронов через границу раздела, что в свою очередь вызвано различием в положении электронных энергетических уровней.

3. Электризация при разбрызгивании жидкостей, происходящая в результате разрыва поверхностной пленки диэлектрических жидкостей и растворов механическими силами и, возможно, при разбивании высокоскоростных струй о твердую поверхность. Эта группа процессов является следствием существования внутренних двойных электрических слоев на поверхности раздела диэлектрических жидкостей. В некоторых случаях бывает трудно отделить эти слои от двойных слоев

¹ Электрофотография согласно принятой в Советском Союзе терминологии. (Прим. перев.)

Гельмгольца, образующихся на поверхности раздела твердых тел и жидкостей. В основе этой группы явлений также лежит ионный механизм.

4. То, что принято называть электризацией трения или трибоэлектризацией и что следует во многих случаях более правильно назвать контактной электризацией, происходит в результате контакта или столкновения сухих поверхностей двух твердых тел и их последующего разделения. Это обычно относится к контакту поверхностей двух разнородных тел, например, двух твердых изоляторов или изолятора и металла, или двух твердых тел, содержащих различную концентрацию одних и тех же ионов. Это явление в настоящее время получило новое объяснение. Оно основано на предположении о переходе электронов или ионов между двумя контактирующими поверхностями под действием поверхностных сил, сходных возможно с теми, которые имеют место при контакте двух металлов (п. 2).

5. Однородное или симметричное разделение зарядов. Оно наблюдается при отделении относительно малых твердых частиц или капелек жидкости друг от друга. При этом образуются частицы, несущие равные по величине, но противоположные по знаку заряды, тогда как вся система остается в целом нейтральной.

6. Электризация, обусловленная электрическими явлениями в газах, соприкасающихся с твердыми телами, или в пламени. Здесь процесс электризации связан с образованием ионов и электронов, причем противоположные заряды разделяются механическими силами в результате движения масс газов или твердых тел при наличии или отсутствии полей. Примерами могут служить такие процессы, как разделение электрических зарядов при горении отработанных газов и хорошо известные процессы, используемые в статическом генераторе Ван-де-Граафа.

7. Есть случаи, когда различные виды электрических или механических воздействий приводят к поляризации кристаллов. В этих условиях трение может вызывать удаление участков поляризованной поверхности, что в свою очередь приводит к разделению зарядов. Сюда относятся пьезоэффект в кристаллах кварца и пироэлектрический эффект, а также вторичный эффект, когда нагревание кристалла вызывает его дефор-

мацию, приводящую к появлению пьезоэлектрических зарядов. Также поляризация диэлектриков во внешнем поле может привести к разделению зарядов, если может быть осуществлено механическое отделение поляризованных слоев. До настоящего времени это явление не наблюдалось для твердых тел, хотя в принципе оно возможно. Для тонких водяных пленок и жидкостей это явление наблюдалось.

Перечисленные семь различных процессов будут рассмотрены ниже в пяти главах. Распределение материала всего по пяти главам обусловлено тем, что рассмотрение электризации при разбрызгивании и электризации порошков дано в одной и той же главе, посвященной контактной электризации твердых тел, поскольку эти явления невозможно рассматривать отдельно, не делая ненужных повторений. Кроме того, процессы разделения зарядов при пьезо- и пирозлектрических явлениях можно трактовать как виды контактного заряжения. Явление заряжения при поляризации, в какой-то мере связанное с некоторыми исследованиями по электризации при разбрызгивании, а также с некоторыми работами по контактной электризации, будет рассмотрено совместно с ними, хотя в гл. 5 оно рассматривается и самостоятельно. По указанным причинам перечисленные выше механизмы электризации будут изложены в следующем порядке:

Гл. 1 — Электролитические процессы. Сюда отнесены двойные слои Гельмгольца, а также явления, связанные с образованием потенциалов Воркмана—Рейнольдса.

Гл. 2 — Потенциал Вольта и контактное заряжение металлов. Четкое изложение этих процессов является необходимым введением к изучению поверхностной электризации при контакте металла с металлом, изолятора с изолятором, а также металла с изолятором.

Гл. 3 — Электризация при разбрызгивании жидкостей. Вначале впервые систематически рассмотрены двойные слои Гельмгольца, образующиеся на поверхности раздела газа и жидкости, так как по-видимому, в этом случае природа этих слоев проявляется более четко, чем в случае контакта твердого тела и жидкости. Для интерпретации относящихся сюда экспери-

ментальных данных необходимо было, кроме того, предварительно дать представление о механизме симметричного разделения зарядов.

Гл. 4—Контактная электризация твердых тел. Здесь приведены данные, относящиеся к изучению как собственно контактной электризации, так и электризации порошков. Эти исследования, как будет показано ниже, делают возможным количественную экспериментальную проверку ряда феноменологических теорий контактного заряжения. В этот же раздел включено изложение работ Боудена и Тэйбора по контакту и трению между поверхностями твердых тел.

Гл. 5—Другие процессы. Сюда относится анализ ряда явлений, которые выше не затрагивались. Глава дает представление об электризации, имеющей место при ионизации газов, о наведенных зарядах, о мерах, ограничивающих или устраняющих образование статических зарядов, о процессах электризации во время гроз, о разряде молнии и защите от него.

ГЛАВА ПЕРВАЯ
ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
КАК ИСТОЧНИК СТАТИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРИЗАЦИИ

А. Гальванические явления на поверхности металла

Рассмотрим металл в контакте с жидкостью, имеющей высокую диэлектрическую постоянную (например, в контакте с водой), в которой растворены и диссоциированы кислоты, основания или соли. Металл, погруженный в такую жидкость, будет стремиться войти в раствор в форме ионов. Знак этих ионов может быть различным в зависимости от природы металла и характера веществ, растворенных в жидкости. Металл может стремиться войти в раствор в форме положительных ионов.

Однако, если в дополнение к этому металл реагирует с раствором, он может войти в раствор в виде комплексных отрицательных ионов. Этот процесс резко выражен в воде, однако оживленный газ NH_3 проявляет себя аналогично. Процесс растворения продолжается до тех пор, пока вследствие кинетической бомбардировки ионов, с одной стороны, и поля заряда, приобретенного металлом, — с другой, металл не приобретает некоторый специфический потенциал, достаточный для того, чтобы установилось равновесие между процессом растворения и противоположным процессом осаждения ионов из раствора на поверхность металла. Этот потенциал зависит от природы металла и концентрации ионов или растворенных солей в растворе. Многие металлы, например цинк или щелочные металлы, стремятся направить в раствор свои собственные положительные ионы. Другие металлы, например алюминий, могут вести себя по-разному. В слегка кислый раствор они входят в форме положительных ионов. Например, алюминий в этом случае входит в раствор в форме трехвалентных ионов Al^{+++} . Однако в щелочной раствор эти

металлы могут входить в форме отрицательных ионов. Например, алюминий в растворе NaOH образует соединение Na_3AlO_3 и входит в раствор в форме отрицательных ионов H_2AlO_3^- , HAlO_3^{--} и AlO_3^{---} . При некоторой концентрации водородных ионов, соответствующей некоторому значению pH, алюминий в водном растворе вполне инертен. Состояние металла, при котором он не посылает в раствор ни положительных, ни отрицательных ионов, называется его изоэлектрической точкой. Любой незаряженный металл в соответствующей изоэлектрической точке будет инертен по отношению к раствору и, будучи не в состоянии отдавать ионы в раствор, может, наоборот, принимать ионы из раствора и приобретать, таким образом, заряд до тех пор, пока не наступит равновесие. Например, медь в разбавленном растворе HCl или платина в присутствии ионов H^+ будут получать ионы водорода, приобретая, таким образом, положительный заряд и оставляя жидкость отрицательной. При этом не требуется высокой концентрации кислоты в растворе для того, чтобы обеспечить значительный заряд. Потенциал, приобретаемый металлом в равновесных условиях, при заданной совокупности обстоятельств вполне определен и изменяется от долей вольта до, возможно, одного или двух вольт предельно. Значения потенциала, относящиеся к стандартному каломельному электроду, даны в соответствующих физико-химических таблицах, например в таблицах э. д. с. реверсивных гальванических элементов, содержащихся в справочнике Ландольт—Бернштейн [Л. 3]. В табл. 1 приведены значения э. д. с. для элементов по отношению к иону H^+ .

Если два различных металла погружают в раствор, то разность потенциалов, приобретаемая каждым из этих металлов в контакте с жидкостью, остается постоянной до тех пор, пока между двумя металлами не будет создан электрический контакт. Соединение металлов друг с другом приводит к выравниванию их зарядов, что позволяет большему числу ионов одного металла войти в раствор, а другим ионам перейти из раствора на поверхность другого металла. Этот процесс продолжается непрерывно до тех пор, пока не будут исчерпаны все ионы металла или ионы раствора. Таким образом, этот ток появляется в результате химической реакции. Указанный процесс, имеющий место в гальваническом эле-

Электродвижущие силы ряда элементов по отношению к H_2 и потенциал электрода (ϕ)

Li+	+ 2,96	$\frac{1}{3} Bi^{+++}$	- 0,226
Rb+	+ 2,93	$\frac{1}{2} Cu^{++}$	- 0,344
K+	+ 2,92	$OH^- = \frac{1}{4} O_2 + \frac{1}{2} H_2O$	- 0,397
$\frac{1}{2} Sr^{++}$	+ 2,92	Cu+	- 0,470
$\frac{1}{2} Ba^{++}$	+ 2,90	$J^- = \frac{1}{2} J_2$	- 0,535
$\frac{1}{2} Ca^{++}$	+ 2,87	Ag+	- 0,798
Na+	+ 2,71	Hg_2^{++}	- 0,799
$\frac{1}{2} Mg^{++}$	+ 2,70	$\frac{1}{4} Pb^{++++}$	- 0,80
$\frac{1}{3} Al^{+++}$	+ 1,70	$\frac{1}{4} Pt^{++++}$	- 0,86
$\frac{1}{2} Mn^{++}$	+ 1,10	$Br^- = \frac{1}{2} Br_2$	- 1,065
$\frac{1}{2} Zn^{++}$	+ 0,762	$Cl^- = \frac{1}{2} Cl_2$	- 1,36
$\frac{1}{2} Cr^{++}$	+ 0,557	$\frac{1}{3} Au^{+++}$	- 1,36
$\frac{1}{2} Fe^{++}$	+ 0,441	F-	- 1,90
$\frac{1}{2} Cd^{++}$	+ 0,401		
$\frac{1}{2} Ni^{++}$	+ 0,231		
$\frac{1}{2} Sn^{++}$	+ 0,136		
$\frac{1}{2} Pb^{++}$	+ 0,122		
$\frac{1}{3} Fe^{+++}$	+ 0,045		
H+	0,000		

менте, не имеет прямого отношения к статической электризации. Однако, если поверхность металла не является исключительно чистой и однородной, то между соседними точками поверхности различного потенциала могут возникнуть э. д. с., которые приводят к дополнительным токам.

Исследование простой системы, состоящей из металлического электрода, находящегося в равновесии со раствором электролита, представляет собой ту основу, на которой базируется рассмотрение вопросов статической электризации, обусловленной электролитическими процессами. Для такой системы можно указать два способа, с помощью которых осуществляется разделение зарядов:

1. Тангенциальная сила, лежащая в плоскости, параллельной заряженной поверхности металла, может по видимому, перемещать слой жидкости вдоль поверхности металла по направлению к изолированному контейнеру, причем перемещаемый слой несет с собой ионный заряд. Это можно практически осуществить, направляя поток жидкости через металлическую трубку, изолированную от сосуда-приемника. Тем самым ионы вместе с раствором удаляются от противоположно заряженной поверх-

ности металла и заряжают некоторый коллектор. При этом металл остается заземленным по отношению к раствору. В дальнейшем этот процесс мы будем называть «электризацией в потоке жидкости».

2. Разделения зарядов можно достичь, приводя некоторый незаряженный гигроскопический материал в контакт с металлом, находящимся в равновесии с ионизованной пленкой воды. При разделении металла и этого материала пленка жидкости вместе с ионами целиком или частично переходит в объем гигроскопического материала, в результате чего металл оказывается заряженным. Этот же процесс можно осуществить, протирая поверхность металла некоторым материалом, хорошо поглощающим влагу. Этот процесс является аналогом контактного заряжения, о котором будет идти речь ниже. При таком способе заряжения трение двух поверхностей влечет за собой в первую очередь увеличение площади реального контакта и не приводит к специфическим эффектам, обуславливающим какой-либо иной механизм электризации.

Для того чтобы количественно оценить электризацию, вызванную электролитическими процессами, необходимо более подробно рассмотреть явления, происходящие на границе раздела металл—жидкость. Представленная выше схема была неполной и более точное описание будет дано в соответствующем месте.

Обозначим через A_e химическую энергию иона за вычетом работы, которая требуется для удаления иона из металла и перемещения его на расстояние r_0 . Здесь A — соответствующий потенциал в электроновольтах, а e — заряд электрона. A может быть положительной или отрицательной величиной. Если при переходе иона металла в раствор происходит выделение энергии, то величина A положительна, а указанная выше величина работы отрицательна и может быть по абсолютной величине больше или несколько меньше, чем A . Работа по перемещению иона в жидкости из точки r_0 поверхности в точку r , затрачиваемая на преодоление силы взаимодействия иона с его электростатическим изображением в металле, равна:

$$\int_{r_0}^r \frac{e^2}{Dr^2} dr = \frac{e^2}{D} \left(\frac{1}{r_0} - \frac{1}{r} \right). \quad (1-1)$$

Переход ионов из металла в раствор будет продолжаться до тех пор, пока металл не приобретет относительно раствора некоторый потенциал V_- . Обозначим D — диэлектрическую проницаемость жидкости, N_r и N_m — соответственно концентрацию ионов в растворе на расстоянии r от поверхности металла и в самом металле, тогда величина N_r может быть определена из соотношения Больцмана:

$$N_r = N_m e^{-e \left[-A + \frac{e}{D} \left(\frac{1}{r_0} + \frac{1}{r} \right) + V \right] / kT}, \quad (1-2)$$

где k — постоянная Больцмана, а T — абсолютная температура.

При $r = r_0$

$$N_{r_0} = N_m e^{-e(-A+V)/kT},$$

а при $r = \infty$

$$N_{r\infty} = N_m e^{-e \left[-A + \frac{e}{r_0 D} + V \right] / kT}.$$

N_{r_0} — константа, характеризующая свойства металла и окружающего его раствора. Она зависит от A , V , N_m и T . Если N_{r_0} для рассматриваемого иона изменяется благодаря присутствию в растворе вносимых извне других ионов того же знака, то потенциал V уменьшается. Таким образом, гальванический потенциал зависит от A , N_m , N_{r_0} и T . Предполагая, что все эти значения фиксированы и $N_{r_0} = \text{const}$, имеем:

$$N_r = N_{r_0} e^{-\frac{e^2}{DkT} \left(\frac{1}{r_0} - \frac{1}{r} \right)}. \quad (1-3)$$

Формула (1-3) указывает на уменьшение концентрации ионов при увеличении $r > r_0$. В точке $r = r_0$ ионы достаточно прочно связаны с поверхностью металла благодаря силам взаимодействия с электростатическим изображением. Если $\frac{e^2}{r_0 DkT} \gg 1$, то при увеличении r от $r = r_0$ до бесконечности концентрация ионов N_r быстро спадает от $N_r = N_{r_0}$ до нуля, что указывает на достаточно прочную связь ионов с поверхностью металла и на быстрое падение их концентрации при удалении от этой

поверхности. При $\frac{e^2}{r_0 D k T} \approx 1$, даже при очень больших значениях r_0 , может иметь место соотношение $N_r = 0,37 \cdot N_{r_0}$. Если $r_0 \approx 5 \text{ \AA}$ и $D = 80$, то $N_{r_\infty}/N_{r_0} = e^{-1,7}$. В этом случае концентрация ионов медленно спадает с увеличением расстояния. Однако в пределах $r_0 \approx 5 \text{ \AA}$ эффективное значение диэлектрической проницаемости воды должно быть меньше, чем обычно принимаемое значение $D \approx 80$. Если принять, что $D \approx 16$, то $N_{r_\infty}/N_{r_0} = e^{-8,5} = 2 \cdot 10^{-4}$. Таким образом, в слое, расположенном на расстоянии, большем 15 \AA , имеется лишь незначительная концентрация ионов. На таком расстоянии силы связи ионов с поверхностью металла настолько слабы, что ионы можно удалять вместе с жидкостью как при ее истечении, так и при протирании поверхности металла некоторым гигроскопичным материалом.

Представляет интерес рассчитать величину зарядов, которые могут быть разделены с помощью этих процессов. Рассмотрим 1 см^2 геометрической поверхности металла в трубке 1 см длины, через которую течет электролит со скоростью 1 см/сек . С учетом микронеровностей на поверхности металла порядка 10^{-5} см действительная площадь поверхности металла, на которой происходит заряджение, может быть 3 см^2 . При $r \sim 5 \text{ \AA}$ эквивалентные ионы заряда противоположного знака в металле будут удалены на 10 \AA . Емкость соответствующего конденсатора

$$C = \frac{AD}{8\pi r_0} \approx 2 \cdot 10^8 \text{ см.}$$

Если разность потенциалов на этой емкости равна 1 в , то соответствующий заряд $q \approx 2,6 \cdot 10^6 \text{ эл.-ст. ед.}$ заряда или $5,2 \cdot 10^{15} \text{ э}$ в расчете на 3 см^2 , а плотность заряда σ составит около $1,7 \cdot 10^{15} \text{ э/см}^2$. Это эквивалентно такому распределению заряда, при котором в среднем 1 ион расположен на площади квадрата со стороной, равной $2,4 \cdot 10^{-8} \text{ см}$. Если же, однако, принять во внимание, что при $r_0 = 5 \text{ \AA}$ эффективное значение $D \approx 16$, то плотность заряда будет ниже и составит $0,75 \cdot 10^{15} \text{ э/см}^2$, что соответствует 1 иону на площади квадрата со стороной, равной $3,6 \cdot 10^{-8} \text{ см}$. Когда в процессе течения электролита удаляются все N_{r_0} ионов, тогда скорость заряджения будет $3,7 \cdot 10^5 \text{ эл.-ст. ед/сек}$ или $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ а}$. При удалении

пленки электролита с 1 см^2 геометрической поверхности металла величина разделенных зарядов оказывается $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ к}$.

Однако наблюдаемые значения скорости заряжения, осуществляемого по методу электризации в потоке изолирующей жидкости, достаточно гарантирующей от обратной утечки зарядов, не превышают 10^{-7} а , чему соответствуют плотности разделенных зарядов не выше $5 \cdot 10^{-9} \text{ к/см}^2$. Расхождение между теоретическими и экспериментальными значениями на три порядка можно объяснить тем, что величина N_{τ_0} в действительности меньше, чем это предполагалось в расчете, и, следовательно, ионы более сильно связаны с поверхностью. Коэффициент связи порядка 100 подтверждается результатами исследований, приводимых ниже. Следует также иметь в виду, что в тот момент, когда входящий электролит выносит небольшую долю ионов из цилиндра, между этой долей ионов и поверхностью возникает макроскопическое поле, зависящее от распределения зарядов и характера движения жидкости. Эти поля, определяющиеся как самим процессом разделения, так и толщиной пути утечки, вызывают обратную утечку заряда. Эта обратная утечка также приводит к уменьшению величины разделенных зарядов. В качестве примера можно привести следующие данные. Удельное сопротивление дистиллированной воды $0,5 \cdot 10^6 \text{ ом} \cdot \text{см}$, раствора 10^{-2} N KCl , $1,3 \cdot 10^4$, а нормального раствора HCl — $1 \text{ ом} \cdot \text{см}$. По мере увеличения разности потенциалов падают шансы на возможность разделения зарядов при низком удельном сопротивлении соответствующей жидкости.

Действительно, как показывают эксперименты по электризации в потоке жидкости, обратные утечки вызывают заметное уменьшение тока и, следовательно, накапливаемого заряда в том случае, когда удельное сопротивление жидкости не превышает $10^9 \text{ ом} \cdot \text{см}$. Значительное накопление заряда с помощью этого метода происходит только тогда, когда удельное сопротивление жидкости превышает $10^{10} \text{ ом} \cdot \text{см}$. Однако этот вывод перестает быть справедливым в том случае, когда для удаления ионов электролита используют капиллярные трубки. Например, если капиллярная трубка имеет диаметр порядка $2 \cdot 10^{-5} \text{ см}$, то сопротивление пути тока утечек становится весьма значительным, так как площадь по-

перечного сечения проводящего канала составляет $A \approx 10^{-10} \text{ см}^2$. Уже для 0,1 мм длины такого капилляра удельное сопротивление потребует умножить на 10^8 , и сопротивление для токов утечки составит для дистиллированной воды раствора 0,02 *N* KCl и нормального раствора HCl соответственно $5 \cdot 10^{13}$; $1,3 \cdot 10^{12}$ и 10^3 ом . Таким образом, для того чтобы противодействовать наблюдаемому заряджению, происходящему со скоростью 10^{-7} а , в рассмотренном выше случае необходимо приложить к капилляру длиной 0,1 мм обратное напряжение, величина которого равна соответственно $5 \cdot 10^6$, $1,3 \cdot 10^5$ и 10 в . Разумеется, такие подсчеты носят приближенный характер. Они служат лишь для того, чтобы показать, что для небольших по диаметру и длине капилляров этот метод разделения может оказаться эффективным даже при использовании обычных водных растворов, в то время как для трубки длиной в 1 см и с поперечным сечением 1 см^2 метод может привести к разделению зарядов только в том случае, когда удельное сопротивление жидкости выше $10^9 \text{ ом} \cdot \text{см}$.

Если величины разделяемых зарядов малы и, в особенности, если разделение зарядов производится путем вытирания тонкой заряженной пленки влаги с поверхности металла, весь процесс усложняется. Так же как и при разделении в потоке изолирующей жидкости, N_{∞} может составить лишь долю $N_{\text{го}}$. Если процесс осуществляется путем вытирания тонких слоев толщиной порядка 10^{-5} см и в качестве электролита используются растворы солей с концентрацией менее, чем 10^{-3} N , то токи утечки существенно не влияют на процесс разделения зарядов. При более толстых слоях электролита обратные утечки являются существенным фактором. При контактном заряджении, особенно в том случае, когда оно осуществляется в воздухе, ограничение максимальной плотности разделенных зарядов обусловлено несколько иным механизмом. Предположим для простоты, что в результате стирания пленки электролита с поверхности изолированного шара геометрической площади в 1 см^2 был осуществлен перенос заряда в 10^{-8} к . Радиус и, следовательно, емкость такого шара равны 0,3 см. Напряженность поля, образуемого зарядом 10^{-8} к , распределенным по поверхности шара, равна 30 000 *в/см*, что превышает электрическую прочность воздуха при давлении

760 мм рт. ст. Таким образом, возможная плотность разделенных зарядов 10^{-7} к/см², полученная ранее при рассмотрении электризации в потоке, в этом случае упадет по крайней мере до $2 \cdot 10^{-9}$ к/см². Это уменьшение вызвано электрическим разрядом в воздухе в какой-то точке между поверхностями в процессе их разделения.

Все изложенные выше обстоятельства дают основание заключить, что экспериментально наблюдаемая величина разделенных зарядов как при использовании метода электризации в потоке, так и при использовании метода контактной электризации не достигает значения σ_0 , соответствующего плотности ионов на расстоянии r от поверхности двойного слоя. Этот результат обусловлен рядом факторов, которые могут быть суммированы следующим образом:

а) Величина сил связи ионов с поверхностью металла может быть столь значительной, что вне двойного слоя значение N_r не превышает $10^{-2} N_{r0}$.

б) Могут быть велики обратные утечки через пленку жидкости, если ее удельное сопротивление не превышает 10^9 ом·см. Величина обратных утечек зависит как от общего сопротивления канала обратных утечек, так и от скорости накопления заряда.

с) Уменьшение заряда может быть обусловлено электрическим пробоем воздуха или другого газа, в атмосфере которого происходит заряджение. При жидких пленках наличие газа обусловлено самим существованием пленок. С понижением давления газа ниже уровня в 1 мм рт. ст. утечки заряда, обусловленные газовым разрядом, растут вместе с падением давления. Пленки влаги не могут существовать при давлении, меньшем, чем $0,6 p$, где p — давление насыщенных водяных паров, соответствующее заданной температуре. Как правило, это давление водяного пара значительно выше 1 или 2 мм рт. ст., так что присутствие газа обычно следует принимать во внимание.

В. Природа систем, обуславливающих процесс разделения зарядов, и факторы, ограничивающие этот процесс

Выше была рассмотрена простая система, состоящая из металла, находящегося в контакте с раствором. Анализ этой системы носил упрощенный характер, так как

разделение зарядов методом электризации в потоке при наличии заземленного металла и при постоянном значении N_m может продолжаться неопределенно долго. Это же относится и к контактной электризации, осуществляемой, например, путем стирания пленки влаги, если только эта пленка успевает восстанавливаться перед каждым следующим контактом и соответствующие ионы достаточно быстро диффундируют из металла в пленку. Однако при контакте других поверхностей эти условия не всегда могут иметь место. Рассмотрим, например, некоторый органический материал, который имеет ограниченное число ионов H^+ , способных уйти из него в раствор. Примером такого материала может служить некоторое нерастворимое вещество, состоящее из кислот, обладающих длинными алифатическими цепями, встроенными в решетку и содержащими группы $COOH$, ориентированные по направлению к поверхности материала. В этих условиях могут образоваться свободные ионы H^+ , которые будут диффундировать в водную пленку. Вслед за этим пленка может быть удалена с поверхности материала, что приведет к статическому заряджению. В рассматриваемом случае метод заряджения в потоке не являлся бы достаточно производительным. Что касается контактного заряджения этой же поверхности, то и оно было бы ограничено во времени. С этой точки зрения можно разделить все электролитически заряжаемые материалы на две основные группы. В первую группу входят материалы, заряжаемые главным образом с помощью метода контактной электризации. Во вторую группу входят материалы, заряжаемые методом электризации в потоке жидкости.

1. Системы, обеспечивающие электризацию в потоке жидкости

а) Металлы в контакте с растворами, обладающими соответствующими значениями pH .

б) Амфотерные электролиты, обнаруживающие достаточную проводимость в контакте с растворами, обладающими соответствующей концентрацией водородных ионов. Такие системы приводят к образованию раствора, в котором содержатся ионы только одного знака.

с) Растворы электролитов в контакте с некоторой полупроницаемой мембраной, которая пропускает ионы

только одного определенного знака. Примером может служить коллоидная мембрана, состоящая из раствора желатины в кислоте или щелочи, которая позволяет только ионам одного знака диффундировать в находящуюся снаружи пленку влаги. Другим примером таких систем могут служить пленки соли железосинеродистой кислоты в контакте с некоторыми растворами двухвалентных металлов.

2. Ограниченное контактное заряджение

Этот вид заряджения может иметь место на поверхности любого вещества, покрытой водной пленкой, при условии, что хотя это вещество относительно мало растворимо, оно может обеспечивать переход в водную пленку тех или иных ионов одного и того же знака. При этом поверхность вещества не обязательно должна быть проводящей. Это условие относится практически ко всем веществам, которые смачиваются водными растворами и не находятся в соответствующей изоэлектрической точке по отношению к электролиту.

Данные табл. 1 показывают, что метод заряджения в потоке жидкости, позволяющий на основе электролитического механизма накопить большой статический заряд, применим к относительно небольшому числу веществ. В противоположность этому контактное заряджение может наблюдаться практически для всех веществ, способных адсорбировать на своей поверхности пленки влаги и содержащих свободные ионы одного определенного знака, которые могут переходить в пленку и заряжать ее. Естественно, что такие вещества не обязательно должны быть проводниками.

Метод электризации в потоке жидкости будет рассмотрен ниже несколько подробнее. Что касается механизма контактного заряджения, то его реализация зависит прежде всего от возможности существования таких поверхностных пленок, для которых характерны упомянутые выше электролитические процессы. При этом требуется, чтобы эти пленки могли накапливать достаточное количество ионов и, кроме того, могли легко удаляться в результате контакта или стираться. Минимальная толщина любых элементов структуры поверхности, которые можно наблюдать с помощью оптических средств, составляет 10^{-5} см. На поверхности многих ве-

ществ могут быть адсорбированы водные пленки толщиной 1000 \AA , которые визуальнo нельзя обнаружить. По-видимому, трудно обнаружить и пленки толщиной в 10^4 \AA при равномерном их распределении по поверхности. Что касается более тонких пленок влаги ($50\text{--}100 \text{ \AA}$ и ниже), то маловероятно, чтобы столь тонкие пленки могли в значительной мере способствовать процессу контактного заряжения. В этом случае становятся слишком велики силы сцепления как молекул воды, так и ионов с поверхностью.

С. О возможности существования поверхностных водных пленок, ответственных за электролитическое заряжение

Остановимся теперь на вопросе о том, насколько распространены поверхностные пленки влаги толщиной порядка 10^{-5} см и при каких условиях их можно обнаружить. Специалисты по коллоидной химии различают два вида поверхностей — гидрофильные, притягивающие влагу, и гидрофобные — отталкивающие влагу. Согласно общепринятой в физике и химии терминологии поверхности называются гигроскопичными, если они поглощают влагу. Некоторые соли называются гигроскопичными, если они сильно поглощают атмосферную влагу. Другие соли, напротив, называются выкристаллизовывающимися или эфлоресцентными, поскольку они легко теряют кристаллизационную воду.

Все эти термины указывают на самый различный характер взаимодействия воды с поверхностью твердого тела. Отсюда также следует, что при фиксированном значении относительной влажности и температуры различные поверхности могут поглощать влагу в различной степени.

Согласно нашим личным наблюдениям имеется большое количество кислот, оснований и солей, которые в атмосфере воздуха с относительной влажностью 60% и при температуре 20°C адсорбируют на своей поверхности заметные пленки влаги. Однако толщина этих пленок и их проводимость слишком велики, чтобы вызвать сколько-нибудь заметное контактное заряжение. Таким образом, NaCl , NaOH и многие другие вещества, по-видимому, не должны заряжаться в этих условиях. Однако

в атмосфере воздуха, обладающего значительно меньшей влажностью, эти пленки могут и не достигать видимых размеров и, следовательно, могут приводить к зарядению. При анализе явлений на поверхности других веществ ситуация становится более сложной. В ряде случаев эти вещества являются очень хорошими изоляторами, и их поверхность обнаруживает статические заряды. Вопрос заключается в том, имеются ли соответствующие водные пленки на поверхности пластмасс, стекла, кварца, металлов, янтаря, серы и других веществ. Наконец, если на поверхности этих веществ водные пленки в действительности имеются, то могут ли они привести к контактному электролитическому или истинному контактному зарядению?

Для стекла, кварца, металла и серы некоторые данные уже сравнительно недавно получили Боуден и Фроссел [Л. 4]. Они показали, что на поверхности чистого стекла и металла в воздухе с относительной влажностью 90% при 20° С образуются настолько тонкие пленки влаги, что их толщина не превосходит толщины двойного молекулярного слоя, т. е. $6 \cdot 10^{-8}$ см. Однако при наличии на этих поверхностях слоев соли или других загрязнений наблюдалось образование влажных пленок толщиной порядка 1 000 Å. Таким образом, эти поверхности в том случае, когда они не загрязнены, можно рассматривать как гидрофобные. Большинство новых изолирующих пластмасс также обладает гидрофобной поверхностью. Поверхностные пленки влаги которые наблюдали Боуден и Фроссел, во многих случаях не были сплошными и состояли из отдельных участков, что объясняется неравномерным загрязнением исследуемых поверхностей. Кункель [Л. 5] в лаборатории автора с помощью непосредственных измерений пришел к тем же самым выводам в отношении порошкообразного кварца и боросиликатного стекла. В этой работе исследуемые вещества нагревались, высушивались и взвешивались, а затем выдерживались в атмосфере воздуха различной влажности. Для части поверхности образца, имеющего практически правильную геометрическую поверхность, определенное после выдержки образца увеличение веса показало, что толщина адсорбированной пленки влаги не превосходит двойного молекулярного слоя. Это показы-

вает, что в действительности адсорбция молекул H_2O происходила не на всей экспонированной поверхности, а только на некоторых участках. Этот же результат был получен и при больших значениях относительной влажности, вплоть до 80% и более, пока исследуемые порошки не увлажнились настолько, что слиплись в виде комков. Додд [Л. 6] подтвердил этот результат при исследовании гладких полированных шариков диаметром $3 \cdot 10^{-4}$ см, изготовленных из натриевого стекла. Кроме того, Кункель пришел к выводу, что сера ведет себя подобно кварцу и стеклу, однако для серы никаких количественных данных не было получено. Все же обнаружилось, что тонко раздробленная сера на гладкой поверхности во влажной атмосфере, подверженная воздействию солнца, окисляясь со временем, переходит в H_2SO_4 и становится гигроскопичной. Однако весьма неровная поверхность кристаллической серы обеспечивает довольно длинные пути утечки, так что сера может годами храниться на открытом воздухе, оставаясь изолятором.

Однако исследования Петерсона [Л. 7], проведенные в лаборатории автора, показали, что уже в условиях низкой относительной влажности, не превышающей 15%, пленка влаги, образующаяся на поверхности шариков из боросиликатного стекла, существенно влияет на процесс электростатического заряжения. Эти шарики подвергали качению по поверхности слегка окисленного никеля. Очистка шариков производилась путем их последовательной обработки в крепких растворителях, спирте, воде, хромовой кислоте и разбавленном растворе азотной кислоты, после чего шарики тщательно промывались в дистиллированной воде, высушивались под вакуумом и прогревались при температуре $210^\circ C$. После этого они подвергались качению по поверхности никеля и исследовалось во вспомогательном электрическом поле их заряжение в условиях различной влажности. Исследование было предпринято с целью проверки наблюдений Гилла и Олфри [Л. 8], которые ранее сделали сообщение о влиянии внешнего электрического поля на контактное заряжение частиц стекла и других изоляторов. Исходя из наличия влияния внешнего электрического поля на процесс заряжения, авторы сделали попытку свести любой случай контактного заряжения стекла и других изо-

ляторов к механизму заряжения под действием внешнего поля, не конкретизируя характер этого поля.

Действительно, Петерсон наблюдал индуцированное зарядение образцов из боросиликатного стекла в процессе их качения по поверхности никеля при наличии внешнего электрического поля. Полученный им результат свидетельствовал о наличии на поверхности образцов некоторой проводящей пленки. Под действием поля, образованного верхним электродом и самой никелевой пластиной, служившей нижним электродом, в проводящей поверхностной пленке происходило разделение ионов противоположных знаков. Ионы, имевшие знак, совпадавший со знаком верхнего электрода, притягивались к образцу, а ионы противоположного знака переходили на нижний никелевый электрод. Наряду с этим в процессе качения шарика происходило его контактное зарядение за счет разделения заряда, причем проводимость поверхностной пленки была недостаточна для того, чтобы вызвать полную утечку этого заряда, хотя соответствующая разность потенциалов в процессе разделения контактирующих поверхностей увеличивалась. Наблюдаемое индуцированное зарядение нельзя было объяснить объемной проводимостью образца и его объемной поляризацией, так как носители электрического заряда не могли переходить через границу между стеклом и металлом. В боросиликатном стекле имеются в небольшом количестве щелочные ионы. Однако исследование проводимости этого стекла показало, что эти ионы не могут переходить под действием поля из стекла в металл. Электроны могут переходить из нижнего никелевого электрода в стекло. Однако это может иметь место только тогда, когда нижний электрод отрицателен. В том случае, когда нижний электрод положителен, переход электронов исключен. С другой стороны, в боросиликатном стекле нет свободных электронов, которые могли бы переходить к нижнему электроду в том случае, когда он положителен. Таким образом, в отсутствие поверхностной проводящей пленки, содержащей свободные ионы, образец из боросиликатного стекла мог бы отрицательно заряжаться при наличии положительного потенциала на верхнем электроде. Однако при наличии отрицательного потенциала на верхнем электроде образец в этом случае не обнаруживал бы никакого заряда.

Однако измерения Петерсона показали в полном соответствии с опытами Гилла и Олфри, что в атмосфере воздуха образцы обнаруживали заряд обоих знаков, который был пропорционален внешнему индуцирующему полю. Петерсон исследовал величину этого заряда как функцию относительной влажности. При низкой влажности этот заряд, обусловленный внешним полем, перекрывался отрицательным зарядом, который возникал на образце в результате контакта с никелем и перехода электронов из никеля на образец.

Влияние влажности на электризацию образцов исследовалось как в присутствии водяных паров при парциальном давлении 10^{-5} — 3 мм рт. ст., так и в атмосфере сухого воздуха при давлении 760 мм рт. ст. При этом измерялось изменение заряда Δq , обусловленное изменением направления внешнего электрического поля. Это позволяло исключить из рассмотрения отрицательный заряд q_0 , обусловленный чисто контактной электризацией, которая в этих опытах всегда имела место. Эти измерения величины Δq были проведены в широком интервале значений относительной влажности. Заряд q_0 , измеренный в атмосфере сухого воздуха, обнаруживал резкий спад и уменьшался наполовину при относительной влажности 15%; падая до нуля при относительной влажности 60% (все измерения проводились при температуре 20°С). Это уменьшение q_0 было вызвано увеличением поверхностной проводимости. Выше уже указывалось, что исследованные образцы очищались с помощью хромовой кислоты и дистиллированной воды, а также путем прокаливания. Однако при повторном качении их поверхность могла загрязняться следами окисла металла, что визуально не могло контролироваться. Хотя величина Δq_0 при увеличении влажности оставалась примерно постоянной, отношение $\Delta q/q_0$ заметно увеличивалось при относительной влажности 15% и резко возрастало, когда значение относительной влажности приближалось к 60%. В атмосфере сухого воздуха $\Delta q/q_0$ было 0,2. Известно, что при некоторых условиях боросиликатное стекло является гигроскопичным материалом, и для полного удаления влаги с его поверхности требуется нагрев до температуры порядка 300°С. Эти опыты указывают на наличие на поверхности боросиликатного стекла влажной пленки, оказывающей влияние на

процесс контактной электризации при 60% влажности, а может быть даже при 15%.

Следует, однако, заметить, что наличие на поверхности стекла и на никеле (или только на никеле) влажной пленки, а также присутствие внешнего электрического поля не изменяют природы или знака заряда q_0 , обусловленного чисто контактной электризацией. Таким образом, заряд, измерявшийся Петерсоном, имел сложную природу. Он представлял собой сумму двух зарядов различного происхождения. Один из этих зарядов был обусловлен переходом электронов из металла на образец. Этот переход осуществлялся через отдельные неоднородности на поверхности образца, которые приводили к пластической деформации никеля. Так как пленка влаги на поверхности таких неоднородностей отсутствовала, то механизм этого заряжения был чисто контактным. Другой заряд имел электролитическую природу и был обусловлен ионной проводимостью влажной пленки. При достаточно больших значениях напряженности внешнего электрического поля заряд, обусловленный ионной проводимостью пленки, может нейтрализовать заряд, вызванный контактным заряжением, и даже привести к изменению знака общего заряда. Результаты исследований Петерсона будут более подробно изложены в одной из последующих глав. Им было, в частности, показано, что и для тщательно высушенных образцов, прогретых при температуре 210°С в атмосфере сухого воздуха или вакуума, наблюдается некоторое заряжение под действием внешнего поля. Как показали последующие исследования, в этом случае поверхность образцов могла быть загрязнена благодаря обезгаживанию металла. Об этом в позднейших опытах свидетельствовало увеличение проводимости поверхности по мере сушки образца. Тем не менее результаты, полученные Петерсоном, однозначно свидетельствуют о том, что на поверхности хорошо очищенного боросиликатного стекла уже при относительной влажности 15% образуется пленка влаги. Эта пленка содержит ионы обоих знаков в количестве, достаточном для того, чтобы привести к заметной электризации тех участков поверхности образца, которые обычно поддаются контактной электризации. При достаточно больших внешних полях электролитическое заряжение может превалировать над контактным.

Все это, таким образом, является ответом на поставленный выше вопрос о том, имеются ли в действительности на поверхности металла и стекла влажные пленки в указанных выше условиях и являются ли они электролитами. Однако эти эксперименты не отвечают на вопрос о том, какова толщина этих поверхностных пленок, равна ли она толщине нескольких молекулярных слоев или достигает величины порядка 1000 Å. Кроме того, неясно, возникают ли эти пленки как следствие недостаточно чистой металлической поверхности или же первоначально чистое стекло загрязняется в результате обезгаживания металла.

Эти пленки, возникающие при 15% и, тем более, при 60% относительной влажности, настолько увеличивают поверхностную проводимость боросиликатного стекла, что величина заряда q_0 , обусловленного чисто контактным зарядением, заметно уменьшается. Действительно, при относительной влажности порядка 60% чистое стекло становится настолько проводящим, что обычное зарядение прекращается. На основании этого можно предположить, что толщина пленок влаги составляет порядка 10^{-5} см. Если это предположение отвечает действительности, то нет никаких доказательств того, что зарядение при контакте боросиликатного стекла и никеля имеет электролитическую природу. Таким образом, пленка влаги, которая образуется в этом случае, только препятствует нормальному контактному зарядению никеля и стекла, обусловленному переходом электронов, и не вносит своего собственного вклада в общий заряд.

D. Более ранние исследования процесса электролитического зарядения

Указав, таким образом, на природу электролитического зарядения, проанализировав системы, в которых этот процесс может иметь место, и, наконец, перечислив условия, при которых могут возникнуть необходимые поверхностные пленки влаги, можно попытаться на основе более ранних наблюдений указать на конкретные примеры такой электризации. Так как одним из недостатков более ранних исследований было отсутствие надежного контроля, то нет полной уверенности в том, что каждое из этих исследований было посвящено процессу электризации, имеющему чисто электролитическую природу.

1. Электризация в потоке электролита

Автор наблюдал один из таких эффектов еще в 1931 г., однако результаты этих наблюдений не были опубликованы. В этом опыте использовалась тщательно очищенная и хорошо изолированная медная трубка, которая была присоединена к электрометру. По трубке протекал керосин, который поступал из изолированного резервуара и стекал в другой, заземленный, резервуар. Если керосин предварительно был хорошо высушен, то никакого заряжения не наблюдалось. В том случае, когда керосин содержал влагу, на металлической поверхности происходило заметное разделение зарядов. По-видимому, в этих условиях керосин является просто изолирующим носителем, а само заряжение имеет электролитический характер и обусловлено растворенной, по-видимому, в керосине слегка подкисленной водой (около 1% по весу). Аналогичные результаты были представлены в отчете Купера [Л. 9], который изучал образование статических зарядов в бензоле (C_6H_6), парафинах, воде и этиловом эфире. Он не рассчитывал обнаружить сильное заряжение в C_6H_6 и парафинах, однако очень многие из этих веществ технического назначения не были в достаточной степени очищены и поэтому обнаруживали значительный заряд. При добавлении воды эти вещества обнаруживали заряд, который, однако был ослаблен благодаря утечкам. Этиловый эфир, молекулы которого обладают большим дипольным моментом, обнаруживает очень сильное заряжение, так как он является изолятором. Купер объясняет электризацию технического бензола и парафинов тем, что эти вещества содержат воду и электролиты. Электризация в потоке жидкости становится достаточно интенсивной в том случае, когда удельное сопротивление жидкости достигает значений 10^9 — 10^{10} ом·см. Этим объясняется, почему 95%-ный этиловый спирт, обладающий значительной проводимостью, не обнаруживает заряжения, тогда как ксилол заряжается заметно.

Аналогичные измерения проводились в 1913 г. Долежалом [Л. 10]. В качестве изолированного металла он использовал медь, латунь, железо, свинец и алюминий, а в качестве жидкости — бензол и эфир. Знак заряда, приобретаемого бензолом, зависел от выбора металла.

Степень чистоты жидкости также влияла на знак заряда. Более воспроизводимые результаты были получены для мегаллов, которые предварительно некоторое время окислялись на воздухе, что приводило к образованию на их поверхности слоев окиси и пленок влаги. Просушенный эфир обнаруживал сильное заряджение, в то время как влажный эфир электризовался слабее. Дальнейшие результаты, полученные этим же автором в 1930 г., показали, что при увеличении содержания влаги в бензине или других углеводородах наблюдаемое заряджение увеличивается, при некоторой оптимальной концентрации влаги достигает максимума, а затем вновь уменьшается. Пропускание жидкости через металлические опилки для некоторых металлов приводит к увеличению заряджения, а для других металлов — к его снижению. Заряджение, кроме того, изменялось в зависимости от скорости потока жидкости и заметно уменьшалось в том случае, когда скорость потока была слишком велика. Все эти результаты определенно указывают на электролитический характер наблюдаемого заряджения.

Статическая электризация в потоке жидкости нередко являлась источником пожаров в помещениях, где производилась химическая чистка. Это в конце концов привело к запрещению использования для этой цели легко воспламеняющихся жидкостей. С этой же целью в соответствующие жидкости, предназначенные для чистки, стали вводить мыло, что приводило к уменьшению удельного сопротивления этих жидкостей и, таким образом, устраняло статическую электризацию.

Мак Коун и Воук [Л. 11] также исследовали заряджение нефти, протекающей по металлической питающей трубе. Для разных сортов нефти авторы наблюдали токи в интервале $1-80 \cdot 10^{-8}$ а.

2. Электролитическое заряджение жидкости при ударе струи о поверхность

Имеется ряд других явлений, в которых механизм электролитического заряджения в потоке может играть довольно важную роль. К ним, в частности, относится электризация при ударе или разбрызгивании жидкости. Предопределяющим для этого процесса электризации является то обстоятельство, возможно ли при контакте, разделении или возмущении потока жидкости воз-

инокновение токов утечки. В настоящее время нет сомнений в том, что разбрызгивание различных жидкостей при их столкновении с металлическими и другими поверхностями приводит к сильной электризации.

В некоторых случаях, как показал Ленард, очень мелкие капли жидкости (воды), будучи взвешены в газовой среде, заряжаются отрицательно.

В одной из работ [Л. 12], посвященной электризации в водопаде, — явлению, относящемуся по своей природе к процессам электризации при разбрызгивании, а не к процессам электризации в потоке жидкости, Ленард описывает сильную электризацию мелких брызг, которая им наблюдалась при ударе капель о водную поверхность. Если капли воды падали на цинковую пластину, обдуваемую легким потоком воздуха, зарядение было в 2—3 раза интенсивнее. Это увеличение безусловно объясняется наличием ионного или химического процесса, налагавшегося на процесс электризации при разбрызгивании. С подобного рода трудностями пришлось столкнуться автору настоящей монографии в 1946 г. при исследовании процесса образования пузырей на металлической поверхности. В этом случае было обнаружено, что специфические свойства поверхности определенно влияют на процесс. В частности, на поверхности парафина происходило наиболее слабое зарядение, так как ионы на этой поверхности отсутствовали. Таким образом, при разбрызгивании жидкости путем ее удара о поверхность имеют место как электролитический механизм зарядения, так и обычный механизм электризации при разбрызгивании. В частности, например, дождь приводит к сильной электризации плоскостей самолетов, при этом знак заряда зависит от вида отделки поверхности самолета [Л. 13]. Очень сильная электризация наблюдается при разбрызгивании бензина и аналогичных жидкостей. Значительная электризация этих жидкостей наблюдается даже при их фильтрации через сито или при любом обращении с ними, сопровождающимся распылением.

К одному из наиболее ранних наблюдений зарядения капель жидкости относятся опыты с пропусканием влажного пара через небольшое сопло на паровозе. Наблюдения проводились в Англии в 1840 г. лордом Армстронгом. Это явление исследовалось многократно и

позднее, например в опытах Руджа и Портсмэна, однако они не привели к отчетливым и однозначным результатам. Можно лишь утверждать, что при сухом паре электризация не имеет места и что заряджение возникает только как результат присутствия капель воды. По-видимому, это явление в значительной мере обусловлено электризацией при распылении, так как электролитический эффект в этом случае, вероятно, невелик. Тем не менее при участии в нем металлических поверхностей электролитический механизм заряджения в принципе не исключен. Однако при интенсивном разбрызгивании воды с помощью таких струй пара должен превалировать механизм электризации при разбрызгивании.

Таким образом, на основе всех этих ранних исследований едва ли следует считать электризацию воды при ее ударе о твердую поверхность однозначным следствием электролитических процессов, так как в этом случае электролитические процессы нельзя отделить от так называемого механизма электризации при разбрызгивании, о котором более подробно говорится в гл. 3.

Эти два процесса (*a* и *b*) схожи в том, что обоим им сопутствует разделение зарядов на границах раздела твердое тело — жидкость и газ — жидкость. При электролитическом заряджении разделение зарядов обусловлено электрохимическим механизмом, заключающимся в переходе ионов из твердой фазы в раствор или в обратном направлении.

На границе раздела газ — жидкость силы поверхностного натяжения жидкости вызывают разделение зарядов, определяемое полярными химическими связями на границе раздела (*a*) и диэлектрической проницаемостью жидкости. Оказалось, что это разделение зарядов для всех чистых жидкостей имеет одну и ту же полярность, при том отрицательный заряд возникает на поверхности, обращенной к газу. Заранее ничего нельзя сказать о полярности заряджения в том случае, когда границей раздела является граница между жидкостью и некоторой инертной средой. Если жидкость обладает более высокой диэлектрической проницаемостью, чем инертная среда, то, по-видимому, и в этом случае на поверхности жидкости возникает отрицательный заряд. Таким образом, этот механизм разделения зарядов отличается от электролитического механизма (*b*) тем, что последний зависит

главным образом от ионной природы поверхностей и ионы электролита, поэтому необязательно всегда одного знака. Однако в присутствии ионов эти два различных типа двойных слоев (*a*) и (*b*) могут вести себя одинаково. Присутствие ионов в растворе может привести к изменению полярности заряжения не только в случае (*b*), но и в случае (*a*). Процесс разделения зарядов (*a*) на границе между жидкостью и газом при разбрызгивании жидкости, изучавшейся Ленардом [Л. 12] и названный им электризацией в водопаде, характеризуется тем, что различные по размеры капли воды обладают зарядом разного знака. Наиболее мелкие капли оказываются заряженными отрицательно, а капли, имеющие промежуточный размер, — положительно. Однако содержащиеся в воде ионные примеси могут изменить знак заряда всех капель, за исключением наиболее мелких. В этом отношении особенно эффективными могут оказаться трехвалентные положительные ионы. В электролитических процессах (*b*) заряд капли может иметь любой знак и мало зависит от размера капли.

До настоящего времени нельзя указать на какие-либо тщательно выполненные исследования, которые позволили бы четко разделить, когда зарядение обусловлено электризацией в потоке жидкости, а когда оно является результатом удара или разбрызгивания жидкости.

Фактически многие, если не большинство, исследователи до сих пор не осознают различия между этими двумя явлениями, даже специалисты по коллоидной химии. Исследования в области коллоидной химии в первую очередь рассматривают эти явления в плане ионных систем. Однако для электризации в потоке можно с значительной уверенностью утверждать, что для малопроводящих жидкостей это явление связано с наличием в жидкости небольшого количества растворенной воды и, следовательно, процесс имеет электролитическую природу.

При рассмотрении явления электризации воды при ее ударе о поверхность можно лишь строить предположения, что явление в значительной мере связано с механизмом электризации при разбрызгивании, хотя электролитические процессы и в этом случае могут иметь место.

3. Электролитические процессы при контактном зарядении

Имеются лишь весьма скудные сведения о роли электролитических процессов в непосредственно контактном зарядении. Большую часть этих сведений можно почерпнуть из старых работ, которые, однако, не были достаточно тщательно поставлены. Исследования Вьюига [Л. 14], в частности, подтверждают предположение о роли электролитических процессов в контактном зарядении. Этот автор исследовал в основном чистые вещества. Он наблюдал, что поверхности кристаллов одного и того же вещества обнаруживают при разделении различные потенциалы. Он же пришел к выводу, что использование давления при контакте между соответствующими веществами может устранить действие поверхностной пленки. Вьюиг обнаружил, что увеличение влажности приводит к образованию поверхностных пленок влаги, которые в свою очередь приводят к образованию дополнительного положительного заряда. По-видимому, это было обусловлено механизмом электризации при разбрызгивании, так как влажная пленка могла разрушаться при приобретении в воздухе отрицательного заряда. На исследуемые поверхности Вьюиг наносил пленки, состоящие из слабых растворов кислот и щелочей. При этом были определены критические концентрации растворов, ниже и выше которых происходило образование зарядов противоположного знака. Тем самым Вьюиг подчеркнул необходимость работы с сухими веществами. Ричардс [Л. 15] также указывает, что в такого рода экспериментах, по-видимому, одновременно имеют место и истинное контактное зарядение, присущее всем твердым телам, и другие механизмы электризации, связанные с наличием поверхностной пленки влаги.

Подтверждение гипотезы о роли электролитических явлений в контактном зарядении можно также найти в ранних исследованиях Дэви [Л. 16], показавшего, что «сухие» кислоты, находящиеся в контакте с металлическими пластинами, заряжают их положительно, тогда как порошки «сухих» щелочей заряжают их отрицательно. Следует иметь в виду, что эта информация имеет относительную ценность, так как все исследования про-

водились при комнатных атмосферных условиях. В этих условиях образующаяся на металле жидкая пленка обеспечивает перенос ионов H^+ или OH^- на поверхность соответствующего металла.

Кноблех [Л. 17] исследовал скольжение различных порошков по поверхности платины и других материалов путем диспергирования в атмосфере комнатного воздуха. В этих экспериментах платина и парафин в контакте с порошками сухих кислот почти всегда заряжались положительно, а в контакте с порошками щелочей — отрицательно. Сера, как правило, заряжалась отрицательно, но в контакте с некоторыми кислотами она обнаруживала положительный заряд. Автор объяснил эти результаты на основе электролитического механизма заряжения, обусловленного наличием на поверхности исследуемых веществ тонких слоев влаги. Естественно, что предположение об электролитической природе явлений статической электризации делалось лишь в том случае, когда можно было в действительности ожидать участия ионных процессов. Это предположение находится в согласии со взглядами Боудена и Тросселя, так как Кноблех имел дело с загрязненными поверхностями. Кноблех сушил поверхности над пламенем, и если они не были достаточно горячими, на них конденсировалась влага. При охлаждении водные пленки образуются даже и на прокаленных поверхностях, если имеются центры конденсации. Однако большинство этих исследований не было столь тщательно поставлено, чтобы на их основе можно было сделать какие-либо заключения.

Е. Электрический эндосмос, потенциал потока и катафорез

При рассмотрении механизма заряжения в потоке жидкости указывалось, что в том случае, когда сопротивление канала обратных утечек мало, сколь угодно значительное разделение зарядов невозможно, так как в этом случае скорость обратной утечки зарядов через жидкость близка к скорости заряжения. Можно высказать общее утверждение, что во всех процессах электростатического контактного заряжения существует верхний предел для величины разделенных зарядов, определяемый тем или иным механизмом обратных уте-

чек. В основе этого механизма может лежать проводимость электролита, газовый разряд и даже эмиссия носителей под действием электрического поля. В растворах электролитов сопротивление канала обратных утечек может быть особенно низким, именно поэтому электролитический механизм не преобладает над другими возможными процессами. Выше уже указывалось, что электризация в жидкости, текущей по достаточно широкой трубке, возможна лишь в том случае, когда удельное сопротивление этой жидкости превышает $10^9 \text{ ом}\cdot\text{см}$. Если удельное сопротивление жидкости превышает $10^{11} \text{ ом}\cdot\text{см}$, то электризация может стать значительной. Одновременно подчеркивалось, что при использовании тонких трубок и, в частности, капилляров, имеющих радиус сечения порядка 10^{-5} см , электризация может иметь место и в случае жидкостей с низким удельным сопротивлением, например при использовании в качестве такой жидкости раствора 10^{-2} НКСл . Поэтому не вызывает удивления то обстоятельство, что лица, работавшие в области физической и коллоидной химии, постоянно сталкивались с различными явлениями электризации, в основе которых лежал электролитический механизм. Эти явления можно классифицировать следующим образом.

1. *Электрический эндосмос.* Процесс движения жидкости через капиллярные трубки под действием разности потенциалов, существующей между концами, называют электрическим эндосмосом. Движение продолжается до тех пор, пока возникающее гидростатическое давление p не уравновесит силу, с которой поле действует на поверхность жидкости в результате избытка ионов одного знака в двойном электрическом слое, существующем в капилляре.

2. *Потенциал потока.* Этот термин относится к явлению, которое выше применительно к случаю движения жидкости через широкие капилляры или трубы было названо электризацией в потоке жидкости. Под потенциалом потока понимают, таким образом, электрический потенциал, возникающий на конце капиллярной трубки при движении через нее жидкости, обладающей избытком ионов одного знака, тогда как само движение жидкости через капилляр обусловлено внешним гидростатическим давлением. Величина этого потенциала ограничена обратными токами утечки через жидкость.

3. Катафорез. Катафорез в известном смысле эффект, обратный электрическому эндосмосу. Если какая-либо твердая частица взвешена в жидкости, то на ее поверхности возникает двойной электрической слой, образованный ионами жидкости и зарядами частицы. В этом случае внешнее электрическое поле будет смещать наружную часть двойного слоя по направлению к одному электроду, а твердую частицу по направлению к противоположному электроду. Это имеет место не только для твердых частиц, но и для небольших пузырей газа в жидкости. Сила, действующая на частицу, в этом случае невелика и это явление может наблюдаться только для небольших по размеру частиц или пузырей газа.

Теория этих явлений была впервые развита Гельмгольцем [Л. 18], вслед за ним Перреном [Л. 19], Смолуховским [Л. 20], Гойя [Л. 21], Дебаем и Хюккелем [Л. 22]. Вначале мы изложим элементарную теорию, предложенную Перреном.

1. Электрический эндосмос

Рассмотрим процесс эндосмоса, происходящий под действием поля X , созданного разностью потенциалов V , которая приложена к тонкой цилиндрической трубке, имеющий радиус сечения R и длину l . Поле напряженностью X приводит в движение подвижную обкладку двойного электрического слоя. Пусть σ — плотность поверхностного заряда, образующего эту подвижную обкладку двойного слоя на границе раздела твердое тело — жидкость (плотность заряда σ выражена в электростатических единицах на квадратный сантиметр). Предположим, что поле однородно и, следовательно, напряженность поля $X = V/l$. Это поле создает силу σX , действующую на 1 см^2 поверхности. На этот же участок поверхности действует противоположно направленная сила вязкого трения со стороны жидкости. Если линейный градиент скорости равен U/d , где d — толщина двойного слоя, а коэффициент вязкости жидкости равен η , то сила вязкого трения, действующая на 1 см^2 , будет $\eta U/d$, следовательно, условием равновесия является равенство $\sigma X = \eta U/d$. Подвижность при электрофорезе окажется равной $k = U/X = \sigma d/\eta$. Величина σd представляет собой электрический момент в расчете на 1 см^2 поверхности подвижной обкладки двойного слоя.

Потенциал на подвижной обкладке двойного слоя называется электрокинетическим потенциалом ζ Гельмгольца. Он численно равен отношению плотности заряда σ к емкости двойного слоя, рассчитанной на 1 см^2 поверхности:

$$\zeta = \frac{\sigma}{D/4\pi d} = \frac{4\pi\sigma d}{D}. \quad (1-4)$$

Формула (1-4) выведена в предположении однородности электрического поля. Это предположение справедливо, поскольку толщина двойного слоя d мала по сравнению с R . Здесь D — диэлектрическая проницаемость жидкости. В результате имеем:

$$k = \zeta D / 4\pi\eta. \quad (1-5)$$

Количество жидкости, проходящее под действием поля через поперечное сечение цилиндрической трубки за 1 сек , $v_x = kX\pi R^2 = kXg$, где $g = \pi R^2$. Следовательно, имеет место соотношение

$$v_x = kXg = \zeta DXg / 4\pi\eta. \quad (1-6)$$

Пусть удельная электропроводность жидкости равна λ , тогда электрический ток $I = X\lambda g$. Таким образом, выражению (1-6) можно придать следующую форму:

$$v_x = \zeta DI / 4\pi\eta\lambda. \quad (1-7)$$

Согласно формуле Пуазейля скорость потока жидкости, обусловленная разностью статического давления P ,

$$v_p = \frac{\pi}{8} \frac{R^4 P}{\eta l} = \frac{P}{W}, \quad (1-8)$$

где величина $W = 8\eta l / \pi R^4$ представляет собой сопротивление движению потока. Равновесие имеет место при $v_x = v_p$. В момент равновесия движение жидкости прекращается благодаря возникновению статического давления P , которое уравнивает силу, с которой поле X действует на жидкость.

Таким образом,

$$P = \frac{2\zeta DV}{\pi R^2} = \frac{\zeta DIW}{4\pi\eta\lambda}. \quad (1-9)$$

Определяя P^* по заданной разности потенциалов V , можно при известных D и k вычислить электрокинетиче-

ский потенциал. Кроме того, из измерений можно определить зависимость v_p от P и тем самым оценить величину W . Величины λ , η могут быть определены для электролита, а ток I непосредственно измерен.

2. Потенциал потока

Представляет интерес количественно оценить возможное разделение зарядов, обусловленное движением жидкости через капилляр под действием гидростатического давления P . Это движение жидкости приводит к перемещению ионов, образующих подвижную обкладку двойного электрического слоя, что эквивалентно некоторому току I_s . Этот ток в свою очередь приводит к образованию разности потенциалов V_s на концах капилляра. Под действием разности потенциалов V_s возникает разрядный ток I_v , текущий через жидкость в обратном направлении. Равновесие имеет место при $I_s = I_v$. Из этого условия может быть определен потенциал потока V_s .

При выводе формулы Пуазейля используют зависимость линейной скорости в потоке v_r от r , где r — расстояние от оси капилляра. Если у стенок капилляра отсутствует скольжение и, следовательно, $v_r = 0$ при $r = R$, то эта зависимость имеет вид:

$$v_r = \frac{P}{4\pi l} (R^2 - r^2). \quad (1-10)$$

Аналогичная зависимость имеет место для скорости движения ионов двойного слоя v_d , причем в этом случае $r = R - d$. Таким образом,

$$v_d = \frac{P}{4\eta l} (R^2 - R^2 - 2Rd - d^2) \approx \frac{PRd}{2\eta l}. \quad (1-11)$$

В выражении (1-11) пренебрегаем d^2 по сравнению с Rd . Тогда ток

$$I_s = 2\pi R\sigma v_d = \frac{\pi R^2 P \sigma d}{\eta l} = \frac{PR^2 \zeta D}{4\eta l}. \quad (1-12)$$

Потенциал V_s растет до тех пор, пока не наступает равновесие; $I_s = I_v$, где $I_v = V_s/R_c$, а R_c — электрическое сопротивление жидкости в капилляре (сопротивление канала обратных утечек): $R_c = \frac{l}{\lambda} \frac{1}{\pi R^2}$. Таким обра-

зом,

$$I_v = V_s \pi R^2 \lambda / l. \quad (1-13)$$

Условие равновесия имеет вид:

$$I_s = \zeta DR^2 \frac{P}{4\eta l} = V_s \pi R^2 \frac{\lambda}{l} = I_v \quad (1-14)$$

и

$$V_s = \frac{\zeta DP}{4\pi\eta\lambda} = \frac{\sigma d P}{\eta\lambda}.$$

Полученное выражение справедливо только для не-турбулентного потока. Дж. Дж. Томсон и Харди пришли к выводу, что двойной слой увеличивает сопротивление потоку. Смолуховский, рассмотревший случай катафореза, показал, что, η увеличивается на величину $\Delta\eta$, причем

$$\frac{\Delta\eta}{\eta} = \frac{1}{16\lambda\eta_0} \left(\frac{\zeta D}{\pi a} \right)^2,$$

где a — радиус катафоретической частицы. Аналогичное соотношение должно иметь место и в случае потока жидкости через капилляр, хотя оно никем не было выведено.

Соотношение (1-14) позволяет вычислить ζ или σd , если значения V_s , D , P , η и λ известны или определены с помощью отдельных измерений.

3. Катафорез

При анализе катафореза твердых частиц можно прийти к следующему простому соотношению. Как известно, формула Стокса устанавливает связь между силой вязкого трения, действующей на частицу, которая движется в бесконечной однородной вязкой среде, имеющей коэффициент вязкости η , и скоростью частицы v :

$$F = 6\pi\eta av; \quad (1-15)$$

здесь a — радиус частицы.

Под действием электрического поля X частица, находящаяся в жидкости, приобретает электрический поверхностный заряд q , образующий как бы подвижную обкладку двойного электрического слоя. Таким образом, величина $q = 4\pi a^2 \sigma$, где σ — плотность поверхностного заряда, представляет собой общий заряд подвижной обкладки двойного слоя. В однородном электрическом поле X и в предположении, что поле не влияет на заряд частицы, часть двойного слоя толщиной d , см, образо-

ванная ионами жидкости, смещается по направлению к одному из электродов, обнажая тем самым внутренний противоположно заряженный слой, расположенный на поверхности частицы. Таким образом, сама частица под действием силы $F_x = qX$ будет двигаться по направлению к противоположному электроду. В условиях равновесия скорость движения частицы v_x в электрическом поле X можно определить из соотношения

$$F_x = Xq = 4\pi a^2 \sigma X = 6\pi \eta a v_x \quad (1-16)$$

или

$$v_x = \frac{2}{3} \frac{a \sigma X}{\eta} \text{ и } k = \frac{v_x}{X} = \frac{2}{3} \frac{a \sigma}{\eta}. \quad (1-17)$$

Если толщина двойного слоя d , то соответствующий потенциал

$$\zeta = \frac{4\pi \sigma d}{D}, \text{ т. е. } \sigma = \frac{\zeta D}{4\pi d}$$

и, следовательно,

$$v_x = \frac{1}{6\pi} \frac{\zeta X D}{\eta} \frac{a}{d}. \quad (1-18)$$

Анализ дан в предположении, что подвижный двойной слой полностью смещается. Если частица радиуса a плотнее воды, то экспериментально скорость вертикального падения частицы можно найти из выражения:

$$\frac{4}{3} \pi a^3 (\rho - \rho_l) g = 6\pi \eta a v_g; \quad (1-19)$$

здесь v_g — скорость вертикального падения частицы под действием силы тяжести;

ρ и ρ_l — соответственно плотности частицы и жидкости;

g — ускорение силы тяжести.

В этом случае значения σ и ζ/d могут быть определены из выражения для горизонтальной скорости v_x . Если в жидкой вязкой среде находится мельчайший пузырек газа, то его радиус можно определить, измеряя скорость его подъема. Пузырек можно также центрировать по оси вращающейся трубки, наполненной жидкостью.

Если изготовить капилляры, применяемые в опытах по эндосмосу, из того же самого вещества, из которого

сделаны маленькие шарики, используемые в опытах по электрофорезу, то на основании полученных выше соотношений можно определить ζ из эндосмоса, а σ из катафореза и тем самым вычислить d .

Однако величина d является лишь некоторой эквивалентной толщиной двойного слоя и введена в предположении, что градиент потенциала является линейным. Из измерений эндосмотического потенциала и потенциала потока можно определить лишь ζ и σd , в то время как плотность заряда может быть вычислена из процесса катафореза при условии, что поле действует на весь заряд частицы $q = 4\pi\sigma a^2$, т. е. что заряженная поверхность частицы полностью обнажена.

При вычислениях по представленным выше формулам следует выражать P в $\text{дин}/\text{см}^2$, ζ , V_s и X в электростатических единицах, λ в электростатических единицах, I_s и I_v в электростатических единицах и σ в $\text{эл. ст. ед.}/\text{см}^2$. Можно привести следующий пример. Квинке, исследуя натриево-стекло в контакте с дистиллированной водой, показал, что подвижность $k = 3 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$. Величина электрокинетического потенциала ζ оказалась $4 \cdot 10^{-2} \text{ в}$, а $\sigma d = 1,6 \cdot 10^6 \text{ э. см}/\text{см}^2$. Если предположить, что $d = 10^{-5} \text{ см}$, то на 1 см^2 поверхности обкладки двойного слоя должно быть расположено $1,6 \cdot 10^{11}$ одновалентных ионов. На 1 см^2 геометрической поверхности стекла приходится примерно 10^{15} молекул воды, отсюда следует, что из 10^4 ионов, связанных на поверхности стекла, по меньшей мере один ион участвовал в образовании подвижной обкладки двойного слоя.

Следует указать, что значение электрокинетического потенциала $\zeta = 4 \cdot 10^{-2} \text{ в}$ очень мало, приблизительно в 25 раз меньше по сравнению с разностью потенциалов, которая создается в гальваническом элементе. Это наводит на размышление о том, какую ценность представляют собой результаты по определению электрокинетического потенциала ζ и насколько достоверны экспериментальные его значения, полученные в названных исследованиях.

В этой связи можно лишь сказать, что приведенные численные значения получены на основе упрощенной, даже примитивной, теории, вывод, к которому уже можно было прийти на основе того анализа вопроса, который был дан в начале главы.

Ф. Теория двойного слоя с учетом ионов обоих знаков

Выше при рассмотрении двойного слоя мы предполагали, что в растворе вблизи исследуемой поверхности находятся ионы только одного знака и что в основном эти ионы переходят в раствор из металла или другой среды. Однако в значительно большем числе случаев ионы раствора того или иного знака адсорбируются на исследуемой поверхности. В этом случае двойной слой состоит из ионов одного знака на поверхности и ионов обоих знаков в растворе. Такая структура двойного слоя приводит к более сложному распределению зарядов. Выше при оценке возможной толщины двойного слоя d и потенциала ζ указывалось, что поверхностные ионы находятся в связанном состоянии и что силы связи, действующие на ионы, расположенные на некотором расстоянии от поверхности, еще настолько велики, что эти ионы не могут быть легко удалены контактным способом или при движении раствора. Этот вывод означает нечто большее, чем простое утверждение, что ионы неподвижны из-за сильной связи с поверхностью. По существу он означает, что сама вода как среда находится под действием поверхностного поля и что ориентация полярных молекул воды достаточно велика для того, чтобы удерживать слой на расстоянии t от поверхности. Ионы, расположенные за этим слоем, подвижны. Толщину подвижного двойного слоя мы обозначим константой $1/K$, которая эквивалентна ранее использовавшейся константе d . Перейдем теперь к изложению теории в основном в той форме, как она была развита Дебаем и Хюккелем [Л. 22].

Допустим, что поверхность твердого тела в результате потери или захвата ионов приобретает некоторый электрохимический потенциал V_E . В результате на этой поверхности распределяется некоторый заряд. Противоположный по знаку заряд находится в жидкости. Однако он распределен неравномерно и при движении жидкости целиком не может смещаться. В соответствии с теорией, выдвинутой сперва Гауи [Л. 21], а затем Дебаем и Хюккелем [Л. 22], ионы наружного слоя образуют диффузное облако. Распределение их зависит как от поля, обусловленного фиксированными зарядами на поверхности твердого тела, так и от тепловой энергии ионов. Таким образом, распределение ионного заряда в жидкости

Можно характеризовать потенциалом ψ , который изменяется с расстоянием до поверхности в соответствии с электростатическими силами и законом распределения Больцмана (рис. 1). Если валентность иона z , то потен-

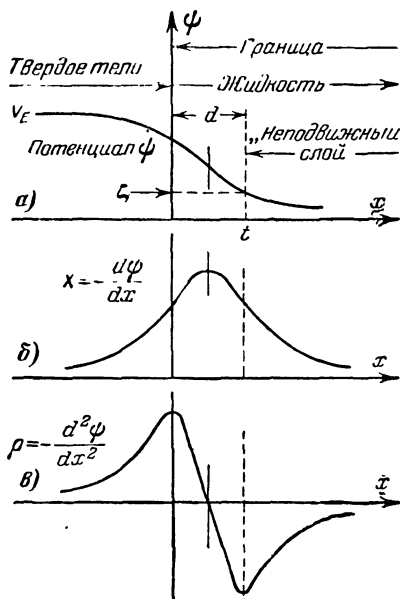


Рис. 1. Электрокинетический потенциал ψ , поле X и плотность заряда ρ как функции расстояния от поверхности (по теории Дебая—Хюккеля).

циальная энергия иона на расстоянии x , см, от поверхности равна $Z\psi e$, где $\psi = \psi(x)$ — потенциал в точке x , а e — заряд электрона. Согласно закону Больцмана плотность ионов N_i валентности Z_i

$$N_i = N_{0i} e^{-Z_i e \psi / kT}. \quad (1-20)$$

Валентность Z_i положительна для положительного иона и отрицательна для отрицательного. Плотность заряда, обусловленная всеми ионами,

$$\rho = \sum_i N_i Z_i e = e \sum_i N_{0i} Z_i e^{-Z_i e \psi / kT}; \quad (1-21)$$

знак ρ обратен знаку потенциала ψ .

Функция ψ должна удовлетворять уравнению Пуассона:

$$\nabla^2 \psi = -\frac{4\pi\rho}{D}. \quad (1-22)$$

Если исследуемая поверхность представляет большую плоскую поверхность, т. е. $R \gg d$, то распределение вдоль оси x будет линейным. Если к тому же все ионы одной валентности и, в частности, одинакова валентность положительных и отрицательных ионов, то уравнение (1-22) преобразуется к виду:

$$\begin{aligned} \nabla^2 \psi &= \frac{4\pi e N_0 Z}{D} [e^{-Ze\psi/kT} - e^{Ze\psi/kT}] = \\ &= \frac{8\pi e N_0 Z}{D} \operatorname{sh} \frac{Ze\psi}{kT} \approx \frac{8\pi e^2 N_0 Z^2 \psi}{DkT}. \end{aligned} \quad (1-23)$$

Использованная в (1-23) аппроксимация справедлива, так как отношение электрической энергии к кинетической $Ze\psi/kT \ll 1$ (даже, когда $Ze\psi/kT < 0,25$, относительная ошибка не превзойдет 1%). Таким образом (1-23) может быть записано в окончательной форме:

$$\nabla^2 \psi = K^2 \psi, \quad \text{где } K = \sqrt{\frac{8\pi e^2 N_0 Z^2}{DkT}}. \quad (1-24)$$

Коэффициент $1/K$ имеет размерность длины. N_0 дает концентрацию диссоциирующих молекул, дающих положительные и отрицательные ионы ².

Таким образом, для плоской поверхности или сферы, очень большой по сравнению с d , уравнение (1-24) и его решение могут быть записаны в следующей форме:

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = K^2 \psi; \quad \psi = Ae^{-Kx}.$$

¹ В физической литературе коэффициент $1/K$ называют радиусом Дебая или радиусом экранирования. Формулы (1-24) очень часто используют для вычисления радиуса экранирования в твердом теле, в частности, в полупроводниках, где носителями заряда являются электроны или дырки. (Прим. перев.)

² Иногда вместо N_0 используют обозначение $\Gamma/2$. В этом случае концентрация, выраженная в молях на литр, равна $C = 1000 N_0/N_A$, где N_A — число Авогадро. Тогда $\frac{\Gamma}{2} = \frac{1}{2} CZ^2 = \frac{1}{2} \frac{1000 N_0}{N_A} Z^2$, $N_0 = \frac{N_A}{1000} \cdot \frac{\Gamma}{2} \cdot \frac{1}{Z^2}$. (Прим. автора.)

Коэффициент A определяется из граничных условий. В частности, его удобно определить, исходя из значения плотности заряда в точке $x=t$, т. е. на границе поверхностного слоя сильно связанных ионов. Поскольку диффузно распределенный заряд наружного слоя полностью экранирует заряд внутреннего (поверхностного) слоя, плотность заряда внутреннего (поверхностного) слоя может быть определена из уравнения

$$\sigma = \int_t^{\infty} \rho dx = \int_t^{\infty} \frac{DK^2}{4\pi} A e^{-Kx} dx = \frac{DK}{4\pi} A e^{-Kt} \quad (1-25)$$

Таким образом, зависимость потенциала ψ от координаты x имеет вид:

$$\psi = \frac{4\pi\sigma}{DK} e^{K(t-x)}. \quad (1-26)$$

Здесь t — толщина слоя жидкости, прочно связанного с рассматриваемой поверхностью, т. е. толщина слоя, в пределах которого жидкость и ионы настолько прочно связаны с поверхностью, заряженной противоположным по знаку зарядом, что их нельзя сместить одним из указанных выше способов. Если теперь обозначить $\psi_{x=t} = \zeta$, то

$$\zeta = \frac{4\pi\sigma}{DK}. \quad (1-27)$$

Отсюда видно, что величина $1/K$ (радиус экранирования) эквивалентна d — толщине подвижного двойного слоя, который анализировался выше. $1/K$ можно рассматривать как расстояние, на котором начальный потенциал (в точке $x=t$) падает в $1/e$ раз. В воде при температуре 25°C $K = 0,33 \cdot 10^8 \sqrt{\Gamma/2} \text{ см}^{-1}$.

Если $\Gamma/2$ принимает значения 1, 10^{-1} , 10^{-2} и 10^{-3} , то радиус экранирования $1/K$ соответственно равен 3,0; 9,6; 30,3 и $95,8 \cdot 10^{-8} \text{ см}$. Таким образом, толщина двойного слоя и электрокинетический потенциал ζ изменяются при изменении концентрации электролита даже в том случае, когда величина σ остается постоянной. Следует заметить, что для разбавленных растворов толщина двойного слоя (радиус экранирования) может быть порядка 10^{-6} — 10^{-5} см . При увеличении концентрации раствора $1/K$ уменьшается, так как при большей концентрации ионов

полное экранирование происходит на меньшем расстоянии от поверхности. Аналогичную зависимость потенциала ψ от координаты можно получить для частицы, имеющей сферическую форму:

$$\psi = \frac{q}{D} \cdot \frac{e^{-Kx}}{x} = \frac{4\pi r^2 \sigma}{D} \cdot \frac{e^{-Kx}}{x}; \quad (1-28)$$

здесь r — радиус частицы;

q — суммарный заряд сферы;

σ — плотность поверхностного заряда;

x — расстояние от точки, в которой вычисляется потенциал ψ , до центра сферы.

Предполагается, что заряд частицы равномерно распределен по ее поверхности или объему.

Потенциал на поверхности сферической частицы совпадает с потенциалом внутренней обкладки двойного слоя:

$$\psi_{x=r} = \zeta = \frac{q}{Dr} e^{-Kr} = \frac{4\pi \sigma r}{D} e^{-Kr}. \quad (1-29)$$

Для разбавленных растворов и частиц, имеющих достаточно малый радиус,

$$\zeta = \frac{q}{Dr} \left(\frac{1}{1+Kr} \right) = \frac{4\pi \sigma r}{D(1+Kr)} = \frac{4\pi \sigma r}{D} \frac{1/K}{(1/K+r)}. \quad (1-30)$$

Если рассматриваемая частица подчиняется закону Стокса, то выражение для электрофоретической подвижности имеет вид:

$$\begin{aligned} \frac{v}{X} = k &= \frac{q}{6\pi\eta r} \frac{1}{1+Kr} = \\ &= \frac{4\pi\sigma r^2}{6\pi\eta r} \left(\frac{1}{1+Kr} \right) = \frac{2}{3} \frac{r\sigma}{\eta} \left(\frac{1}{1+Kr} \right). \end{aligned} \quad (1-31)$$

Это же выражение было получено Хюккелем и для сферической частицы большого радиуса. Теория Смолуховского приводит к следующему выражению для подвижности:

$$\frac{v}{X} = k = \frac{q}{4\pi\eta r} \frac{1}{1+Kr} = \frac{r\sigma}{\eta} \left(\frac{1}{1+Kr} \right). \quad (1-32)$$

Элементарная теория, изложенная выше [см. раздел Е, формула (1-17)], приводит к выражению $k = \frac{2}{3} \frac{r\sigma}{\eta}$.

В теории Хюккеля предполагается, что частица и среда обладают одной и той же проводимостью. Это эквивалентно предположению, что частица настолько мала, что на участке двойного слоя не происходит заметного искажения внешнего поля. Это означает, что величина λ должна быть мала по сравнению с $1/K$. Для сфер промежуточных размеров Генри [Л. 23] получил следующее выражение:

$$\frac{v}{X} = \frac{\zeta D}{6\pi\eta} f(K, r). \quad (1-33)$$

Когда радиус шара велик по сравнению с радиусом экранирования $1/K \equiv d$, то $f(K, r) = 1,5$, а когда радиус шара мал по сравнению с радиусом экранирования $f(K, r) = 1$. Элементарная теория приводит к слишком большим значениям подвижности k , так как она пренебрегает фактором r/d или Kr (при $r \gg d$ обе теории находятся в согласии, как это и следовало ожидать).

Природа двойного слоя и соответствующее ему распределение потенциала и поля хорошо иллюстрирует рис. 1. Кривые, представленные на рисунке, заимствованы из учебника по физической химии Тэйлора и Глэстоуна [Л. 24], одновременно содержащего краткое изложение теории Дебая. Кривые a , b и v рис. 1 соответственно дают распределение потенциала ψ , напряженности поля X и плотности заряда ρ , являющихся функцией координаты x . Максимум положительного заряда расположен на поверхности твердого тела, а максимум отрицательного заряда — в точке $x=t$, где t — толщина слоя, прочно связанного с поверхностью. Электрохимический потенциал V_E представлен на рис. 1, a . Из этого же рисунка видно, что электрокинетический потенциал ζ представляет собой значение потенциала V_E в точке $x=t$ и, как правило, не превышает 5—10% максимального значения V_E . Отсюда, в частности, следует, что зарядение, осуществляемое на основе электрохимического механизма, менее эффективно, чем можно было ожидать, если были бы полностью удалены все ионы двойного слоя.

Эверсоль и Лар [Л. 25] проделали ряд дальнейших вычислений, которые позволяют, используя известную экспериментальную зависимость ζ от концентрации, определить значения σ_0 и ψ в точке $x=t$, а также радиус экранирования $1/K$ для растворов KCl , $NaCl$ и KJ , движущихся через капилляры в керамике и боросиликатном

стекле, на базе исследований эндосмоса и измерения потенциалов потока. В основу этих расчетов положено уравнение (1-23):

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{8\pi NZe}{D} \operatorname{sh} \frac{Ze\psi}{kT}. \quad (1-34)$$

Полагая в соответствии с (1-24) $(8\pi N_0 Z^2 e^2 / DkT)^{1/2} = K$ и вводя обозначение $eZ/kT = a$, авторы, вводя граничные условия $\psi = \psi_0$ при $x = 0$ и $\psi = \zeta$ при $x = t$, интегрируют (1-34) и получают следующие выражения:

$$2Kt = \log \frac{\operatorname{ch} a\psi_0/2 - 1}{\operatorname{ch} a\psi_0/2 + 1} - \log \frac{\operatorname{ch} a\zeta/2 - 1}{\operatorname{ch} a\zeta/2 + 1}. \quad (1-35)$$

Так как

$$\frac{d\psi}{dx} = -\frac{4\pi\sigma}{D} = -\left[\frac{16\pi NkT}{D} \left(\operatorname{ch} \frac{eZ\psi}{kT} - 1 \right) \right]^{1/2}, \quad (1-36)$$

$$\sigma = \frac{4\pi NZe}{K} \operatorname{sh} \frac{a\psi_0}{2};$$

или для воды при $D = 78,8$ и $T = 289,2$

$$\sigma = 35300C^{1/2} \operatorname{sh} 19,5\psi_0. \quad (1-37)$$

Если ψ_0 не зависит от концентрации, то из уравнения (1-35) может быть получено следующее выражение:

$$2t(K_2 - K_1) = \log \frac{(\operatorname{ch} a\zeta_1/2 - 1)(\operatorname{ch} a\zeta_2/2 + 1)}{(\operatorname{ch} a\zeta_1/2 + 1)(\operatorname{ch} a\zeta_2/2 - 1)}. \quad (1-38)$$

Здесь ζ_1 и ζ_2 соответствуют двум значениям концентрации C_1 и C_2 .

Из соотношения (1-38) при наличии необходимых экспериментальных данных можно определить t ; (1-35) дает ψ_0 как функцию σ_0 . Из соотношения (1-36) можно вывести обратную зависимость.

В табл. 2 приведены некоторые результаты расчетов по представленным выше формулам.

Предположение, что ψ_0 не зависит от концентрации, может быть причиной некоторых расхождений. Например, для шариков и капилляров, изготовленных из пирекса, значения ψ_0 совпадают, тогда как ζ и t различаются. Однако это может быть вызвано тем, что при движении жидкости в капилляре величина t_0 испытывает значительно большие изменения, чем в случае эндосмоса. Такое изменение вполне возможно, так как в зависимости от силы потока в него в большей или меньшей сте-

Значения ϕ_0 , ζ , σ_0 и t по Эверсоллю и Лару [Л. 25]

Метод	Веще- ство	Материал капилляра	Молярная концен- трация C	ζ , в	ϕ_0 , в	σ_0 , эл.-ст. ед/см ²	t , см
Электросмос	NaCl	Керамика	0,316	0,010	0,042	24 300	7,5·10 ⁻⁸
Электросмос	NaCl	Керамика	0,10	0,024	0,056	13 700	7,5·10 ⁻⁸
Электросмос	NaCl	Керамика	0,0316	0,036	0,060	7 680	7,5·10 ⁻⁸
Электросмос	NaCl	Керамика	0,010	0,04	0,053	4 320	7,5·10 ⁻⁸
Потенциал потока	KCl	Керамика	0,010	0,005	0,028	1 980	4,69·10 ⁻⁷
Потенциал потока	KCl	Керамика	0,005	0,0104	0,032	1 390	4,69·10 ⁻⁷
Потенциал потока	KCl	Керамика	0,001	0,0156	0,026	624	4,69·10 ⁻⁷
Потенциал потока	KCl	Керамика	0,0001	0,0228	0,027	198	4,69·10 ⁻⁷
Потенциал потока	KCl	Керамика	0,00005	0,0262	0,029	139	4,69·10 ⁻⁷
Осмос	KCl	Шарик из пирекса	0,01	0,04	0,135	3 040	2,57·10 ⁻²
Осмос	KCl	Шарик из пирекса	0,0001	0,095	0,111	1 100	2,57·10 ⁻²
Осмос	KCl	Капилляр из пирекса	0,010	0,053	0,107	4 330	1,5·10 ⁻²
Осмос	KCl	Капилляр из пирекса	0,0001	0,098	0,107	1 160	1,5·10 ⁻²
Осмос	KCl	Стекло	0,001	0,049	0,130	1 230	6,26·10 ⁻²
Осмос	KCl	Стекло	0,0001	0,079	0,113	780	6,28·10 ⁻²

пени могут вовлекаться поверхностные слои жидкости, имеющие сильную связь с поверхностью и в обычном состоянии образующие «неподвижный» слой толщиной t . Как уже было показано, предположение о наличии неподвижного слоя жидкости, состоящего из большого числа молекулярных слоев и содержащего часть ионов, дает возможность объяснить зависимость ζ от концентрации раствора.

Из представленных в таблицах данных видно, что величина ζ изменяется в пределах от $0,2 \psi_0$ до ψ_0 . Как правило, отношение ζ/ψ_0 возрастает при уменьшении концентрации ионов в растворе, как это можно было ожидать. Величина ψ_0 не обнаруживает определенной зависимости от концентрации и может вовсе не претерпевать изменений. Плотность поверхностного заряда σ_0 падает в месте с концентрацией. Величина t изменяется в пределах от $7,5 \cdot 10^{-8}$ до $6 \cdot 10^{-7}$ см. Эти численные значения t характеризуют предельную толщину ($\sim 7 \cdot 10^{-7}$ см) водных пленок в момент их разрушения. Численные значения t также соизмеримы с размерами капель при отрицательном или положительном зарядении при электризации разбрызгиванием. Максимальная плотность поверхностного заряда σ_0 составляет $8 \cdot 10^{-6}$ к/см² (или $2,4 \cdot 10^4$ эл.-ст. ед./см²), т. е. на 1 см² поверхности приходится $5 \cdot 10^{13}$ одновалентных ионов. Эти данные следует считать вполне правдоподобными. Расчетные значения ζ/ψ_0 оказались несколько больше по сравнению с значениями, полученными другими авторами. В целом же результаты этих расчетов представляются вполне удовлетворительными.

Г. Потенциал замерзания Воркмана—Рейнольдса¹

В настоящее время открыто еще одно новое явление, которое наряду с электролитическими процессами приво-

¹ Явление, описываемое здесь автором, наблюдалось в Бразилии Коста Рибейро (Ann. Acad. Brasil. Ci., 22, 3, 1950) в 1950 г., по-видимому, независимо от Воркмана и Рейнольдса и получило название *термодизлектрического эффекта*. Рибейро показал, что в отсутствие внешнего поля переход ряда веществ из жидкого состояния в твердое сопровождается появлением статических зарядов. Однако в отличие от электретов такие вещества обнаруживают не объемное, а поверхностное распределение заряда. Большая часть этих исследований была выполнена на карнаубском воске. (Прим. перев.)

диг к статической электризации. Это явление было обнаружено в связи с исследованием возможных механизмов, лежащих в основе образования статических зарядов в грозových облаках.

В 1946 г. Гунне и Дингер [Л. 26] обнаружили электризацию, которая имела место при замерзании воды. При этом один измерительный электрод находился в воде, а другой во льду. К несчастью, вода, которой они пользовались, не имела достаточного количества примесей, вследствие чего им удалось наблюдать лишь незначительные потенциалы. Однако они заметили, что в то время, когда лед таял, воздух над тающим льдом обнаруживал положительный заряд. Это явление они связали с образованием брызг при освобождении из тающего льда пузырьков воздуха. Ниже мы рассмотрим это явление более подробно в связи с процессом электризации при разбрызгивании. Этот же механизм заряжения, связанный с образованием пузырьков воздуха, повторно наблюдался и при дроблении морских волн. Работая в Нью-Мексико, Воркман и Рейнольдс [Л. 27] совершенно независимо от Гунна и Дингера обнаружили электризацию при замерзании переохлажденных капель воды при столкновении с холодной металлической пластиной. Хотя эти результаты и были ошибочны, авторам случайно удалось наблюдать очень сильное заряжение. В этом опыте между электродами, имевшими контакт соответственно с твердой и жидкой фазами, была обнаружена разность потенциалов порядка 50 в. В другом опыте сосуд с водой охлаждался с одного конца, причем электрод, окруженный льдом, заземлялся, а электрод, находившийся в воде, соединялся с электрометром. Между указанными электродами была обнаружена разность потенциалов порядка 230 в, которая сохранялась все то время, в течение которого вода замерзала. Охлаждение воды в сосуде производилось с помощью медного блока, имевшего температуру в интервале от -5 до -30°C .

Большая разность потенциалов наблюдалась только тогда, когда концентрация примесей в воде была достаточно велика — в пределах от 10^{-3} до 10^{-6} нормального раствора. Эта разность потенциалов изменялась в зависимости от вида использованного электролита. Так, для раствора $5 \cdot 10^{-3} \text{ M NH}_4\text{OH}$ наблюдалась разность потенциалов порядка 230 в, причем вода была отрицательно

заряжена по отношению ко льду. При замерзании относительно чистой воды, не содержащей NH_3 , наблюдалась ничтожная разность потенциалов порядка нескольких вольт. С другой стороны, раствор $10^{-5} N$ фтористых соединений обнаружил разность потенциалов $+34$ в, причем вода оказалась заряженной положительно, а лед — отрицательно. Растворы хлоридов и бромидов щелочей также обнаружили положительный заряд, однако разность потенциалов в этом случае оказалась несколько меньше. Растворы солей аммония в воде, напротив, приобретали более или менее значительный отрицательный заряд. Раствор $10^{-5} N$ NaCl нейтрализовал действие ионов аммония. Для чистого раствора $10^{-4} N$ NaCl наблюдалась разность потенциалов $+30$ в. В течение всего времени замерзания этого раствора во внешней цепи измерительных электродов наблюдался ток. Его интегрирование по времени показало, что на каждый 1 см^3 раствора при замерзании выделялся заряд порядка $90\,000 \text{ эл.-ст. ед.}$ При концентрации выше $10^{-4} N$ потенциал падал до нуля.

Обычно поглощение замерзающим раствором отрицательных ионов приводит к образованию разности потенциалов между твердой и жидкой фазами. Например, ион F может свободно внедряться в структуру льда, поскольку он изоморфен иону OH^- . С другой стороны, ионы NO_3^- и CH_3COO^- не поглощаются льдом и остаются в растворе.

Описанный выше эффект является одним из тех явлений из области физики твердого тела, которым пока дано только чисто умозрительное объяснение. Измерение величины разделенных зарядов указывает, что концентрация заряженных центров во льду, образуемом из разбавленных растворов, приближается к концентрации примесных центров в кристаллах полупроводников, используемых в качестве выпрямителей. Максимальная величина разделенных зарядов обусловлена внедрением одного иона примеси в расчете на $3 \cdot 10^7$ молекул воды, что соответствует концентрации примесных ионов во льду порядка 10^{15} см^{-3} . Проводимость льда, приготовленного указанным выше способом, оказалась необычайно чувствительной к концентрации примесей. Например, при изменении концентрации раствора NH_4OH в пределах от $6,5 \cdot 10^{-5} N$ до $9,5 \cdot 10^{-5} N$ проводимость соответствующую

щих образцов льда изменялась не менее, чем в 200 раз. Отдельные исследования показали, что образцы льда, приготовленные из разбавленных растворов, обнаруживали значительные выпрямляющие свойства.

Во время замерзания раствора снимались кривые зависимости разности потенциалов от времени. Заметная разность потенциалов обнаруживалась по прошествии примерно 10 сек после того, как тонкий слой раствора на дне сосуда успевал замерзнуть. По существу это время было необходимо для формирования слоя льда, изолирующего раствор от сосуда. Примерно через 15 сек после появления заметной разности потенциалов были отмечены небольшие, но резкие колебания измеряемого сигнала. Такого же рода колебания наблюдались в тот момент, когда почти вся дистиллированная вода успевала замерзнуть. Эти колебания измеряемой разности потенциалов могли быть вызваны утечками заряда, имевшими место сразу после замерзания раствора. Удельное сопротивление льда, приготовленного из обычной дистиллированной воды, может быть в тысячу раз больше, чем удельное сопротивление льда, приготовленного из раствора $10^{-4} N NaF$. Дистиллированная вода при замерзании обнаруживала относительно неустойчивую временную зависимость разности потенциалов по сравнению с растворами фтористых соединений. Возможно, что эти колебания измеряемой разности потенциалов были обусловлены изменением концентрации и характера ионов в жидкой фазе раствора в процессе его замерзания.

Ряд последующих экспериментов почти не оставил сомнения в том, что наблюдаемое явление имеет ионную природу. В этих опытах производилось замораживание раствора $7 \cdot 10^{-5} N NaCl$ в атмосфере гелия. В процессе замораживания для измерения тока, обусловленного напряжением в несколько вольт, использовалось сопротивление электрометра 20 *Мом*. Когда половина раствора замерзла, оставшийся жидкий раствор слили в один сосуд, а лед переложили в другой. После того как в обоих сосудах раствор достиг комнатной температуры, для каждой части раствора произвели измерение рН. Непосредственно перед замерзанием раствор имел рН=6,3. После опыта та часть раствора, которая образовалась из тающего льда, имела рН=6,2, тогда как незамерзшая часть раствора имела рН=7,0. Таким образом, ионы Cl^-

из раствора захватывались в процессе кристаллизации твердой фазой, в то время как ионы Na^+ оставались преимущественно в жидкой фазе раствора, что приводило к образованию NaOH и к снижению концентрации водородных ионов.

Указанное изменение в значении pH соответствует увеличению концентрации ионов OH^- до значения $2,4 \cdot 10^{14}$ или разрядке такого же числа ионов Na^+ в 1 см^3 незамерзшего раствора. Разряд такого числа ионов сопровождался бы освобождением около $102 \cdot 10^3 \text{ эл.-ст. ед.}$ заряда. Принимая во внимание возможные утечки, следует признать, что эта величина хорошо согласуется со значением заряда в $90\,000 \text{ эл.-ст. ед.}$ на 1 см^3 , измеренного при замораживании раствора $10^{-4} N \text{ NaCl}$.

Энергия, соответствующая возникновению разности потенциалов порядка 200 в , составляет $3 \cdot 10^{-10} \text{ эрг}$, что в $3\,000$ раз превосходит скрытую теплоту плавления в расчете на одну молекулу. Все это позволяет предположить наличие коллективного взаимодействия на границе между кристаллом и раствором.

Воркман и Рейнольдс делают попытку объяснить это явление на основе структурных изменений в точке фазового перехода. При этом они ссылаются на Эррера, который в какой-то мере обосновал возможность таких структурных изменений. По мнению Эррера, жидкие вещества, молекулы которых обладают постоянными дипольными моментами, при замерзании проходят через определенное состояние, которое он назвал «коллоидальным». Состояние характеризуется образованием коллоидных частиц, размер которых может изменяться в пределах от 10^{-7} до $500 \cdot 10^{-7} \text{ см}$. Далее следует предположить, что эти частицы являются доменами, в пределах которых молекулярные дипольные моменты оказываются упорядоченными. В результате такой домен обладает значительно большим электрическим моментом, чем отдельная молекула¹. Остается только предположить, что поляризация этих доменов не может компенсироваться ионами. Вопрос о том, почему лед не проявляет полярных свойств, до сих пор остается открытым.

¹ Следует заметить, что автор получил непосредственно доказательство существования групп ориентированных полярных молекул в маленьких каплях воды при изучении конденсации облака. См. [Л. 28]. (Прим. автора.)

Тем самым Воркман и Рейнольдс высказали предположение, что наблюдаемое явление электризации обусловлено главным образом структурными изменениями, сопровождающими фазовый переход (Паулинг, в частности, подсчитал, что при замерзании воды 15% всех водородных связей должны разрушаться). Исходя из этого предположения, были предсказаны аналогичные явления и для других веществ, обнаруживающих заметные структурные изменения при переходе из жидкого состояния в твердое. Таким веществом является, в частности, салол¹. При затвердевании салола наблюдалась электризация, которая, как полагают, имеет ту же природу, что и описанная выше электризация льда. Затвердевание салола сопровождалось током во внешней цепи. Хотя этот ток был мал, он мог быть уверенно зарегистрирован (электропроводность твердого салола очень низка). Измеряемая разность потенциалов достигала 45 в, причем твердая фаза была заряжена положительно по отношению к жидкой.

В этих опытах анализ примесей, присутствующих в салоле, не производился. В салол также не вводились какие-либо определенные примеси с целью обнаружения их влияния на наблюдаемый эффект. Тем не менее, по мнению Воркмана и Рейнольдса, опыты с салолом дают по меньшей мере косвенное доказательство того, что наблюдаемая электризация связана со структурными изменениями.

Остальная часть работы Воркмана и Рейнольдса [Л. 27] была посвящена анализу той роли, которую исследованное ими явление может играть при образовании статических зарядов в грозových облаках. Если падающие частицы града или снега сталкиваются с переохлажденными каплями воды, то в этом случае замерзание воды и последующее удаление незамерзшей воды вертикальным воздушным потоком приводит как к образованию статических зарядов, так и к их разделению в пространстве. Авторы отмечают, что в районе Нью-Мексико в выпадающем дожде преобладающими примесями являются NaCl и CaCO₃, причем, дождевая вода содержит

¹ Интересно отметить, что салол в температурной области, близкой к точке плавления, обнаруживает жидкокристаллическое состояние. Не исключено, что рассматриваемый эффект в салоле связан с образованием жидких кристаллов. (Прим. перев.)

эти примеси в виде раствора $10^{-4} M$. Наличие таких примесей приводит к тому, что вода оказывается положительно заряженной по отношению ко льду. Благодаря присутствию в атмосфере CO_2 $CaCO_3$ переходит в двууглекислый кальций, активно заряжающее вещество. Таким образом, положительный заряд уносится вверх и концентрируется в верхней части грозового облака, тогда как крупные отрицательно заряженные частицы льда скапливаются в нижней части грозового облака. Тающие при падении градины сливаются с встречающимися их каплями и разделяют с ними свой заряд. Лабораторные испытания в специальной камере холода с искусственными частицами града показали, что при столкновениях шариков льда и капель воды можно получить потенциалы того же порядка величины и знака, что и при замораживании сравнительно больших масс воды в чашах. Если шарик при столкновении нагревается до $0^\circ C$, то последующее столкновение с каплей воды приведет к приобретению заряда. Возникновение грозы требует более чем 1 эл.-ст. ед. на 1 см^3 воды, а более вероятно — около 5 эл.-ст. ед./ см^3 . Подобный эффект можно воспроизвести в лабораторных условиях при заряде, в тысячи раз меньшем, если обеспечить осуществление повторных столкновений.

Дальнейшие исследования Рейнольдса и Воркмана [Л. 29] были направлены на выяснение природы электризации, имеющей место при контакте двух кусков льда различной температуры. Можно было предположить, что между такого рода электризацией и потенциалами замерзания существует определенная связь. Эти исследования дополнили перечисленные выше результаты еще одним фактом. Оказалось, что знак разности потенциалов между жидкой и твердой фазами, а также величина зарядов, разделенных в процессе замерзания разбавленного раствора, полностью не определяются видом и концентрацией ионов в растворе. Эксперименты показывают, что большое влияние на знак и величину разделенных зарядов оказывает поверхность, на которой происходит замерзание раствора. Так, при замораживании на подложке из Pt или Ni получались различные по величине и знаку заряды.

В более позднем отчете [Л. 29], который явился результатом тщательного исследования контактного заря-

жения частиц льда, авторы приходят к выводу, что «знак и величина зарядов, разделенных при замерзании разбавленных водных растворов, не определяются целиком свойствами самого раствора, но зависят также от характера или состояния поверхности, на которой замерзает раствор. Далее исследование влияния свойств подложки на величину потенциалов замерзания подтверждает предположение, что электризация, возникающая при трении двух кусков льда, обусловлена смерзанием пленки жидкости, образовавшейся за счет давления и выделения тепла при трении. Это предположение основано, главным образом на том факте, что полярность заряжения, наблюдаемого при образовании того куска льда, который является подложкой, остается той же самой при замерзании на поверхности этой подложки второго раствора независимо от того, какие ионы присутствуют в этом втором растворе».

Далее авторы приводят следующие дополнительные аргументы: «Было определено установлено, что разделение зарядов, имеющее место при замерзании разбавленных водных растворов, определяется преимущественным внедрением тех или иных ионов раствора в решетку кристаллов льда. Если разделение зарядов в процессе трения между двумя кусками льда обусловлено повторным смерзанием тонкого слоя жидкости, образовавшегося в результате трения, то в этом слое должны присутствовать ионы в достаточном количестве. (Ранее было показано, что тщательно приготовленная дистиллированная вода при замерзании не обнаруживает электризации). При замораживании же воды после ее обычного переливания или какого-либо другого обращения с ней она заряжается отрицательно по отношению ко льду, что объясняют случайным загрязнением воды следами аммония, поглощенного из воздуха. Эту точку зрения можно подтвердить некоторыми простыми соображениями. В процессе трения двух кусков чистого льда смещение этих кусков относительно друг друга на 10 см приводит к образованию заряда порядка 1 эл.-ст. ед. Предположив, что слой жидкости, образованный на участке контакта, имеет ширину 10^{-2} см и толщину 10^{-3} см , мы приходим к выводу, что на указанном выше отрезке пути происходит таяние и последующее смерзание слоя воды объемом в 10^{-7} л. Для образования указанного выше

заряда необходимо, чтобы концентрация ионов в воде была не ниже, чем $3 \cdot 10^{-6} N$. Это значение оказывается слишком большим по сравнению с концентрацией, определяемой из измерений объемной электропроводности воды. Однако можно полагать, что в поверхностном слое на границе между водой и льдом концентрация ионов может достигать столь больших значений. Следует также ожидать, что вода будет содержать случайные загрязнения, обусловленные ее неизбежным контактом с воздухом в процессе образования льда. Поскольку хорошо известно, что примеси изгоняются из растущего кристалла льда, то естественно предположить, что эти примеси в значительной мере концентрируются в поверхностном слое образующегося льда. В дальнейшем было обнаружено, что заряды, разделяемые в процессе трения двух кусков льда, значительно возрастают в том случае, когда один из кусков льда приготавливается из раствора NaCl или NH_4OH , имеющего концентрацию $10^{-4} N$ и выше. Все это подтверждает высказанную выше точку зрения на природу электризации, имеющей место при трении двух однородных кусков льда».

В заключение Воркман и Рейнольдс [Л. 29] высказывают следующие предположения относительно механизма возникновения потенциалов замерзания:

«Электрические эффекты, сопровождающие процесс замерзания разбавленных водных растворов, по-видимому, обусловлены ионным обменом между кристаллом и раствором, происходящим на поверхности растущего кристалла. При этом ионы могут захватываться растущим кристаллом, в результате чего этот кристалл оказывается электрически заряженным. Этот процесс можно рассматривать как один из видов избирательной адсорбции на поверхности кристалла, непрерывно самовосстанавливающейся.

Эксперимент дает достаточное доказательство того, что электризация, наблюдаемая во время роста кристалла, в значительной мере определяется условиями, которые имеют место на границе раздела между подложкой и раствором непосредственно перед его замерзанием, и что влияние этих условий как бы распространяется на значительное расстояние (по меньшей мере на 1 мм) в кристалл, который растет на подложке. По-видимому, твердая подложка оказывает ориентирующее действие

на прилегающий к ней слой жидкости. Этот эффект может быть связан с существованием электрических полей на границе раздела подложка — раствор, которые ориентируют молекулы воды, имеющие большие дипольные моменты.

Другим подтверждением существования двойных электрических слоев на границе между твердым телом и электролитом могут служить результаты соответствующих электрокинетических исследований. Происхождение и структура этих двойных слоев остаются в значительной мере невыясненными. Современная теория указывает, что такой двойной слой состоит из «неподвижного» слоя ионов, сильно связанных с поверхностью твердой подложки, и второго диффузного слоя противоположно заряженных ионов». Наличие такого двойного слоя приводит к возникновению электрокинетического потенциала ζ . Величина и знак этого потенциала зависят от свойств твердого тела, а также от характера и концентрации ионов в растворе. В диффузной части двойного слоя ионы совершают свободное тепловое движение. Однако их распределение не является равномерным из-за наличия электростатического поля, обусловленного рядом ионов, связанных на поверхности твердого тела.

Хенникер [Л. 30] пришел к выводу, что градиент потенциала в двойном слое может быть равен ¹ 243 кв/см. Он экспериментально показал, что замедление движения потока воды в капиллярах может быть объяснено на основе предположения об ориентации в этом поле многих слоев полярных молекул воды. Хенникер [Л. 31] приводит и другие доказательства в пользу механизма образования ориентированных слоев воды на границе раздела. По его мнению, толщина этих слоев может достигать нескольких сотен ангстрем. Как указывалось выше, Эверсоль и Лар [Л. 25] разработали методику расчета потенциала ζ . Результаты этого расчета приводят к предположению о наличии слоя ориентированных молекул H_2O толщиной от 8 до 63 Å.

Если основная часть молекул воды в первоначальном слое льда ориентирована одинаковым образом, то

¹ Приведенные предельные значения σ_0 для растворов показывают, что поверхностные заряды обуславливают градиенты порядка 120 кв/см. (Прим. автора.)

внешнее поле этих ориентированных молекул обуславливает избирательное внедрение ионов одного и того же знака в растущий лед. Внешнее поле, вызванное ориентированными во льду молекулами, приводит к ориентации молекул в прилегающем слое жидкой фазы, что объясняет избирательное внедрение ионов одного знака в твердую фазу, на протяжении всего процесса роста кристалла льда. Это подтверждается, в частности, еще и тем фактом, что напряженность поля на расстоянии 10 \AA от молекулы H_2O составляет $1,5 \cdot 10^6 \text{ в/см}$.

Воркман и Рейнольдс подчеркивают, что энергия, необходимая для перехода одного иона через барьер, высота которого эквивалентна измеренной разности потенциалов между водой и льдом, равна скрытой теплоте замерзания в расчете на 3 000 молекул воды. Трудно себе представить механизм, с помощью которого один ион мог бы приобрести столь большую энергию. Однако это находится в непосредственной связи со сделанным выше выводом о том, что электрическое поле проникает на значительное расстояние в жидкость, подобно тому как поле относительно слабого магнита может распространяться на значительную глубину посредством промежуточной цепи из частиц железа. Поскольку цепь ориентированных молекул переходит из льда в жидкость, то соответствующий ион жидкости может оказаться связанным в конце этой цепи и удерживаться в этом положении до тех пор, пока он не будет захвачен продвигающейся поверхностью растущего кристалла льда. Таким образом энергия, необходимая для преодоления ионом вышеуказанного потенциального барьера, обеспечивается самим процессом кристаллизации, при котором заряженная поверхность кристалла продвигается по направлению к связанному иону.

К сожалению, в настоящее время мы не располагаем необходимыми сведениями относительно электрической структуры жидкости на границе раздела между жидкостью и подложкой (в условиях, близких тем, в которых исследуются потенциалы замерзания), которые позволили бы предсказать ориентацию молекул воды в первоначальном слое льда. Такого рода исследования сейчас ведутся, однако в целом проблема является очень сложной. Так, об ориентации молекул воды нельзя су-

дить только по одному знаку потенциала ζ ; возможно, молекула может непосредственно адсорбироваться на подложке, может она и ориентироваться в противоположном направлении в самом растворе под действием поля, образованного наружной обкладкой двойного слоя, при наличии ионов другого рода. Соотносительное число этих молекул зависит от концентрации и характера ионов в растворе, а также от природы подложки.

Предварительные попытки по измерению потенциала ζ для платины в контакте с NH_4OH и NaCl методом Климана и Фредериксона указывают, как и следовало ожидать, на то, что знак потенциала ζ один и тот же для обоих растворов в температурном интервале от 0 до 22°C . Это приводит к заключению, что либо диполи воды в указанных растворах ориентируются в различных участках двойного слоя, либо степень их ориентации на поверхности раздела металл — жидкость недостаточна для того, чтобы вызвать ориентацию диполей в первоначальном слое льда. Последнее предположение представляется наиболее правдоподобным. Из него следует, что разность потенциалов между твердой и жидкой фазами возникает почти мгновенно после того, как начинается процесс кристаллизации льда, и эта разность потенциалов обуславливает ориентацию молекул воды в тех слоях жидкой фазы, которые непосредственно прилегают к продвигающейся поверхности льда. Если ориентация молекул воды на поверхности раздела металл — электролит имеет место до начала процесса кристаллизации, то не исключено, что уже этот эффект приводит к дальнейшей ориентации молекул воды, расположенных на расстоянии порядка нескольких миллиметров. Этот механизм представляется автору вполне логичным, поскольку электрическая поляризация в действительности может иметь место на поверхности платины в присутствии разбавленных растворов обусловлена потенциалом ζ .

По поводу особой роли, которую ионы NH_4^+ и F^- играют в механизме образования потенциалов замерзания, следует сделать следующее замечание. Ионы, которые особенно легко внедряются в кристаллическую решетку твердого тела, могут оказывать сильное влияние на структуру двойного слоя. В этом отношении наблюдается заметное сходство между ионами NH_4^+ и F^- и соответственно ионами H^+ и OH^- . Как было показано выше,

эти ионы могут избирательно внедряться в структуру льда. Эти же ионы наиболее интенсивно адсорбируются на поверхности раздела вода — воздух и, как будет показано ниже, приводят к уменьшению поверхностного натяжения. Таким образом то, что эти ионы играют специфическую роль в механизме образования потенциалов Воркмана—Рейнольдса, не является неожиданностью.

Описанное выше явление образования потенциалов замерзания было подтверждено наблюдениями Шефера [Л. 32], а также Гилла и Олфри [Л. 33]. Однако эти авторы не сообщили никаких новых данных по сравнению с теми, которые были известны из цитированных выше работ Воркмана и Рейнольдса.

Н. Заключение и выводы

Вышеизложенный материал содержит основы, необходимые для понимания роли электролитических процессов в явлении статической электризации. Эта электризация наблюдается в том случае, когда электролитическая жидкая фаза, содержащая избыточный ионный заряд, может быть удалена тем или другим способом. В свою очередь избыточный ионный заряд образуется в электролите в результате переходов ионов с поверхности твердой фазы в жидкость или в обратном направлении. В качестве твердой фазы может использоваться любой металл, нейтральная полупроницаемая мембрана или неметаллическая поверхность, способные отдавать ионы в раствор или, наоборот, получать ионы из раствора. Хотя это явление в принципе имеет место всегда, тем не менее заметная электризация может наблюдаться лишь в некоторых случаях, так как заряд нейтрализуется за счет обратных утечек через жидкость. Выше было показано, что такими конкретными случаями являются электроэндосмос, поток жидкости через капилляр или над поверхностями или любой процесс отделения от поверхности твердого тела достаточно тонкой пленки электролита, или электролита, обладающего относительно высоким удельным сопротивлением. В заключение был рассмотрен процесс электризации при образовании льда из растворов электролитов, обусловленный возникновением разности потенциалов Воркмана—Рейнольдса. Особо подчеркивалось, что электролитические эффекты могут присутствовать в процессах контактного заряжения, при

электризации трением некоторых пылевидных материалов, а также в процессах электризации, обусловленных разбрызгиванием жидкости при ее ударе о твердую поверхность. В более ранних исследованиях процессов электризации вследствие недостаточно четкой их постановки роль электролитического эффекта и степень его участия в процессах электризации не обнаруживались. Так, например, исследования Боудена подтверждают возможное присутствие жидких пленок на поверхности твердых тел, обнаруживающих контактное зарядение или электризацию при трении. Несомненно, что эти пленки присутствовали и не принимались во внимание и в более ранних исследованиях процессов статической электризации. Если исследуемые поверхности окислены или слегка загрязнены, то водные пленки могут существовать на таких поверхностях при комнатных температурах и относительной влажности выше 60%, хотя толщина этих пленок может быть меньше двухмолекулярного слоя. Слои, кислоты и основания в большинстве случаев гигроскопичные. Естественно, что исследование статической электризации в условиях высокой влажности не приводит к надежным результатам. Это объясняется тем, что в этих условиях на всех изолирующих поверхностях образуется пленка влаги, которая снижает наблюдаемую электризацию благодаря току обратных утечек. Однако не вызывает сомнений, что во многих случаях наряду с механизмом электролитического зарядения одновременно имеет место механизм контактного зарядения. В частности, это должно наблюдаться в том случае, когда контактная электризация сопровождается значительным давлением, разрушающим влажную пленку на поверхностях. Подобно этому электризацию при разбрызгивании жидкостей очень часто трудно отделить от электризации в потоке, в основе которой лежит электролитический механизм.

Тем не менее не остается почти никаких сомнений в том, что в основе целого ряда процессов статической электризации лежит чисто электролитический механизм. Наиболее убедительным доводом в этом отношении является открытие Воркманом и Рейнольдсом потенциалов замерзания, имеющих электролитическую природу и обуславливающих электризацию при трении льда о лед, а также при контакте двух кусков льда, имеющих разную температуру.

КОНТАКТНАЯ РАЗНОСТЬ ПОТЕНЦИАЛОВ ИЛИ ПОТЕНЦИАЛЫ ВОЛЬТА

А. Введение

Еще в 1801 г. Вольта, кому вместе с Гальвани принадлежит заслуга открытия гальванического элемента—батареи Вольта или короче электролитического элемента, считал, что существует внутренняя разность потенциалов между сухими металлами, не имеющая ничего общего с электролитическими явлениями, происходящими при погружении металлов в растворы. Эта уверенность привела его к тому, что он на основе простых опытов расположил металлы в определенной последовательности, соответствующей величине потенциалов, которые они приобретают при контакте друг с другом. Уверенность Вольта разделял также и Гельмгольц [Л. 34]. Гипотеза Вольта оставалась неподтвержденной в течение многих лет из-за большого сходства этого явления с электролитическими процессами, открытыми тем же Вольта ранее, а также с явлением Пельтье. Вопрос оставался открытым многие годы, пока, наконец, в 1898 г. лорд Кельвин [Л. 35] не представил Королевскому институту и не опубликовал в «Philosophical Magazine» своих исследований, проведенных в 1859—1861 гг., которые однозначно подтвердили существование внутренней разности потенциалов при контакте различных металлов. Эта разность потенциалов не была обусловлена электрохимическими процессами и не зависела от среды, в которую погружались металлы, если только эта среда не изменяла свойств самих металлов. Большая ясность в отношении природы контактной разности потенциалов или потенциалов Вольта была достигнута в результате фундаментальных исследований Милликена [Л. 36] (1915 г.) по проверке закона Эйнштейна, установленного для фотоэлектрического эффекта, в которых Милликен показал, что указанная выше разность потенциалов определяется разностью работ выхода контактирующих металлов. Освещая поверхности различных металлов, контактирующие в вакууме, он определил энергию, которая требуется для вырывания электронов из различных металлов, и показал, что разница в величинах этих энергий определяет

ся разницей работ выхода для свободных электронов в металлах. Действительно, еще ранее электронная теория металлов, развития Лорентцем вслед за открытием Томсоном электрона, привела к необходимости ввести понятие специфической работы выхода, необходимой для освобождения электрона из металла. Так, еще в 1901 г. Вильсон [Л. 37], а позже Вильсон и Ричардсон провели термодинамический анализ термического тока, образуемого электронами при освобождении их из нагретых металлов, руководствуясь утверждением Томсона (1899 г.) о том, что освобождаемые из металлов частицы являются электронами. В 1901 г. Ричардсон [Л. 38] начал проводить измерения термоэлектронной эмиссии как функции температуры для проверки теории Вильсона. И так данные, полученные в 1916 г., позволяли утверждать, что разность потенциалов, возникающая при контакте между двумя чистыми металлами, по-видимому, определяется разностью работ выхода в соответствующих металлах, измеряемой фотоэлектрическим путем или с помощью термоэлектронной эмиссии.

При соответствующих условиях возникновение контактной разности потенциалов может привести к статической электризации, как это было ранее показано лордом Кельвином. Так как механизм, лежащий в основе контактной электризации металлов, является частным случаем общего механизма контактной электризации, важно детально рассмотреть этот механизм с тем, чтобы облегчить изучение других процессов контактной электризации и выявить специфику рассматриваемого механизма, чтобы его можно было бы отличать от других случаев электризации.

В. Зоны энергии электрона в металле, распределение Ферми и основные принципы

Когда изолированные атомы металла соединены вместе и образуют кристаллическую решетку металла, действие громадных по величине внутриатомных сил приводит к тому, что в общем случае центры положительных атомных ионов, включая их сложные внутренние оболочки, сближаются и расстояние между ними становится меньше удвоенного радиуса орбиты валентных электронов, соответствующей изолированному атому. Таким

образом, вследствие объединения атомов и благодаря закону Паули узкие энергетические уровни, соответствующие изолированному атому, расширяются и превращаются в квазинепрерывные энергетические полосы, в которых каждый электрон занимает отдельный энергетический уровень, причем заполнение полос электронами

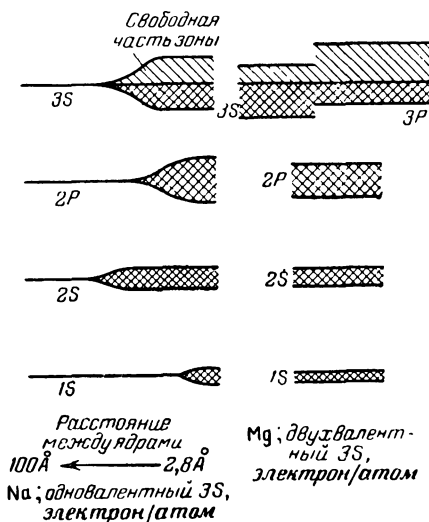


Рис. 2. Диаграмма энергетических уровней при различном расстоянии между атомами, иллюстрирующая образование заполненных и свободных энергетических зон.

происходит до тех пор, пока не будут размещены все валентные электроны. На рис. 2 схематически показано расположение указанных полос для атомов Na и Mg. Для Na резкие изолированные атомные уровни показаны слева. Они соответствуют расстоянию между атомами 100 Å. Справа показано расширение этих уровней как результат сближения атомных центров (расстояние между центрами атомов ~ 3 Å). Заметим, что при одновалентном электроне полоса 3S занята лишь наполовину. Схема уровней для Mg, представленная справа, показывает, что в то время как полоса 3S обычно заполнена двумя электронами, полоса 3P настолько расширяется

и соответствует таким значениям энергии, что она накладывается на полосу 3S. Таким образом, электроны 3S заполняют 3S и 3P до общего уровня, оставляя выше значительное свободное пространство, заполненное незанятыми уровнями.

Теперь следует остановиться на особенности распределения электронов в указанных выше энергетических полосах. Импульсы электронов и их положение в пространстве могут быть фиксированы с помощью декартовых координат трехмерного пространства p_1, p_2 и p_3, q_1, q_2 и q_3 . Таким образом, состояние каждого электрона может быть определено значениями p_x, p_y, p_z и q_x, q_y, q_z или шестью координатами, соответствующими 6-мерному фазовому пространству. По принципу неопределенности Гейзенберга значения координат и импульса электрона могут быть измерены только с точностью, определяемой соотношением $\Delta p \Delta q \geq \hbar$, где \hbar есть константа, впервые вычисленная Планком. Конец вектора, определяющего положение электрона в указанном выше фазовом пространстве импульсов и координат, может быть фиксирован в ячейке размером $\Delta p \Delta q$ или более. В соответствии с принципом неопределенности размер этой ячейки $\Delta p \Delta q$, выраженный через шесть координат фазового пространства, должен удовлетворять соотношению:

$$\Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z \Delta q_x \Delta q_y \Delta q_z \geq \hbar^3, \quad (2-1)$$

т. е. неопределенность в положении конца вектора импульса, квадрат модуля которого равен $p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2$, ограничивается объемом Δv фазового пространства, определяемым из соотношения

$$\Delta p^3 \Delta v \geq \hbar^3. \quad (2-2)$$

Таким образом, совокупность векторов количества движения, соответствующих концентрации 10^{22} э/см³, приводит к разбиению фазового пространства на очень большое количество ячеек величиной \hbar^3 , причем конец каждого такого вектора не может быть фиксирован в ячейке, меньшей по объему, чем \hbar^3 .

Для того чтобы определить особенность заполнения электронами энергетической полосы, следует обратиться к закону распределения Ферми. Классический закон распределения энергии для молекул в газе установлен Максвеллом на основе представления об упругих соуда-

рениях свободных частиц без какого-либо ограничения их движения, поскольку плотность молекул в газе составляет 10^{-3} плотности электронов в металле и, кроме того, модуль вектора количества движения молекулы более чем в 1000 раз превосходит аналогичный модуль для электрона. Тем самым указанные выше квантовые ограничения не накладываются на положение векторов молекул в фазовом пространстве.

В противоположность этому закон распределения Ферми вытекает из предположения, что число векторов p превышает число ячеек h^3 в фазовом пространстве. При этом в каждой ячейке h^3 указанного выше фазового пространства могут находиться только два электрона, обладающих противоположными спинами. Так как нет достаточного количества ячеек h^3 , отвечающих низким значениям энергии, электроны должны переходить от низких значений количества движения и энергии, соответствующих свободному распределению, к большим значениям, с тем чтобы каждой паре электронов соответствовала ячейка h^3 в фазовом пространстве. Эти рассуждения представляют собой другой путь описания эффекта расширения энергетических полос, схематически представленного на рис. 2. Если ячейки h^3 последовательно заполняются вплоть до энергии μ_0 , соответствующей верхней границе энергетической полосы при 0°K , то электроны, расположенные ниже этого уровня, не могут свободно двигаться или обмениваться энергией, если нет вакантной ячейки и они не получают энергии, необходимой для занятия этой ячейки. Закон распределения Максвелла—Больцмана вытекает из предположения о том, что для перемещения частиц из одного положения в другое достаточно, чтобы они получили энергию. Закон распределения Ферми, напротив, имеет дополнительное ограничение, заключающееся в том, что должна существовать вакантная ячейка. При непрерывном изменении энергии электронов равновесие существует лишь в том случае, когда в определенное состояние за единицу времени переходит столько же электронов, сколько их переходит в противоположном направлении. Рассмотрим два электрона в квантовых состояниях 1 и 2. В результате столкновения электроны переходят в состояния 1' и 2'. С другой стороны, электроны, находящиеся в состояниях 1' и 2', переходят к состояниям 1 и 2. Обозна-

чим число переходов от состояний 1 и 2 к состояниям 1' и 2' $W_{1,2}^{1',2'}$ и число обратных переходов $W_{1',2'}^{1,2}$. Пусть E_i обозначает энергию электрона в i -м состоянии. Тогда $f(E_i)$ представляет собой закон распределения электронов по энергии, т. е. вероятность пребывания электрона в состоянии с энергией E_i . Пусть $P_{1,2}^{1',2'}$ представляет вероятность квантовомеханического перехода от состояний 1 и 2 к состояниям 1' и 2', а $P_{1',2'}^{1,2}$ — вероятность обратного перехода. Тогда $W_{1,2}^{1',2'}$ может быть представлено в виде произведения $P_{1,2}^{1',2'}$ на вероятности электронов находиться в состояниях с энергией E_1 и E_2 — $f(E_1)$ и $f(E_2)$ и на вероятности того, что состояния с энергией E'_1 и E'_2 являются свободными, т. е. на $[1 - f(E'_1)]$ и $[1 - f(E'_2)]$. Подобно этому величина $W_{1',2'}^{1,2}$ может быть представлена в виде произведения $P_{1',2'}^{1,2}$, $f(E'_1)$, $f(E'_2)$, $[1 - f(E_1)]$ и $[1 - f(E_2)]$. В соответствии с указанным выше принципом равновесия, получаем:

$$\begin{aligned} W_{1,2}^{1',2'} &= P_{1,2}^{1',2'} f(E_1) [1 - f(E'_1)] f(E_2) [1 - f(E'_2)] = \\ &= W_{1',2'}^{1,2} = P_{1',2'}^{1,2} f(E'_1) [1 - f(E_1)] f(E'_2) [1 - f(E_2)]. \end{aligned} \quad (2-3)$$

Так как в соответствии с общей теоремой квантовой механики $P_{1,2}^{1',2'} = P_{1',2'}^{1,2}$, то

$$\frac{f(E_1)}{1 - f(E_1)} \frac{f(E_2)}{1 - f(E_2)} = \frac{f(E'_1)}{1 - f(E'_1)} \frac{f(E'_2)}{1 - f(E'_2)}. \quad (2-4)$$

Для случая распределения Максвелла это соотношение выглядело бы следующим образом:

$$f(E_1) f(E_2) = f(E'_1) f(E'_2).$$

Закон сохранения энергии требует, чтобы в обоих случаях $E_1 + E_2 = E'_1 + E'_2$. Из условия (2-4) и из равенства сумм энергий заключаем, что член $\frac{f(E_1)}{1 - f(E_1)}$ должен иметь вид $\frac{f(E_1)}{1 - f(E_1)} = Ae^{-\beta E}$, где A и β — константы, при-

чем β — положительная константа, поскольку член $\frac{f(E_1)}{1-f(E_1)}$ должен спадать до нуля при стремлении E_1 к бесконечности.

Таким образом, закон распределения Ферми может быть записан следующим образом:

$$f(E) = \frac{1}{\frac{1}{A} e^{\beta E} + 1}. \quad (2-5)$$

Закон Максвелла—Больцмана может быть представлен экспонентой $f(E) = Be^{-\beta E}$. Константа β в обоих законах должна иметь размерность, обратную размерности энергии, и, кроме того, предельным переходом можно показать, что $\beta = \frac{1}{kT}$. Константа A зависит от μ — энергии, соответствующей верхней границе заполненной полосы. Величина μ , представляющая сумму потенциальной и кинетической энергии электрона на верхней границе полосы, является функцией температуры T , поскольку все состояния выше μ являются вакантными. При абсолютном нуле ($T=0$) μ принимает некоторое значение μ_0 , представляющее энергию на верхней границе заполненной полосы. Так как потенциальная энергия отрицательна, то мы приходим к выводу, что $A = e^{\mu/kT}$ и $1/A = e^{-\mu/kT}$. Таким образом:

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/kT} + 1}, \quad (2-6)$$

где E — кинетическая энергия электронов,

$$E = \frac{1}{2} m (u^2 + v^2 + \omega^2) = \frac{1}{2} m (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2).$$

Зависимость $f(E)$ для $T=0$ может быть легко получена. При этой температуре $\mu = \mu_0$. Если $E > \mu_0$ при $T=0$, то $f(E) = 0$, так как $e^{E/kT}$ бесконечно велико. Если $E < \mu_0$, то при $T=0$ $f(E) = 1$ и остается постоянным во всем интервале значений энергии от $E=0$ до $E=\mu_0$. Для значений E , превышающих $E=\mu_0$, вероятность равна нулю. Таким образом, ниже μ_0 все уровни заняты, а выше μ_0 все уров-

ни свободны, если только поддерживается температура $T=0$.

Чтобы вычислить число электронов $N(E)dE$, энергия которых лежит в интервале от E до $E+dE$, необходимо умножить $f(E)$ на соответствующее этому интервалу энергии число ячеек $n(E)$ и на коэффициент заполнения G , обычно равный 2 (в каждой ячейке находятся два электрона с противоположными спинами). Чтобы вычислить μ_0 и $n(E)$, заметим, что все электроны, обладающие энергией ниже

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m},$$

лежат внутри сферы радиуса p . Объем этой сферы равен $\frac{4}{3}\pi p^3$. Эта сфера содержит $\frac{4}{3}\pi p^3/h^3$ ячеек объемом h^3 . Пусть 2 или, в общем случае, G электронов заполняют каждую ячейку h^3 . Вероятность для электрона с энергией E находиться в элементарном объеме металла

$$dx dy dz = dv = \Delta q_x \Delta q_y \Delta q_z$$

пропорциональна $f(E) dx dy dz$. Для конечного объема V эта вероятность пропорциональна

$$\int_0^V f(E) dx dy dz.$$

Так как $f(E) = 1$ в интервале $0 \leq E < \mu_0$, то

$$\int_0^V f(E) dx dy dz = V.$$

Таким образом, в объеме V находится $GV(1)\frac{4}{3}\pi p^3/h^3$ электронов, заполняющих уровни, соответствующие изменению количества движения в пределах от 0 до p . Поскольку при абсолютном нуле μ_0 — максимальная энергия, соответствующая заполненным уровням, то $\mu_0 = p_0^2/2m$, где p_0 — радиус соответствующей сферы в пространстве импульсов. Отсюда в свою очередь заключаем, что $p_0 = (2m\mu_0)^{1/2}$. Число n электронов, содержащихся в объеме V , равно числу электронов, заполняющих

все ячейки фазового пространства, соответствующие интервалу энергий $0 \leq E \leq \mu_0$, т. е. $n = G \frac{4}{3} \pi V p_0^3 / h^3$. Так как $N = n/V$ является объемной плотностью электронов, то

$$N = \frac{4}{3} \pi G \frac{p_0^3}{h^3} = \frac{4}{3} \pi G \frac{(2m\mu_0)^{3/2}}{h^3},$$

откуда

$$\mu_0 = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3N}{4\pi G} \right)^{2/3}. \quad (2-7)$$

Распределение электронов по энергии, соответствующее $T = 0^\circ \text{K}$, может быть получено следующим образом. Так как $f(E) = 1$ для $0 \leq E < \mu_0$, то число электронов $N(E)$, обладающих заданной энергией $E_e = \frac{p_e^2}{2m}$, определяется числом ячеек h^3 , содержащихся в шаровом слое пространства импульсов, заключенном между двумя сферами с радиусами p_e и $p_e + dp$. В соответствии с этим

$$N(E) dE = G (4\pi p^2 dp) / h^3,$$

где $p = (2mE)^{1/2}$;

$$dp = \left(\frac{m}{2E} \right)^{1/2} dE,$$

или

$$N(E) dE = 4\pi G \sqrt{2} \frac{m^{3/2}}{h^3} E^{1/2} dE. \quad (2-8)$$

В случае, когда T больше 0°K , правая часть (2-8) включает в себя еще множитель $f(E)$, который в этом случае не равен тождественно единице:

$$N(E) dE = 4\pi \sqrt{2} G \left(\frac{m^{3/2}}{h^3} \right) \frac{E^{1/2} dE}{[e^{(E-\mu)/kT} + 1]}. \quad (2-9)$$

Полученное выражение (2-9) и представляет закон распределения Ферми. Величина $N(E) dE/N$, выбранная для удобства сравнения (2-9) с законом распределения Максвелла, имеет следующий вид:

$$\frac{N(E) dE}{N} = \frac{3}{2\mu_0^{3/2}} \frac{E^{1/2} dE}{e^{(E-\mu)/kT} + 1} \quad (2-10)$$

в случае, когда имеет место распределение Ферми, и

$$\frac{N(E) dE}{N} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (kT)^{-3/2} E^{1/2} e^{-E/kT} dE \quad (2-11)$$

в случае, когда имеет место распределение Максвелла. При 0°K

$$\frac{N(E) dE}{N} = \frac{3}{2} \left(\frac{E}{\mu_0} \right)^2 \frac{dE}{\mu_0}. \quad (2-12)$$

Эта зависимость N представлена на рис. 3,а сплошной кривой, причем

$$\frac{dE}{\mu_0} = 0,01; E = \mu_0 = 1 \text{ эВ при } T = 0.$$

Пунктирная линия показывает эту же зависимость для $T = 1500^\circ\text{K}$. На рис. 3,б представлено соответствующее распределение Максвелла для $T = 1500^\circ\text{K}$. Как следует из закона распределения Ферми (представленного на

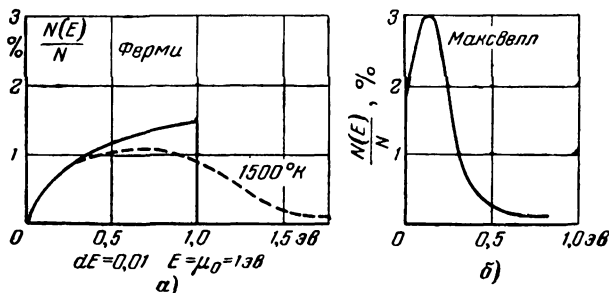


Рис. 3. Законы распределения Ферми и Максвелла.

рис. 3,а двумя кривыми), при повышении температуры происходит заполнение электронами вакантных ячеек, соответствующих $E > \mu_0$, что приводит к образованию спадающей ветви кривой распределения, асимптотически приближающейся к оси абсцисс. Средняя энергия, соответствующая распределению Ферми при $T=0$, составляет $\frac{3}{5} \mu_0$.

Следует заметить, что при достаточно высокой температуре распределение Ферми переходит в распределе-

ние Максвелла. Критическая температура, при которой происходит этот переход, т. е. снимается вырождение, составляет:

$$T_c = \frac{h^2}{2mk} \left(\frac{N}{2\pi G} \right)^{2/3}.$$

Если в полученную формулу подставить численные значения h , m и k , то получим:

$$T_c = 5 \cdot 10^{-11} \left(\frac{N}{G} \right)^{2/3}, \quad (2-13)$$

где N — число электронов в 1 см^3 . При $N = 2 \cdot 10^{21}$ и $G = 2$

$$T = 5 \cdot 10^3 \text{ }^\circ\text{К}.$$

В действительности μ является медленно меняющейся функцией температуры:

$$\mu = \mu_0 \left[1 - \frac{\pi^2 (kT)^2}{12 \mu_0} + \dots \right]. \quad (2-14)$$

Однако эта поправка настолько мала, что при температурах ниже 1300°К отклонение μ от μ_0 находится в пределах 10^{-6} .

Число электронов n , содержащихся при $T = 0^\circ\text{К}$ в элементе объема фазового пространства $dp_x dp_y dp_z dV$,

$$n = (G dp_x dp_y dp_z dV) / h^3.$$

Но

$$dp_x dp_y dp_z dV = m^3 du dv dw dV,$$

где m есть масса электрона, а u , v и w — компоненты скорости электрона c в направлении трех осей координат x , y , z . Таким образом, $n = (u, v, w) = Gm^3 du dv dw dV / h^3$. Если $T > 0^\circ\text{К}$, то это выражение должно быть еще умножено на $f(E)$, где $E = \frac{m}{2} c^2 = \frac{m}{2} (u^2 + v^2 + w^2)$. Таким образом, при учете направления вектора скорости электрона c закону Ферми может быть придан следующий вид:

$$\frac{n(u, v, w)}{dV} = N(u, v, w) = \frac{Gm^3}{h^3} f(u, v, w) du dv dw$$

или

$$N(u, v, w) = G \left(\frac{m}{h} \right)^3 \frac{du dv dw}{\left[e^{\left\{ \frac{m}{2} (u^2 + v^2 + w^2) - \mu \right\} / kT} + 1 \right]};$$

$$\frac{N(u, v, w)}{N} = \frac{3}{4\pi} m^{3/2} (2\mu_0)^{-3/2} \frac{du dv dw}{\left[e^{\left\{ \frac{m}{2} (u^2 + v^2 + w^2) - \mu \right\} / kT} + 1 \right]}. \quad (2-15)$$

Распределение Ферми в форме (2-15) следует сравнить с распределением Максвелла:

$$\frac{N(u, v, w)}{N} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{m(u^2 + v^2 + w^2)}{2kT}} du dv dw. \quad (2-16)$$

Обе кривые представлены на рис. 4 в различном масштабе.

Во всех случаях существенным является вычисление числа электронов, содержащихся в единице объема. Ес-

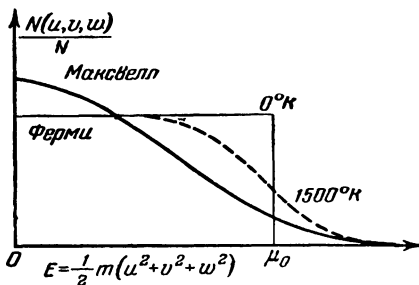


Рис. 4. Закон распределения Ферми (2-15) и закон распределения Максвелла в форме (2-16).

ли A_w — атомный вес металла, ρ — его плотность, g/cm^3 , θ — число свободных электронов, приходящихся на один атом, а N_A — число Авогадро (число атомов в граммо-атоме A_w), то число электронов, содержащихся в $1 cm^3$ металла,

$$N = \theta \frac{\rho}{A_w} N_A.$$

Для щелочных металлов $\theta = 1$; $\rho \approx 10 \text{ г/см}^3$. Для $A_w \approx 100$ ($N_A = 6 \cdot 10^{23}$) $N = 6 \cdot 10^{22} \text{ электронов/см}^3$. Подставляя это значение N в выражение для T_c , получаем $T_c \approx 5 \cdot 10^4 \text{ }^\circ\text{К}$. Если $G = 2$, то энергия, соответствующая верхней границе заполненной полосы, может быть представлена с помощью (2-7) как функция A_w, ρ и θ :

$$\mu_0 = 26,1 \left(\frac{\rho \theta}{A_w} \right)^{2/3} \text{ [эв.]} \quad (2-17)$$

Точные значения θ неизвестны. Однако в таблице Германа и Вагенера [Л. 39] приводятся значения $\mu_0/\theta^{2/3}$. Некоторые из этих значений в электронвольтах содержатся в табл. 3.

Таблица 3

Значения $\mu_0/\theta^{2/3}$, вычисленные для различных металлов (по Герману и Вагенеру)

Элемент	$\mu_0/\theta^{2/3}$	Элемент	$\mu_0/\theta^{2/3}$	Элемент	$\mu_0/\theta^{2/3}$
Li	4,7	Be	9	Th	3,5
Na	3,2	Mg	4,5	Ta	5,3
K	2,1	Ca	3,0	Mo	5,8
Pb	1,8	Sr	2,5	W	5,8
Cs	1,5	Ba	2,4	Fe	7,1
Cu	7,0	Al	5,6	Ni	7,4
Ag	5,5			Pd	6,1
Au	5,5			Pt	6,0

Температурная зависимость μ не ограничивается теми малыми изменениями, о которых говорилось выше, поскольку с ростом температуры возрастает объем металла, что приводит к уменьшению N . Если через α обозначить линейный коэффициент термического расширения, то

$$\mu_T = \mu_0 (1 - 2\alpha T),$$

где $\alpha = 1 \cdot 10^{-5}$ и $\mu_{1000} = 0,98 \mu_0$. Экспериментально наблюдаемая температурная зависимость отличается от указанной выше, если полосы, соответствующие более высоким уровням, перекрываются и уровень Ферми близок к верхней или нижней части полосы. Это отклонение можно объяснить наличием непосредственных переходов электронов между энергетическими полосами.

С. Энергетическая структура поверхности, работа выхода и уровень Ферми

Для анализа интересующих нас явлений необходимо исследовать структуру энергетических уровней, соответствующих границе кристаллической решетки. Как и ранее, будем пренебрегать изменением потенциала, обусловленным отдельными ионами решетки, полагая, что все электроны находятся внутри металла при постоянном потенциале. Тем не менее при приближении электронов к поверхности металла их потенциал должен воз-

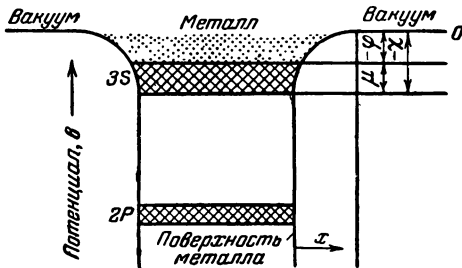


Рис. 5. Энергетическая зонная диаграмма металла. Поверхности металла соответствует потенциал, равный нулю. Уровню Ферми соответствует потенциал $-\phi$, дну зоны 3S соответствует потенциал $-\chi$.

растать, так как в противном случае все электроны должны были бы покинуть металл. Следовательно, на поверхности металла существует потенциальный барьер, обусловленный взаимодействием между ионами решетки металла и электронами. Благодаря этому потенциальному барьеру электроны удерживаются в металле даже в том случае, когда металл находится в вакууме. Энергия этого потенциального барьера должна, очевидно, превышать энергию, соответствующую уровню Ферми, поскольку при комнатной температуре электроны вообще не покидают металлы и для наблюдения заметной термоэлектронной эмиссии требуются более высокие температуры. Сказанное хорошо иллюстрируется на рис. 5. Здесь представлены полностью заполненная нижняя полоса 2P и над ней полоса 3S одновалентного элемента с коэффициентом заполнения $G=1$. Заштрихованная область представляет заполненную часть полосы 3S, а ее

верхняя граница является уровнем Ферми, энергия которого на величину μ превосходит энергию, соответствующую нижней границе заполненной полосы. Над заштрихованной областью находится область незаполненных уровней (она обозначена точками), занятых электронами, образующими при $T > 0^\circ \text{K}$ асимптотическую ветвь в кривой распределения Ферми (рис. 3,а).

На рис. 5 по вертикали отложены значения потенциала, а по горизонтали — расстояния от поверхности металла x . Потенциал поверхности принят за 0, и, следовательно, потенциальная энергия электронов является отрицательной. Потенциал, соответствующий уровню Ферми, на величину ϕ ниже нулевого потенциала, соответствующего вершине потенциального барьера. Потенциал χ представляет расстояние от вершины потенциального барьера до нижней границы S -полосы. Отсюда следует, что $\phi e = (\chi - \mu)e$ (где e — заряд электрона), равно работе, которую необходимо совершить, чтобы удалить из металла электрон, расположенный на вершине заполненной полосы. Эта работа для невырожденного электрона определяется соотношением $W = \phi e$. Величина W представляет собой работу, которую необходимо затратить для освобождения электрона из металла, и эта же энергия возвращается решетке, как только электрон входит в металл снаружи. ϕ представляет собой высоту потенциального барьера, который должен преодолеть электрон при выходе из металла, и называется работой выхода.

Происхождение потенциального барьера может быть объяснено двумя способами. В основе одного из них лежит предположение, что на поверхности металла образуется двойной электрической слой, обусловленный поляризацией ионов металла вблизи поверхности под действием электрического поля, направленного внутрь металла. Это может привести к образованию наблюдаемого потенциального барьера. Другое представление, более удобное для расчета, заключается в учете действия сил отображения, действующих на электрон со стороны поверхности металла, когда он ее покидает. Если электрон, покинувший металл, находится на расстоянии x от его поверхности, он индуцирует внутри металла заряд равной величины, но противоположного знака, т. е. имеет место зеркальное отображение заряда электрона.

Между индуцированным зарядом и электроном действует сила кулоновского притяжения. Работа, совершаемая каждым электроном, связана с величиной потенциального барьера, и таким образом можно вычислить χ .

Сила отображения равна (в единицах CGS):

$$F(x) = \frac{e^2}{(2x)^2}.$$

Соответственно напряженность поля

$$X(x) = \frac{e}{4x^2}, \quad (2-17')$$

откуда получаем выражение для потенциала

$$V(x) = \int X(x) dx = -\frac{e}{4x},$$

где x — расстояние электрона от поверхности металла. Из представленного выражения для $V(x)$ видно, что $V(x) = \infty$ при $x=0$. Это верно только для идеальных сил отображения, возникающих в бесконечно тонком заряженном слое у поверхности. Однако при приближении электрона к поверхности металла, когда x становится достаточно малым, нельзя пренебречь дискретным характером поверхностных ионных зарядов. Шоттки решал эту задачу с помощью приближенного метода, который заключался в аппроксимации кривой $V=V(x)$ с помощью касательной к этой кривой в точке $x=x_0$, которая пересекала ось ординат в точке $x=0$ и $V=\phi$. Этот метод позволяет вычислить в грубом приближении величину ϕ и тем самым определить общую высоту барьера χ . Таким образом, зависимость V от x является линейной в интервале от $x=0$ до $x=x_0$, после чего эта зависимость удовлетворяет соотношению $V(x) = -\frac{e}{4x}$, которое учи-

тывает силы отображения. В этом случае выражение для работы выхода в поле сил отображения может быть представлено в виде суммы двух членов, из которых первый является произведением постоянной напряженности поля $\frac{e}{4x_0^2}$ на ex_0 , а второй равен разности потенциалов между точками $x=x_0$ и $x=\infty$, умноженной на

величину заряда электрона e . Тем самым для величины φe получаем следующие выражения:

$$\varphi e = -\frac{e^2}{4x_0} - \frac{e^2}{4x_0} = -\frac{e^2}{2x_0} \quad [\text{эрг}] \quad (2-18)$$

или

$$W = \varphi e = 7,2 \cdot 10^{-8} / x_0 \quad [\text{эв}].$$

Полученное выражение включает в себя критическое значение координаты x_0 , являющееся произвольным, если только выбор этого значения не может быть в какой-то мере обоснован. Так как расстояние между атомами решетки или период решетки d является величиной, непосредственно характеризующей неоднородность поверхности металла, можно считать, что x_0 имеет порядок d , так как на этом расстоянии сказывается влияние отдельных ионов на электрон. Таким образом, в первом приближении можно считать, что $x_0 = d$. Это приближение в какой-то степени соответствует экспериментальным данным. Например, у щелочных металлов φ мало, в то время как расстояние между атомами d велико.

Экспериментально наблюдаемые значения φ только для некоторых металлов совпадают с вычисленными в предположении $x_0 = d$ лучше, чем по порядку. Так, для Cs $d = 6,05 \text{ \AA}$, откуда по формуле (2-18) $\varphi = 1,9 \text{ эв}$, что соответствует экспериментальным данным. Однако для W $d = 3,16 \text{ \AA}$ и в соответствии с (2-18) $\varphi = 2,3 \text{ эв}$, в то время как экспериментальное значение $\varphi = 4,5 \text{ эв}$.

Более корректные значения работы выхода могут быть получены путем квантовомеханического расчета энергии металлической решетки, включающей все электроны за вычетом одного. Эти вычисления подтверждают полученное соотношение между φ и $1/d$ и для щелочных металлов приводят к значениям φ , хорошо совпадающим с экспериментальными.

Из изложенного выше следует, что природа и происхождение потенциального барьера и работы выхода $\varphi e = W$ установлены относительно хорошо и соответствующие численные значения для случая простой решетки могут быть получены на основе квантовомеханического расчета. Этот случай представляется достаточно ясным.

Здесь следует сделать несколько дополнительных замечаний. Величина χ может быть экспериментально оп-

ределена из опытов по дифракции электронов, но не может быть рассчитана этим методом. Как известно, электроны имеют волновую природу, благодаря чему при прохождении электронов через кристаллическую решетку получается дифракционная картина. Впервые явление дифракции электронов наблюдали Дэвиссон, Джермер и Томсон. Со времени их первых наблюдений эти явления глубоко изучены. Положение дифракционных максимумов зависит от коэффициента дифракции $n_e = \sqrt{\frac{E + \chi_e}{E}}$, где E — энергия электрона вне исследуемой решетки. Из экспериментально наблюдаемых положений дифракционных максимумов можно вычислить n_e и, следовательно, χ . Так для Ni из этих опытов получим $\chi = 14,8$ в. Поскольку для Ni измеренное значение $\varphi = 4,9$ в, то $\mu = 9,9$ в. Если предположить, что для Ni $\theta = 1$, то из табл. 3 получаем $\mu = 7,4$ в. Так как θ для Ni безусловно больше единицы, то совпадение следует считать удовлетворительным.

Д. Условия, влияющие на работу выхода

При решении главного вопроса, относящегося к исследованию работы выхода, следует иметь в виду, что эта величина может претерпевать небольшие изменения, которыми, однако, нельзя пренебречь. Выше нами рассматривалась чистая поверхность металла, помещенного в вакуум. Очевидно, что загрязнение этой поверхности, искажение решетки чужеродными атомами и т. д. будут изменять свойства поверхности металла и, таким образом, влиять на величину φ . Кроме того, величина φ зависит от температуры металла, от напряженности внешнего электрического поля и от ориентации поверхности по отношению к кристаллографическим осям. Последняя зависимость является очевидной, так как при изменении ориентации поверхности металла изменится и параметр $1/d$.

Зависимость работы выхода от температуры непосредственно связана с температурной зависимостью энергии μ , соответствующей уровню Ферми. Если бы потенциал χ не зависел от температуры, то знак температурной зависимости φ был бы противоположен знаку температурной зависимости μ , т. е. при увеличении темпе-

ратуры T величина φ возрастала бы, в то время как μ падало. Однако потенциал χ зависит от параметров решетки, которые также изменяются с температурой T . Количественный учет этого изменения показывает, что коэффициент температурной зависимости χ является отрицательным и по порядку величины совпадает с коэффициентом температурной зависимости μ . Отсюда следует, что для φ не должно наблюдаться резко выраженной температурной зависимости. Здесь мы рассмотрим влияние внешнего поля на величину φ . Лучше всего это сделать с помощью чертежа, представленного на рис. 6.

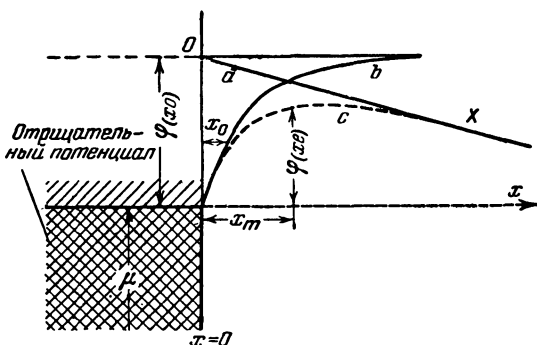


Рис. 6. Влияние внешнего поля на поверхностный потенциальный барьер металла.

На этом чертеже поверхность металла соответствует $x=0$. Слева сплошной линией обозначаем уровень Ферми, соответствующий энергии μ , и пунктирной линией — потенциальный барьер $\varphi(x_0)$, обуславливающий работу выхода.

Кривая b передает распределение потенциала, обусловленного силами отображения, с учетом точки $x=x_0$ в соответствии с формулой (2-18). Прямая a передает распределение потенциала, возникающего в результате приложения внешнего однородного электрического поля, напряженность которого равна X , причем этот потенциал падает по модулю с увеличением x . При сложении потенциалов, представленных кривыми a и b , получаем распределение результирующего потенциала, представленное на рис. 6 пунктирной кривой c . Кривая c представляет собой новый потенциальный барьер. Из рис. 6

видно, что высота барьера по отношению к уровню Ферми сокращается на величину $\varphi_{(x_0)} - \varphi_{xe}$ и что за экстремальной точкой x_m имеет место падение потенциала, что в свою очередь облегчает электронам выход из металла в вакуум. Значение x_m можно определить непосредственно из условия равенства в точке $x = x_m$ потенциала, обусловленного внешним полем, $X(e)$ и потенциала, соответствующего кривой b , а также из условия равенства нулю в этой точке напряженности результирующего электрического поля. Таким образом:

$$X(x) + X(e) = -\frac{e}{4x_m^2} + X(e) = 0,$$

откуда $x_m = \sqrt{\frac{e}{4X(e)}}$, где $X(e)$ и e выражены в электростатических единицах. Подставив численные значения и выразив $X(e) = X_V$ в v/cm , получим:

$$x_m = 1,9 \cdot 10^{-4} \sqrt{\frac{1}{X_V}}. \quad (2-19)$$

Отсюда находим, что для $X_V = 100$ v/cm $x_m = 1,9 \cdot 10^{-5}$ cm , а для $X_V = 10$ kv/cm $x_m = 1,9 \cdot 10^{-4}$ cm . Потенциал в точке экстремума $x = x_m$ определяется потенциалом внешнего поля в той же точке. Если напряженность внешнего приложенного поля составляет X_V , то уменьшение высоты потенциального барьера равно $2\Delta V_V = 2x_m V_V$. Подставив сюда полученное выше выражение для x_m , приходим к выводу, что $\Delta V_V = 3,8x \cdot 10^{-4} \sqrt{X_V}$, где X_V — напряженность внешнего поля (v/cm). Таким образом, высота потенциального барьера при наличии внешнего электрического поля составляет:

$$\varphi_V = \varphi_0 - 3,8 \cdot 10^{-4} \sqrt{X_V}. \quad (2-20)$$

Как показано было выше, работа выхода должна изменяться в зависимости от периода решетки и ориентации поверхности металла по отношению к кристаллографическим осям. Использование электронного микроскопа и метода Мюллера для исследования электронной эмиссии из мельчайших монокристаллов, окруженных эвакуированными шариками большого радиуса, покрытыми фосфором, позволило обнаружить влияние кристаллографических направлений.

Значения работы выхода для различных кристаллографических направлений могут быть получены с помощью непосредственных измерений электронной эмиссии для различных граней монокристалла. Так, при исследовании *W* Никольс [Л. 40] нашел, что для грани 111 $\phi=4,35$ в, а для грани 112 $\phi=4,66$ в. Эти экспериментальные результаты находятся в согласии с соответствующими теоретическими расчетами. В большинстве же случаев поверхности металлов представляют собой сложную совокупность микроструктур разной ориентации. В этом случае соответствующие измерения дают для работы выхода некоторое среднее значение.

Е. Контактная разность потенциалов

Исследование термоэлектронной эмиссии или в общем случае электронной эмиссии с некоторой поверхности, представляющее один из главных методов измерения работы выхода, предполагает использование как эмиттирующего, так и одновременно коллекторного электродов, поэтому пренебрежение разностью работ выхода указанных электродов может привести к погрешностям при измерении тока эмиссии как функции разности потенциалов, поскольку истинное значение разности потенциалов между коллектором и эмиттером будет отличаться от измеряемого на величину, соответствующую разности работ выхода. Так, например, пусть имеются две металлические пластинки, расположенные друг против друга и соединенные электрически. Уровни Ферми в обоих металлах выравниваются, как это показано на рис. 7. Здесь *A* и *B* — контактирующие поверхности металлов, причем *C* является продолжением *D*. *E* и *F* — две другие поверхности контактирующих металлов, обращенные друг к другу. Из рис. 7 видно, что уровни Ферми в обоих металлах выравниваются до общего уровня, отмеченного пунктиром *EF*. Если две полосы μ_A и μ_B имеют разную высоту, то имеет место разность потенциалов $U_{AB} = \mu_A - \mu_B$, приложенная к переходу. Эта разность потенциалов называется гальваническим потенциалом. Его практическое значение невелико. С другой стороны, из рис. 7 видно, что в районах *a* и *b* действия сил отображения имеет место различие в потенциальных барьерах (кривые *a* и *b*), соответствующих противоположащим по-

верхностям двух различных металлов E и F , в результате чего между этими поверхностями существует контактная разность потенциалов $V_{AB} = -(\varphi_B - \varphi_A) = \varphi_A - \varphi_B$. Эта контактная разность потенциалов непосредственно обусловлена разностью работ выхода рассматриваемых металлов и численно равна этой разности, деленной на величину заряда электрона. При исследова-

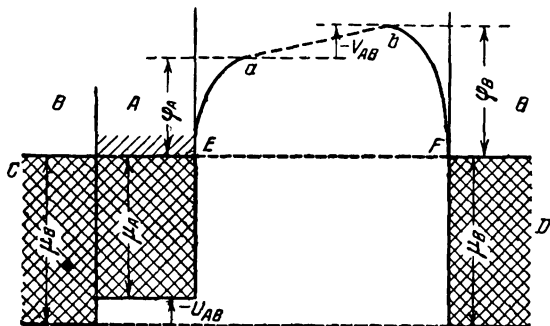


Рис. 7. Энергетическая схема, иллюстрирующая совпадение уровней Ферми при электрическом контакте двух металлов и образование гальванического потенциала и контактной разности потенциалов.

нии эффектов, имеющих место в промежутке между поверхностями двух металлов под действием приложенной разности потенциалов, следует иметь в виду, что истинное значение действующей разности потенциалов отличается от измеренного значения на величину $V_{AB} = V_C$, где V_C определяется разность работ выхода. Разница в работах выхода:

$$\Delta W = (\varphi_A - \varphi_B) e = eV_C. \quad (2-21)$$

Данное выше определение контактной разности потенциалов предполагает, что два металла находятся при одной и той же температуре. Если эти температуры различны, то образуется разность потенциалов, обусловленная явлением Зеебека, причем измеряемая разность потенциалов в этом случае представляет собой сумму (или разность) контактной разности потенциалов и разности потенциалов по Зеебеку. Однако в большинстве случаев

разность потенциалов, обусловленная явлением Зеебека, очень мала по сравнению с контактной разностью потенциалов ($\sim 10^{-3} V_c$).

Из изложенного ясно, что контактная разность потенциалов, часто правильно называемая потенциалом Вольта, определяется только свойствами самих металлов. Эти потенциалы никогда не следует смешивать с электролитическими потенциалами, рассмотренными в гл. 1. Сделаем теперь некоторые замечания относительно влияния адсорбции посторонних веществ на работу выхода и контактную разность потенциалов металлических поверхностей. Адсорбированные слои могут иметь различный характер. Это (а) — адсорбированные слои ионов, (б) — адсорбированные слои диполей и (с) — адсорбированные слои, обусловленные силами Ван-дер-Ваальса. Все они так или иначе создают на поверхности слои диполей, которые могут уменьшать или увеличивать работу выхода.

а) Пусть к исследуемой поверхности приближается положительный ион металла. Он будет притягиваться к поверхности под действием сил своего отображения, причем напряженность этого поля все время будет возрастать. Это будет происходить до тех пор, пока быстро возрастающие силы отталкивания, обусловленные взаимодействием между электронным облаком иона и поверхностью металла (в соответствии с принципом Паули), не уравновесят силы притяжения. После этого ион оказывается в ловушке на расстоянии x_i от поверхности. Если построить график распределения потенциала, обусловленного действующими на ион силами притяжения и отталкивания, то из этого графика будет видно, что в точке $x = x_i$ ион находится в потенциальной яме. При адсорбции иона освобождается соответствующая энергия адсорбции. Величина потенциала, обусловленного силами отображения, численно равна энергии адсорбции иона, деленной на заряд иона, т. е.

$$\varphi_i e = \frac{e^2}{4x_i} = \frac{3,6 \cdot 10^{-7}}{x_i} \text{ [эв]}. \quad (2-22)$$

Если $\varphi_i e$ известно, то из (2-22) можно определить x_i . Например, если $\varphi_i e = 0,5$ в (для иона), то $x_i = 10^{-8} - 10^{-7}$ см.

б) На поверхности металла могут быть адсорбированы молекулы, имеющие постоянный или индуцированный электрический момент. Тем самым такие молекулы, как HCl , H_2O , NaCl , могут быть адсорбированы металлической поверхностью, если только они находятся от нее на достаточно близком расстоянии и на них действует нормальная составляющая поля ионов кристаллической решетки. Все молекулы и атомы, включая атомы инертных газов, поляризуются под действием электрического поля, которое деформирует их электронное облако, смещая центр тяжести отрицательных зарядов относительно центра тяжести положительных. В случае индуцированной поляризации дипольный момент пропорционален напряженности электрического поля. Для атомов, подобных He , и молекул, подобных H_2 , значение коэффициента поляризуемости мало, но для таких атомов, как Cs или Xe , γ очень велико. Так, собственный дипольный момент HCl равен $1 \cdot 10^{-18}$ эл.-ст. ед. \cdot см, в то время как атом He обладает индуцированным дипольным моментом порядка $5 \cdot 10^{-18}$ эл.-ст. ед. \cdot см при напряженности поля 30 кв/см и $5 \cdot 10^{-12}$ эл.-ст. ед. \cdot см при напряженности поля $3 \cdot 10^5$ кв/см, причем такие поля могут иметь место на поверхности металлов. Сила, которая действует на диполь в таких полях, пропорциональна произведению градиента электрического поля на момент диполя. Таким образом, эта сила обнаруживает с увеличением расстояния более быстрый спад, чем сила, обусловленная притяжением электрона или иона и изменяющаяся обратно пропорционально квадрату расстояния.

с) Силы Ван-дер-Ваальса обусловлены непрерывным изменением поля атома благодаря флуктуациям плотности заряда в пространстве и времени. В результате один атом вызывает поляризацию другого атома, а поляризация в свою очередь вызывает притяжение. С увеличением расстояния эти силы обнаруживают более быстрый спад, чем силы взаимодействия диполей с поверхностью. Для зависимости потенциала от координаты в этом случае получаются кривые такого же типа, как и в случае адсорбции ионов.

Адсорбция ионов или диполей приводит к образованию на поверхности двойного электрического слоя. В случае адсорбции ионов этот двойной слой состоит из наружного слоя, образованного положительно заряженными

ми ионами, и внутреннего слоя отрицательных зарядов, индуцированных в металле. Если через m обозначить момент диполя, а через σ — поверхностную плотность диполей, то при переходе через двойной электрический слой имеет место скачок потенциала, равный $\Delta V = m\sigma$

В случае ионов заряд диполей, образующих двойной электрический слой, не может располагаться ниже поверхности металла, т. е. эффективной будет лишь та часть слоя диполей, где координата $x = x_i$ находится вне металла. Работа выхода изменяется на величину ΔV . Она понижается, если положительная обкладка двойного слоя обращена в сторону, противоположную металлу, и возрастает в обратном случае. Если величина потенциального барьера на поверхности чистого металла равна ϕ , то та же величина при наличии двойного слоя равна:

$$\phi_D = \phi - m\sigma.$$

Для того чтобы показать эффективность таких двойных слоев, можно привести конкретные примеры. Атомы металла Cs обладают потенциалом ионизации $E_i = 3,88$ эв, который на 0,66 эв ниже работы выхода для W. Так как упругость паров Cs при комнатной температуре составляет $5 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст., то Cs будет быстро распространяться по направлению к поверхности W. Здесь эти атомы, отдавая электрон, становятся положительными ионами, которые адсорбируются на поверхности W, причем получают на каждый адсорбированный ион дополнительную тепловую энергию 0,66 эв, не считая тепловой энергии адсорбции. Если температура катода становится слишком высокой, то кинетическая энергия решетки превысит тепловую энергию адсорбции ионов на поверхности катода. В этом случае ионы испаряются и поверхность W вновь становится чистой. Для случая адсорбции Cs на поверхности W Ленгмюр и Кингдон [Л. 41] нашли, что при 690° К ток эмиссии составляет $8,8 \cdot 10^{-5}$ а/см², в то время как для чистой поверхности W при той же температуре ток эмиссии составляет $3,6 \cdot 10^{-26}$ а/см². С помощью измерения термоэлектронной эмиссии эти исследователи нашли, что $\phi_{De} = 1,38$ эв, в то время как для чистого W работа выхода составляла 4,54 эв. Это понижение работы выхода ϕ_e на величину 3,2 эв и обус-

ловило резкое возрастание эмиссии при низких температурах. Бэккер [Л. 42] исследовал зависимость между током эмиссии и параметром θ , характеризующим относительную величину поверхности вольфрамового катода θ , покрытой цезием. Для этой цели им наблюдалось возрастание тока эмиссии со временем, в течение которого происходила адсорбция ионов Cs на поверхности W, причем давление p паров цезия было постоянным и первоначально поверхность W была очищена. В том случае, когда не происходило конденсации паров цезия, в зависимости тока эмиссии от времени наблюдался максимум, наступавший в момент времени t_m . Было найдено, что во всех случаях $pt_m = \text{const}$. Таким образом, максимум эмиссии достигался в тот момент времени, когда цезием покрыта часть поверхности катода, причем $\theta = \theta_m$. Было найдено, что для $t < t_m$ имеет место соотношение $\theta/\theta_m = t/t_m$. Дальнейшие исследования были проведены Ленгмюром, Тейлором [Л. 43], де Бером [Л. 44] и Винимансом, которые наряду с другими экспериментами производили изменение потенциала у катода во время адсорбции на его поверхности цезия. Эти исследования показали, что причина указанного выше максимума заключается в том, что только первые группы адсорбируемых атомов цезия превращаются в ионы. Последующие адсорбируемые атомы цезия не ионизируются и, следовательно, не приводят к понижению работы выхода. Например, при адсорбции Cs на поверхности W $\theta_m = 0,67$. Аналогичные результаты получаются при адсорбции Ba на W. Другой интересный случай образования двойного слоя можно наблюдать при адсорбции Th на W. Ленгмюр [Л. 45], исследуя вольфрамовую проволоку, содержащую 1% ThO₂, нашел, что в вольфраме при температуре 2600° К происходит восстановление ThO₂ до Th. Восстановленный торий диффундирует к поверхности W, образуя слой диполей, обуславливающий повышенную эмиссию. Для Th в отличие от Ba и Cs, если удалить двойной слой с поверхности, происходит его восстановление за счет диффузии новых атомов Th к поверхности. Благодаря этому использование торированных вольфрамовых нитей накала для термоэлектронной эмиссии имеет очевидное преимущество. При полном покрытии поверхности вольфрамовой нити торием при 1274° К эмиссия возрастает с 10^{-10} до 10^{-4} а/см².

Другим интересным примером служит адсорбция O_2 на W . В этом случае на поверхности вольфрама адсорбируются отрицательные ионы кислорода. Это приводит к образованию двойного электрического слоя с наружной отрицательной обкладкой. Благодаря этому потенциальный барьер ϕ_0 повышается, а эмиссия уменьшается. Соответствующие химические исследования показывают, что природа адсорбции в этом случае не является электростатической. На поверхности W образуется монослой окиси вольфрама, причем ион O^- находится снаружи, а ион W^+ на поверхности. Создавая таким образом на поверхности слой диполей $W-O$ и адсорбируя на нем дополнительно Cs , можно получить чрезвычайно высокую эмиссию со слоя, обнаруживающего гораздо большую стабильность, чем вольфрам с адсорбированным цезием. Де Бер считает, что в рассмотренном случае ионы Cs^+ связаны с отрицательными ионами O^- , принадлежащими диполям W^+-O^- . Эта связь гораздо сильнее, чем связь Cs с W , обусловленная рассмотренными выше силами, удовлетворяющими (2-17), и цезий испаряется в значительно меньшей степени. Максимум термоэлектронной эмиссии имеет место при $1000^\circ K$ и составляет $0,35 \text{ а/см}^2$, что в $4 \cdot 10^3$ раз превышает максимум термоэлектронной эмиссии для катода $W-Cs$.

Наблюдения поверхностной эмиссии с помощью электронного микроскопа показали, что эмиссия различна для разных участков поверхности, что обусловлено неоднородной адсорбцией атомов. Эти наблюдения были проведены для вольфрамового катода с адсорбированным торием и для никелевого катода с адсорбированным цезием или барием. Неоднородная адсорбция приводит к тому, что различные участки поверхности катода приобретают различную работу выхода, причем разность работ выхода для соседних участков может превышать измеряемое среднее значение работы выхода для всей поверхности. Вследствие того что различные участки поверхности катода обладают различной плотностью адсорбированных атомов, им соответствует различная величина скачка потенциала $\Delta V_D = \sigma m$. Это в свою очередь приводит к появлению разности потенциалов между соответствующими соседними участками поверхности, т. е. электрического поля, направленного вдоль поверхности катода. Эти поверхностные поля, складываясь с кулонов-

ским полем и внешним полем, изменяют величину работы выхода, подобно тому как в эффекте Шоттки работа выхода изменяется благодаря приложенному внешнему полю.

Если работа выхода измеряется как функция анодного напряжения V_A , причем анод расположен на расстоянии $x=d$ от катода, где внутреннее и внешнее поля равны по величине друг другу, то величина ϕ может быть вычислена из соотношения $\frac{d\phi}{dV_A} = -\frac{x_m}{d}$. Если внешнее поле может быть рассчитано, исходя из геометрии системы, и если погрешность соответствующего расчета не слишком велика и, кроме того, исследуемые поля не вызывают автоэлектронной эмиссии, можно вычислить внутренние поля. Л. Б. Линфорд [Л. 46] провел некоторые исследования катодов W—Th. Он обнаружил, что в интервале $10^{-4} < x < 10^{-5}$ см внутренние поля значительно превышают поля, рассчитываемые по формуле (2-17'). Например, при $x=10^{-4}$ см напряженность внутреннего поля составляет примерно 1 000 в/см, в то время как напряженность поля, рассчитываемого по формуле (2-17'), в этой точке не превышает 3,5 в/см. Таким образом, внешние поля в значительно большей степени влияют на поверхностные поля, чем на кулоновское поле, рассчитываемое по формуле (2-17'). Это обстоятельство приводит к тому, что для металлов с адсорбированными атомами наблюдается более сильная зависимость эмиссии от внешнего поля, чем для чистых металлов.

Существование неоднородной эмиссии влияет на распределение эмиттируемых электронов по скоростям, так как поверхностные поля будут воздействовать преимущественно на медленные электроны. Вычисление показывает, что минимальное значение работы выхода мало отличается от соответствующего среднего значения. Таким образом, в случае катодов с неоднородной эмиссией последняя определяется главным образом участками, обладающими минимальной работой выхода. Среднее значение работы выхода изменяется с температурой, так как с ростом температуры увеличивается относительный вклад в общую эмиссию участков катода, обладающих большей работой выхода.

Г. Измерение контактной разности потенциалов и работы выхода

Как было показано выше, работа выхода электронов для данного металла может изменяться под действием внешнего поля, слабо зависит от температуры и, кроме того, зависит от ориентировки граней соответствующего кристалла и изменяется при адсорбции на поверхности металлов атомов, а также под действием поверхностных электростатических полей. Таким образом, измерение контактной разности потенциалов и работы выхода с помощью различных методов может привести к получению некоторых средних значений, отличающихся друг от друга благодаря влиянию различных указанных выше факторов. В тех случаях, когда это возможно, полученные данные должны быть уточнены с точки зрения влияния на них различных внешних полей. Данные, полученные для чистых, незагрязненных образцов с помощью различных методов, как правило, удовлетворительно соответствуют друг другу.

1. Термоэлектронная эмиссия

Первые вычисления φ_e были проведены путем использования уравнения термоэлектронной эмиссии Ричардсона. В соответствии с этим уравнением плотность тока (a/cm^3) эмиссии

$$J_s = 2\pi G D_e \frac{me}{h^3} k^2 T^2 e^{-\frac{\varphi_e}{kT}} = 60 G D_e T^2 e^{-\frac{\varphi_e}{kT}}. \quad (2-23)$$

Так как константа $60 G D_e$ подвержена значительным изменениям и отдельные значения параметров G и D_e неизвестны, непосредственное определение J_s из (2-23) не представляется возможным. Иногда величина J_s , равная плотности тока, ограниченного объемным зарядом, соответствует настолько большим приложенным полям, что указанное ограничение тока устраняется. Так как величина φ входит в показатель экспоненты, то целесообразно взять логарифм обеих частей уравнения (2-23):

$$\log \frac{J_s}{T^2} = -\frac{\varphi_e}{kT} + \log 60 G D_e. \quad (2-24)$$

Отсюда видно, что зависимость $\log J/T^2$ от $1/T$ представляет собой прямую линию с тангенсом угла наклона $-\frac{\varphi e}{k}$ или, что то же самое, $-5040 \varphi/T$ (φ в вольтах), причем значение $60 GD_e$ определяется точкой пересечения прямой с осью ординат. Полученное значение φ отвечает данной напряженности поля, соответствующей насыщению. В результате следует снова проверить φ_0 . Определение φ_0 может быть произведено путем измерения φ для различных значений напряженности приложенного поля выше точки насыщения и последующего экстраполирования. Может быть внесена соответствующая температурная поправка, если известна зависимость μ от температуры T .

Этот метод экстраполяции по полю называется методом Шоттки. Ввиду загрязнения поверхности и различия в работе выхода, соответствующей ее отдельным участкам, экстраполяция не приводит к достаточно точным результатам. Полученная величина представляет среднее значение работы выхода Φ или, лучше, соответствующее кажущееся значение. Значения Φ для W изменяются в пределах от 4,63 до 4,52 эв, в то время как для параметра $60GD_e$ при измерении получаются значения от 22 до 212. По-видимому значение $\varphi=4,54$ эв может считаться наиболее удовлетворительным. Для Mo эти значения находятся в пределах от 4,15 до 4,38 эв, в то время как указанный параметр изменяется в пределах от 24,6 до 175. По-видимому, большие значения констант соответствуют большим значениям работы выхода, т. е. значительные токи соответствуют большим значениям работы выхода. Наиболее вероятное значение φ для Mo 4,24 эв. Правильное вычисление $60 GD_e$ в большой степени определяется тщательностью измерения T , так как небольшая погрешность в T в экспоненте вызывает большие погрешности в вычислении константы. И только по этой причине точность вычисления константы не превышает $\pm 50\%$.

2. Калориметрическое измерение работы выхода

Работу выхода можно измерить калориметрическим способом. При эмиссии электронов катод охлаждается, причем тепловая энергия при этом переходит в энергию термоэлектронной эмиссии. Итак, если катоду сообщает-

ся тепловая энергия, достаточная для поддержания некоторой температуры, то при приложении разности потенциалов, вызывающей эмиссию электронов, этот катод будет охлаждаться. Для испускаемых электронов характерно максвеллово распределение. Нормальная компонента имеет энергию kT , в то время как две тангенциальные компоненты имеют каждая энергию $kT/2$. В этом случае кинетическая энергия равна $2kT$ и, следовательно, энергия

$$E = \varphi e + 2kT.$$

В этом случае скорость охлаждения катода

$$W_{\text{охл}} = J_s \varphi + 2J_s \frac{kT}{e} [\text{вт}],$$

отсюда

$$\varphi = \frac{W_{\text{охл}}}{J_s} - 1,72 \cdot 10^{-4} T [\text{эВ}].$$

Измерение $W_{\text{охл}}$ не может быть осуществлено с высокой степенью точности. Более точный метод заключается в определении $W_{\text{охл}}$ по количеству тепла, т. е. по возрастанию тока, необходимого для восстановления температуры. Восстановление температуры определяется путем измерения сопротивления катода с помощью мостовой схемы. Этим путем получены удовлетворительные результаты.

3. Фотоэлектрические исследования

Одним из первых этапов в изучении контактных потенциалов и работы выхода была тщательная проверка Милликоном [Л. 36] фотоэлектрического закона Эйнштейна. Многие ученые еще раньше делали попытки в этом направлении, но только тщательные исследования Милликена, за которые он получил Нобелевскую премию, увенчались успехом. Этот закон был сформулирован Эйнштейном в 1905 г. после того, как Ленард сообщил, что посредством исследований задерживающего потенциала он нашел, что энергия электронов, испускаемых фотоэлектрически, зависит от частоты излучения, а не от квадрата амплитуды падающих волн, как это следовало из классической механики и электромагнитной теории. На основе квантовой теории Планка

Эйнштейн пришел к следующему выражению для энергии эмиттируемого электрона:

$$Ve = E_e = \frac{1}{2} mv^2 = h\nu - h\nu_0. \quad (2-25)$$

Здесь E_e — кинетическая энергия, равная потенциалу V , которую нужно приложить к задерживающему электроду, чтобы снизить эмиссию до нуля. Величина $h\nu$ равна энергии падающего фотона, где ν — частота, а h — постоянная Планка. Величина W — энергия, необходимая для удаления электрона из металла, т. е. работа выхода. При использовании монохроматора и повышении длины волны или понижении частоты можно добиться того, что энергия $h\nu$ станет равной работе выхода и эмиссия прекратится. Если электроны в металле свободны, то $h\nu_0 = \phi_e = W$ — работа выхода. Различные авторы пытались проверить этот закон экспериментально, используя как X -лучи, так и световые волны. Милликен использовал свежие срезы щелочных металлов в вакууме и вычислил Ve и $h\nu_0$ для различных металлов, применяя кварцевый монохроматор. Результаты фотоэлектрических исследований при использовании света слабой интенсивности были для этих поверхностей аналогичны. Так же как и в работах Саудера, эффективность квантов определялась путем измерения болометром величины падающей энергии и одновременного измерения фототока. Плотность тока была настолько малой, что опраничением тока за счет пространственного заряда можно было пренебречь. В то время дискуссия о характере работы выхода была очень оживленной. Не было даже уверенности в том, что электроны были свободными, т. е. было не ясно, не освобождает ли свет электроны из атомов металла и не сообщает ли он затем им энергию, необходимую для выхода с поверхности. Кроме того, поскольку, Милликен использовал аноды, изготовленные не из щелочных металлов, а, например, из такого металла, как Ni , следовало принять во внимание контактную разность потенциалов между щелочным металлом и анодом. Эти вопросы нашли свое решение в исследовании Милликена. Согласно уравнению (2-25)

$$\frac{1}{2} mv^2 = h\nu - h\nu_0 = h\nu - W.$$

Наличие у электрона энергии $-\frac{1}{2}mv^2$ требует, чтобы к пластине A , например к поверхности пластины Na , был приложен потенциал $+V$, препятствующий освобождению электронов. Обозначим коллекторный электрод через B , и пусть B имеет работу выхода $W_B = \varphi_B e$, в то время как A имеет работу выхода $W_A = \varphi_A e$. Теперь потенциал $+V$, препятствующий освобождению электронов из A , не равен всему приложенному потенциалу, поскольку контактная разность потенциалов $\varphi_A - \varphi_B$ препятствует движению электронов от A к B , т. е. замедляет электроны в противоположном направлении, если $W_A > W_B$. Таким образом,

$$\frac{1}{2} mv^2 = [V - (\varphi_A - \varphi_B)] e = h\nu - h\nu_0.$$

Если повторить измерение, используя металл A' вместо A при неизменном коллекторе B , и если $W_{A'} > W_B$, то в этом случае получим для A' :

$$\frac{1}{2} mv'^2 = [V' - (\varphi_{A'} - \varphi_B)] e = h\nu' - h\nu'_0;$$

вычитая эти выражения, получим:

$$e[V - V' - (\varphi_A - \varphi_{A'})] = (h\nu_0 - h\nu'_0). \quad (2-26)$$

Измерения Милликена всегда показывали, что значения приложенных задерживающих потенциалов V и V' совпадают, т. е. $V = V'$. Таким образом,

$$(\varphi_A - \varphi_{A'}) e = h(\nu_0 - \nu'_0) \text{ и } (\varphi_A - \varphi_{A'}) = \frac{h}{e} (\nu_0 - \nu'). \quad (2-27)$$

Отсюда величина энергии Эйнштейна в уравнении (2-25) совпадает с величиной работы выхода, или контактным потенциалом Вольта. Непосредственные измерения разности потенциалов Вольта и красной границы фотоэффекта показали, что

$$e\varphi_A - e\varphi_{A'} = h(\nu_0 - \nu'_0).$$

Приведенное выше равенство показывает, что электроны в металле являются свободными, поскольку $h\nu_0$ представляет собой общую энергию, необходимую для освобождения электрона, а $e\varphi_A$ представляет собой работу

по преодолению сил кулоновского притяжения (2-18). Работе выхода 1 эв соответствует длина волны $\lambda_0 \approx 12340 \text{ \AA}$, принадлежащая к инфракрасной области, а работе выхода 4,9 эв соответствует длина волны 2537 \AA , принадлежащей ультрафиолетовой области кварца.

Когда $h\nu$ превышает $h\nu_0$, то эмиттируемые электроны уже не обладают одной и той же энергией $\frac{1}{2}mv^2$.

Если разность $h\nu - h\nu_0$ становится достаточно большой, то некоторые электроны, расположенные ниже уровня Ферми, также могут быть освобождены. Таким образом, распределение эмиттируемых электронов по скоростям будет таким, что многие электроны будут обладать энергией, меньшей чем $\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - h\nu_0$. Кривая распределе-

ния эмиттируемых электронов по скоростям может быть получена с помощью кривой замедляющего потенциала. Дифференцирование этой кривой непосредственно дает кривую распределения электронов по скоростям.

Начало полученной кривой соответствует $\frac{1}{2}mv^2$, а ее максимум обычно соответствует $0,6 \left(\frac{1}{2}mv^2 \right)$, а не $\frac{1}{2}mv^2$, что характеризует степень заполнения электронами уровней, лежащих ниже уровня Ферми. Наряду с этим могут быть эмиттированы электроны, обладающие энергией ниже $h\nu_0$, причем это происходит за счет тех немногочисленных электронов проводимости, которые обладают термической энергией, превышающей уровень Ферми. Этих электронов, однако, так мало при температуре 300°K , что при росте $h\nu$ при наличии фиксированного потенциала происходит возрастание тока, которое тем не менее в точке $h\nu = h\nu_0$ не является настолько крутым, чтобы дать приближенное и вместе с тем приемлемое значение ν_0 . Фаулер [Л. 47] вывел точное уравнение для фотоэлектрической эмиссии при температурах выше абсолютного нуля.

Это уравнение имеет следующий вид:

$$\log \frac{I}{I^2} = K + f \left(\frac{h\nu - h\nu_0}{kT} \right). \quad (2-28)$$

Здесь K — константа, $f\left(\frac{h\nu - h\nu_0}{kT}\right)$ — некоторая сложная функция указанного аргумента, а I — фототок. Вид этой функции показан на рис. 8. Изменение фототока I при данной температуре T как функции $h\nu/kT$ дает кривую такого же вида, как и кривая, представленная на рис. 8, но смещенную относительно нее по оси абсцисс на величину $h\nu_0/kT$. Из величины смещения можно определить ν_0 и тем самым ϕ .

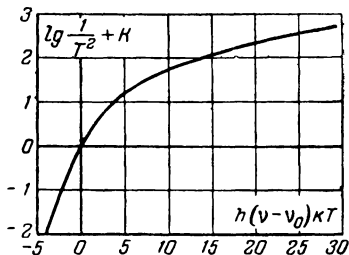


Рис. 8. Функция Фаулера, характеризующая зависимость фототока I от частоты ν .

Как было показано в работе Милликена,

$$\frac{1}{2} m v^2 = [V_s - (\phi_A - \phi_B)] e = h\nu - h\nu_0;$$

поскольку $h\nu_0 = e\phi_A$, то отсюда следует $h\nu - eV_s = e\phi_B$, где V_s — задерживающий потенциал, а ν — частота возбуждающего света. Отсюда сразу можно определить работу выхода для анода.

4. Измерение контактной разности потенциалов

Непосредственное наблюдение и измерение контактных потенциалов были проведены и наиболее ясно изложены лордом Кельвином [Л. 35] в его знаменитой работе, опубликованной в 1898 г. и доложенной Королевскому обществу. Хотя это явление наблюдалось и даже исследовалось еще ранее, однако оно не было четко отделено от электрохимических эффектов и других явлений, что проистекало из первоначальных исследований Вольта. Принципиальная схема опыта Вольта и первой демонстрации Кельвина была следующей: изолированный конденсатор состоит из пластин A и B , сделанных, скажем, из Zn и Cu , противоположные поверхности которых покрыты лаком или остаются чистыми и сухими, причем пластинка B может подниматься и перемещаться на некоторое расстояние от A , как это показано на рис. 9. Пластины C и D представляют собой емкость электрометра (или электроскопа), включая собственную емкость прибора. Электрометр или электроскоп измеря-

ет потенциал на емкости CD . Вначале пластины A и B находятся в контакте, если не считать пленки лака между ними или очень узкого воздушного зазора в 1 мм. Теперь замыкаем ключ K , который закорачивает конденсатор электрометра, компенсируя контактную разность потенциалов, и соединяет металлы A и B . A и B электрически соединены, и соответствующие им уровни Ферми должны совпасть. Поток электронов течет от Zn (B) к Cu (A), или положительный заряд переходит от A к B , образуя контактную разность потенциалов на противоположных сторонах A и B , как показано на

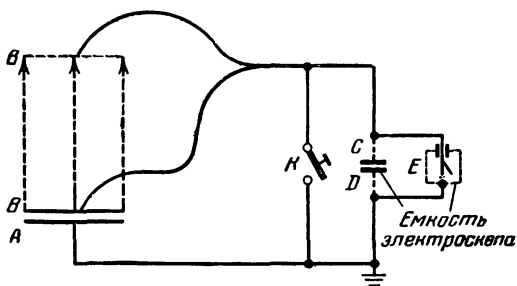


Рис. 9. Схема прибора Кельвина, предназначенного для демонстрации явления контактной разности потенциалов.

рис. 7. Обозначим контактную разность потенциалов через V_c , а соответствующий заряд, приходящийся на емкость C_1 , через q_1 . Ключ K разомкнут. Теперь конденсаторы AB и CD соединены последовательно. Конденсатор CD имеет емкость C_E , которая предполагается постоянной. Теперь заряд q_1 приходится на оба конденсатора. Пусть вслед за этим пластина B поднимается, уменьшая емкость конденсатора AB от C_1 до малой величины C_F . Разность потенциалов на конденсаторе CD возрастет при этом до значения V_E . Величина V_E может быть определена следующим образом: $q_1 = V_T C_T$. Здесь V_T — разность потенциалов, приходящаяся на оба конденсатора, а C_T — соответствующая емкость. Отсюда $V_T = V_{CF} + V_E$, где V_{CF} — разность потенциалов, приложенная к конденсатору AB после разделения его пластин. Так как величина q_1 постоянна, то

$$V_T = \frac{q_1}{C_T} = \frac{q_1}{C_F} + \frac{q_1}{C_E},$$

откуда

$$C_T = \frac{C_E C_F}{C_E + C_F}.$$

Кроме того,

$$q_1 = V_{CF} C_F = V_E C_E,$$

откуда

$$\frac{V_{CF}}{V_E} = \frac{C_E}{C_F}.$$

Таким образом,

$$\begin{aligned} V_{CF} + V_E &= V_E \frac{C_E}{C_F} + V_E = V_E \left(\frac{C_E + C_F}{C_F} \right) = \\ &= \frac{q_1}{C_T} = q_1 \frac{C_E + C_F}{C_E C_F} \end{aligned}$$

и

$$V_E = q_1 / C_E, \text{ но } q_1 = C_1 V_C.$$

Следовательно,

$$V_E = V_C \frac{C_1}{C_E}.$$

Как показали Вольта, Кельвин и другие исследователи, при проведении этого эксперимента не следует уделять большого внимания деталям. Обычно величиной C_E пренебрегать нельзя, а $V_C \approx 1-4$ в. Хотя C_1 в принципе может быть большим, практически оно невелико. Пластины Zn и Cu , использованные Кельвином, были небольшого размера. В том случае, когда не использовалась лаковая пленка на электродах A и B , необходимость в ключе K отпадала. Вместо этого пластины накладывались друг на друга, что обеспечивало контакт только на «выступах» обеих поверхностей; поскольку пластины раздвигались вручную, они часто снова замыкались друг на друга из-за перекоса, что эквивалентно замыканию ключа K ; C_1 была соизмерима с C_E . Измеряемая величина V_E была порядка V_C . При использовании шеллака конденсатор AB имел пластины малого размера, расстояние между которыми при их разделении также было невелико. Когда использовался электрометр, система пластин AB помещалась в экранирующую камеру,

причем начальное расстояние между пластинами было большим, а конечное расстояние (после перемещения пластины B) — немногим больше. Таким образом, во всех первоначальных электростатических измерениях величина C_1 была близка к C_E , а величина непосредственно измеренного потенциала была порядка V_C , т. е. составляла несколько вольт. Действительно, чтобы продемонстрировать это явление перед аудиторией, Кельвин производил повторное замыкание пластин Zn и Cu , причем верхняя подвижная пластина Cu каждый раз (в момент размыкания пластин) соединялась с нижней пластиной большого конденсатора, соединенного с электроскопом. Верхняя пластина этого конденсатора была соединена с цинковой пластиной. После нескольких сот таких повторных операций удавалось перенести значительный заряд q_1 при потенциале V_C на верхний конденсатор большой емкости (соединенный с электроскопом). При перемещении верхней пластины этого конденсатора, заряженного до напряжения порядка 300 в, электроскоп давал отклонение. Знак контактного потенциала может быть определен путем помещения тела, обладающего зарядом известного знака, вблизи изолированной пластины, соединенной с электрометром, и одновременного наблюдения знака соответствующего отклонения. В том случае, когда между пластинами A и B , представленными на рис. 9, имелась лаковая пленка, наблюдаемый заряд был, как правило, больше, поскольку емкость C_1 увеличивалась из-за малого расстояния между пластинами A и B .

Проведение Кельвином аналогичного эксперимента с использованием электрометра и пластины с помещенной на ее поверхности каплей воды обнаружило явление электролитического заряжения, которое следовало совершенно другим закономерностям, так что раз и навсегда явление электролитического заряжения было отделено от явления образования потенциалов Вольта.

Для количественного исследования явления Вольта, или контактной разности потенциалов, использовалась схема, представленная на рис. 10.

Принципиальная схема измерений была аналогичной схеме, представленной на рис. 9, с той лишь разницей, что в этом случае неподвижная пластина A была соединена с землей и с электрометрической пластиной D че-

рез потенциометр P , причем пластина A и подвижная пластина B были заключены в защитный экран. Когда пластина B находилась вблизи пластины A , ключ K последовательно замыкался и размыкался, после чего при передвижении пластины B контакт на потенциометре P в свою очередь, передвигался таким образом, чтобы электрометр не показывал отклонения. Иначе говоря, пластины электрометра D заряжались таким образом, чтобы компенсировать заряд q_1 , который переходил от B к C во время уменьшения емкости AB . Разность потен-

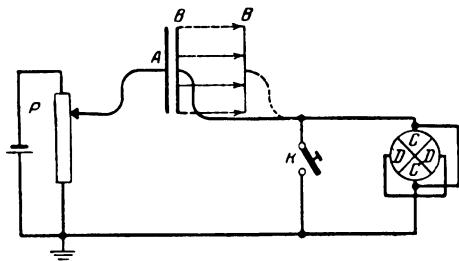


Рис. 10. Компенсационный метод измерения контактной разности потенциалов (по Кельвину).

циалов, при которой электрометр показывал нулевое отклонение, была равна разности потенциалов V_C на конденсаторе AB в тот момент, когда при замыкании ключа K уровни Ферми соответствующих металлов совпадали (рис. 7). В этом случае величина заряда q_1 не остается постоянной, и ее изменение подчинено условию постоянства потенциала на CD , т. е. $V_E=0$. В этом и заключается в общих чертах предложенный Кельвином метод измерений, который используется и в настоящее время. Один из вариантов этого метода, предложенный Цизманом, заключался в использовании пластины B , вибрирующей вблизи поверхности A , причем частота вибрации была достаточно большой¹. Колебания пластины B создают переменный ток, который может быть усилен и измерен. При этом положение контакта на потенциометре

¹ Метод получил в дальнейшем широкое распространение и известен в литературе как метод динамического электрометра. (Прим. перев.)

P изменяется таким образом, чтобы сигнал на выходе был равен нулю. Этим методом удается измерить в течение нескольких секунд разность потенциалов порядка 10^{-3} в.

Наличие разности потенциалов между A и B может быть показано и другими способами. Если A и B соединены друг с другом с помощью ключа K , в результате чего соответствующие им уровни Ферми совпадают, между A и B возникает электрическое поле с напряженностью $X_c = V_c/d$, где V_c — контактная разность потенци-

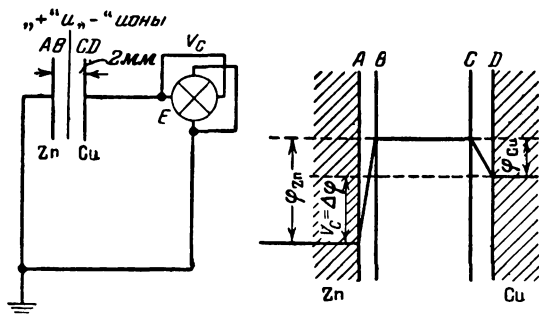


Рис. 11. Метод измерения контактной разности потенциалов двух металлов с помощью радиоактивного источника, вносимого в воздушный промежуток между металлами.

алов, а d — расстояние между пластинами A и B . Напряженность этого поля может быть измерена по отклонению в вакууме пучка электронов, проходящего между указанными пластинами.

По-видимому, одним из наиболее прямых методов измерения следует считать метод, изложенный лордом Кельвином в его докладе, относящемся к 1898. Вскоре после открытия в 1896 г. радиоактивных свойств урана и вызываемой им проводимости воздуха лорд Кельвин использовал ионизацию, вызываемую ураном, для измерения контактной разности потенциалов. Принципиальная схема этого опыта показана на рис. 11. Две металлических пластины из Cu и Zn , расположенные на некотором расстоянии друг от друга, находятся в атмосфере инертного газа. AB и CD соответственно обозначают двойные электрические слои на поверхностях пластин из

Zn и Cu. Потенциалы φ_{Zn} и φ_{Cu} представлены на этом же рисунке, причем распределение поля в двойных слоях *AB* и *CD* дано с помощью соответствующих прямых линий, идущих под углом к поверхностям пластин. Расстояние между пластинами порядка 2 мм. Схема измерений идеально проста — цинковая и медная пластины соединены друг с другом через электромметр *E*. В тот момент, когда между пластинами появляется радиоактивный источник, возникает проводимость, которая выравнивает разность потенциалов *B* и *C*. На электромметре возникает измеряемая разность потенциалов $\varphi_{Cu} - \varphi_{Zn} = \Delta\varphi$. При этом цинковая пластина отрицательна по отношению к медной пластине. В первоначальном методе Кельвина, основанном на выравнивании уровней Ферми, внутри металлов цинковая пластина оказывалась положительной по отношению к медной, т. е. полярность V_C была обратной. Этот метод был развит многими исследователями и в особенности Комптоном [Л. 49]. Следует указать, что этот метод не отличается точностью. Радиоактивность приводит к тому, что все пространство, окружающее конденсатор, оказывается проводящим, в результате чего появляются токи утечки, приводящие к ошибке в измерениях. Эти измерения не проводятся в вакууме, что вызывает, по-видимому, адсорбцию ионизированных газов на исследуемых поверхностях. Таким образом, точность этого метода не идет ни в какое сравнение с точностью других методов измерений.

В заключение приведем таблицу, содержащую наиболее надежные средние значения φ для чистых металлов, которая была опубликована в 1951 г. Германом и Вагенером в их работе «Оксидный катод», т. II. Эти значения, указанные в электроновольтах, приведены для нулевого внешнего электрического поля.

Таблица 4

Работа выхода для некоторых чистых металлов по Герману и Вагенеру [Л. 39]

Li	2,48	Be	3,32—3,92	Th	3,38	Fe	4,49
Na	2,28	Mg	3,67	C	4,35—4,60	Ni	4,96
K	2,22	Ca	3,20—3,71	Si	3,54	Pd	4,98
Cs	1,93	Ba	2,51	Ta	4,13	Pt	5,36
Cu	4,45	Zn	4,29	Cr	4,60		
Ag	4,46	Al	4,20	Mo	4,24		
Au	4,89	Zr	3,73	W	4,54		

Выше была приведена теория образования контактной разности потенциалов, а также изложены методы ее измерения. Кроме того, при рассмотрении методов измерения был показан механизм статического заряжения конденсаторов за счет контактной разности потенциалов. Однако следует указать, что явление контактной разности потенциалов может играть иную роль в процессах образования статических зарядов; на это редко обращалось внимание, и считалось, что соответствующие процессы вызваны электролитическими или иными эффектами. Однако Воллрат [Л. 50] показал, что порошки железа и сурьмы при продувании их через медную трубку обнаруживают чрезвычайно сильное контактное заряджение. Подобно этому Кункель [Л. 51] обнаружил, что порошок никеля, приходящий в соприкосновение с пластиной, также испытывает сильное заряджение, причем знак потенциалов находится в соответствии со значениями работ выхода. В обоих этих исследованиях металлы могли иметь на своей поверхности окисные пленки. Однако работа Боудена и Тейбора [Л. 52] по исследованию трения показала, что при этих условиях пленка окиси не играет большой роли. Этот факт в целом нашел подтверждение в работах Кункеля; в частности, при контакте платинового распылителя с порошком Кункель действительно обнаружил на поверхности платины следы травления. Проводя тщательное исследование этого явления, Харпер [Л. 53] осуществил серию опытов, используя контакт между стальными шариками, покрытыми гальваническим способом различными металлическими пленками. В этом случае не производилось тщательной очистки поверхности шариков, поскольку окисные пленки были тонки и легко разрушались. При этом были приняты меры для устранения бокового движения при контакте. Сложная аппаратура, предохранявшая от какого-либо обезгаживания, и техника очистки, использованные при исследовании контактных потенциалов, были далеко не удовлетворительными. Полученные данные показывали, что имеющее место заряджение соответствует разности работ выхода. Для объяснения полученных результатов была привлечена детально разработанная теория, хотя недостаточный объем опубликованной работы не позволял привести в ней достаточно подробные вычисления, чтобы можно было проследить за аргумен-

тацией автора. Наблюдаемая величина разделения зарядов (принимая во внимание виды контактирующих поверхностей) была много меньше той, которая обычно следует из известных значений контактных потенциалов. Ряд вычислений, которые также не были детально приведены в работе, объясняют это несоответствие тем, что при разделении контактирующих поверхностей напряженность электрического поля между ними настолько велика, что имеет место разряд, обусловленный автоэлектронной эмиссией. Указанная теория объясняет процесс зарядки, приписываемый контактными потенциалам, хотя величина разделенных зарядов составляет только незначительную часть зарядов, соответствующих истинному значению контактной разности потенциалов. Харпер пришел к заключению, что наблюдаемая статическая электризация количественно приблизительно согласуется с теорией и с истинными контактными потенциалами рассматриваемых пар металлов, если только между контактирующими поверхностями отсутствует трение. Некоторые ошибки, которые здесь могут быть допущены, обусловлены наличием на поверхности различных неоднородностей, которые нельзя контролировать или изменять с помощью различных металлических покрытий. Тем самым обстоятельное и тщательно выполненное исследование не оставило ни малейшего сомнения в реальности контактной электризации металлов, если эти сомнения ранее вообще имели место. Это исследование указывает также, что в различных производственных процессах металлическая пыль, попадающая на поверхность другого металла, может вызвать серьезные неприятности из-за статической электризации.

Г. Обсуждение и выводы

Как было показано выше, исследование металлического состояния на основе квантовомеханических представлений приводит к выводу, что значения энергии валентных электронов, принадлежащих отдельным свободным атомам, образуют энергетические зоны (или полосы), причем электроны, соответствующие этим зонам, могут относительно свободно перемещаться в пространстве между ионами решетки, потенциал которой можно считать примерно постоянным. Этим электронам при-

писываются те значения импульсов и энергий, которые заполняют зону до заданного уровня. Ввиду того, что энергетическая зона может быть частично незаполненной, а также ввиду возможного перекрытия различных зон, ниже уровня нулевой энергии, соответствующего поверхности металла, располагаются вакантные уровни, которые могут быть заняты электронами, принадлежащими уровню Ферми. По мере повышения температуры, начиная от абсолютного нуля, эти уровни заполняются все в большей и большей степени. Электроны, заполняющие эти вакантные уровни, ответственны за электро- и теплопроводность и могут при высоких температурах или под действием приложенного сильного внешнего электрического поля покинуть поверхность металла, если их энергия будет достаточна для того, чтобы преодолеть потенциальный барьер, или если напряженность внешнего поля будет достаточна для их освобождения благодаря туннельному эффекту. Указанный потенциальный барьер, представляющий собой расстояние между энергией, соответствующей уровню Ферми, и нулевой энергией, соответствующей поверхности металла, и препятствующий свободному выходу электронов из металла, обусловлен силами кулоновского притяжения (силами отталкивания). Величина этого потенциального барьера, который электроны должны преодолеть при выходе из металла, обозначается через ϕ , а величина $e\phi$ (e — заряд электрона) представляет собой работу выхода W и является характерной для данного металла. Повышение температуры приводит к изменению величины ϕ как за счет изменения положения уровня Ферми (что вызывает увеличение ϕ), так и за счет увеличения размеров решетки, что вызывает уменьшение ϕ . Наложение внешнего поля приводит к понижению высоты потенциального барьера ϕ . Адсорбция на поверхности металла положительных ионов вызывает образование двойного электрического слоя и сильно уменьшает величину ϕ . Адсорбция отрицательных ионов приводит к увеличению ϕ . Таким образом, действие таких адсорбированных ионов подобно действию внешнего электрического поля. Кроме того, величина ϕ изменяется в зависимости от кристаллографического направления. Большинство этих изменений величины ϕ относительно невелико, за исключением тех изменений, которые вызваны адсорбцией ионов.

Две пластины различных металлов A и B , обращенные друг к другу своими поверхностями, могут следующим образом обнаружить разность потенциалов $\varphi_A - \varphi_B$ (предполагаем, что $\varphi_A > \varphi_B$).

Если эти пластины образуют обкладки конденсатора и электрически соединены друг с другом, в результате чего заряды могут переходить от одной пластины к другой, то во внешней цепи этого конденсатора будет течь ток до тех пор, пока уровни Ферми, соответствующие рассматриваемым металлам, не совпадут. Тем самым пластина из металла A , для которого $\varphi_A > \varphi_B$, будет обладать положительным потенциалом по отношению к пластине из металла B . Разность потенциалов $\Delta\varphi_{AB} = \varphi_A - \varphi_B = V_C$ представляет собой контактную разность потенциалов A и B . Если пластины из металлов A и B соединены друг с другом через электрометр, то ионизация воздушного промежутка между ними или замыкание их друг на друга приведет к выравниванию потенциалов, соответствующих поверхностям A и B , в результате чего металл A , для которого по-прежнему $\varphi_A > \varphi_B$ обнаружит отрицательный потенциал по отношению к B , причем абсолютная величина разности потенциалов, которую регистрирует электрометр, будет по-прежнему равна V_C , если расстояние между пластинами будет то же, что и в первом опыте. Многочисленные исследования подтвердили наличие этой разности потенциалов или потенциалов Вольта, причем была построена модель этого явления, что дало возможность отнести его к числу характерных черт металлического и квазиметаллического (полупроводящего) состояния, зависящих от наличия свободных электронов. Как было ясно показано Кельвином, это явление нельзя путать с электролитической или гальванической разностью потенциалов, также открытой Вольта.

При достаточном сближении пластин двух металлов A и B , обладающих разной работой выхода, они образуют конденсатор большой емкости C . Если замкнуть эти пластины, чтобы соответствующие уровни Ферми совпали, а затем разомкнуть, то последующее уменьшение емкости C , достигаемое путем разделения пластин A и B , дает возможность измерить контактную разность потенциалов. Действительно, как показал Кельвин в 1898 г., это явление может быть использовано для статической электризации. В рассматриваемом случае явление ста-

тической электризации хорошо изучено и благодаря тому, что измерение работы выхода имеет большое значение в промышленности, имеются все необходимые данные для создания на этой основе статических генераторов.

Следует заметить, что этот процесс в металлах, требующий перехода электронов от одного металла к другому, связан с особенностями кулоновского взаимодействия электрона с решеткой металла и с наличием уровня Ферми. Этот механизм необязателен и не всегда должным образом применим к изоляторам или веществам, обладающим ионной решеткой с небольшим числом свободных электронов. Даже в том случае, когда электризация возникает при контакте металла и изолятора, она необязательно должна сопровождаться приобретением или потерей металлом электронов. Следует заметить, что на поверхности металла могут быть адсорбированы по разным причинам положительные и отрицательные ионы, нейтральные атомы, молекулы, представляющие жесткие или индуцированные диполи, а также молекулы, на которые со стороны поверхности металла действуют силы Ван-дер-Ваальса. Кроме того, многие атомы могут адсорбироваться на поверхности металла химическим путем, образуя одно- и многоатомные слои, как, например, O в слоях окиси. Эти слои на поверхности могут быть поляризованы. Во многих случаях атомы или молекулы этих слоев располагаются в некоторых преимущественных областях, определяемых структурой решетки. Это вызывает значительное изменение величины ϕ . Поскольку металлы имеют тенденцию адсорбировать на своей поверхности атомы и молекулы, исследование разности потенциалов, возникающей при контакте чистых веществ, требует применения высокой вакуумной техники и интенсивной обработки поверхности исследуемых металлов, необходимой для удаления адсорбированных слоев. Из сказанного ясно, что электризация при контакте металла и неметалла может быть обусловлена не только обменом электронов, но также адсорбцией ионов неметалла на металлической поверхности. Таким же образом электроны металла могут переходить в решетку неметалла и, кроме того, возможно, имеет место обратный процесс, когда электроны из неметалла переходят в металл. Что касается ионов того или другого знака,

то они, вне всякого сомнения, могут покидать поверхность неметалла и адсорбироваться на металлической поверхности. Таким образом, наиболее вероятно, что электризация, возникающая при контакте металла и неметалла и представляющая самый простой случай электризации после контакта металла с металлом, обусловлена, с одной стороны, переходом электронов из металла в неметалл и, с другой стороны, переходом ионов того или другого знака из неметалла на металлическую поверхность. В каждом из этих случаев необходимо, чтобы силы (и соответствующие им потенциалы), действующие на электрон со стороны поверхности неметалла и на ион со стороны металлической поверхности, и соответствующая кинетическая энергия теплового движения электрона или иона были достаточны для осуществления указанного перехода, т. е. для преодоления сил взаимодействия электрона с металлической поверхностью и соответственно иона с поверхностью неметалла. Отсюда ясно, что в случае контакта металла с неметаллом явление электризации не связано с каким-либо выравниванием уровней Ферми, поскольку неметалл не имеет этого уровня¹, хотя электрон на поверхности неметалла может локализоваться на одном из неглубоких локальных уровней. Таким образом, хотя не существует непосредственной аналогии между указанными видами контактной электризации, исследование природы адсорбции, эффекта двойных поверхностных слоев и особенностей таких сложных систем, как катод $W-O-Cs$, много способствовало изучению характера поверхностных явлений.

В этой связи необходимо сделать дополнительное замечание. Оно заключается в том, что электризация при контакте металла с неметаллом происходит в условиях, когда одна из контактирующих систем не является проводником электрических зарядов, и процессы статической электризации в этом случае должны быть более резко выражены благодаря тому, что при разделении двух контактирующих поверхностей не происходит утечки зарядов с поверхности неметалла. Таким образом, в этом случае величину разделенных в процессе элект-

¹ По-видимому, под неметаллом автор в данном случае подразумевает только изолятор. (Прим. перев.)

тризации зарядов можно считать с большей вероятностью пропорциональной величине эффективной поверхности контакта и заряду, перенесенному на единицу эффективной поверхности контакта, если только поле, возникающее при разделении зарядов, не вызывает разряда. Наблюдаемые в этом случае потенциалы могут быть больше, так как в рассматриваемом случае контакта поверхностей емкость становится больше, а переход зарядов также может быть большим, если нет потерь, вызванных обратными утечками.

Мы не затрагивали одного вопроса контактной электризации, относящегося как к случаю контакта металла с металлом, так и к случаю контакта металла с неметаллом, причем под контактом мы здесь понимаем действительный контакт в противоположность тому случаю, когда исследуемые поверхности разделены некоторым промежутком. При контакте поверхностей двух чистых металлов в точках соприкосновения возможны разрушение поверхности более мягкого металла и переход части этого металла на поверхность более твердого, как это наблюдалось Боуденом и Тейбором [Л. 52]. В первых экспериментах Кельвина этот эффект не наблюдался, поскольку поверхности металлов не находились в непосредственном контакте и располагались на некотором расстоянии друг от друга. В случае системы металл — неметалл для осуществления контактной электризации требуется действительный контакт рассматриваемых поверхностей, так как только в этом случае происходит переход электронов или ионов, причем переход зарядов происходит только в точках контакта. Если контакт таких разделяемых поверхностей приводит только к переходу ионных слоев или электронов, то величина электризации зависит от размера поверхности истинного контакта и величины перешедшего заряда на единицу поверхности. Если в действительности имеет место адгезия одного металла на поверхности другого, то картина усложняется, так как процесс однородной электризации в этом случае сопровождается другим процессом, особенно при использовании неметаллов. Кроме того, может быть поставлен вопрос о том, какое количество цинка или меди оседает на стекле или, например, кварце при контакте и отделении от металла «толстых» слоев порядка 100 \AA . Если неме-

талл может захватывать только один слой ионов из металлической решетки, то имеет место переход положительного заряда определенной величины, особенно если контактирующая поверхность имела сильно связанный слой отрицательных ионов, который притягивал положительные ионы решетки и отталкивал электроны. Силы, действующие в вакууме между стеклянными или кварцевыми шариками и поверхностью никеля, по которой они катаются, очень велики благодаря статической электризации, и указанные выше процессы могут иметь место. Однако представляется сомнительным, что отрицательные слои, скажем, в кварце, могут быть связаны так сильно (с решеткой диэлектрика), чтобы вызвать переход ионов из металлической решетки на диэлектрик. Этот вопрос требует дальнейшего исследования, однако велика вероятность того, что такая контактная электризация определяется переходом электронов из металла или слабо связанных ионов из неметалла.

ГЛАВА ТРЕТЬЯ

СТАТИЧЕСКАЯ ЭЛЕКТРИЗАЦИЯ ПРИ РАЗБРЫЗГИВАНИИ ЖИДКОСТЕЙ

А. Введение

Образование статических зарядов в процессе разбрызгивания воды и других жидкостей является совершенно самостоятельным процессом, принципиально отличающимся от электролитических процессов, рассмотренных в гл. 1. Электризацию при разбрызгивании жидкостей следует рассматривать как самостоятельный экспериментальный факт. Это явление было обнаружено впервые Эльстером и Гейтелем [Л. 54] в 1890 г., которые наблюдали интенсивную электризацию и статические разряды в водопадах Австрийских Альп. В дальнейшем это явление было исследовано Ленардом [Л. 12], который сообщил о нем в 1892 г. и предложил термин «электризация в водопадах». (Мы везде будем использовать термин «электризация жидкостей при разбрызгивании».) В результате этих наблюдений Ленард установил, что мельчайшая водная пыль, образующая туман и уносимая вверх потоками воздуха, заряжена преимущественно отрицательно, тогда как круп-

ные капли или брызги, образующиеся вблизи от поверхности воды, заряжены положительно. Очевидно, что единственным источником наблюдаемой электризации является сама вода; отрицательные заряды, уносимые водяной пылью, возникают вследствие раздробления потока воды и вскипания ее поверхности. Более поздние лабораторные исследования привели Ленарда к выводу, что на поверхности чистой воды имеется двойной электрический слой. Этот слой служит границей раздела между водой и соответствующим газом. Существование двойного слоя обусловлено самой водой и не зависит от природы газа. Наружная обкладка этого слоя заряжена отрицательно. Толщина его составляет $5 \cdot 10^{-7}$ см. Плотность заряда соответствует одному электрону в расчете на 10^4 — 10^5 молекул воды. Положительная обкладка этого двойного слоя находится в жидкости на большем расстоянии от поверхности. Если вводить в чистую воду ионы электролита, то положительные ионы будут, очевидно, втягиваться в поверхностный двойной слой в количестве, зависящем от характера и валентности ионов. Явление нашло свое подтверждение в многочисленных и разнообразных опытах подобно катафорезу небольших пузырьков газа в электрическом поле, где пузырьки газа пребывают во взвешенном состоянии при вращении воды с высокой скоростью в горизонтально расположенной трубке. При некоторых условиях при сбросе брызг, образующихся при кипении весьма слабых растворов NaCl, на катоде осаждается Na_2O , тогда как на аноде ничего не осаждается; электроны или OH^- , содержащиеся в тонком отрицательном заряженном распыле, не оставляют никаких следов, тогда как положительные ионы на катоде после их нейтрализации образуют NaOH. Этот эффект в основных своих положениях нашел свое подтверждение в последних работах, где он был детально исследован.

Несмотря на те многочисленные исследования, которые были проделаны с водой и водными растворами, многие факты остаются неясными, много еще предстоит сделать в отношении других жидкостей. Интерпретация экспериментальных данных, как правило, затруднялась проявлением побочных электрохимических эффектов, которые уже обсуждались в гл. 1. Кроме того, возможное объяснение затруднялось и тем, что это явление оказа-

лось очень чувствительным к посторонним ионам и примесям, от которых в ряде случаев было трудно избавиться. Интерпретация экспериментальных данных усложняется очень резкой зависимостью заряда капель от их размера, сложным распределением капель по размеру, а также способом получения капель. Состояние и влажность среды, в которой находятся капли во время эксперимента, влияют на размер и скорость дрейфа носителей вследствие их испарения или конденсации. В дополнение ко всему этому процесс разбрызгивания жидкости может приводить и к другому самостоятельному виду электризации — симметричному зарядению. Можно поэтому ожидать, что статистика истинного процесса электризации при разбрызгивании, определяемая существованием на поверхности жидкости двойного слоя, в какой-то мере может быть искажена проявлением симметричного зарядения.

Другой фактор, который часто упускают из вида в подобных исследованиях, — это влияние электрических полей на зарядение капелек благодаря электростатической индукции в момент их разделения. Принцип, лежащий в основе этого процесса, хорошо иллюстрирует прибор, называемый капельницей Кельвина. Полное устранение таких индуцирующих полей при исследовании указанных процессов часто весьма затруднительно. Примером могут служить поля, обусловленные контактными потенциалами. То, что такие поля приводят к зарядению, следует из результатов измерений поверхностного потенциала капель воды, выполненных с помощью методики, разработанной Фрумкиным [Л. 55], а также Чалмерсом и Паскуиллом [Л. 56].

К счастью, оказывается, что в настоящее время о природе электризации при разбрызгивании известно значительно больше, чем это подозревали ранее, в настоящий момент накопилось больше исследований, которые дают единую и четкую картину процессов электризации. В частности, следует указать на работы Кёна [Л. 57], Мак Тэггерта [Л. 58], Чалмерса и Паскуилла, а особенно на работы Олти [Л. 59], Фрумкина, Чэпмена [Л. 60] и Додда [Л. 6].

На основе этих представлений сейчас уже можно предсказать, каковы особенности процессов электризации при разбрызгивании водных растворов.

Мы теперь знаем, что этот механизм электризации присущ не только одной воде с ее высокой диэлектрической проницаемостью, значительным поверхностным натяжением и содержащей молекулы с большим дипольным моментом. Теория Олти, а также исследования Фрумкина, а возможно и Кёна выявили, что некоторые классы органических веществ, обладающих дипольными моментами, при достаточном количестве соответствующих примесных ионов также обнаруживают электризацию при разбрызгивании.

В. Существование двойного электрического слоя на границе раздела газ — жидкость

Можно считать, что существование двойного электрического слоя на границе раздела газ — жидкость является установленным фактом. Тем не менее литературные данные, относящиеся к анализу природы этого слоя, весьма противоречивы. Поэтому было бы полезно суммировать результаты различных исследований, а также попытаться установить между ними связь и на этой основе дать их общее истолкование.

1. Свойства двойных слоев Кёна, образующихся на границе двух сред, обладающих разной диэлектрической проницаемостью

Следует прежде всего остановиться на так называемом правиле Кёна [Л. 62], установленном в 1898 г. и часто приводимом в других исследованиях. Наиболее убедительно это правило было экспериментально продемонстрировано в последней работе Кёна и Рэйдта. В этой работе были подвергнуты эндосмотическому исследованию различные «чистые» жидкости, в основном органические, а также проводящая вода. В опытах была применена вапnochка, две разделенные части которой были соединены капилляром диаметром в десятые доли миллиметра (0,274—0,065) и длиной 0,5 мм. Опыты проводились при напряжении порядка 440 в. Высота эндосмотического подъема измерялась посредством специального манометра с оптическим отсчетом. Измеренная разность высот подъема при различной полярности напряжения сопоставлялась с высотой подъема для эталонной жидкости — ацетона. Изложенная в гл. I теория

эндосмоса Гельмгольца не нашла применения в этих исследованиях, то ли по причине незнакомства с ней, то ли потому, что эти исследования ей предшествовали.

Кён и Рэйдт экспериментально установили, что величина эндосмотического давления жидкости прямо пропорциональна ее диэлектрической проницаемости. Они предложили следующую эмпирическую формулу:

$$\frac{h_x}{h_A} = \frac{D_x - D_g}{D_A - D_g} \quad (3-1)$$

Здесь индекс A относится к некоторой эталонной жидкости (ацетон), а индекс x — к одной из 30 исследованных жидкостей, среди которых была и вода. D_x , D_A и D_g — соответственно диэлектрическая проницаемость исследуемой жидкости, эталонной жидкости и материала, из которого сделан капилляр. Величина h представляет собой измеренную высоту эндосмотического подъема, которая с поправкой на плотность пропорциональна давлению P .

Оказалось, что с помощью формулы (3-1) можно с точностью до 10% определить диэлектрическую проницаемость в широком интервале ее значений: $2 \leq D \leq 81$. Примеси заметно влияют на измеряемую величину и могут даже изменить ее знак. Этот эффект наблюдался лишь для определенных примесей, вероятно для тех, которые снижали поверхностное натяжение, т. е. изменяли состояние поверхности. Во всех этих случаях жидкость очищали путем ее дистилляции и охлаждения до тех пор, пока измерения не приводили к «правильному» значению h_x . После этого дальнейшая очистка жидкости не приводила к каким-либо изменениям. Измерения показали, что некоторые вещества, содержащие нитрогруппы, не могли быть очищены до конца, так как они, по-видимому, претерпевают необратимые изменения при хранении и нагревании. Электролитическая проводимость жидкости может влиять на результаты измерений самым различным образом. Кён наблюдал токи проводимости, сопровождающие поглот жидкости, и отметил, что электролиз, вызывающий поток, не пропорционален удельной электропроводности жидкости и что соответствующая зависимость носит более сложный характер. Величина h_x снижалась при увеличении тока проводимости через

жидкость. Так, например, при увеличении концентрации HCl в H_2O величина h_x снижалась в соответствии с увеличением концентрации. Одновременно увеличение концентрации раствора KOH в H_2O , имевшего ту же самую проводимость, не оказывало заметного влияния. В этой связи следует указать, что HCl изменяет величину отрицательного заряда двойного слоя (см. об этом ниже). Наблюдаемые токи изменялись в пределах от 4 до $50 \cdot 10^{-7}$ а.

Результаты этих измерений были положены в основу часто цитируемого правила Кёна: «Два вещества с различной диэлектрической проницаемостью, находящиеся в контакте друг с другом, заряжаются; вещество с более высокой диэлектрической проницаемостью заряжается положительно, а другое — отрицательно». Это и означает, что на границе раздела между этими веществами существует двойной электрический слой. По предположению Кёна наличие двойного слоя и обуславливает движение жидкости под действием внешнего поля в соответствии со знаком его заряда. По мнению автора, образование такого двойного слоя нельзя объяснить диссоциацией растворенных в жидкости электролитов. Это мнение подтверждается, в частности, тем, что соединение $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, обладающее высокой диэлектрической проницаемостью и обнаруживающее эффект двойного слоя, не приводит к диссоциации растворенных электролитов. Кён ограничивается лишь общим указанием на то, что это явление связано с существованием некоторого «электрокинетического потенциала». Однако природа этого потенциала остается им нераскрытой.

Согласно выражению (1-9) зависимость эндосмотического давления от электрокинетического потенциала ζ и диэлектрической проницаемости жидкости D имеет вид:

$$P = \frac{\zeta DIW}{4\pi\eta\lambda} = \frac{\zeta VW D_g}{4\pi\eta l},$$

где согласно (1-4) $\zeta = \frac{4\pi\sigma d}{D}$; $W = 8\eta l / \pi R^4$ — сопротивление потоку через капилляр, подсчитываемое по формуле Пуазейля; g — площадь поперечного сечения капилляра; λ — удельная электропроводность жидкости; η — коэффи-

циент вязкости жидкости. Подставляя W в выражение для P , получаем:

$$P = \frac{2\zeta VD}{\pi R^2} - \frac{8V}{R^2} \sigma d = A_1 \sigma d, \quad (3-2)$$

где $A_1 = \frac{8\pi V}{R^2}$ — константа в измерениях Кёна.

В относительных единицах формула Кёна (3-1) имеет следующий вид:

$$\left(\frac{h_x}{h_A}\right) = \frac{P_x}{P_A} = \frac{(\sigma d)_x}{(\sigma d)_A} = \frac{D_x - D_g}{D_A - D_g}. \quad (3-1)$$

Если $D_g = 1$, то

$$\frac{(\sigma d)_x}{(\sigma d)_A} = \frac{D_x - 1}{D_A - 1}. \quad (3-3)$$

Соотношение (3-3) показывает, что момент двойного электрического слоя прямо пропорционален величине $D-1$, где D — диэлектрическая проницаемость жидкости.

Если электрическое поле напряженностью X приложить к образцу из вещества с диэлектрической проницаемостью D , причем площадь поверхности и толщина образца соответственно равны A и d , то

$$DX = X + \frac{4\pi\sigma}{A} = X + \frac{4\pi\sigma d}{Ad} = X + \frac{4\pi\sigma d}{V}; \quad (3-4)$$

$$D = 1 + \frac{4\pi\sigma d}{VX}; \quad D - 1 = \frac{4\pi\sigma d}{XV}. \quad (3-5)$$

Пренебрегая влиянием внутреннего поля, что, возможно, не совсем корректно, находим:

$$D - 1 = 4\pi \frac{\sigma d}{VX} = 4\pi\delta N. \quad (3-6)$$

Здесь δ — поляризуемость молекулы, а N — плотность молекулярных диполей.

Таким образом,

$$\frac{D_x - 1}{D_A - 1} = \frac{(\sigma d)_x}{(\sigma d)_A} = \frac{\delta_x N_x}{\delta_A N_A}. \quad (3-7)$$

Полученный результат показывает, что момент двойного электрического слоя, определяющий величину электрокинетического потенциала ζ , обуславливающего про-

цесс эндосмоса, должен быть пропорционален произведению поляризуемости молекулы δ на поверхностную плотность молекулярных диполей N .

Хотя этот вывод формально является правильным, он приводит к упрощенному представлению о природе двойного слоя. Тем не менее, как будет показано ниже на примере воды (и что, несомненно, справедливо и для других жидкостей), электрохимические силы взаимодействия между молекулами, ответственные за поверхностное натяжение, приводят к ориентации полярных молекул в поверхностном слое жидкости. Тем самым образуется двойной электрический слой, наружная обкладка которого в воде образована ионами O^- , а внутренняя — протонами. Ориентированные таким образом диполи создают внутри жидкости поле X' , которое притягивает к внутренней поверхности дипольного слоя ионы OH^- , а также анионы примеси. Оставшиеся протоны и большая часть катионов примеси, образующие диффузную часть этой системы, в свою очередь притягиваются анионами и ионами OH^- и образуют с ними довольно прочную связь. Однако, поскольку с увеличением расстояния от поверхности внутреннее поле уменьшается, некоторые из этих катионов оказываются слабо связанными с поверхностью и поэтому могут, совершая тепловое движение, отойти от поверхности на значительное расстояние. Таким образом, слой сильно связанных с поверхностью анионов и диффузное облако катионов, проникающее на большое расстояние в глубь раствора, и образуют двойной слой Гельмгольца, характеризующийся потенциалом ζ и моментом $(\sigma d)_x$. Значение момента $(\sigma d)_x$ и определяемое им значение потенциала ζ по существу и измерялись в работе Кёна. Потенциал на поверхности жидкости, являющийся результатом дипольной ориентации и обозначенный на рис. 1 через ψ , значительно превышает ζ . Для воды этот потенциал был измерен Чалмерсом и Паскуиллом. Однако потенциал ζ зависит не только от одного поля X' , создаваемого слоем ориентированных диполей на поверхности, который в свою очередь является функцией момента $(\sigma d)_x$ для молекул воды и сил поверхностного натяжения γ . Потенциал ζ должен зависеть, кроме того, еще от концентрации примесных анионов и от того эффекта, который они оказывают на поверхностное натяжение.

При этих обстоятельствах трудно понять, каким образом Кён для большого числа веществ, отличающихся не только значением диэлектрической проницаемости D , но и величиной поверхностного натяжения, а также характером и концентрацией примесных ионов, мог прийти к выводу, что значения $(\sigma d)_x$ или ζ однозначно определяются только произведением $\delta_x N_x$ и не зависят от концентрации примесей и других факторов. Следует отметить, что в опытах Кёна концентрация примесей не могла быть всегда одной и той же, несмотря на то, что электропроводность исследованных им жидкостей изменялась не более чем на порядок. Однако в пользу результатов, полученных Кёном, говорит тот экспериментальный факт, что влияние введения ряда известных примесных ионов в раствор на величину ζ или $(\sigma d)_w$ было не однозначным, а весьма специфичным. Так, если добавление HCl и NaOH и вызывало одинаковое изменение электропроводности, все же эти примеси по-разному влияли на измеряемую величину давления P ; в то время как добавление HCl заметно снижало давление P , добавление NaOH не приводило к подобным изменениям. Для водных растворов этот результат можно было бы объяснить на основе теории Олти: ионы H^+ экранируют анионы, в то время как ионы OH^- могут замещать некоторые анионы. Но это верно лишь для больших концентраций.

Кён обнаружил, что наиболее активными в смысле влияния на величину P являются примеси, снижающие поверхностное натяжение. Этот факт был также отмечен и Фрумкиным. Тем не менее трудно себе представить, что поляризуемость молекул так сильно влияет на весь этот сложный комплекс условий, что, несмотря на большое различие в величине сил поверхностного натяжения, в характере и концентрации ионов примеси, во всех случаях имеет место прямая пропорциональность между значениями ζ и $(\sigma d)_x$, с одной стороны, и моментом дипольного слоя $\delta_x N_x$ — с другой.

Отсюда напрашивается вывод, что если правило Кёна, как оно им сформулировано, имеет определенное теоретическое обоснование, то полученные им экспериментальные результаты в известной мере следует считать случайными. Кроме того, нет никаких оснований предполагать, что диполи на поверхности жидкости обращены наружу своим отрицательным полюсом. Об этом свиде-

тельствуют в особенности результаты, полученные Фрумкинским [Л. 55] при исследовании поверхностных слоев, которые образуются в растворах ряда органических соединений в воде. Кроме того, если выводы Кёна и являются результатом экспериментального исследования 30 различных жидкостей, то критерием их чистоты было соответствие поведения раствора правилу Кёна. Между тем нельзя также игнорировать обеспечение стабильности режима очистки. В связи с этими соображениями следует указать на необходимость проведения дальнейших исследований с учетом основных положений теории Гельмгольца и Олти [Л. 59] и в условиях тщательной очистки веществ с помощью средств современной техники с целью установления действительной ценности правила Кёна и одновременно возможности предсказания полярности ориентированных поверхностных диполей.

В своей поздней работе Кён и Мозер [Л. 57] сообщили об исследовании зарядов, возникающих в различных пенящихся жидкостях, с целью выявить в соответствии с правилом Кёна корреляцию между наблюдаемым зарядом и напряженностью поля в поверхностном слое. Опыты велись с очень чистыми жидкостями и газами в сосудах столь больших размеров, что влияние контакта жидкости и твердых поверхностей исключалось. Зарядение оказалось тем интенсивнее, чем выше диэлектрическая проницаемость жидкости, исключая бензальдегид, заряд которого был выше ожидаемого значения. При этом оказалось, что мелкие брызги заряжаются отрицательно. В опытах использовались малочувствительные индикаторы, так что нельзя было разделить отрицательно и положительно заряженные капли, однако преобладающими были отрицательно заряженные. Следует отметить, что Харпер, используя более чувствительную аппаратуру и наблюдая образование пены в хорошо очищенных неполярных органических жидкостях, обладающих низкой диэлектрической проницаемостью ($D \approx 2-3$), таких, как, например, бензол, четыреххлористый углерод, толуол и т. д., не обнаружил никакого асимметричного зарядения. Кён и Мозер внесли поправку в некоторые выводы, сделанные ранее де Бройлем [Л. 63]. С помощью отдельных экспериментов они подтвердили существование двойного слоя на границе раздела газ — вода. В этих экспериментах производилось наблюдение за дви-

жением в жидкости пузырьков газа под действием горизонтального электрического поля. Оказалось, что пузырьки газа движутся по направлению к положительному электроду, как если бы поверхность воды была заряжена отрицательно.

Им удалось сделать весьма важное наблюдение. Обнаружилось, что брызги при электролизе растворов кислот или щелочей имеют заряды различного знака и что это обусловлено размерами пузырьков. В щелочных растворах щелочные ионы собираются на катоде, что влечет за собой повышение их местной концентрации. Ионы Na^+ теряют свой заряд на катоде, а атомы Na, тут же реагируя с водой, образуют NaOH и H_2 . Образующийся у катода водород уходит из раствора в форме маленьких пузырьков. Позднее выяснилось, что брызги пузырьков приводят к образованию в воздухе больших положительно заряженных капель, в особенности при наличии щелочных ионов. Это было подтверждено Бленчардом [Л. 64] методом скоростной фотосъемки разрывающихся пузырьков.

Если электролизу подвергаются кислоты, ионы H^+ разряжаются на катоде и адсорбируются на его поверхности, создавая слой H_2 , что приводит к образованию больших пузырьков газа. Разрываясь, пузырьки порождают серию мелких капель, заряженных преимущественно отрицательно. Это исследование положило начало целой серии работ по установлению природы зарядов, возникающих в воздухе над твердыми поверхностями и жидкостями, в которых протекают химические реакции; носителями этих зарядов являются малые пузырьки — продукты химической реакции. Ганн и Динжер [Л. 26] также наблюдали зарядение воздуха в результате образования микроскопических пузырьков над замерзающей водой, в которой был растворен воздух.

Кён и Мозер, исследуя различные газы, не обнаружили между ними каких-либо различий в зарядении, если не учитывать того обстоятельства, что механические свойства газа влияют на распределение капель жидкости по размеру. При разбрызгивании раствора KCl они наблюдали, что по мере снижения его концентрации увеличивается избыток отрицательно заряженных капель над положительными и при $0,1 N$ весь заряд меняет знак.

2. Двойной электрический слой при катафорезе

Следующим по важности исследованием по двойным слоям является работа Мак Тэггерта [Л. 58] в лаборатории Дж. Дж. Томсона. Мак Тэггерт наблюдал движение в воде небольших пузырьков различных газов под действием электрического поля, направленного вдоль оси горизонтально расположенной трубки, которая была наполнена жидкостью и вращалась вокруг этой оси.

Напомним, что выражение (1-32) для скорости дрейфа v_x при катафорезе, полученное Смолуховским для сфер, радиус которых велик по сравнению с $d=1/K$, имеет вид:

$$v_x = \frac{Xr\sigma}{\eta(1+Kr)}.$$

Здесь r — радиус сферической частицы. Для $Kr \gg 1$

$$v_x = \frac{X\sigma}{K\eta}, \quad \text{где } \frac{1}{K} = d.$$

Таким образом, при выполнении указанного выше условия скорость дрейфа при катафорезе не зависит от радиуса частицы. Отсюда получаем выражение для катафоретической подвижности:

$$k = \frac{v_x}{X} = \frac{\sigma d}{\eta}.$$

Согласно измерениям

$$k \approx 4,1 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{в.сек.}$$

Отсюда получаем:

$$\sigma d = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ эл.-ст. ед./см}^2 \cdot \text{см} = 4 \cdot 10^{-13} \text{ к/см}^2 \cdot \text{см} \approx 2,4 \cdot 10^6 \text{ э/см}^2 \cdot \text{см}.$$

Если предположить, что $d=10^{-8}$ см, то $\sigma = 1,2 \cdot 10^5$ эл.-ст. ед./см² = $4 \cdot 10^{-5}$ к/см² = $2,4 \cdot 10^{14}$ э/см². Однако в действительности $d \approx 10^{-6}$ см и, следовательно, $\sigma = 1,2 \cdot 10^3$ эл.-ст. ед./см² = $4 \cdot 10^{-7}$ к/см² = $2,4 \cdot 10^{12}$ э/см².

По формуле $\zeta = 4\pi\sigma d/D$ Мак Тэггерт вычислил электрокинетический потенциал ζ двойного слоя на границе раздела вода — воздух. Он оказался равным 0,055 в. В этих опытах использовалась вода, которая обладала высокой электропроводностью. Автор потратил много времени на анализ возможного влияния ионов, вместе с тем он упустил из виду ряд существенных данных, полученных Олти.

3. Катафорез и истинная природа двойного слоя

Теперь нам следует обратиться к работе Олти [Л. 59], которая, так же как и работа Мак Тэггерта, была выполнена в лаборатории Дж. Дж. Томсона и явилась наиболее значительным вкладом в исследование природы двойного слоя. Как и Мак Тэггерт, Олти изучал катафорез пузырьков газа в кварцевой трубке, наполненной очень чистой водой. Автор использовал усовершенствованную методику, которая позволяла, в частности, исследовать пузырьки различного размера. Им было обнаружено, что заряд пузырька постоянен и не зависит от его радиуса r , если r изменяется в пределах от 0,033 до 0,2 см. Однако в том случае, когда радиус пузырька оказывался ниже указанного значения, его заряд заметно снижался. Заряд пузырька падает по мере уменьшения его радиуса при наличии в воде растворенных газов. Олти пришел к выводу, что требуется значительное время для того, чтобы заряд пузырька достиг равновесного значения. И действительно, в опытах с одной водой заряд пузырька сначала увеличивался, а затем вновь снижался. Если вода была достаточно чистой, то пузырьки газа вообще не обнаруживали заряда. Согласно Олти, скорость пузырьков газа может быть вычислена по формуле Стокса:

$$XE = 6\pi\eta rv. \quad (3-8)$$

Здесь X — напряженность внешнего поля; E — заряд пузырька; η — коэффициент вязкости жидкости; r — радиус пузырька; v — его скорость.

Механизм образования двойного слоя по Олти состоит в следующем. На поверхности воды происходит ориентация диполей. Ионы O^- оказываются направленными наружу, а ионы H^+ — внутрь жидкости, что приводит к возникновению потенциала на границе раздела вода — газ, абсолютная величина которого была измерена Чалмерсом и Паскуиллом. Эти измерения показывают, что одна из 25 молекул оказывается ориентированной. Ориентированные диполи строго фиксированы, и, естественно, что соответствующие им заряды разделить нельзя. Если одни из диполей дезориентируются, то другие, наоборот, ориентируются, так что среднее число ориентированных диполей остается постоянным. Ориентирован-

ные диполи создают сильное поверхностное поле, возможно зависящее от диэлектрической постоянной, что в свою очередь приводит к образованию подвижного двойного слоя, который ведет себя согласно правилу Кёна и обуславливает катафорез и электризацию при разбрызгивании жидкости. Итак, в воде, а также, согласно наблюдениям Кёна, и в других жидкостях поверхностные диполи оказываются ориентированными, и они обращены своими отрицательными полюсами наружу, а положительными — внутрь. Под действием поля ориентированных диполей находящиеся в жидкости анионы притягиваются положительными полюсами диполей, образуя отрицательную обкладку двойного электрического слоя. Связь анионов с диполями является достаточно сильной, и эта обкладка по существу является неподвижной. Вторая обкладка двойного слоя образована катионами, которые экранируют заряд анионов. Связь катионов с поверхностью является более слабой, и они могут свободно двигаться в растворе, образуя подвижную обкладку двойного слоя. Катионы хотя и слабее связаны с поверхностью, чем анионы, тем не менее они экранируют значительную часть отрицательного заряда анионов. В том случае, когда катионы полностью не экранируют заряд анионов, поверхность жидкости обнаруживает некоторый результирующий отрицательный заряд.

Указанная выше структура поверхностного слоя жидкости схематически представлена на рис. 12.

В последующей работе автор развивает теорию процесса. Константы этой теории он определяет из экспериментальной зависимости заряда E от времени. Рассмотрим последовательно теоретическую схему, предложенную Олти. Предположим, что X^- и Y^+ — ионы примеси, присутствующие в воде в таком небольшом количестве, что электропроводность такого раствора не отличается от электропроводности чистой воды. Как известно, в 1 см^3 чистой воды содержится 10^{13} пар ионов OH^- и H^+ . Ионы OH^- и H^+ прочно связываются с ориентированными поверхностными диполями. Это приводит к уменьшению общего числа вакантных мест, которые могут занимать ионы примеси X^- .

Как следует из эксперимента, плотность нескомпенсированных (незаэкранированных) ионов в равновесных

условиях обратно пропорциональна квадрату радиуса пузырька. Это справедливо лишь при условии, если плотности соответствующих ионов N_x и N_y также обратно пропорциональны квадрату радиуса. Принимая во внимание, что N_x и N_y , кроме того, зависят от времени, имеем:

$$N_x = \frac{f(t)}{r^2}; \quad N_y = \frac{g(t)}{r^2}. \quad (3-9)$$

Здесь $f(t)$ и $g(t)$ — некоторые функции времени t .

В соответствии с законом Стокса общий заряд пузырька $M\epsilon = E$, а напряженность поля составляет: $4\pi r^2(N_x - N_y) = 4\pi[f(t) - g(t)]$ и в соответствии с экспе-

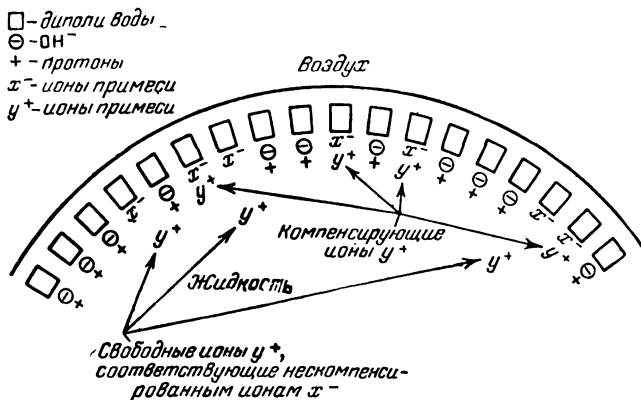


Рис. 12. Схема, иллюстрирующая ориентацию диполей, связь анионов с диполями, экранирование анионов катионами и образование подвижного поверхностного слоя Олти.

риментальными данными не зависит от радиуса r . Тем самым общий заряд пузырька $E = M\epsilon$ может быть вычислен в любой момент времени t .

Сделаем следующие предположения:

1. Пусть α обозначает ту часть поверхности, которая в условиях равновесия занята ионами X^- , пришедшими из раствора. Тогда $(1-\alpha)$ обозначает ту часть поверхности, которая занята ионами OH^- и H^+ и, следовательно, свободна от ионов X^- .

2. Каждый адсорбированный ион X^- связан только с одним поверхностным диполем.

3. Сила взаимодействия между ионом X^- и соответствующим поверхностным диполем настолько велика, что повторное освобождение иона X^- исключается.

Обозначим число ионов X^- в 1 см^3 через n_x . Обозначим, кроме того, через v_x среднеквадратичную скорость теплового движения ионов X^- . Пусть далее θ обозначает общую площадь поверхности, занимаемую одним адсорбированным ионом X^- . Предположим, кроме того, что эта площадь равна площади, занимаемой на поверхности одной молекулой воды. Заметим, что величина α зависит от радиуса пузырька и в соответствии с экспериментом $\alpha = \beta/r^2$. Обозначим через N_x число ионов X^- , адсорбированных к моменту времени t на 1 см^2 поверхности. В соответствии с кинетической теорией число ионов X^- , сталкивающихся за единицу времени с единицей поверхности, равно $n_x v_x / \sqrt{6\pi}$.

Как уже указывалось, часть поверхности, занятая ионами OH^- и свободная от ионов X^- , равна $1 - \alpha$. Часть поверхности в расчете на 1 см^2 , занимаемая ионами X^- в момент времени t , равна θN_x . В этом случае часть поверхности, которая к моменту времени t не занята ионами X^- , равна $\alpha - \theta N_x$. В свою очередь число свободных ионов X^- , сталкивающихся за единицу времени с этой свободной поверхностью,

$$\frac{n_x v_x}{\sqrt{6\pi}} (\alpha - \theta N_x).$$

Если каждый акт столкновения иона X^- со свободной поверхностью приводит к его адсорбции и в соответствии со сделанным выше предположением десорбцией можно пренебречь, то изменение N_x со временем описывается следующим уравнением:

$$\frac{dN_x}{dt} = \frac{n_x v_x}{\sqrt{6\pi}} (\alpha - \theta N_x).$$

Решение этого уравнения имеет вид:

$$N_x = \frac{\alpha}{\theta} \left(1 + C e^{-\frac{n_x v_x \theta t}{\sqrt{6\pi}}} \right).$$

Так как $N_x = 0$ при $t = 0$, то

$$N_x = \frac{\alpha}{\theta} \left(1 - e^{-\frac{n_x v_x \theta t}{\sqrt{6\pi}}} \right). \quad (3-10)$$

Соотношение (3-10) передает зависимость плотности адсорбированных ионов X^- от времени. Такой же расчет может быть выполнен и для ионов Y^+ . Так как ионы Y^+ локализуются у поверхности лишь в том случае, когда они встречаются с адсорбированными ионами X^- , то вероятность локализации иона Y^+ пропорциональна той части поверхности, которая занята нескомпенсированными ионами X^- . Эта часть поверхности равна:

$$\theta(N_x - N_y).$$

Таким образом, число ионов Y^+ , локализующихся на единице поверхности за время dt , равно:

$$\frac{n_y v_y}{\sqrt{6\pi}} (N_x - N_y) \theta dt.$$

Одновременно определенное количество локализованных ионов Y^+ удаляется от поверхности благодаря тепловому движению (следует напомнить, что эти ионы относительно слабо связаны с поверхностью).

Обозначим через k ту долю положительных ионов Y^+ , которые удаляются от поверхности за единицу времени вследствие теплового движения. Тогда зависимость N_y от времени может быть определена из уравнения

$$\frac{dN_y}{dt} = \frac{n_y v_y \theta}{\sqrt{6\pi}} (N_x - N_y) - k N_y. \quad (3-11)$$

При $t \doteq \infty$

$$\frac{dN_y}{dt} = 0 \text{ и } N_x = \frac{\alpha}{\theta}.$$

Таким образом, при $t = \infty$

$$N_y = \frac{\alpha/\theta}{1 + \frac{\sqrt{6\pi}k}{n_y v_y \theta}}. \quad (3-12)$$

Отсюда получаем выражение и для плотности нескомпенсированных отрицательных ионов X^- в условиях равновесия:

$$N_x - N_y = \frac{\alpha}{\theta} \left\{ 1 - \frac{1}{1 + \frac{\sqrt{6\pi k}}{n_y v_y \theta}} \right\} = \frac{k\alpha}{\theta} \left\{ \frac{1}{k + \frac{n_y v_y \theta}{\sqrt{6\pi}}} \right\}. \quad (3-13)$$

Выражение (3-13) дает возможность подсчитать плотность заряда на поверхности пузырька в условиях равновесия. Принимая во внимание (3-10), можно придать уравнению (3-11) следующую окончательную форму:

$$\begin{aligned} \frac{dN_y}{dt} + N_y \left(\frac{n_y v_y \theta}{\sqrt{6\pi}} + k \right) &= \frac{n_y v_y \theta t}{\sqrt{6\pi}} N_x = \\ &= \frac{n_y v_y \theta}{\sqrt{6\pi}} \cdot \frac{\alpha}{\theta} \left(1 - e^{-\frac{n_x v_x \theta t}{\sqrt{6\pi}}} \right). \end{aligned}$$

Решение этого уравнения имеет вид:

$$\begin{aligned} N_y = m_y v_y \alpha \left[\frac{1}{n_y v_y \theta + \sqrt{6\pi k}} - \frac{e^{-\frac{n_x v_x t}{\sqrt{6\pi}}}}{(n_y v_y \theta - n_x v_x \theta + \sqrt{6\pi k})} + \right. \\ \left. + \frac{n_x v_x \theta e^{-\left(\frac{n_y v_y \theta}{\sqrt{6\pi}} + k\right)t}}{(n_y v_y \theta + \sqrt{6\pi k})(n_y v_y \theta - n_x v_x \theta + \sqrt{6\pi k})} \right]; \\ N_x = \frac{\alpha}{\theta} \left(1 - e^{-\frac{n_x v_x \theta t}{\sqrt{6\pi}}} \right). \end{aligned}$$

Так как плотность нескомпенсированного отрицательного заряда равна $N_x - N_y$, то общий нескомпенсированный отрицательный заряд пузырька $M = 4\pi r^2 (N_x - N_y)$ равен:

$$\begin{aligned} M = \frac{4\pi\beta}{\theta} \left[\frac{k}{\frac{n_y v_y \theta}{\sqrt{6\pi}} + k} + \frac{n_x v_x - \sqrt{6\pi} \frac{k}{\theta}}{n_y v_y - n_x v_x + \sqrt{6\pi} \frac{k}{\theta}} e^{-\frac{n_x v_x \theta t}{\sqrt{6\pi}}} - \right. \\ \left. - \frac{n_x v_x n_y v_y e^{-\left(\frac{n_y v_y \theta}{\sqrt{6\pi}} + k\right)t}}{\left(n_y v_y + \sqrt{6\pi} \frac{k}{\theta}\right) \left(n_y v_y - n_x v_x + \sqrt{6\pi} \frac{k}{\theta}\right)} \right]. \quad (3-14) \end{aligned}$$

Из выражения (3-14) может быть определено общее число свободных отрицательных ионов на поверхности пузырька в любой момент времени t после его образования. Если ионы одновалентны и их заряд равен e , то общий заряд пузырька составляет M_e . Константы β и k могут быть определены непосредственно из измерений (см. ниже). Если подставить в (3-14) определенные таким образом численные значения параметров, то зависимость заряда M от времени t принимает вид:

$$M = 1,91 \cdot 10^6 [0,1096 + 1,19e^{-3,23 \cdot 10^{-3}t} - 1,299e^{-5,44 \cdot 10^3 t}]. \quad (3-15)$$

На рис. 13 представлена кривая зависимости M от t , которая иллюстрирует удовлетворительное согласие теоретических и экспериментальных результатов.

Константы β и k определяют плотность положительных ионов, локализованных на поверхности в произвольный момент времени t . Измерение заряда дает только разность между поверхностными плотностями положительных и отрицательных ионов. В условиях равновесия общее число адсорбированных на поверхности отрицательных ионов

$$4\pi r^2 \frac{\alpha}{\theta} = \frac{4\pi\beta}{\theta}.$$

Эта величина может быть определена по указанной формуле, если известно численное значение β . Для того чтобы определить численное значение β , необходимо сопоставить теоретическую зависимость $M = M(t)$ с соответствующей экспериментальной зависимостью. Как видно из кривой, представленной на рис. 13, максимальный заряд наблюдается через 300 сек после образования пузырька; его величина $E_{\max} = 5,66 \cdot 10^{-5} e$. В условиях равновесия $E = 2,093 \cdot 10^{-5} e$. Таким образом, эти экспериментальные данные сводятся к следующему:

$$t = 300; \quad \frac{dM}{dt} = 0; \quad M = 5,66 \cdot 10^{-5} e$$

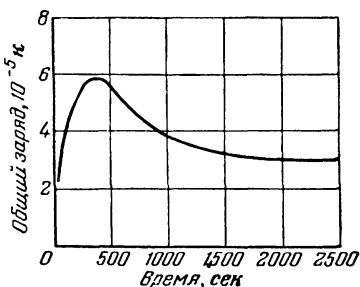


Рис. 13. Кривая зависимости заряда пузырька от времени, иллюстрирующая соответствие между теорией Олти и экспериментальными данными.

и при $t = \infty$

$$M = 2,093 \cdot 10^{-5} \epsilon. \quad (3-16)$$

В уравнениях (3-13) и (3-14) фигурируют значения v_x и v_y . Так как природа ионов в общем случае неизвестна, то неизвестны и значения v_x и v_y . Однако в условиях теплового равновесия средняя кинетическая энергия молекул газа и жидкости одинакова. Средне-квадратичная скорость молекул газа изменяется в пределах от $1 \cdot 10^4$ до $5 \cdot 10^4$ см/сек. Олти предположил, что $v_x = 2 \cdot 10^4$ см/сек и $v_y = 3 \cdot 10^4$ см/сек. Ошибка в оценке этих значений могла лишь незначительно повлиять на результаты расчетов. Дифференцируя (3-14) и используя экспериментальные данные (3-16), а также предполагая, что $n_x = n_y = n$, определяем численные значения констант: $n = 7 \cdot 10^8$; $k = 5,96 \cdot 10^4$; $\beta = 1,5 \cdot 10^{10}$. Вычисленное значение n свидетельствует о том, что концентрация ионов примеси очень мала в сравнении с концентрацией ионов H^+ и OH^- . В соответствии с вычисленным значением k можно заключить, что за одну секунду $\sim 6 \cdot 10^{-4}$ ионов Y^+ удаляются от поверхности благодаря тепловому движению. Так как эти положительные ионы находятся на сравнительно большом расстоянии от поверхности и поэтому связаны с ней относительно слабо, то полученные результаты свидетельствуют о том, что десорбцией сильно связанных ионов X^- можно пренебречь. При наличии равновесия общее число отрицательных ионов на поверхности равно $4\pi\beta/\theta = 1,85 \cdot 10^6$. При этом общее число нескомпенсированных ионов составляет $2,09 \cdot 10^5$. Таким образом, в условиях равновесия 89% адсорбированных ионов X^- экранируются локализованными положительными ионами, в то время как 11% ионов X^- образуют избыточный отрицательный заряд.

Если используемая в эксперименте вода не содержит воздуха, то воздух, содержащийся в пузырьке, начнет постепенно растворяться. В результате размеры пузырька уменьшаются. При этом увеличение концентрации молекул воздуха в воде должно способствовать удалению от поверхности экранирующих положительных ионов.

Если поверхность пузырька окончательно сформировалась и не происходит растворения газа в воде, то вся система приходит к состоянию равновесия, кото-

рое в соответствии с (3-10) и (3-13) характеризуется следующими условиями:

$$t = \infty; \quad \frac{dN_y}{dt} = 0; \quad N_x = \frac{\alpha}{\theta}; \quad \frac{n_y v_y \theta}{\sqrt{6\pi}} (N_x - N_y) = k N_y$$

или

$$N_y = \frac{\alpha/\theta}{1 + \frac{k \sqrt{6\pi}}{n_y v_y \theta}}.$$

В этом случае заряд, соответствующий равновесию,

$$M = 4\pi r^2 (N_x - N_y) = \frac{4\pi\beta}{\theta} \left(1 - \frac{1}{1 + \frac{k \sqrt{6\pi}}{n_y v_y \theta}} \right) = \frac{4\pi\beta/\theta}{1 + \frac{n_y v_y \theta}{k \sqrt{6\pi}}}. \quad (3-17)$$

Выражение (3-17) получено в предположении, что газ не поглощается водой. В том же случае, когда газ поглощается, его молекулы непрерывным потоком проходят граничную поверхность. Столкновение этих молекул с положительными экранирующими ионами в жидкости приводит к увеличению скорости удаления этих ионов от поверхности, т. е. эквивалентно увеличению коэффициента k . При этом число положительных ионов, удаляемых от поверхности за единицу времени, зависит как от скорости движения молекул воздуха через граничную поверхность, так и от общего числа локализованных вблизи поверхности положительных ионов. Скорость, с которой газ, образующий пузырек, растворяется в воде, составляет:

$$\frac{d\Omega}{dt} = 4\pi r^2 \frac{dr}{dt}.$$

Здесь Ω — объем пузырька, а r — его радиус.

Следовательно, количество молекул воздуха, проходящих через 1 см^2 поверхности за 1 сек , равно dr/dt . В соответствии с этим уравнение (3-11) должно быть записано в следующей форме:

$$\frac{dN_y}{dt} = \frac{n_y v_y \theta}{\sqrt{6\pi}} (N_x - N_y) - k N_y - C N_y \frac{dr}{dt},$$

где C — константа.

В условиях равновесия

$$\frac{dN_y}{dt} = 0 \text{ и } N_x = \frac{\alpha}{\theta}.$$

Поэтому

$$N_y = \frac{\alpha/\theta}{1 + \frac{\left(k + C \frac{dr}{dt}\right) \sqrt{6\pi}}{n_y v_y \theta}}$$

и следовательно, плотность поверхностного заряда

$$\begin{aligned} N_x - N_y &= \frac{\alpha}{\theta} \left\{ 1 - \frac{1}{1 + \frac{\left(k + C \frac{dr}{dt}\right) \sqrt{6\pi}}{n_y v_y \theta}} \right\} = \\ &= \frac{\alpha}{\theta} \left\{ \frac{1}{1 + \frac{\left(k + C \frac{dr}{dt}\right) \sqrt{6\pi}}{n_y v_y \theta}} \right\}. \end{aligned}$$

Общий заряд

$$M = \frac{4\pi\beta}{\theta} \left\{ \frac{1}{1 + \frac{\left(k + C \frac{dr}{dt}\right) \sqrt{6\pi}}{n_y v_y \theta}} \right\}. \quad (3-18)$$

В отсутствие растворения газа общий заряд

$$M_0 = \frac{4\pi\beta}{\theta} \left\{ \frac{1}{1 + \frac{n_y v_y \theta}{k \sqrt{6\pi}}} \right\}.$$

Отсюда может быть получено следующее выражение:

$$\begin{aligned} \frac{1}{M - M_0} &= \frac{(k \sqrt{6\pi} + n_y v_y \theta)}{4\pi n_y v_y \beta} + \frac{(k \sqrt{6\pi} + n_y v_y \theta)^2}{(96\pi^3)^{1/2} n_y v_y \beta C} \cdot \frac{dr}{dt} = \\ &= \left(\frac{k \sqrt{6\pi} + n_y v_y \theta}{4\pi n_y v_y \beta} \right) \left(1 + \frac{k \sqrt{6\pi} + n_y v_y \theta}{\sqrt{6\pi} C} \frac{dr}{dt} \right); \quad (3-19) \\ \frac{1}{M - M_0} &\equiv A + B \frac{dr}{dt}. \end{aligned}$$

Здесь A и B являются константами, если только значения n , v и k в свою очередь постоянны.

Таким образом, экспериментальная зависимость $\frac{1}{M - M_0}$ от $\frac{dr}{dt}$ должна представлять собой прямую линию.

Для проверки этого вывода опыт ставился таким образом, что вначале измерялся заряд пузырька диаметром 0,5 см, который был образован в воде, насыщенной воздухом. Тем самым определялась величина M_0 . Вслед за этим измерялся заряд M этого же пузырька в воде в которой воздух не был растворен до насыщения. Так как разному содержанию воздуха в воде отвечали разные значения скорости $\frac{dr}{dt}$, то это позволяло измерить

заряд M как функцию скорости $\frac{dr}{dt}$. При изменении $\frac{dr}{dt}$ в интервале от 25 до 60 и величины $\frac{1}{M - M_0}$ в интервале от 5 до 12,5 экспериментальные точки легли на прямую линию. Этот результат является дополнительным подтверждением теории Олти.

Если размеры пузырька становятся слишком малыми, то экранирование становится более полным и, следовательно, нескомпенсированный заряд пузырька снижается, как только он становится меньше некоторого критического значения, близкого к 0,033 см. Если удельная электропроводность воды близка и не превосходит $2 \cdot 10^{-6} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (или, что лучше, $1 \cdot 10^{-6} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), то общее время заряжения составляет примерно 200 сек (рис. 13). Когда удельная электропроводность увеличивается до значения $6 \cdot 10^{-6} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, время заряжения сильно сокращается. Нескомпенсированный заряд на пузырьках, имеющих размер, больший критического, составляет $2 \cdot 10^5$ электрон = $1 \cdot 10^{-4}$ эл.-ст. ед. = $3,3 \cdot 10^{-14}$ к. Если радиус пузырька равен 0,033 см, то плотность заряда на его поверхности составляет $1,5 \cdot 10^7$ э/см² и может уменьшаться при увеличении радиуса. Во всяком случае реальная плотность заряда значительно меньше того значения, которое было получено Мак Тэггертом на основе его измерений.

Олти подчеркивает, что, поскольку пузырек обладает результирующим зарядом, теория двойного слоя, развитая Гельмгольцем, в рассматриваемом случае оказывается неприменимой. Тем не менее, основываясь на значе-

нии концентрации адсорбированных на поверхности ионов, можно определить электрокинетический потенциал, подобный потенциалу ζ . Обозначим через n_1 и n_2 соответственно концентрации ионов в объеме жидкости и на поверхности пузырька. Пусть энергия перехода иона из локализованного состояния в свободное равна W . Если соответствующая разность потенциалов равна ζ , то $W = \frac{\zeta e}{300}$ эрг. Ионы находятся в тепловом движении и $n_1 = n_2 e^{-W/kT}$. Подставляя численные значения $e = 4,774 \times 10^{-10}$, $k = 1,372 \cdot 10^{-16}$, $T = 300^\circ \text{K}$, $\frac{e}{kT} = 38,65$, получаем: $\ln\left(\frac{n_1}{n_2}\right) = -38,65\zeta$ и $\zeta = \frac{1}{38,65} \ln\left(\frac{n_2}{n_1}\right)$.

Напомним, что концентрация ионов примеси, обуславливающих возникновение потенциала, составляет $7 \cdot 10^8$ ионов на 1 см^3 . Эта величина и определяет значение концентрации n_1 . Концентрация n_2 определяется только числом нескомпенсированных отрицательных ионов. В свою очередь число нескомпенсированных ионов может быть определено из общего заряда E , и, как показано было выше, в одном из частных случаев это число было $2,09 \cdot 10^5$, причем площадь пузырька составляла $5 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2$. В этом случае поверхностная плотность нескомпенсированных ионов составляет $4,18 \cdot 10^6$ ионов на 1 см^2 . Среднее расстояние между соседними ионами на поверхности $d_{\text{ср}} = \left(\frac{1}{4,18 \cdot 10^6}\right)^{1/2} = 4,89 \cdot 10^{-4} \text{ см}$, и объемная концентрация $n_2 = \left(\frac{1}{4,89 \cdot 10^{-4}}\right)^3 = 8,55 \cdot 10^9$.

Подставляя эти данные в приведенное выше соотношение Больцмана, получаем $\zeta = 0,064 \text{ в}$, что вполне согласуется с оценками, произведенными Мак Тэггертом и другими авторами.

В связи с вышеизложенными возникает вопрос, почему только ионы примеси ответственны за возникновение потенциала ζ и двойного слоя. В чистой воде концентрации ионов OH^- составляет 10^{13} см^{-3} , а концентрация ионов примеси $7 \cdot 10^8 \text{ см}^{-3}$, причем, как известно, в 1 см^3 содержится $3 \cdot 10^{22}$ молекул. Если бы время заряжения определялось ионами OH^- , то оно составляло бы всего $1/100 \text{ сек}$. Олти считает, что поверхностная плотность

молекул H_2O равна 10^{15} см^{-2} , причем, как показывают более поздние работы, большинство этих молекул, вероятно, ориентируется на поверхности. По мнению Олти, связь между ионами OH^- и H^+ , а также между ионами OH^- и ориентированными на поверхности диполями настолько велика, что большинство положительных полюсов поверхностных диполей связано с ионами OH^- и только незначительная часть этих полюсов ($\sim 2 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$) связана с отрицательными ионами примеси. Большая часть (89%) заряда отрицательных ионов примеси экранируется положительными ионами примеси. Скорость, с которой положительные ионы примеси покидают поверхность, такова, что в условиях равновесия плотность нескомпенсированных отрицательных ионов составляет $\sim 1 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$. Очевидно, что такие факторы, как формирование двойного слоя другими отрицательными ионами, отличными от OH^- , а также степень экранирования, определяют значения ζ и все главные свойства двойного слоя. Однако все эти факторы зависят от природы, валентности и концентрации ионов примеси, а также от диэлектрической проницаемости жидкости. Это, в частности, объясняет, почему Харпер не обнаружил электризации при образовании пены в очень чистых жидкостях, обладающих высоким удельным сопротивлением. И одновременно все это указывает на то, что жидкости, использованные в экспериментах Кёна, должны были обладать достаточно высокой электропроводностью и, следовательно, достаточно большой концентрацией ионов. Об этом свидетельствует, в частности, и то, что в экспериментах Кёна все жидкости обнаруживали близкий по величине ток проводимости. Возможно, что в органических жидкостях, которые он использовал, положительные полюсы поверхностных диполей были связаны с отрицательными ионами примеси, причем степень экранирования этих отрицательных ионов была относительно мала, что делало возможным наблюдение эндоосмоса. В этом случае ионы H^+ и OH^- отсутствовали, в результате чего поверхностная плотность отрицательных ионов примеси была больше, чем в рассмотренном выше случае. Все эти результаты позволяют перейти теперь к рассмотрению природы двойных слоев, обуславливающих электризацию при разбрызгивании жидкостей и образовании пены.

4. Общая разность потенциалов на поверхности раздела вода — воздух

В работе Чалмерса и Паскуилла была измерена разность потенциалов на границе раздела газ—вода [Л. 56]. Измерения производились с помощью прибора Кельвина, в котором капли с одним и тем же интервалом во времени падали из капельницы в цилиндр Фарадея, где производилось измерение их заряда.

Используя значение измеренной ими разности потенциалов, эти авторы попытались рассчитать число ориентированных диполей, обуславливающих возникновение разности потенциалов в поверхностном слое. Если рассматривать поверхностный слой как плоский конденсатор емкостью $C = A/4\pi d$, где d — расстояние между полюсами диполя, и если обозначить плотность заряда через σ , а общий заряд через $q = \sigma A$, то разность потенциалов на обкладках такого конденсатора $V = q/C = 4\pi\sigma d$. Измерения Чалмерса и Паскуилла показали, что $V = 0,26$ в. Следовательно, $\frac{0,26}{300} = 4\pi\sigma d$ или $\sigma d = 6,9 \cdot 10^{-5}$ эл.-ст. ед. \cdot см⁻¹. Как известно, дипольный момент молекулы воды равен $1,9 \cdot 10^{-18}$ эл.-ст. ед \cdot см. Таким образом, число ориентированных диполей в расчете на 1 см² составляет $n\sigma = 3,6 \cdot 10^{13}$. Площадь, занимаемая одной молекулой на поверхности раздела, составляет $\sim 9 \cdot 10^{-16}$ см², и общее число диполей, приходящихся на 1 см² поверхности, равно $1,1 \cdot 10^{15}$ (в предположении, что поверхность идеально гладкая). Этот расчет показывает, что только один из 30 поверхностных диполей в действительности ориентирован перпендикулярно к поверхности раздела вода — воздух. Хотя теория Олти предполагает большую степень ориентации поверхностных диполей, следует иметь в виду, что этот элементарный расчет не принимает во внимание неоднородностей, имеющих на поверхности раздела.

С. Влияние поверхностного натяжения на потенциал двойного слоя

Еще до появления работы Чалмерса и Паскуилла, Фрумкин измерил разность потенциалов соответственно между различными водными растворами и некоторым стандартным разбавленным раствором H₂SO₄ или KCl.

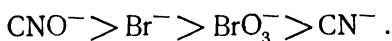
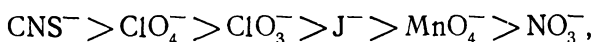
Цель этого исследования заключалась в том, чтобы установить связь между потенциалом на границе раздела жидкость — воздух и структурой поверхностного слоя в свете установленного Гиббсом соотношения между величиной поверхностного натяжения и концентрацией ионов в поверхностном слое. Эта работа предшествовала более поздним работам Олти, и ее замечательный вклад в исследование природы поверхностного слоя был до сих пор не оценен.

В использованном Фрумжиным приборе одна из исследуемых жидкостей стекала вниз по стеклянной трубке диаметром 2 см. По наружной поверхности этой трубки стекала другая жидкость, которая поступала из стеклянной воронки. Эта жидкость разбивалась на капли на расстоянии 4 см от конца трубки. Жидкости, протекавшие внутри и снаружи трубки, могли меняться местами. Это приводило лишь к изменению знака измеряемого заряда. При исследовании неорганических жидкостей в качестве второй жидкости, протекавшей по наружной поверхности трубки, использовался раствор 0,01 NH_2SO_4 или 0,01 NKC1 . Оба резервуара, содержащих исследуемые жидкости, заземлялись. Измерительный стакан, в который попадали капли жидкости, соединялся с изолированными секторами квадрантного электрметра; другая пара секторов была заземлена. С помощью этой схемы измерялся потенциал отрывающихся от трубки капель. Когда в качестве обеих исследуемых жидкостей использовался один и тот же раствор 0,01 NH_2SO_4 , измеряемая разность потенциалов оказывалась порядка 1,5 мв, т. е. была близка к нулю. Такого рода проверка проводилась в этих опытах неоднократно. При использовании раствора H_2SO_4 в качестве одной компоненты и растворов различных солей в качестве другой компоненты наблюдалась разность потенциалов порядка десятков милливольт. Воспроизводимость этих измерений была достаточно высока. При изготовлении соответствующих растворов использовалась дистиллированная вода. Концентрация растворов изменялась в пределах от 0,01 N до 4 или 5 N .

Следует особо отметить, что в этих опытах измерялся не общий потенциал, определенный, как уже указывалось выше, Чалмерсом и Паскуиллом, а электрокинетический потенциал Мак Тэггерта. Если вспомнить приве-

денные выше результаты теоретической работы Олти, то станет ясно, что это исследование имеет непосредственное отношение к механизму образования слоя анионов вблизи положительных полюсов ориентированных поверхностных диполей, а также к кинетике экранирования этого слоя катионами. Как будет показано далее, результаты, полученные Фрумкиным, подтверждают этот механизм, за исключением тех случаев, когда используются растворы с очень высокой концентрацией или поверхности, активно адсорбирующие органические соединения, снижающие поверхностное натяжение.

Все соли, за исключением солей аммония, заряжали поверхность воды отрицательно по отношению к поверхности разбавленного раствора кислоты, который был принят в качестве эталона сравнения. Это как раз тот результат, которого можно было бы ожидать, если бы на процесс образования слоя анионов вблизи положительных полюсов ориентированных диполей влияли природа и концентрация анионов. При этом нельзя игнорировать и роль катионов, экранирующих отрицательный анионный слой. Эффективность различных анионов, оцениваемая величиной измеряемой разности потенциалов, расположена ниже в определенной последовательности. Эта последовательность соответствует переходу от высокой разности потенциалов порядка 100 мв к средней порядка 70 мв и, наконец, минимальной разности потенциалов порядка 1—2 мв. (Все значения разности потенциалов, приведенные ниже, выражены в милливольтгах). Напомним, что потенциал ζ , определенный Мак Тэггертом и Олти для чистой дистиллированной воды, содержащей незначительную концентрацию примесей, составлял 55. Итак, анионы можно расположить в следующей последовательности:



Аналогичным образом могут быть расположены двухвалентные анионы:



Таким образом, растворы 1 *N* и 2 *N* KCNS обнаруживают разность потенциалов соответственно 57 и 87 мв, тогда как растворы NaCl — соответственно 1 и 4 мв.

При наличии тех же самых анионов такие катионы, как K⁺, Na⁺, Rb⁺, Cs⁺, Ca⁺ и Ba⁺, обнаруживают одинаковый эффект в пределах ошибки эксперимента. Катионы Li⁺, Ag⁺ и Zn⁺⁺ обеспечивают несколько более высокий потенциал. Только CdJ₂ обнаруживает необычное поведение. Как правило, растворы кислот обнаруживают более высокий отрицательный потенциал, чем соответствующие соли при одинаковой объемной концентрации растворов.

Для раствора KCNS отрицательный потенциал увеличивается по мере увеличения концентрации от 0,1 до 10 *N* и доходит до —200 мв. С другой стороны, раствор KF обнаруживает положительный потенциал. Теоретическое истолкование этих результатов представляет непосредственный интерес в связи с теорией Олти, относящейся к структуре поверхностного слоя жидкости. Гиббс показал, что приблизительно изменение концентрации растворенного вещества в поверхностном слое жидкости W определяется концентрацией в объеме жидкости c :

$$W = - \frac{c}{RT} \cdot \frac{d\gamma}{dc} \quad (3-20)$$

Здесь γ — поверхностное натяжение жидкости, а RT — тепловая энергия молекул.

Запись можно упростить:

$$RTW = \frac{c}{2} (\gamma_0 - \gamma), \quad (3-21)$$

где γ_0 — поверхностное натяжение жидкости, γ — поверхностное натяжение раствора. Для солей, увеличивающих поверхностное натяжение, величина W отрицательна, т. е. концентрация солей в поверхностном слое уменьшается. Тем самым $\gamma > \gamma_0$. Численное значение разности $\gamma - \gamma_0$ для разных солей может изменяться в широких пределах. Ниже приведены значения разности $\gamma - \gamma_0$ для некоторых нормальных растворов:

KF	1,83	KNO ₃	1,12	KOH	1,8	KNCS	0,9
KCl	1,46	KBr	1,06	KJ	0,82		

Таким образом, чем выше отрицательный потенциал у данного раствора соли, тем меньше величина ее отрицательного поглощения, т. е. тем меньше разность $\gamma - \gamma_0$. Этот результат находится в полном соответствии с теорией Олти, так как чем меньше разность $\gamma - \gamma_0$, тем больше концентрация анионов в поверхностном слое и, следовательно, тем больше вероятность того, что именно примесный анион, а не группа OH^- , будет связан с положительным полюсом ориентированного диполя. Таким образом, ясно, что именно силы поверхностного натяжения ответственны за ориентацию поверхностных диполей и состав поверхностного слоя.

Фактически наиболее сильное заряджение наблюдается для ряда солей органических кислот, например для KCOOCCl_3 , (треххлористый ацетат калия), когда $\gamma_0 > \gamma$. В этом случае наблюдается положительное заряджение, причем разность потенциалов доходит до 600 мв. Соли, содержащие анионы CNS^- и J^- , характеризуются наименьшими значениями $\gamma - \gamma_0$ и поэтому создают относительно большую концентрацию у поверхности раствора. Соли, содержащие такие анионы, как CO_3^{2-} или F^- , характеризуются наибольшими значениями $\gamma - \gamma_0$ и соответственно этому обнаруживают обратную закономерность.

Вначале казалось, что данные, полученные для ряда солей щелочных металлов, нарушают эту закономерность. Предполагали, в частности, что соли Li обнаруживают большие значения $\gamma_1 - \gamma_0$, чем соли Na , а последние, в свою очередь — большие значения $\gamma - \gamma_0$, чем соли K . Однако по интенсивности заряджения эти соли могут быть расположены в последовательности $\text{K} < \text{Na} < \text{Li}$. Если применить более точную форму уравнения Гиббса:

$$RTW = \frac{1}{2} \cdot \frac{\partial \gamma}{\partial c} \cdot \frac{1}{\frac{1}{c} \cdot \frac{\partial \log F_a}{\partial c}} \quad (3-22)$$

(где F_a — энергия активации), то для KCl , NaCl и LiCl численные значения RTW оказываются равными соответственно — 1,44; — 1,40; — 1,30, и тем самым кажущееся несоответствие устраняется.

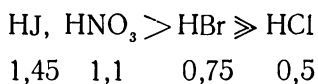
При очень больших концентрациях раствора обычно имеет место небольшой потенциал положительного знака. Предполагают, что это является результатом дезо-

риентации поверхностных диполей вследствие проникновения ионов и недиссоциированных молекул соли в поверхностный слой.

Растворы солей аммония обнаруживают большие положительные заряды. Это можно объяснить тем, что группа NH_4 проникает в поверхностный слой, приводя к дезориентации диполей. Растворы кислот обнаруживают значительно большее заряджение, чем растворы солей этих кислот. При изменении концентрации растворов кислот в пределах до $0,1 N$ до $1 N$ измеряемая разность потенциалов может вырасти до 150 мв . По эффективности заряджения кислоты могут быть расположены в следующей последовательности:



Все эти кислоты снижают величину γ и, следовательно, $W > 0$. Значения $\gamma - \gamma_0$ для ряда кислот следующие:



Если отнести величины потенциалов, наблюдаемых для растворов солей и кислот, к одному и тому же изменению концентрации вещества в поверхностном слое W , то можно убедиться, что кислоты обнаруживают меньший эффект, чем соли. Таким образом, как и в случае H_2O , присутствие ионов H^+ в кислотах делает двойной слой менее эффективным, хотя плотность связанных диполями анионов в обоих случаях одна и та же. Однако при одном и том же значении объемной концентрации c у растворов солей и кислот последние обнаруживают большую поверхностную концентрацию и, следовательно, более эффективны.

Фрумкин высказал предположение, что этот эффект обусловлен адсорбцией в поверхностном слое недиссоциированных молекул кислот, в то время как в случае солей имеет место только адсорбция ионов. С точки зрения теории Олти, это в принципе означает, что в случае кислот анионы двойного слоя прочнее связаны с катионами H^+ , а это приводит к уменьшению числа некомпенсированных анионов.

При непрерывном увеличении концентрации раствора H_2SO_4 γ увеличивается, проходит через максимум и

вновь уменьшается. Это объясняется тем, что при высокой концентрации раствора в его поверхностном слое адсорбируются молекулы, в то время как слабый раствор H_2SO_4 ведет себя подобно растворам сульфатов.

Для растворов органических соединений, не являющихся электролитами, кривая зависимости потенциала от концентрации имеет форму, типичную для изотермы адсорбции, которая сначала растет пропорционально концентрации, а затем стремится к некоторому насыщению. Для растворов неорганических веществ это насыщение не наблюдается, причиной чего могут служить два обстоятельства. Во-первых, между адсорбированными в поверхностном слое ионами действуют силы отталкивания. Тем самым количество адсорбированных ионов увеличивается более медленно, чем концентрация, и, вообще говоря, может и не достичь насыщения.

Чем интенсивнее адсорбируются ионы соли, тем сильнее будет выражен этот эффект. Примером может служить непрерывный рост потенциала при увеличении концентрации раствора KCNS . Вторая возможная причина отсутствия насыщения заключается в увеличении активности растворенных электролитов, в особенности кислот и сильно гидратированных солей. В этом случае растворенное вещество может интенсивно выпадать из концентрированного раствора.

Указанная выше последовательность анионов от CNS^- до F^- в целом согласуется с лиотропным рядом Фрейндлиха, в котором анионы расположены в порядке увеличения их гидрофильности. Для ионов, расположенных в последовательности $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{J}^-$, сродство к воде постепенно уменьшается. Это было показано Фаянсом путем непосредственного вычисления энергии гидратации. Согласно указанной последовательности J^- имеет меньшее сродство к воде, чем F^- . Таким образом, ионы J^- в большей степени переходят из объема на поверхность, чем F^- , и в соответствии с этим обеспечивают более высокий поверхностный потенциал. Адсорбирующая способность двухвалентных анионов значительно меньше, чем аналогичных одновалентных ионов.

Фрумкин пытался определить поверхностный потенциал на границе раздела вода—воздух. Эти попытки не имели успеха, так как оказалось невозможным устра-

нить влияние стеклянных стенок. Эти трудности нашли себе объяснение в опытах Чалмерса и Паскуилла.

В табл. 5 приведены данные для некоторых растворов органических соединений.

Таблица 5

Потенциалы, возникающие при контакте водных растворов различных веществ со стандартным раствором 0,01 N H₂SO₄ (по данным Фрумкина)

Муравьиная кислота НСООН:				
концентрация (нормальная)	0,32	1,00	2,5	10,6
потенциал, мв	-0,22	-43	-61	-85,5
Уксусная кислота СН ₃ СООН:				
концентрация	6,10	15,54	—	—
потенциал, мв	+2,74	+312	—	—
Ацетат натрия СН ₃ СООNa:				
концентрация	0,17	2	3	—
потенциал, мв	-1	-1,5	+0,2	—
Пропионовая кислота С ₂ H ₅ СООН:				
концентрация	0,017	4,6	—	—
потенциал, мв	+5,5	+271	—	—
Хлоруксусная кислота СН ₂ СlСООН:				
концентрация	0,13	0,33	2,6	—
потенциал, мв	+0,50	+0,93	+126	—

Оказалось, что для органических растворов зависимость потенциала ζ от концентрации c имеет форму изотермы адсорбции Ленгмюра:

$$\zeta = \frac{Ac}{1 + Bc} \quad (3-23)$$

Однако вещества, изменяющие величину γ незначительно, такие, как, например, щавелевая кислота, глицерин или мочевины, обнаруживают весьма небольшой заряд, причем только в концентрированных растворах.

По мере увеличения в алифатической цепи числа атомов углерода, равного числу групп СН₂ в R, происходит увеличение потенциала, которое наблюдается при меньших значениях концентрации раствора. Явление аналогично удвоению биологической токсичности спиртов при

присоединении к ним очередной группы CH_2 . Несомненно, что оба эти явления имеют одну и ту же природу. Измерения Траубе показывают, что присоединение к группе R очередной группы CH_2 приводит к увеличению γ в 3,2 раза. Это, в частности, справедливо и для ряда соединений от NH_3 до $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Таким образом, в ряде аминосоединений NH_4Cl , $\text{NH}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, $\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ и $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl}$ первые соединения имеют группы R , ориентированные на поверхности и обуславливающие увеличение активности. Однако в последнем случае молекула симметрична и соединение не обнаруживает активности.

Можно прийти к тому общему выводу, что зарядение является определенной функцией адсорбции вещества в поверхностном слое. Это иллюстрируют данные табл. 6.

Таблица 6

Зависимость между потенциалом ζ и изменением поверхностной концентрации W , иллюстрирующая прямую связь между зарядением поверхности и адсорбцией в поверхностном слое (по данным Фрумкина)

c	ζ	$10^{10} W$	$10^{-10} c/W$
0,0069	+91,5	0,68	134
0,069	+390	2,90	136
0,345	+565	4,08	139
0,691	+573	4,29	134

Кроме того, все эти исследования ясно показывают, что вещества, сильно поглощающиеся в поверхностном слое и содержащие большие группы молекул, резко влияют на структуру поверхностного двойного слоя. В частности, изменение знака потенциала (отрицательного и положительного) показывает, что в этом случае изменяется обычная дипольная структура поверхности, характерная для молекул воды.

Потенциалы превышают значения потенциала для чистой воды, изменяясь от отрицательного потенциала в -260 мв до положительного в 600 мв.

Фрумкин совершенно независимо от Олти сделал ряд предположений относительно структуры поверхностных двойных слоев, руководствуясь при этом классическими исследованиями поверхностной адсорбции, выполненными в 1917—1918 гг. Ленгмюром и Харкинсом. Прежде всего ясно, что группы *R* соответствующих углеводородных цепей являются гидрофобными и поэтому они стремятся войти в поверхностный слой воды. Соответствующие схемы, иллюстрирующие структуру поверхностных двойных слоев, представлены на рис. 14.

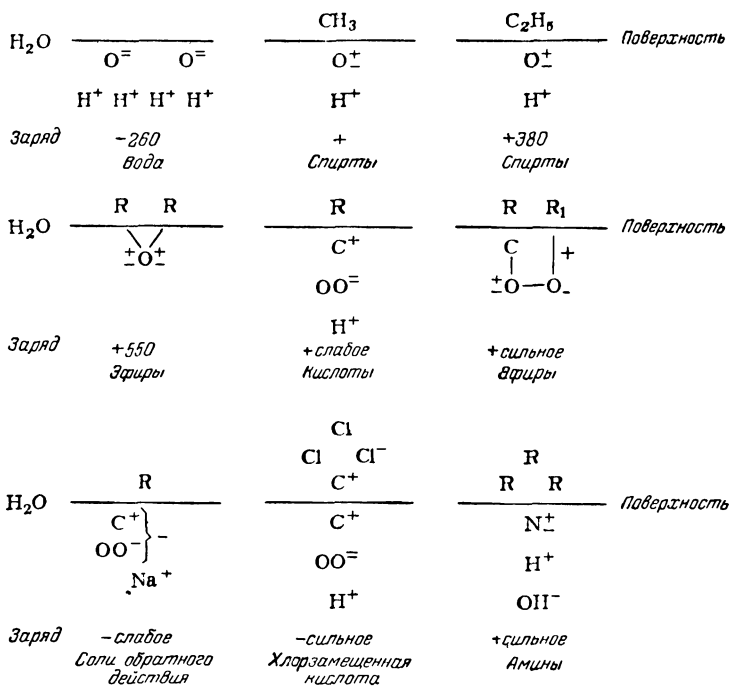


Рис. 14. Схема Фрумкина, иллюстрирующая ориентацию различных полярных групп на поверхности раздела вода—воздух.

Радикалы, содержащие хлор, обуславливают возникновение отрицательного потенциала. Так, например, уксусная кислота обнаруживает потенциал +285, монохлоруксусная кислота —150, дихлоруксусная кислота —280, трихлоруксусная кислота —600. Если H^+ в этом

случае замещается металлом, то эффект еще более усиливается. В аминосоединениях группа R может быть замещена водородом, и это не вызывает существенных изменений.

Из вышеизложенного следует, что данные, полученные Фрумкиным, подтверждают теоретическую схему Олти и дополнительно расширяют наше представление о структуре поверхностного двойного слоя. Эти данные прежде всего показывают, что слой анионов, связанный с поверхностными диполями, подвержен действию сил поверхностного натяжения.

В соответствии с изменением величины γ , характерным для данного раствора и определяющим концентрацию анионов в поверхностном слое, изменяется и величина отрицательного потенциала ζ . Это изменение величины потенциала ζ непосредственно обусловлено изменением числа нескомпенсированных анионов. Сопоставление данных, полученных при исследовании растворов кислот и солей, а также изучение специфики ионов придают модели Олти конкретную форму. Особенности поведения концентрированных растворов ($\sim 4 N$), а также растворов сильно адсорбирующихся веществ, по-видимому, связаны с тем, что в этом случае нарушается обычная ориентация поверхностных диполей и образуется новая поверхность, обнаруживающая различную полярность и высокие значения потенциалов. Последние являются результатом гидрофобных свойств групп R и сильных дипольных моментов гидрофильных сегментов молекул. При изучении процессов электризации при разбрызгивании каких-либо тщательных исследований в этом направлении не производилось. С другой стороны, приведенный выше анализ дает возможность объяснить очень своеобразное влияние, которое оказывают соли аммония и фтористые соединения на величину потенциалов замерзания, исследованных Воркманом и Рейнольдсом.

Не вызывает сомнений, что соли аммония сильно адсорбируются в поверхностном слое воды и сообщают поверхности положительный заряд.

Теперь, после краткого ознакомления с природой поверхностного двойного слоя, нам следует обратиться к непосредственному изучению процесса электризации при разбрызгивании.

Д. Явление электризации при разбрызгивании жидкостей

1. Работы Ленарда и его школы

Вначале целесообразно остановиться на ранних исследованиях, проведенных в лаборатории Ленарда и продолженных впоследствии его студентом Бюссе [Л. 65] (1925 г.). Как уже упоминалось выше, Ленард [Л. 12] в 1892 г. продолжил наблюдения Эльстера и Гейтеля [Л. 54] над электризацией в водопадах. Впервые об этих наблюдениях Эльстер и Гейтель сообщили двумя годами раньше. Вначале Ленард исследовал водопады, а затем производил эксперименты в демонстрационной ванне. В лаборатории он окончательно убедился в том, что воздух в соседстве с мелкими брызгами воды становится отрицательно заряженным, в то время как более крупные капли воды, так же как и поверхность воды, имеют избыточный положительный заряд. Ленард также убедился в том, что это явление связано с процессом диспергирования, или дробления, воды. Далее, брызги, образуемые падающими каплями вблизи поверхности воды, имеют положительный заряд, а более мелкие брызги, как правило, заряжены отрицательно. Соли снижают заряд. Вначале Ленард связывал это явление электризации с существованием на поверхности воды двойного электрического слоя; в результате диспергирования воздух приобретает отрицательный заряд, а вода — положительный. В дальнейшем студенты Ленарда, в частности Азельман [Л. 66], продолжили эту работу. Несколько позже Ленард обобщил все эти работы, включая работу Кёна и Мозера, в своей монографии. Значительная часть материала этой монографии была опубликована Ленардом в его статье [Л. 67], относящейся к 1915 г. Как показали более поздние исследования, предложенная Ленардом интерпретация этого явления была явно неудовлетворительной. Попытки автора теоретически обосновать наблюдаемое явление и установить распределение молекул в поверхностном слое жидкостей, подобных воде, исходя из соотношения размеров молекул растворенного вещества и растворителя, в настоящее время кажутся по меньшей мере наивными. В противоположность этому экспериментальные наблюдения Ленарда и сделанные им общие выводы были в основном правильны. К сожалению, ни Ленард, ни

Азельман не использовали для индикации различных ионов и измерения размеров соответствующих носителей приборы, обладающие достаточной разрешающей способностью. Этот пробел был до некоторой степени восполнен лишь в 1925 г. работой Бюсе [Л. 65]. Однако для получения более точных сведений о природе носителей, участвующих в процессе электризации при разбрызгивании, оказалось необходимым использование более усовершенствованной методики, которая была разработана лишь в 1938 г. В частности, только в настоящее время исследования Кункеля, Додда и других авторов дали возможность отделить механизм электризации при разбрызгивании, исследованный Ленардом, от сопутствующего ему механизма однородного или симметричного заряжения капель жидкости.

Наконец, отсутствие всякого заряжения у неполярных жидкостей удалось обнаружить лишь в самое последнее время Харперу [Л. 61], который применил для этой цели самую современную экспериментальную методику.

Основные результаты, полученные Ленардом и изложенные в его статье [Л. 67], можно суммировать следующим образом:

а) Двойной электрический слой целиком расположен ниже поверхности жидкости.

б) Натяжение на поверхности раздела вода — газ не зависит от природы чистого газа и, следовательно, наблюдаемое заряжение не зависит от газа, в атмосфере которого происходит разбрызгивание жидкости.

с) Трение между газом и жидкостью не вызывает какой-либо электризации. Тем самым газ, проходящий над поверхностью жидкости и не вызывающий ее разбрызгивания, оказывается незаряженным.

д) Разрушение поверхности раздела жидкость — воздух не приводит к электризации, если только этот процесс не разрушает поверхности самой жидкости.

е) При взбалтывании воды, а также при разделении ее объема на части электризация может и не наблюдаться, если только при этом не образуются достаточно мелкие капли. Последнее обычно происходит при ударе о поверхность воды, при ее разбрызгивании с помощью пульверизатора, а также при образовании пены (барботирование).

і) Электризация происходит при отделении от поверхности воды мельчайших капель. Капли должны формироваться из тончайших поверхностных слоев жидкости.

Этот вывод был подтвержден соответствующими фотоснимками, полученными при импульсном освещении поверхности жидкости в процессе ее разбрызгивания. Были получены изображения отдельных капель от 0,17 до 0,00067 мм. Снимки были получены при барботировании жидкости; очень большие пузырьки оказались наименее эффективными.

г) Ленард предпринял исследование явления электризации при разбрызгивании в непосредственной связи с изучением разрядов молнии. Его исследования в этом направлении в значительной мере стимулировались работами Симпсона. Исследуя дробление капель под действием вертикального потока воздуха, Ленард обнаружил, что дробление происходит при движении воздуха со скоростью порядка 8 м/сек и выше, при этом образуются капли, имеющие размер дождевых капель. С помощью соответствующих фотоснимков можно было наблюдать, как дробятся эти капли. Дробление капель в однородном невихревом потоке воздуха не приводило к заметной электризации. Отсюда Ленард заключил, что если отсутствуют турбулентные потоки воздуха, то в основе грозовых явлений не может лежать механизм электризации при разбрызгивании, т. е. слияние капель или их дробление не сопровождается электризацией. Этот факт позже нашел подтверждение в работах Чэпмена [Л. 68].

h) Подобно Кёну и Мозеру [Л. 57] Ленард пришел к выводу, что применение в процессе диспергирования различных газов не приводило к существенно различным результатам и что если тем не менее различие наблюдалось, то оно было связано с неодинаковым механическим взаимодействием газа с поверхностью воды. В связи с этим он пришел к выводу, что электризация при разбрызгивании обусловлена разрывом поверхности воды.

і) Ленард сделал попытку проанализировать характер двойного слоя в связи с разработанной им теорией поверхностных взаимодействий, однако, как уже подчеркивалось выше, эта попытка не имела успеха.

ж) Им было обнаружено, что наиболее эффективным источником статических зарядов является очень чистая вода, диспергируемая струей нагретого воздуха, создаваемой специальным пульверизатором. Этим способом удалось получить заряд порядка $7 \cdot 10^{-10}$ к в расчете на 1 г воды. При этом в процессе распыления воды происходило образование мелкого отрицательно заряженного водяного тумана в воздухе; эквивалентный положительный заряд был обнаружен на распылителе, а также на крупных каплях воды, которые падали в специальный сборник.

к) Исходя из диаметра отрицательно заряженных капелек воды, который, по утверждению Ленарда, оказался равным $8 \cdot 10^{-7}$ см, а также того факта, что часть капелек ($\sim 1\%$) имела диаметр порядка $15 \cdot 10^{-7}$ см, были сделаны следующие предположения о структуре поверхностного слоя воды. Существуют:

- 1) наружный слой $8 \cdot 10^{-7}$ см с избытком отрицательного заряда;
- 2) промежуточный слой, содержащий катионы раствора электролита;
- 3) положительные ионы дипольного слоя воды;
- 4) анионы раствора электролита.

Сопоставление этой схемы со схемой Олти отчетливо указывает на ошибочность представлений Ленарда о структуре поверхностного слоя.

л) Ленард пытался доказать, что наружный слой заряжен отрицательно. В своем доказательстве он базировался на результатах изучения фотоэмиссии, проведенного его студентом Оболенским [Л. 69], исследовавшим изменение фотоэмиссии при переходе от чистой воды к соответствующим растворам. Однако эти исследования не внесли ясности.

м) Ленард показал, что наиболее мелкие капли воды заряжены отрицательно и что более крупные водяные капли имеют положительный заряд. Будучи отделены от остальных капель с помощью электрического поля, положительно заряженные капли обнаружили присутствие ионов Na^+ . В то же время отрицательно заряженные капли не обнаружили присутствия этих ионов. Это подтвердило наличие избытка ионов Na^+ во внутренней части двойного слоя. Капли еще большего размера вообще не обладали каким-либо результирующим

зарядом. Эти эксперименты, выполненные главным образом Азельманом, не привели к достаточно ясным и убедительным результатам. В лаборатории автора настоящей монографии это явление наблюдал в 1931 г. Дик.

п) Ленард, кроме того, отметил, что для растворов различных солей знак результирующего заряда капель изменяется при некотором высоком значении концентрации раствора. Этот эффект объяснялся включением катионов электролита в состав двойного слоя, что в свою очередь могло привести к образованию избытка катионов. Концентрация раствора, при которой происходило изменение знака заряда капель (инверсионная концентрация), зависела от интенсивности распыления жидкости в воздушном потоке и была обратно пропорциональна размеру образующихся капель. Инверсионная концентрация зависела от природы ионов. Так, согласно наблюдениям Кёна и Мозера она изменяется в зависимости от валентности катионов. В действительности, как показал Фрумкин, этот эффект обусловлен изменением поверхностного натяжения.

о) Используя явление инверсионной концентрации и допуская, что инверсия происходит в том случае, когда на каждый отрицательный ион приходится два катиона, Ленард подсчитал, что на поверхности двойного слоя имеется один избыточный электрон или отрицательный ион в расчете на 12 000 молекул воды. Плотность молекул на поверхности составляет $10^{15}/\text{см}^2$, а это означает, что поверхностная плотность избыточных ионов составляет $8 \cdot 10^{-10}$ ионов на 1 см^2 . В свою очередь, это определяет поверхностную плотность заряда, которая оказывается равной 40 эл.-ст. ед., или $1,3 \cdot 10^{-8} \text{ к/см}^2$, тогда как по расчетам Олти плотность анионов в поверхностном слое чистой воды составляет $1,9 \cdot 10^6 \text{ к/см}^2$.

Ошибка Ленарда заключалась в том, что он связывал наблюдаемую инверсию знака заряда с включением в состав двойного слоя избытка катионов, необходимого для нейтрализации электронов в двойном слое. В действительности, как показывает теория Олти, инверсия обусловлена увеличением концентрации катионов, которая происходит вплоть до полной компенсации слоя анионов, и, кроме того, возможным изменением ориентации поверхностных диполей благодаря адсорбции в поверхностном слое нейтральных молекул соли. Таким обра-

зом, исходя из значения инверсионной концентрации, не представляется возможным рассчитать поверхностную плотность нескомпенсированных анионов, которая определяет заряд капель, образующихся при разбрызгивании.

Согласно Ленарду, в процессе электризации при разбрызгивании образуется заряд $2,1 \cdot 10^{-12}$ к, или $1,3 \cdot 10^7$ э, в расчете на 1 см^2 поверхности диспергируемой жидкости. Если этот расчет основан на правильной оценке величины поверхности диспергированной жидкости, то поверхностная плотность нескомпенсированных анионов для чистой воды оказывается лишь в 50 раз больше той, которую вычислил Олти, исходя из результатов исследования катафореза пузырьков газа в очень чистой воде. Этот результат следует считать вполне удовлетворительным, если принять во внимание возможную ошибку, допущенную Ленардом при измерении величины разделенных зарядов.

В 1925 г. Бюссе [Л. 65] продолжил эти ранние исследования Ленарда, используя усовершенствованную технику измерений с целью получения спектра подвижностей всех участвующих в процессе носителей. С этой целью он использовал коаксиальную цилиндрическую трубку Блэквуда [Л. 70], который работал над своей диссертацией в Чикаго под руководством Милликена и при непосредственном участии автора настоящей монографии. Путем тщательных измерений, выполненных с помощью совершенной для того времени аппаратуры, Блэквуд обнаружил, что ионы, принимающие участие в процессе электризации при разбрызгивании, не образуют групп, обладающих дискретными значениями подвижности, как это предполагал Нолэнс. Бюссе тщательно повторил измерения Блэквуда и в полном согласии с его результатами пришел к выводу, что не существует никакого распределения ионов по группам с дискретными значениями подвижности, а имеет место непрерывное распределение как для положительных, так и для отрицательных ионов, причем максимум соответствует определенному размеру иона. При этом Бюссе использовал очень чистую воду, обладавшую удельной электропроводностью порядка $1 \cdot 10^{-6} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Результаты этого исследования указали на ошибку, допущенную ранее Ленардом, Азельманом, Кёном и Мозером, кото-

рые утверждали, что чистая вода и другие чистые жидкости обнаруживают только отрицательный заряд. Ошибка была вызвана несовершенством использованной авторами методики измерения подвижности ионов. Результат, полученный Бюссе, был подтвержден и последующими исследованиями, однако он заслуживает специального объяснения, которое стало возможно лишь в настоящее время.

Разрешающая способность аппаратуры, которую Бюссе использовал для исследования подвижности, была недостаточна для измерения подвижности быстрых ионов, в результате чего он не смог обнаружить отдельных групп ионов, которые позже в лаборатории автора удалось наблюдать Чэпмену [Л. 60]. Во всем остальном его данные хорошо согласуются с результатами наблюдений Чэпмена. Кроме того, Бюссе показал, что появление отрицательных носителей, независимо от того, созданы ли они в результате удара о поверхность, в результате разбрызгивания или барботирования жидкости, всегда сопровождается появлением примерно равного количества положительных носителей. В то же время другие авторы регистрировали только результирующий заряд, обусловленный избытком в мелких каплях воды отрицательных ионов. Для чистой воды этот избыток не превышал 10% общего числа носителей. Столкнувшись с этим фактом и руководствуясь теорией Ленарда, Бюссе сделал попытку связать появление положительных ионов с возникновением капель, формирующихся из более глубоких поверхностных слоев, после того как слои, образующие наиболее мелкие капли, были оторваны от поверхности и непосредственно перед тем, как образуется новый поверхностный двойной слой. В подтверждение своего предположения он ссылаясь на тот факт, что время релаксации поверхностного натяжения составляет $\sim 10^{-2}$ сек, тогда как время разрушения поверхности в ряде случаев оценивалось величиной порядка 10^{-4} сек. Вычисления, произведенные Олти, показывают, что этот вывод является правильным. Нельзя сказать, насколько экспериментальные наблюдения Бюссе могут служить подтверждением всех этих предположений, так как при использовании растворов (а не чистой дистиллированной воды) в основе наблюдаемой электризации может лежать и механизм симметричного

заряжения. Бюссе обнаружил, что при использовании растворов NaCl с концентрацией 1% ($\sim 0,3N$) и более положительный заряд капель как правило, не был обусловлен присутствием ионов Na^+ . Он также указал, что Na присутствовал как в положительно, так и в отрицательно заряженных каплях. Это свидетельствует о том, что в каплях воды содержалось некоторое количество недиссоциированных молекул NaCl, что в свою очередь находится в полном соответствии с выводами Фрумкина. При использовании раствора NaCl, имевшего концентрацию ниже 0,2%, содержание ионов Na^+ в отрицательно заряженных каплях оказалось меньше, чем в положительно заряженных. Отсюда был сделан тот правильный вывод, что с увеличением концентрации раствора во всех каплях происходило увеличение концентрации недиссоциированных молекул NaCl.

2. Исследования Чэпмена

Начиная с 1936 г., в лаборатории автора ряд исследований провел Чэпмен [Л. 60]. Для исследования распределения ионов по величине подвижности был использован предложенный тогда же метод воздушного потока Эриксона [Л. 71]. Исследование ионов производилось в однородном поле, образованном плоскими электродами. Ионы можно было собирать на узком ленточном электроде, расстояние которого от воздушного потока изменялось в широких пределах. Используемый воздушный поток был ламинарным. Схема прибора представлена на рис. 15.

Первоначальные исследования с пульверизатором выявили в противоположность ранее полученным результатам несколько резких максимумов в области высоких подвижностей, соответствовавших некоторым определенным значениям подвижности ионов. Чистая вода обнаружила резкое увеличение числа отрицательных носителей в точке $1,8 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$, максимум имел место в точке $1,6 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$; другие менее четко выраженные максимумы соответствовали значениям подвижности 0,41 и 0,26. Для положительных ионов максимум наблюдался в точках 0,97 и 0,31. Соответствующие кривые представлены на рис. 16а. При барботировании наблюдались те же максимумы, но они выражены более четко (рис. 16б). При образовании пены число отрицательных

носителей в 2,5 раза превышало число положительных. Добавление к воде небольшого количества раствора $10^{-5} N NaCl$ приводило к увеличению максимумов, соот-

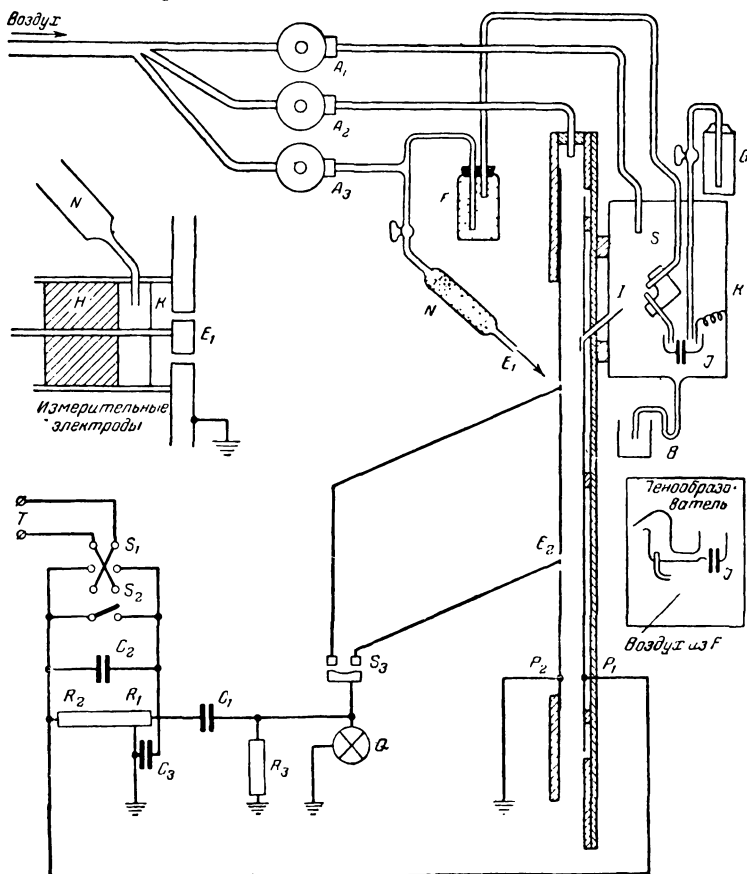


Рис. 15. Прибор Эриксона для измерения подвижностей ионов, использованный Чепменом при снятии спектров ионов, возникающих в результате разбрызгивания и пенообразования.

ветствовавших малым подвижностям, и снижению максимумов, соответствовавших большим подвижностям. При использовании раствора $4 \cdot 10^{-4} N$ число положительных и отрицательных носителей было одинаковым. В случае раствора $0,2 N KCl$ положительных носителей оказыва-

ется больше. Этот же результат может быть получен при значительно более низких концентрациях раствора.

На основе этих данных о влиянии солей на распределение ионов по подвижностям Чэпмен вычислил избыточный отрицательный заряд, т. е. число нескомпенсированных анионов в поверхностном двойном слое. Для раствора $1 \cdot 10^{-4} N$ KCl максимум тока как для положи-

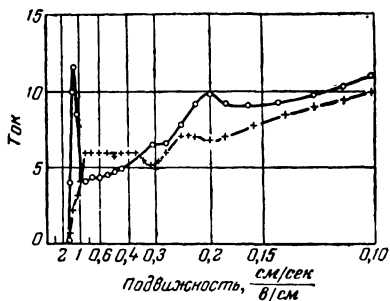


Рис. 16а. Распределение ионов по подвижностям, снятое при разбрызгивании дистиллированной воды (по Чэпмену).

+ — положительный заряд; - — отрицательный заряд.

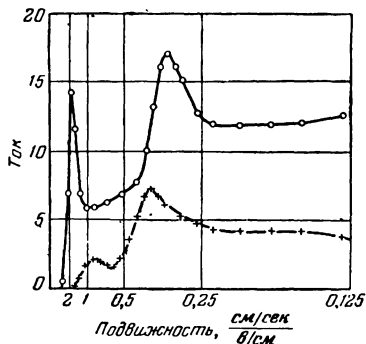


Рис. 16б. Распределение ионов по подвижностям, снятое при образовании пены в дистиллированной воде (по Чэпмену).

+ — положительный заряд; - — отрицательный заряд.

тельных, так и для отрицательных ионов наблюдается при одном и том же значении подвижности $0,5 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$. При этом значении концентрации число положительных ионов раствора соли оказывается равным числу избыточных отрицательных ионов поверхностного двойного слоя. Иными словами, при этом значении концентрации раствора имеет место полное экранирование анионов двойного слоя, если только в самом процессе разбрызгивания не изменяется структура двойного слоя. Используя значение электрокинетического потенциала, полученное Мак Тэггертом [Л. 58], Чэпмен определил ширину двойного слоя¹. Следуя Мак Бейну и Свейну [Л. 72], Чэпмен допустил, что поверхностная и объемная кон-

¹ Следует напомнить, что значение электрокинетического потенциала, полученное Мак Тэггертом, относилось к чистой воде, а не к солевым растворам. Однако можно допустить, что расхождение соответствующих значений невелико. (Прим. автора.)

центрации раствора совпадают. В результате он подсчитал, что на каждые 550 000 молекул воды приходится один лишний электрон (анион) и что ширина двойного слоя составляет $2 \cdot 10^{-6}$ см. Подсчитанная Чэпменом плотность анионов, соответствующая 1 аниону в расчете на $5 \cdot 10^5$ молекул воды, составляет лишь 2% от того значения плотности, которое было вычислено Ленардом, и, по-видимому, является более точной. Согласно терминологии Олти, это значение соответствует плотности нескомпенсированных анионов, равной $1,6 \cdot 10^9$ см⁻². Эта величина плотности нескомпенсированных анионов в 10^4 раз превышает значение, вычисленное Олти. Однако следует иметь в виду, что изменение концентрации соли должно привести к изменению плотности как скомпенсированных, так и нескомпенсированных анионов. В исследованиях Олти и Мак Тэггера концентрация анионов не превышала 10^8 см⁻³. В условиях, соответствовавших эксперименту Чэпмена, плотность анионов составляла 10^{16} см⁻³. Это должно было привести к увеличению числа как скомпенсированных, так и нескомпенсированных анионов и, следовательно, к сужению двойного слоя. Этим и объясняется расхождение обеих оценок. Согласно Чэпмену, двойной слой должен быть тоньше и содержать больше ионов. При таких обстоятельствах возникает даже необходимость в учете кулоновых сил, чего не сделал Олти.

Данные, иллюстрирующие влияние KCl на распределение по подвижностям для случая разбрызгивания жидкости, представлены на рис. 17,а—е. Из представленных кривых становится понятно, почему в предшествующих исследованиях обычно не наблюдали инверсии знака заряда до тех пор, пока концентрация раствора соли не достигала значения $0,2N$. Как следует из кривых рис. 17,а—е, это объясняется тем, что в более ранних работах наблюдались лишь относительно медленные ионы. Как видно из рис. 18, для раствора $AlCl_3$, инверсия имеет место при еще меньших значениях концентрации.

Влияние времени жизни ионов на спектр, полученный при разбрызгивании чистой воды, иллюстрирует рис. 19. Кривые рис. 19 были сняты через большой интервал времени после окончания процесса электризации, чем кривые рис. 17,а. Как видно из рис. 19, при этом ма-

ксимумы, соответствующие более высоким значениям подвижности, снизились за счет максимумов, соответствующих более низким подвижностям. При реверсиро-

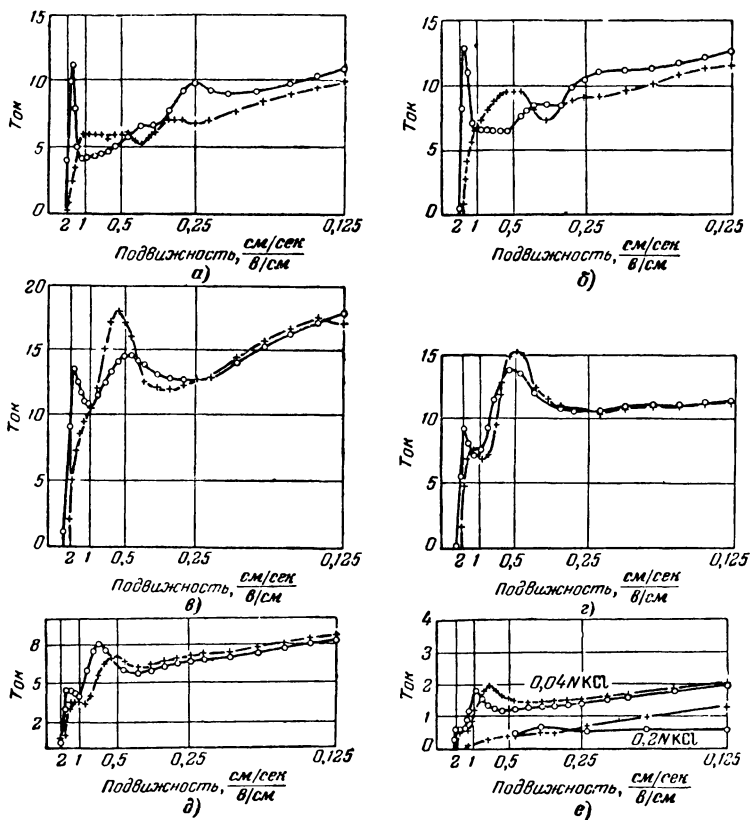


Рис. 17. Кривые, иллюстрирующие влияние различной концентрации раствора КСl на процесс электризации воды при разбрызгивании (по Чэпмену).

а — дистиллированная вода; б — $4 \cdot 10^{-6} \text{N KCl}$; в — $4 \cdot 10^{-5} \text{N KCl}$; г — $4 \cdot 10^{-4} \text{N KCl}$; д — $4 \cdot 10^{-3} \text{N KCl}$; + — положительный заряд; · — отрицательный заряд.

вании направлений струй росло время, необходимое для достижения носителями измерительной камеры. В результате максимумы в точках 1,80 и 0,5 вообще исчезали и наблюдался лишь максимум в точке 0,25. Частично это было обусловлено потерей более быстрых носителей

за счет диффузии, частично — следствием увеличения влажности.

Более существенные результаты были получены при исследовании процесса пенообразования с помощью анализатора с большей разрешающей способностью. Кривые распределения, полученные для чистой воды, представлены на рис. 20. Спектр состоит из отдельных четко выраженных максимумов, количество крупных ионов относительно невелико. Максимумы кривых на рис. 20 обозначены римскими цифрами, и им соответствуют следующие значения подвижностей ($\text{см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$): отрицательные ионы: I $1,8 \pm 0,1$; II 0,95; IIIa 0,45; IIIb 0,32; IV 0,20; положительные ионы: II 1,0; III 0,40. В этих измерениях отрицательный заряд оказался в 4 раза больше положительного. Влияние KCl показано на кривых рис. 21, а — в. Аналогичная картина наблюдалась и для AlCl_3 с той лишь разницей, что положительный заряд оказался больше. NaOH более интенсивно подавлял максимум II⁺ и усиливал максимум II⁻, тогда как для HCl и HNO_3 наблюдался

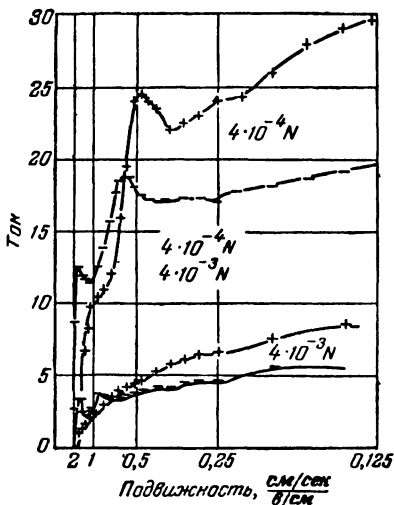


Рис. 18. Изменение знака заряда, обусловленное раствором AlCl_3 (по Чэпмену).

+ — положительный заряд; · — отрицательный заряд.

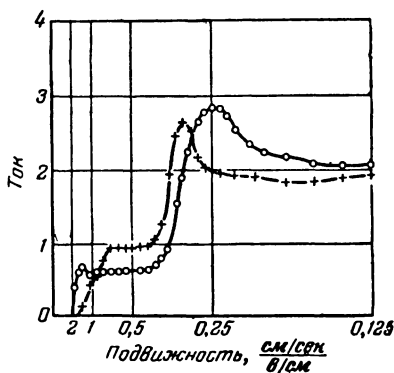


Рис. 19. Влияние времени жизни носителей, возникающих при разбрызгивании дистиллированной воды, на их распределение по подвижностям (по Чэпмену).

+ — положительный заряд; · — отрицательный заряд.

обратный эффект. Добавление сахара к чистой воде приводит к ряду изменений (рис. 22,а—г). Рис. 23 иллюстрирует влияние интенсивности процесса барботирования на кривые распределения. При малоинтенсивном пенообразовании отрицательный заряд в 100 раз больше положительного. Слабый раствор стеариново-кислого натрия (мыло), который снижает γ и адсорбируется в поверхностном слое, в 3 раза

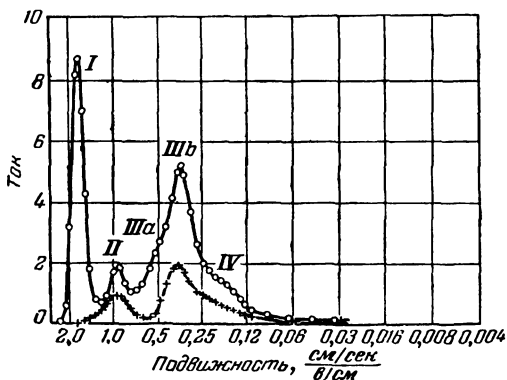


Рис. 20. Распределение ионов по подвижностям, снятое с помощью анализатора с большой разрешающей способностью. Ионы возникают при образовании пены в чистой дистиллированной воде (по Чэпмену).

+ — положительный заряд; · — отрицательный заряд.

увеличивает максимум II^- . Это соответствует данным Фрумкина, полученным для растворов солей органических кислот. Более концентрированные растворы, например $1 \cdot 10^{-3} N$, приводят к полному исчезновению максимумов I и II. Нагревание воды снижало ее вязкость и влияло на механизм пенообразования; при температуре 55°C максимум II^- обнаружил рост, а максимумы II^+ , III^+ и IIIb^- оказались сдвинутыми в область меньших значений подвижности; при этом отрицательный заряд оказался значительно больше положительного.

Чэпмен представляет себе процесс электризации следующим образом. Когда пузырь растягивается, его стенки становятся тоньше, причем особенно тонкими они

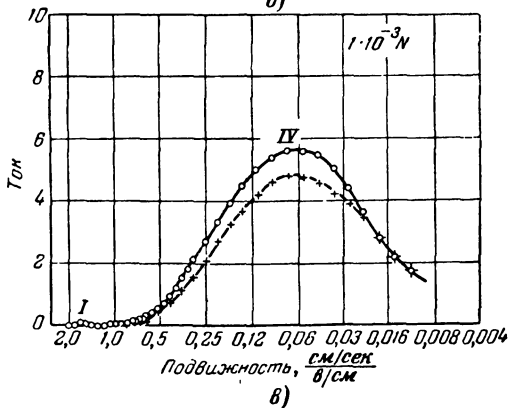
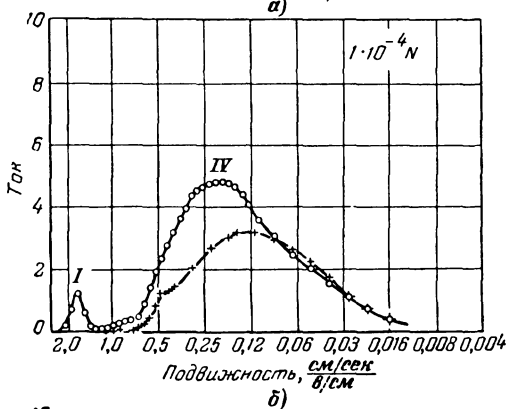
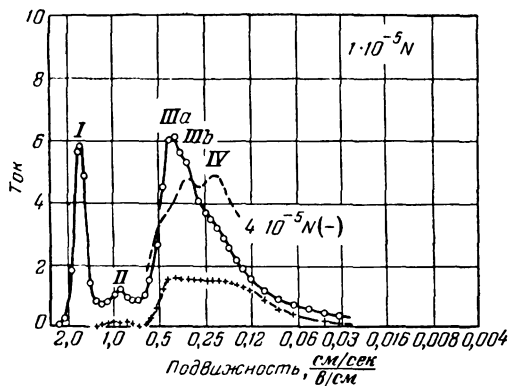


Рис. 21. Влияние раствора КСl на спектральное распределение ионов, возникающих в процессе пенообразования (по Чепмену).

+ — положительный заряд;
 · — отрицательный заряд.

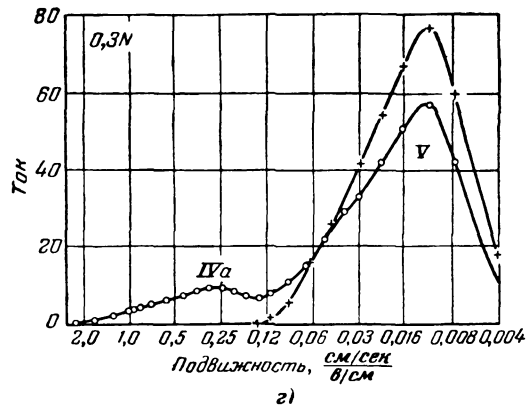
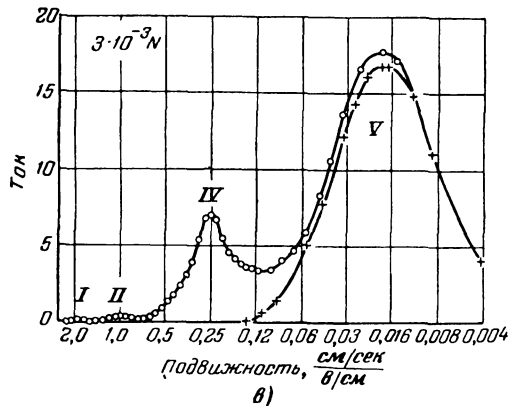
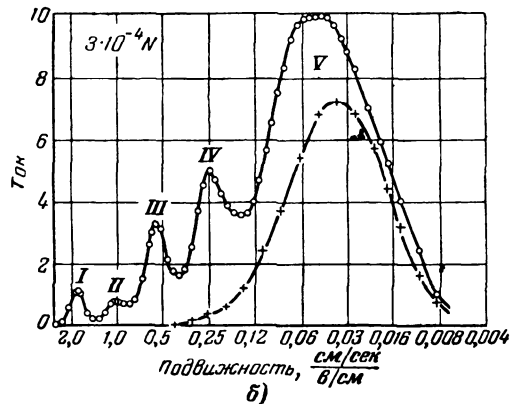
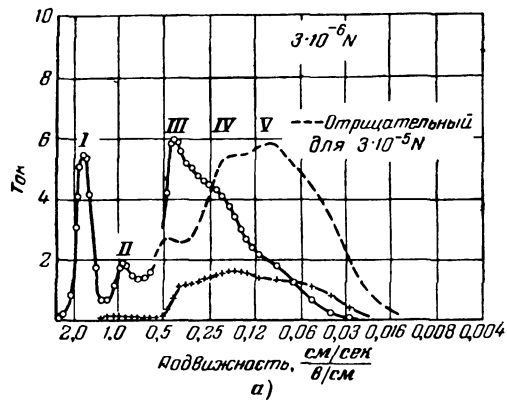


Рис. 22. Влияние концентрации раствора сахарозы на спектральное распределение ионов, возникающих в процессе ленообразования (по Чэпмену).

+ — положительный заряд; · — отрицательный заряд.

становятся в верхней части. Джоннот [Л. 73], исследовавший толщину мыльных пленок путем наблюдения интерференционной картины, указывает, что толщина этих пленок непосредственно перед разрывом может достигать $6 \cdot 10^{-7}$ см. Такие пленки могли бы привести к образованию капелек, обладающих подвижностью $0,03$ см²/в·сек. Что еще более существенно, Джоннот указал на возможность наслаивания соседних пленок друг на друга и образования таким путем более толстых

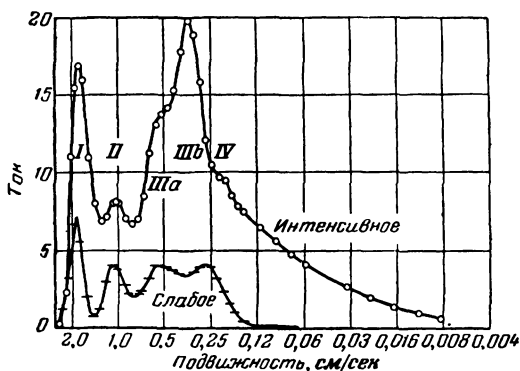


Рис. 23. Влияние интенсивности процесса пенообразования дистиллированной воды на распределение отрицательных ионов по подвижности (по Чэпмену).

пленок. Разрушение таких пленок может привести к образованию капель различного размера. Если интенсивность процесса пенообразования очень велика, то турбулентный поток воздуха продолжает разрывать уже образовавшиеся пленки. Следует отметить, что при уменьшении толщины пленки двойные слои на противоположных поверхностях пленки постепенно сближаются. Можно предположить, что при этом экранирующие катионы будут вытесняться из тонких пленок и переходить в более толстые. При этом необходимо, чтобы время релаксации процесса образования двойного слоя соответствовало времени релаксации процесса образования поверхности. Таким образом, процесс образования пузырьков (пенообразование) особенно благоприятен

для возникновения из тонких пленок капелек с избытком анионов и из прилегающих более толстых пленок капелек с избытком катионов.

Чэпмен также подчеркивает, что в соответствии с предположением Олти [Л. 59] Дж. Бернал и Фаулер [Л. 74] допускают существование на поверхности воды поляризованных комплексов. При разрушении поверхности эти комплексы могут разбиваться на молекулярные комплексы, обладающие избытком ионов H^+ или OH^- . Таким образом, независимо от того, является ли причиной электризации разрыв поляризованного поверхностного комплекса или электризация обусловлена избытком связанных нескомпенсированных анионов, разрушение поверхности раздела вода — воздух приводит к образованию капли, обладающей либо избытком анионов примеси, либо избытком электронов, ионов H^+ или OH^- .

Далее Чэпмен на основе полученных им экспериментальных результатов сделал предположение, что быстрые отрицательные ионы J^- с подвижностью $k = 1,8 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$ состоят из двух-трех молекул воды, несущих один избыточный электрон (или соответственно один ион OH^- или один нескомпенсированный анион). Более крупные положительные ионы J^+ , обладающие подвижностью $1,0 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$, по-видимому, также представляют собой молекулярные группы, захватившие в результате разрыва водородных связей ион H^+ . Ионы II^- , для которых $k = 0,95 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$, соответственно обладают группой OH^- или нескомпенсированным анионом.

Указанные выше ионы J^- с $k_- = 1,8$ и J^+ с $k_+ = 1,0$, по-видимому, являются обычными ионами, подвижность которых в атмосфере сухого воздуха составляет соответственно 2,21 и 1,6. В атмосфере влажного воздуха к этим ионам присоединяются молекулы воды, в результате чего измеряемые подвижности будут $k_- = 1,8$ и $k_+ = 1,0$ соответственно.

Более крупные ионы, такие как II^+ и III^- , обладающие подвижностью k , равной 0,40 и 0,45 (соответственно), могли возникнуть из ионов электролита, втянутых в двойной слой или вытесненных из наружных слоев непосредственно перед разрывом. Капельки, имеющие еще больший размер (радиус $\sim 10^{-6} \text{ см}$), с подвижностью

$k \approx 4 \cdot 10^{-3}$, несомненно стабилизируются нейтральными частицами соли. Чэпмен высказал предположение, что они могут приобретать избыточный заряд в результате статистических отклонений. Работа Додда [Л. 6], на которой мы остановимся несколько позже, подтверждает это предположение, так как при диспергировании растворов возможен механизм симметричного заряжения, обусловленный статистическим распределением ионов при образовании дисперсных частиц. Если концентрация соли в растворе становится слишком высокой, то кулоновское взаимодействие исключает такой ход процесса и капли большого размера в большинстве случаев оказываются незаряженными. В этом случае кулоновское взаимодействие может стать настолько большим, что свободная независимая диффузия ионов уступает место амбиполярной диффузии.

Убедительным подтверждением того, что ионы II^- и II^+ возникают из адсорбированных ионов электролита, служит то обстоятельство, что для разбавленных кислот наблюдается усиление максимума II^+ и ослабление максимума II^- , что объясняется более эффективным экранированием анионов ионами H^+ . В то же время для разбавленных растворов оснований наблюдается обратное явление, т. е. ослабление максимума II^+ и усиление максимума II^- , так как в этом случае число экранирующих ионов H^+ уменьшается, а число избыточных некомпенсированных ионов OH^- увеличивается. Интересно отметить, что подвижность k_{II^+} выше, чем подвижность k_{II^-} и что, следовательно, комплекс, возникающий вокруг OH^- , больше, чем комплекс, возникающий вокруг H^+ , чего можно было ожидать с самого начала.

Хотя нам многое известно о природе и подвижности так называемых нормальных ионов в воздухе и других газах, которые обычно исследуются в строго контролируемых условиях, природа и размер ионов, образующихся во влажном воздухе, остаются неизвестными. Исходя из результатов работ Мансона, Тиндаля, Дэвида и Хозелитца [Л. 75], исследовавших щелочные ионы в атмосфере инертных газов при различной влажности, можно допустить, что ионы, образующиеся во влажном воздухе вокруг H^+ и OH^- , состоят из двух, трех или четырех молекул H_2O . Возможно также, что отмеченная выше разница в значениях подвижности ионов, образующихся

во влажном воздухе, обусловлена тем, что, несмотря на одно и то же число молекул H_2O , группирующихся вокруг H^+ и OH^- , у этих ионов имеется небольшое различие в соотношении физического размера и массы. Так, молекулярный вес иона H^+ ($3\text{H}_2\text{O}$) составляет 55, в то время как молекулярный вес иона OH^- ($3\text{H}_2\text{O}$) — 71. Отношение подвижности этих ионов равно:

$$\sqrt{\frac{M+m_+}{m_+}} / \sqrt{\frac{M+m_-}{m_-}},$$

где $M=28$ — молекулярный вес влажного воздуха. Отсюда находим, что $k_+/k_- = 1,08$. Это значение хорошо согласуется с экспериментально полученным отношением $k_+/k_- = 1,06$. Так как работа названных авторов имеет более позднюю дату, чем статья Чэпмена, то этот расчет можно рассматривать как дополнительное подтверждение ранее сделанных Чэпменом выводов.

При анализе подвижностей более крупных ионов можно принять, что все они одновалентны, хотя, как показал Додд, для наиболее крупных ионов это условие оказывается невыполненным. Для справок в табл. 7 приведены данные относительно подвижностей ионов, их радиуса, а также числа носителей, из которых они состоят. Эти данные носят приближенный характер, однако они правильно передают порядок соответствующих величин.

Для небольших нормальных ионов, имеющих молекулярный размер и находящихся в атмосфере воздуха с влажностью выше 35%, значения соответствующих подвижностей ненадежны. Так, например, об ионе H_2O^- , находящемся в атмосфере воздуха, фактически ничего не известно. При составлении табл. 7 эффективный радиус молекулы воды принят равным $1,5 \cdot 10^{-8}$ см. Выше уже указывалось, что наибольшей экспериментально наблюдаемой подвижностью $k^- = 1,8$ мог обладать ион, образованный из двух молекул воды и одного электрона. Однако не исключено, что такую подвижность мог иметь и ион O_2H^- , который недавно наблюдался экспериментально. Наблюдавшиеся подвижности $k^+ = 1,0$ и $k^- = 0,95$, по-видимому, могут быть отнесены к ионам $(\text{H}_2\text{O})_3\text{H}^+$ и $(\text{H}_2\text{O})_3\text{OH}^-$. Кроме того, выше указывалось, что ионы, обладающие промежуточными значениями подвижности, должны быть более крупными и содержать анионы или

Размер капель, число молекул, подвижность

Радиус, см	Радиус, выраженный в диаметрах молекулы воды	Число молекул	Вычисленная подвижность, см ² /в·сек	Экспериментальное значение подвижности, см ² /в·сек	Метод расчета подвижностей
$1,5 \cdot 10^{-8}$	1/2	1	Молекул H ₂ O	—	—
$< 3 \cdot 10^{-8}$	2/3	2H ₂ O + e	—	1,8	—
$< 3 \cdot 10^{-8}$	3/4	3H ₂ O + H ⁺	—	1,0	—
$< 3 \cdot 10^{-8}$	3/4	3H ₂ O + OH ⁻	—	0,95	—
$7,5 \cdot 10^{-8}$	2,5	125	—	—	—
$9 \cdot 10^{-8}$	3,0	215	—	—	—
$1 \cdot 10^{-7}$	3,3	322	0,81	—	По Ланжевену
$1,47 \cdot 10^{-7}$	4,9	950	—	0,4	То же
$1,64 \cdot 10^{-7}$	5,5	1 300	—	0,32	" "
$2 \cdot 10^{-7}$	6,5	2 350	0,21	—	" "
$5 \cdot 10^{-7}$	17	$3,7 \cdot 10^4$	0,033	—	" "
$5 \cdot 10^{-7}$	17	$3,7 \cdot 10^4$	0,015	—	По Милликену
$1 \cdot 10^{-6}$	33	$3,0 \cdot 10^5$	0,0045	—	То же
$1 \cdot 10^{-6}$	33	$3,0 \cdot 10^5$	0,0082	—	По Ланжевену
$2 \cdot 10^{-6}$	61	$2,4 \cdot 10^6$	0,0013	—	По Милликену
$2 \cdot 10^{-6}$	61	$2,4 \cdot 10^6$	0,0041	—	По Ланжевену
$5 \cdot 10^{-6}$	170	$3,7 \cdot 10^7$	0,00013	—	По Милликену
10^{-5}	—	$3 \cdot 10^8$	$9 \cdot 10^{-5}$	—	То же
10^{-4}	—	$3 \cdot 10^{11}$	$4,7 \cdot 10^{-6}$	—	" "

Формула Милликена $k = 4,7 \cdot 10^{-10} \left(1 + 0,87 \frac{10^{-5}}{r} \right) / r$.

Формула Ланжевена $k = 8,2 \cdot 10^{-15} / r^2$.

катионы растворенных примесей. Будучи образованы из более толстых пленок воды, они обладают подвижностями, соответствующими максимумам IIIa⁻, IIIb⁻, IV⁻ и III⁺ и равными соответственно 0,45; 0,32; 0,20 и 0,40. В этой области промежуточных значений k точный расчет подвижности не представляется возможным. Тем не менее Чэпмен произвел расчет подвижности одновалентных ионов по формуле $k = 7,6 \cdot 10^{-15} / r^2$, полученной, исходя из представления об упругом соударении ионов, где r — радиус иона. При этом он предположил, что радиус ионов, относящихся к группам IIIa⁻, IIIb⁻ и IV⁻,

соответственно в 4, 5 и 6 раз превышает радиус одной молекулы. При расчете подвижности более крупных ионов, имеющих радиус 10^{-6} см и выше, было использовано соотношение Милликена:

$$k = 4,7 \cdot 10^{-10} \left(1 + 0,87 \frac{10^{-5}}{r} \right) / r. \quad (3-24)$$

Для меньших по размеру носителей подвижность рассчитывалась по формуле Ланжевена:

$$k = 8,2 \cdot 10^{-15} / r^2. \quad (3-25)$$

Тогда ионы, экспериментально наблюдаемые Чэпменом, должны иметь радиусы соответственно $4,9D$ и $5,5D$ (D — диаметр молекулы) или $1,47 \cdot 10^{-7}$ и $1,64 \cdot 10^{-7}$ см и должны состоять из 950 и 1300 молекул (соответственно). Не исключено, что некоторые из этих ионов имеют заряд, равный двум элементарным зарядам.

Число молекул, входящих в состав иона, было подсчитано путем деления объема капли на несколько завышенный объем одной молекулы воды. Этот расчет приводит к завышенным значениям, поскольку плотнейшая упаковка молекул в капле невозможна. Максимальная ошибка имеет место в том случае, когда вокруг одной центральной сферической молекулы расположен один слой молекул. В этом случае расчет дает 27 молекул, а в действительности имеется лишь 13. По мере увеличения радиуса сферы ошибка очень быстро падает. При иллюстрации общих закономерностей этой ошибкой можно вообще пренебречь. Из результатов, полученных Чэпменом, следует, что при пенообразовании образуется очень мало носителей с подвижностью $k < 0,1$. Напротив, при разбрызгивании образуются носители большего радиуса. В этом случае имеет место непрерывный спектр как положительных, так и отрицательных ионов, причем наблюдаются подвижности порядка $0,003$ см²/в · сек. Обнаруживающие такую подвижность ионы имеют радиус порядка $1,2 \cdot 10^{-6}$ см и содержат примерно 10^6 молекул. Подобные носители получили название ионов Ланжевена [Л. 78]. Эти ионы в отсутствие сильного пересыщения устойчивы при комнатной температуре и поэтому могут присутствовать

в спектре в качестве носителей, обладающих максимальным размером. Более крупные капельки обычно быстро испаряются, в результате чего их радиус уменьшается до 10^{-6} см.

Рассмотренный выше процесс приводит к образованию преимущественно однозарядных ионов. Даже в том случае, когда носители относительно велики и состоят из 1 000 молекул, можно считать, что они имеют один элементарный заряд. Как показал Вессельс [Л. 76], ионы Ланжевена, т. е. ионы диаметром 10^{-6} см и выше, могут иметь от одного до десяти элементарных зарядов. К этому же заключению пришел Кункель для капель диаметром 10^{-4} см в атмосфере воздуха.

Е. Электризация воды разбрызгиванием в процессах, связанных с возникновением атмосферных зарядов

Последняя глава исследований об электризации разбрызгиванием воды и растворов солей пока еще не написана.

Работы Чэпмена по электризации при разбрызгивании и барботировании преследовали еще частные цели по установлению методики, позволяющей количественно дифференцировать число положительных и отрицательных зарядов в общем заряде. При этом он имел в виду использовать эти результаты для оценки скорости образования атмосферных зарядов. Полученные Чэпменом количественные данные по образованию положительных или отрицательных зарядов при разбрызгивании, а также при образовании пены приведены в табл. 8 и 9*. В этих таблицах не приводятся абсолютные значения зарядов, но эти данные тем не менее представляют большой интерес, так как они дают возможность оценить порядок величин.

Следует напомнить, что Ленард при изучении механизма разбрызгивания обнаружил, что отрицательные заряды накапливаются в больших количествах, чем по-

* Эти величины соответствуют показаниям электрометра и не отражают абсолютных значений удельных зарядов, которые определяются общим количеством измеряемой воды и ее электризованной частью. Для более точных измерений необходимы специальные устройства, способные определять величину заряда на 1 г брызг воды. (Прим. автора).

**Полные отрицательные и положительные заряды
(в условных единицах), возникающие при
пенообразовании в различных растворах (для
растворов указаны молярные концентрации)**

Дистиллированная вода	-4,0	+1,0
KCl $1 \cdot 10^{-5}$	-4,7	+1,7
KCl $1 \cdot 10^{-4}$	-5,3	+3,1
KCl $1 \cdot 10^{-3}$	-7,5	+7,2
KCl 0,01	-7,7	+7,7
KCl 0,1	-5,0	+5,0
KCl 1	-2,2	+2,2
KCl 4	-1,5	+1,5
AlCl ₃ $3 \cdot 10^{-5}$	-6,5	+3,5
AlCl ₃ $3 \cdot 10^{-3}$	-8,0	+1,2
AlCl ₃ 0,03	-6,0	+8,0
AlCl ₃ 0,3	-4,0	+4,0
NaOH $1 \cdot 10^{-5}$	-4,4	+1,4
NaOH $1 \cdot 10^{-4}$	-6,3	+3,0
HNO ₃ $1 \cdot 10^{-5}$	-3,9	+1,4
HNO ₃ $1 \cdot 10^{-4}$	-3,2	+3,1
HNO ₃ $1 \cdot 10^{-3}$	-3,4	+3,4
Сахароза $3 \cdot 10^{-6}$	-5,4	+1,7
" $3 \cdot 10^{-5}$	-7,5	+2,7
" $3 \cdot 10^{-4}$	-11,7	+6,8
" $3 \cdot 10^{-3}$	-18	+14
" 0,03	-28	+21
" 0,3	-35	+31
" 0,8	-25	+25
" 2	-5,5	+6,5
Стеариновокислый натрий $3 \cdot 10^{-6}$	-4,5	+1,3
То же $1 \cdot 10^{-5}$	-7,0	+1,8
" " $1 \cdot 10^{-4}$	-8,0	+4,5
" " $1 \cdot 10^{-3}$	-12	+12

ложительные. Однако Ленард не обнаружил сколько-нибудь значительной электризации капель при их дроблении в потоке воздуха в отсутствие турбулентных потоков.

Чэпмен [Л. 68] в работе по изучению накопления атмосферных зарядов приводит данные более поздних исследований по электризации капель дождя или капель падающей воды тех же размеров. В опытах Чэпмена капли дробились в воздушном потоке, в результате чего появлялись носители зарядов, которые обладали значительной подвижностью порядка $0,5-2 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$. Величина полного отрицательного заряда превышала полный положительный заряд на 10—20%. На каждую

Таблица 9

**Полные отрицательные и положительные заряды
(в условных единицах), возникающие при
разбрызгивании различных растворов**

Дистиллированная вода	—38	+38
KCl $1 \cdot 10^{-5}$	—40	+40
KCl $1 \cdot 10^{-4}$	—42	+43
KCl $1 \cdot 10^{-2}$	—11	+11
KCl 1	—2	+ 2

каплю в среднем приходился заряд порядка $20 \cdot 10^{-12}$ к, в то время как по данным Симпсона эта величина составляет $1,6 \cdot 10^{-12}$ к.

Для дробления капли необходимо или ввести преграду в трубку, с тем чтобы создать турбулентный воздушный поток, или же вводить в трубку вторую каплю, которая сталкивалась бы с первой, ранее введенной в нетурбулентный воздушный поток. Эти две капли, двигаясь в воздушном потоке, в конце концов сливались в одну. Вновь образованная капля была того же размера, что и каждая из составляющих капель. Остальная масса воды, по-видимому, рассеивалась в брызги, настолько мелкие, что их нельзя было обнаружить. Однако такой способ в подтверждение выводов Ленарда не приводит к существенной электризации. Если же капля падает в спокойном воздухе некоторое время до ее столкновения с движущимся потоком воздуха, то это приводит к значительному ее дроблению. При таком турбулентном дроблении капли имеет место значительная ее электризация.

Заряды отдельных капель могли отличаться друг от друга на 1—2 порядка. Если на 1 г воды приходится примерно 20 капель и если заряд каждой капли составляет $20 \cdot 10^{-12}$ к, на 1 г воды придется $4 \cdot 10^{-10}$ к. Использование 10^{-4} N раствора соли приводит к более интенсивной электризации. Приведенные данные согласуются с результатами Бюссе, получившим в опытах по электризации разбрызгиванием для отрицательных ионов заряды порядка $5—6 \cdot 10^{-10}$ к на 1 см^3 воды. Следует отметить, что если использовать этот механизм для расчета заряда основной зоны грозовых облаков, то полученные результаты отличаются на порядок от данных, полученных другими способами. Однако возможно, что

этот механизм действует в более низких слоях атмосферы при температурах ниже изотермы замерзания и при наличии мощных турбулентных потоков во время грозы.

Г. Однородное или симметричное заряджение капель жидкости при дисперсии

Для того чтобы разобраться в механизме электризации разбрызгиванием во всех деталях, автор предложил Чэпмену [Л. 19] в качестве его первой работы исследовать электризацию разбрызгиваемых капель, используя пульверизатор, подобный примененному Милликеном в опытах с масляными каплями. Еще в экспериментах по определению заряда электрона Милликен нашел, что распыляемые масляные капли, а также капли ртути имеют высокие начальные заряды обоих знаков. Некоторые исследования в этом направлении были проведены также учениками Милликена. Однако Чэпмен в своей работе пытался получить заряды одного знака и, измерив заряд и размеры капель, проверить правило Кёна. Ранее уже Дик [Л. 80] в лаборатории автора исследовал катафорез газовых пузырей в жидкостях с диэлектрической проницаемостью, меньшей, чем у воды. Однако для того чтобы наблюдать эти явления в любой жидкости, кроме воды, необходимо создать высокие разности потенциалов. Это приводит к турбулентности, вызванной движением ионов, при напряжениях, меньших, чем то, при котором начинается собственно катафорез.

Чэпмен использовал обычный латунный распылитель и исследовал следующие хорошо очищенные жидкости: амеройл, нитробензол, очищенный по методу Керра, дважды дистиллированный анилин, глицерин, очищенный от воды и дистиллированный в вакууме, и, наконец, дистиллированную воду. Чэпмен обнаружил, что полученные в результате распыления капли приобретают заряды обоих знаков. Абсолютная величина заряда для данной жидкости зависит только от размера капли и возрастает примерно пропорционально ее радиусу, что справедливо для всех исследованных жидкостей, кроме амеройла. Радиусы капель изменялись в пределах от 1 до 5 мк. Заряды также изменялись в различных пределах для разных жидкостей. Результаты опытов приведены в табл. 10.

Данные Чэпмена по электризации больших капель при разбрызгивании жидкостей с различными и поверхностным натяжением и диэлектрической проницаемостью

Жидкость	Диэлектрическая постоянная	Поверхностное натяжение, дн/см	Вязкость, дн/сек/см^2	Капли минимального размера		Капли максимального размера	
				Радиус, см	Средний заряд, э	Радиус, см	Средний заряд, э
Амеройл	1,9	27,0	0,054	$4,0 \cdot 10^{-5}$	2	$1,0 \cdot 10^{-4}$	2
Нитробензол	35,7	46,0	0,021	$1,0 \cdot 10^{-4}$	150	$4,0 \cdot 10^{-4}$	800
Анилин	7,3	44,0	0,044	$1,5 \cdot 10^{-4}$	100	$5,0 \cdot 10^{-4}$	450
Глицерин	56,2	65,2	0,083	$5,0 \cdot 10^{-5}$	40	$2,5 \cdot 10^{-4}$	500
Вода	80	72,8	0,010	$1,5 \cdot 10^{-4}$	125	$5,0 \cdot 10^{-4}$	600

На основании проведенных экспериментов Чэпмен пришел к следующим выводам:

1. При заряджении капель нельзя установить преобладание заряда какого-либо знака.

2. Абсолютная величина заряда возрастает почти пропорционально диаметру капель для всех жидкостей, кроме амеройла.

3. Существует грубая связь между диэлектрической постоянной жидкости и зарядом для капель одного и того же диаметра.

4. Корреляция между заряджением капель и вязкостью жидкости отсутствует. В то же время существует определенная зависимость между диаметром капли и поверхностным натяжением, однако при этом трудно выделить роль диэлектрической постоянной.

Из изложенного следует, что такой способ заряджения не является какой-либо разновидностью электризации разбрызгиванием и представляет процесс иного типа. Однако он может играть определенную роль в заряджении крупных капель при разбрызгивании.

Если приведенные выше выводы не согласуются с наблюдениями над мелкими каплями, то это вовсе не означает, что они противоречат приведенным ранее данным по заряджению мелких капель и их интерпретации. Толщина слоев, полученных в результате действия механизма электризации разбрызгиванием по Ленарду, не превосходит $2 \cdot 10^{-6}$ см. Получаемые капли имеют диа-

метр порядка $2 \cdot 10^{-4}$ см и содержат не менее 10^{10} молекул. Если количество ионизированных примесей в одной капле составляет величину порядка 10^6 молекул, то каждая капля будет содержать по $4 \cdot 10^4$ ионов каждого знака.

Работа не получила дальнейшего развития, так как метод Милликена сильно ограничивал ее по широте охвата исследования. В 1938 г. Хоппер и Лэби [Л. 81] использовали более совершенную установку для измерения заряда электрона. Автор предложил Хансену, который в то время занимался изучением электризации порошков, использовать их методику. Достаточно совершенный метод Хансена [Л. 82] позднее был усовершенствован Кункелем [Л. 82]. В результате была создана установка, которая позволила быстро производить полный статистический анализ заряженных аэрозолей для частиц диаметром от 10^{-4} до $3 \cdot 10^{-3}$ см, а также записывать на фотопленку сигналы с интервалами времени в пределах от 10 сек до 20 мин. Впоследствии было продолжено Доддом исследование с зарядением капель жидкости, полученных путем распыления [Л. 6]. Додд в своих исследованиях уже базировался на результатах, полученных Кункелем [Л. 5] для порошков. Частицы однородных порошков (серы, окиси кремния и др.) приобретают заряды обоих знаков. В известной мере заряд возрастает с увеличением размера частицы.

При исследовании большого числа частиц с размерами, изменяющимися в широких пределах, была получена удовлетворительная статистика. Было обнаружено что облако частиц, образующееся при отсутствии контакта между разнородными поверхностями, в целом электрически нейтрально и содержит наряду с нейтральными частицами частицы, заряженные положительно и отрицательно, причем в равном количестве. Заряд таких частиц может достигать величины порядка 3 000 элементарных зарядов и более. Как показано было автором, это является результатом такого разделения зарядов при разрыве контакта, когда на противоположных поверхностях контакта образуются равные по величине и противоположные по знаку заряды. Вайзман [Л. 5] и Кункель [Л. 5] независимо друг от друга разработали статистическую теорию, которая обнаружила удовлетворительное согласие с экспериментом. Ниже мы приво-

дим основные данные, относящиеся к методике, использованной Хансеном, Кункелем и Доддом, а также наиболее существенные результаты, полученные Доддом при исследовании заряжения капель.

1. Распылитель Хансена — Кункеля для электризации капель и твердых частиц. Метод Хоппера — Лэби

Метод основан на наблюдении движения частиц, перемещающихся под действием силы тяжести и горизонтального электрического поля. Фотографируя последовательные положения частиц и определяя таким образом изменение скорости падения, можно, используя закон Стокса, установить диаметр частицы. В то же время, наблюдая за горизонтальным перемещением частицы, нетрудно вычислить ее заряд. Для такой установки необходима специальная оптическая система, позволяющая производить наблюдение методом темного поля. При этом свет нельзя направлять под прямым углом к направлению наблюдения, так как этому препятствуют вертикальные пластины конденсатора, создающего электрическое поле. Освещение под острым углом к плоскости пластин привело бы к большим конструктивным трудностям. Поэтому единственным практическим решением явилось освещение в направлении наблюдения за частицами.

Упрощенная схема установки изображена на рис. 24. В качестве источника света используется ртутная лампа высокого давления с водяным охлаждением. Лампа устанавливается в горизонтальном положении, и поэтому призму или посеребренное зеркало необходимо монтировать так, чтобы направить световой пучок вертикально. Пучок лучей фокусируется большой короткофокусной линзой. Около этого первого изображения источника света размещается вращающийся обтюратор, который имеет привод от синхронного электродвигателя. Обтюратор диаметром 24 дюйма вращается с угловой скоростью 450 об/мин, а угловая скорость электродвигателя составляет 1 800 об/мин. В диске обтюратора выполнены четыре трапециевидных отверстия (отверстие В, рис. 24). Два или три из этих отверстий могут быть закрыты в соответствии с выбором интервалов времени наблюдения. За этим диском устанавливается задвижка с ручным приводом. Она открывается только на

время наблюдений. Эта задвижка не пропускает света и закрывает систему, когда не подается освещение. Вторая линза, так же как и первая, фокусирует световые лучи в слабо сходящийся пучок, пропускаемый через большой объем водного раствора CuCl_2 . При этом интенсивность инфракрасной части света снижается примерно на 95%, в то время как интенсивность зеленой и синей частей спектра почти не изменяется. Непосредственно за этим тепловым фильтром установлен экран, обеспечи-

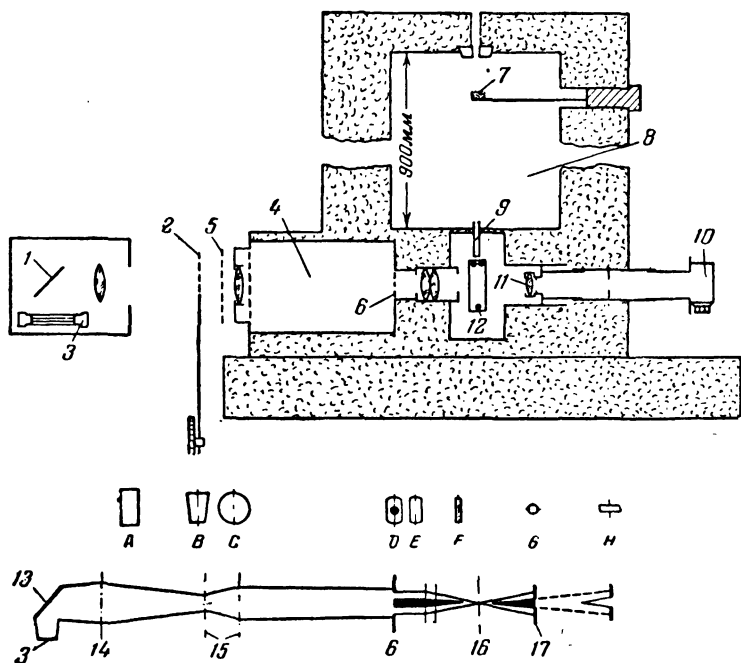


Рис. 24. Схема установки Кункеля и Хансена для статистического анализа твердых частиц и жидких капель.

1 — зеркало; 2 — obtюратор; 3 — ртутная лампа; 4 — раствор CuCl_2 ; 5 — задвижка; 6 — экран; 7 — порошок; 8 — камера оседания порошка; 9 — щель; 10 — камера; 11 — линза камеры; 12 — пластины; 13 — зеркало; 14 — конденсатор; 15 — первое изображение источника; 16 — второе изображение источника; 17 — изображение экрана.

Спецификация оптических элементов, используемых в установке (слева направо). Зеркало $d=57$ мм, $f=\infty$, первая и вторая линзы $d=56$ мм, $f=52$ мм; третья и четвертая линзы (просветленные) $d=39$ мм, $f=63$ мм; пятая линза объектива «Лейка» $f=50$ мм установлена при $d=f/4,5$.

Примечание. Третья и четвертая линзы смонтированы значительно ближе к отклоняющим пластинам, чем это показано на схеме. Все линзы двояковыпуклые.

Частицы порошка вводятся в верхнюю часть камеры распыления через трубку. Подача частиц в камеру фотografiрования производится при резком вдувании воздуха. Следует отметить, что во избежание турбулентных потоков объем вдуваемого воздуха всегда должен быть значительно меньше объема камеры распыления. В этом случае полученное облако, содержащее твердые частицы, опускается только под действием силы тяжести и часть его через щель попадает в камеру фотografiрования непосредственно над зоной второго изображения источника света. В качестве пластин, образующих щель, обычно используются покровные стекла от микроскопов. Как будет показано ниже, размеры и материал пластин, образующих щель, имеют большое значение.

При работе с порошками, содержащими мелкие частицы, желательно максимально уменьшить размеры щели для того, чтобы избежать потерю частиц за счет диффузии. Вертикальные отклоняющие пластины изготовляются из стекла, покрытого коллоидным графитом. Расстояние между вертикальными пластинами, равное 8 мм, выдержано с большой точностью за счет использования трех тщательно изготовленных заземленных кварцевых прокладок. Прокладки тщательно изолированы от вертикальных стен камеры. Тонкие проволоки, выведенные через изоляторы наружу, соединяют пластины со специальным переключателем, который обеспечивает изменение полярности пластин и их заземление. Обычно пластины заземлены и напряжение около 180 в подается на них от батареи только во время экспозиции. Камера изготовлена из латуни и смонтирована на специальной опорной плите, которая снабжена юстировочными винтами и указателем уровня. Все внутренние поверхности камеры окрашены черной масляной краской с большим коэффициентом поглощения, а детали системы, на которые падает отраженный свет, обиты черным бархатом. В установке невозможно избежать нагрева, обусловленного освещением камеры, поэтому желательно свести к возможному минимуму время экспонирования. Освещение камеры производится отдельными вспышками с частотой 30 вспышек в 1 сек. Длительность каждой вспышки составляет $\frac{1}{450}$ сек. Таким образом, если все время освещения составляет 1 сек, то фактическое время экспозиции не превышает $\frac{1}{15}$ сек. Если освещение

камеры повторяется не слишком часто, то поглощенная энергия быстро рассеивается в пределах металлической камеры, и это не приводит к заметному повышению температуры. Длительная экспозиция вызывает нагрев металлических деталей, что приводит к конвекции, и вертикальная составляющая скорости частиц увеличивается. Вообще говоря, возможности аппаратуры без совершенной термостатической системы, поддерживающей постоянство температуры, ограничены. Для того чтобы обеспечить высокую точность и удобство наблюдений при длительных экспозициях, всю установку необходимо поместить в термостатическую нагревательную ванну. Однако даже в рассматриваемом случае необходимо всю аппаратуру покрыть слоем ваты толщиной порядка 2—3 дюймов и поддерживать температуру помещения постоянной в пределах одного градуса по Цельсию. В этих условиях температура в камерах обычно изменяется не более чем на $1/100^\circ\text{C}$ в течение нескольких часов, а влияние конвекции, возникающей в конце эксперимента, как правило, может привести к ошибкам в измерениях только для частиц диаметром меньше чем 1 мк. Следует принять все меры предосторожности, чтобы камера не смещалась и не колебалась во время эксперимента. Для того чтобы исключить воздействие вибраций и ударов, привод обтюратора смонтирован на резиновых опорах, закрепленных на свинцовых пластинах, которые установлены в ящике с сухим песком. Такой фильтр надежно предохраняет аппаратуру от вибраций.

Подготовка и проведение эксперимента. До начала экспериментов провели предварительные опыты с целью определения точности установки камеры и юстировки оптической системы, фотографируя предварительно свободно подвешенный через щель волосок, а также шкалу, установленную в плоскости фотографируемого объекта. После каждой настройки необходимо некоторое время, чтобы в системе установилось тепловое равновесие. Практически до начала работы должна пройти по крайней мере ночь. Длинный термометр со шкалой, градуированной на $1/20^\circ\text{C}$, шарик которого соприкасается с металлической стенкой камеры, обеспечивал контроль температуры в системе.

После того как в системе установится тепловое равновесие и, по-видимому, прекратится всякая конвекция,

в камере распыления получают облако описанным способом. Если можно ожидать наличия быстропадающих частиц, то тотчас же включают дугу и делают снимки с интервалом 10 сек. После каждой экспозиции напряжение, подводимое к отклоняющим пластинам, реверсируется, что обеспечивает уменьшение потери частиц за счет осаждения под действием неравномерного поля у краев отклоняющих пластин. Примерно через 2 мин после начала эксперимента, когда основная масса частиц уже осядет, интервалы между отдельными экспозициями увеличивают примерно обратно пропорционально средней скорости частиц. Когда через 10—30 мин остаются только частицы малых размеров и с малыми скоростями падения, время экспозиции возрастает до 2, 3 и, наконец, 4 сек, а число вспышек в секунду уменьшается за счет закрытия нескольких отверстий обтюратора, что позволяет проводить измерения для частиц диаметром порядка до 2 мк и менее (в зависимости от плотности материала). Трэки более мелких частиц не могут быть зарегистрированы на фотопленке при данной скорости вращения обтюратора. Вообще говоря, полный трэк частицы на одном фотоснимке может служить шкалой времени. Если таких полных трэков нет, то шкалу времени можно построить, исходя из полного времени экспозиции.

Конечно, при наблюдении за мелкими, образующими как бы туман каплями желательно обеспечить более низкие скорости обтюратора. До начала основных экспериментов следует провести контрольные опыты с целью определения и, если это возможно, регулирования плотности облака или же подбора такой ширины щели, при которой число частиц, проникающих в камеру фотографирования, обеспечивало бы удобное наблюдение за пылевым облаком.

Образцы трэков показаны на рис. 25а и 25б. Все они получены для кварцевых частиц, первые два снимка — в отсутствие электрического поля. Они показывают, что траектории частиц не обязательно прямые и вертикальные линии. При достаточно малых размерах частицы на ее траекторию может оказывать влияние броуновское движение, а также неравномерное облучение, обуславливающее эффект фотофореза. С другой стороны, крупные частицы неправильной формы могут иметь боковые

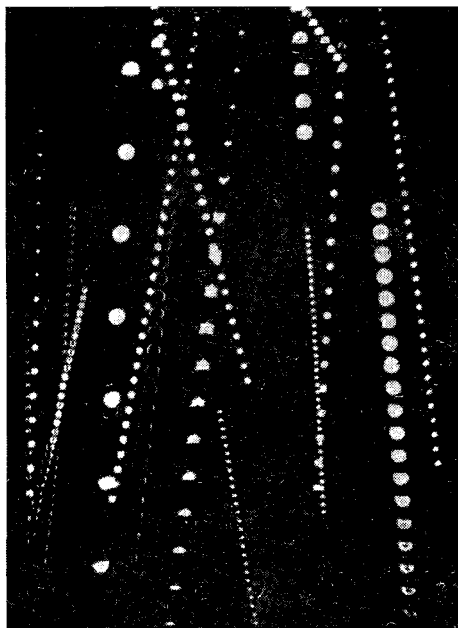


Рис. 25а. Трэки частиц кварцевого порошка, падающих под действием сил тяжести в горизонтальном электрическом поле, сфотографированные при стробоскопическом освещении.

Звезды и кружки являются результатом дифракции, возникающей при расположении частиц слишком близко или слишком далеко от фокальной плоскости.

смещения¹. На рис. 25а и 25б показаны фотоснимки последовательных положений частиц различных размеров и имеющих различные заряды. Вертикальный размер поля зрения составляет около 5 мм.

Для того чтобы определить размеры и заряды сфотографированных частиц, негатив проектируется на

¹ В ранее опубликованной статье было показано, что клинообразные частицы имеют такие боковые смещения, как если бы они были заряжены. Это объясняется малым временем наблюдения за такими частицами, движущимися при свободном падении в вязкой среде по винтовой линии. (*Прим. автора.*)



Рис. 256. Трэки частиц кварцевого порошка, падающих под действием сил тяжести в горизонтальном электрическом поле, сфотографированные при стробоскопическом освещении.

Звезды и кружки являются результатом дифракции, возникающей при расположении частиц слишком близко или слишком далеко от фокальной плоскости.

экран с увеличением в 50 раз, на котором легко определяются горизонтальные и вертикальные смещения. Обозначим вертикальную проекцию трэка через Y , а горизонтальную — через X . Соответствующие составляющие скорости частиц

$$V_x = \frac{\nu X}{MN} \text{ и } V_y = \frac{\nu Y}{MN},$$

где M — увеличение, ν — число вспышек в секунду и N — общее число интервалов между точками на одном трэке. Используя формулу Стокса для движения частиц в вязкой среде, получим для диаметра:

$$d = \left[\frac{18\eta V_y}{(\rho_1 - \rho_2) g} \right]^{1/2} = \left[\frac{18\eta v}{(\rho_1 - \rho_2) gM} \right]^{1/2} \left[\frac{Y}{N} \right]^{1/2} = A \left(\frac{Y_1}{N} \right)^{1/2} \quad (3-26)$$

и для заряда:

$$\frac{d}{q} = \frac{3\pi\eta V_x}{E} = \frac{900\pi\eta l v}{VM} \cdot \frac{X}{N} = B \frac{X}{N}, \quad (3-27)$$

где η — коэффициент вязкости воздуха, $g = 981$ см/сек² — ускорение свободно падающего тела, ρ_1 и ρ_2 соответственно плотности материала частицы и воздуха, V и l — соответственно напряжение (в вольтах) на пластинах и расстояние между ними. Все остальные величины выражены в системе CGSE. Следует отметить, что для твердых частиц приведенные формулы являются приближенными, так как практически мы имеем дело не со сферами, а с телами произвольной формы. Указанные формулы, по-видимому, дают заниженные значения для обеих величин, как это имело место в аналогичных опытах с более вязкими средами. Ошибка зависит от формы частиц. Она легко может превысить 10%, но, по-видимому, расчетные значения никогда не отличаются от истинных величин на порядок.

Поэтому в расчетах можно пренебречь плотностью воздуха по сравнению с плотностью материала частиц и температурными изменениями коэффициента вязкости. Также не имеет смысла использовать значения отдельных констант с точностью более высокой, чем 1%.

Постоянная B в уравнении (3-27) зависит только от условий эксперимента, в то время как постоянная A , кроме того, изменяется еще и в зависимости от плотности материала частиц. Обе эти величины, как правило, не изменяются в ходе эксперимента. Однако иногда частота вспышек ν специально уменьшается примерно в 4 раза, например в том случае, когда быстро падающие частицы уже осели на дно камеры и наблюдение ведется лишь за более мелкими, медленно падающими частицами. Вообще говоря, для определения величин d и d/q достаточно просто умножить постоянные A и B соответственно на выражения $\left[\frac{Y}{N} \right]^{1/2}$ и $\frac{X}{N}$. Учитывая возможные погрешности опыта и ошибки за счет неточно-

сти формул, можно произвести статистический анализ размеров наблюдаемых частиц и их зарядов.

Ограничения метода. Исследуем основные ограничения рассматриваемого метода. Наиболее серьезным недостатком рассматриваемой установки является возможность возникновения токов конвекции в камере фотографирования. Наличие горизонтальной составляющей конвекции обнаруживается легко, и в этом случае результаты эксперимента просто не принимаются во внимание. Однако очень часто в зоне фотографирования частиц возникают вертикальные, направленные вверх или вниз токи конвекции, обусловленные разностью температур стен камеры и пластин. В случае, когда эти токи направлены вверх, мелкие частицы, скорость падения которых меньше скорости движения воздуха, вообще не попадают в поле зрения фотокамеры. Что касается крупных частиц, то они попадают в зону фотографирования, но проходят ее с уменьшенными скоростями. Обычно это явление обнаруживается достаточно быстро как уменьшение или как внезапное прекращение падения мелких частиц. Вертикальная конвекция, направленная вниз, встречается еще чаще, и ее значительно труднее обнаружить. В этом случае частицы падают быстрее, чем в отсутствие тока конвекции, что приводит к кажущемуся увеличению их размеров. Вообще если наблюдается увеличение скорости частиц, то скорее всего это обусловлено конвекцией, направленной вниз.

В качестве наиболее надежного способа контроля можно рекомендовать сравнение размеров частиц согласно опыту и по кривой распределения, полученной при исследовании порошка под микроскопом. Одновременно это послужит косвенной проверкой заряда частиц. Для этого лучше всего исследовать порошок, собранный на стеклянной пластине, установленной непосредственно под зоной фотографирования частиц. Если при этом обе кривые распределения размеров, полученные соответственно методом Хоппера — Лэби и в результате наблюдения под микроскопом, оказываются достаточно близкими, то эффектом конвекции можно пренебречь.

Следующим важным фактором, оказывающим большое влияние на результаты эксперимента, является ширина щели. Ширина щели должна быть возможно мень-

ше, с тем чтобы частицы, поступающие в камеру фотографирования, падали достаточно близко от фокальной плоскости. Однако ясно, что при слишком малой ширине щели большинство сильно заряженных малых частиц будет притягиваться к пластинам, образующим щель, под действием наведенного заряда. Поэтому практически выбирается такая минимальная ширина щели, чтобы зоны, в которых наиболее заряженные мелкие частицы могли притягиваться к боковым пластинам, составляли не более 10%. Ниже приводится ориентировочный расчет ширины щели. Рассмотрим частицу, имеющую заряд q и падающую около одного из краев щели. Предположим, что пластины, образующие щель, изготовлены из проводящего материала и что, кроме того, весь наведенный заряд q сосредоточен на краю пластины в точке, ближайшей к траектории частицы. Тогда эффективный радиус притяжения частицы с зарядом q

$$a' = 2(C/V)^{1/2}, \quad (3-28)$$

где $C = q^2/3\pi\eta d$ — величина, полученная на основании закона Кулона и формулы Стокса; $V = g\rho d^2/18\eta$ — скорость падения частицы. Поэтому

$$a' = \left(\frac{24}{\pi g} \cdot \frac{q^2}{\rho d^3} \right)^{1/2}. \quad (3-29)$$

Если мы примем, что значение a' составляет не более 5% ширины щели, то получим:

$$S > 20a' \approx 0,001 \frac{q}{\rho^{1/2} d^{1/2}}, \quad (3-30)$$

где q выражено в электронах, а d в микронах. Если $q = 200$, а $d = 1$, то

$$S > 0,2/\rho^{1/2} [см],$$

что составляет величину порядка 1 мм.

Приведенный расчет показывает, насколько важно использовать для пластин, образующих щель, материал с малой диэлектрической постоянной. Очевидно, что в этом случае значение эффективного радиуса притяжения a' будет значительно больше, чем то, которое получено из формулы (3-28). С выбором размера щели также связан вопрос об установлении верхнего предела

концентрации частиц в облаке. На одном фотоснимке нежелательно получать более чем N следов. Если A — площадь поля зрения, то наблюдаемый объем равен AS , и тогда концентрация частиц должна удовлетворять неравенству

$$n \leq N/AS. \quad (3-31)$$

При $A=0,2 \text{ см}^2$ $S=0,1 \text{ см}$, и, принимая $N=50$, получим $n \leq 2500 \text{ см}^{-3}$. При таком значении N слипание частиц при падении весьма маловероятно.

Третьим недостатком рассматриваемого метода является наличие электрического поля в некотором пространстве над отклоняющими пластинами. Для уменьшения потерь мелких сильно заряженных частиц в результате бокового смещения под действием поля над пластинами напряжение, приложенное к пластинам, реверсируется после каждой экспозиции, а интервал времени между отдельными экспозициями выбирается достаточно большим, с тем чтобы успели собраться частицы, находившиеся в участках относительно слабого воздействия этого поля. Минимальный интервал времени T зависит от заряда q и размера частицы (т. е. от скорости их падения), а также от времени предыдущей экспозиции и соответствующих линейных размеров в условиях опыта. Принимая допускаемое смещение частицы диаметром d и заряда q равным величине $l/4$, получим:

$$T = \frac{l_0}{V_0} + \frac{l}{2V_0} \operatorname{ctg} \frac{3\pi^2 \eta l^2 d}{2V\tau q}, \quad (3-32)$$

где l_0 — расстояние между наблюдаемым участком и уровнем верхнего края отклоняющей пластины, l — расстояние между пластинами и V — напряжение, приложенное к пластинам. Если $l=0,8 \text{ см}$; $l_0=0,5 \text{ см}$; $V=180 \text{ в}$; $\tau=4 \text{ сек}$; $q=200$ электронов; $d=1 \text{ мк}$ и $V_0=0,008 \text{ см/сек}$, то мы получим $T=110 \text{ сек}$. Это означает, что при экспозиции 4 сек и при интервале времени между отдельными экспозициями, равном 2 мин , можно сохранить все частицы с диаметром d , не меньшим 1 мк , и зарядом $q \leq 200 \text{ э}$. Однако частицы, не удовлетворяющие этим условиям, могут быть потеряны. Соотношение между критическими значениями q и d дает выражение (3-32), однако оно является достаточно сложным, так как V_0 в свою очередь пропорционально d^2 .

2. Эксперименты Додда с каплями

В методе Хоппера—Лэби частицы аэрозолей вводятся в камеру фотографирования, где они свободно падают между двумя вертикальными пластинами, на которые подано напряжение. Частицы движутся под действием силы тяжести и горизонтального электрического поля. Используя формулу Стокса, можно показать, что вертикальная компонента скорости частицы зависит от приведенного диаметра, а горизонтальная — от отношения заряда частицы к диаметру. Экспонирование по методу темного поля позволяет получить фотографии траекторий частицы в виде ее отдельных последовательных положений. Обработка фотографий дает возможность определить компонентны скорости частицы, после чего уже нетрудно определить значение ее диаметра и заряда.

Для опытов с каплями была использована аппаратура Кункеля и Хансена, в которую были внесены незначительные конструктивные изменения. Измерение производилось в основном таким же образом, как и в опытах с твердыми частицами.

Скорости капель определяются по формуле Стокса. Поправка Кенингема к формуле Стокса не использовалась, так как в опытах не изучались капли диаметром менее 1 мк , с тем чтобы исключить влияние броуновского движения на время осаждения частиц и уменьшить влияние погрешностей, вносимых случайными флуктуациями воздуха.

Ошибки измерения диаметра и заряда капли составляют величину около 1%. К значительно большим погрешностям приводит пользование номограммой. В результате ошибка при определении диаметра капли составляет примерно 5%, а при определении заряда доходит до 10%. Однако эти ошибки могут иметь любой знак и в среднем для большого числа частиц не приводят к значительным погрешностям. Вообще говоря, данный метод позволяет судить о начальных величинах диаметра капли и ее заряда только в том случае, если можно пренебречь изменениями этих величин, а также исчезновением некоторых частиц из сферы наблюдения за время, протекшее между моментом их распыления и фотографированием. Рассмотрим тщательно те процес-

сы, которые могут быть причиной происхождения ошибок этого характера.

Слияние капель может происходить при их контакте в броуновском движении или в результате воздействия электростатических сил и заряжения частиц, обусловленного диффузией ионов. Однако для рассматриваемых частиц, для которых величины заряда, концентрации ионов и времени падения малы, слиянием можно пренебречь.

Действие электростатического поля над отклоняющими пластинами может привести к устранению из сферы опыта некоторого количества падающих капель, в первую очередь имеющих наибольшее отношение заряда к диаметру. Однако этот процесс можно в значительной степени ослабить за счет изменений полярности пластин после каждого экспонирования, соответствующего подбора значения напряженности поля, времени его действия и интервала между экспозициями.

К большим ошибкам при определении размеров капель может привести испарение мелких капель. Скорость испарения капель можно оценить по соотношению

$$-dS/dt = 8\pi pMD/\rho RT = C, \quad (3-33)$$

где S — поверхность капли; t — время; p — давление паров капли [Л. 82]; M — молекулярный вес паров; D — коэффициент диффузии паров капли в воздухе; ρ — плотность капли; R — газовая постоянная и T — абсолютная температура.

Скорости испарения по (3-33) для капель диаметром более 20 $\mu\text{к}$ хорошо согласуются с данными, полученными на основании общей теории испарения. Это расхождение несколько увеличивается для капель меньше 1 $\mu\text{к}$. Однако экспериментальные данные часто значительно отличаются от расчетных, что объясняется, по-видимому, влиянием поверхностных примесей. Поэтому уравнение (3-33) можно использовать только при изучении медленно испаряющихся жидкостей. В частности, для капель воды в воздухе оно дает $C = 10^{-4} \text{ см}^2/\text{сек}$, и капля диаметром 100 $\mu\text{к}$ должна испариться до диаметра порядка 1 $\mu\text{к}$ за несколько секунд. В действительности же капли воды полностью испаряются прежде, чем они попадают в зону фотографирования.

Используя формулу Стокса и уравнение (3-33), можно показать, что при испарении приращение четвертой

степени диаметра остается постоянным для некоторой фиксированной длины падения H :

$$\Delta d^4 = \text{const} = 36\eta CH/\pi r g, \quad (3-34)$$

где η — вязкость воздуха; g — ускорение силы тяжести. При имеющихся месте условиях распыления величину H нельзя строго фиксировать. Однако для выбранной аппаратуры можно принять некоторое ориентировочное значение H .

Некоторое количество заряженных капель может быть нейтрализовано в результате контакта с заземленной внутренней поверхностью камеры распыления. При изучении этого явления было замечено, что большинство капель, в особенности наиболее мелкие, движется по линиям скорости воздушного потока мимо стен камеры или отделено неподвижными слоями воздуха от поверхностей камеры. Что же касается твердых частиц и капель масла, приходящих в контакт с какими-либо поверхностями, то обычно они притягиваются к ним, не попадая в камеру фотографирования, и они не могут, следовательно, внести каких-либо ошибок в измерения.

Оценку статистических ошибок можно произвести, если известно общее число частиц в опыте. Предположим, что для частиц определенного диаметра ожидается нормальное распределение со средним зарядом Q и средним отклонением S . Тогда для образца, состоящего из n частиц данного диаметра, абсолютная величина разности между средним зарядом образца \bar{q} и Q должна составить величину порядка $0,674 - S/n^{1/2}$. При этом если число частиц n достаточно велико (например, $n > 10$), то можно ожидать, что $|S - s| = 0,674 - S/(2n)^{1/2}$, где s — среднее отклонение заряда для образца.

Очевидно было, что величины зарядов могут изменяться в широких пределах и в зависимости от диаметров частиц. Для того чтобы получить более точное представление о величинах зарядов и их распределении по каплям данного диаметра, необходимо было изучать несколько сотен частиц для каждого интервала диаметров. С увеличением числа измеряемых частиц средний заряд и среднее отклонение приближаются к истинным значениям этих величин для исследуемых частиц.

Результаты опытов. При определении диаметров и зарядов капель использовались следующие жидкости:

- 1) дибутилсебацат;
- 2) дибутилфталат, очищенный многократной дистилляцией;
- 3) олеиновая кислота;
- 4) парафиновое масло, очищенное от ароматических и ненасыщенных углеводородов в результате обработки серной кислотой;
- 5) нитробензол;
- 6) ртуть, тщательно очищенная.

Дибутиловые эфиры и олеиновая кислота были выбраны с целью получения капель, обладающих малой скоростью испарения. Парафиновое масло является типичной неполярной жидкостью, свободной от молекулярных двойных связей. Все эти жидкости имеют небольшую диэлектрическую постоянную. Поэтому в опытах исследовался также и нитробензол, обладающий высокой диэлектрической постоянной. Предполагалось, что в этом случае можно будет почти полностью избежать испарения капель. Ртуть была выбрана как типичный металлический проводник.

В опытах использовался специальный стеклянный распылитель со временем распыления порядка 30 сек при воспроизводимом для каждой серии опытов давлении.

Результаты измерений для жидкостей с малой электропроводностью были получены для следующих интервалов диаметров капель (*мк*): 1,0—1,4; 1,5—1,9; 2,0—2,8; 2,9—3,9; 4,0—5,6; 5,7—7,9; 8,0—11,2; 11,3—15,8; 15,9—22,3; 22,4—31,6; 31,7—44,6. При этом для каждого интервала диаметров число капель, заряженных положительно, было приблизительно равно числу отрицательно заряженных капель. В то же время средний и общий заряды капель для каждого интервала их диаметров были всегда близки к нулю. Все это указывает на то, что при электризации разбрызгиванием мы имеем дело с симметричным распределением зарядов по каплям и таким зарядением, которое не приводит к суммарному избыточному заряду. Результаты измерений, приводимые ниже для капель-дибутилсебацата, являются типичными для всех исследованных жидкостей.

Распределение зарядов по каплям изображается гистограммой, построенной по средним величинам для отдельных интервалов диаметров. Точки гистограммы под-

ходят достаточно близко к кривой нормального распределения. Как известно, при распределении Гаусса средний заряд должен быть равен нулю, а дисперсия равна квадрату среднего квадратичного отклонения заряда. На рис. 26 кривые распределения Гаусса наложены на

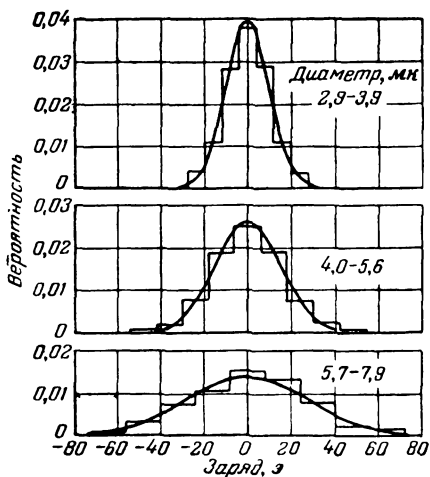


Рис 26. Распределение капель дибутилсебацата по величине заряда, измеряемого в электронах. Три кривые соответствуют трем указанным интервалам изменения диаметра капель.

соответствующие гистограммы, построенные для трех наиболее распространенных интервалов диаметров капель.

Средняя абсолютная величина заряда $\langle |q| \rangle$ для капель в пределах каждого интервала диаметров хорошо согласуется с величиной, полученной из среднего квадратичного заряда, рассчитанного для случая нормального распределения:

$$\langle |q| \rangle = (2(\bar{q})^2/\pi)^{1/2}.$$

Хорошее согласование точек гистограммы и гауссовой кривой, а также удовлетворительное соответствие для величины, полученной из гистограммы и из расчета для нормального распределения, являются достаточными

доказательствами того, что в рассматриваемых опытах мы в действительности имеем дело с распределением Гаусса.

Результаты экспериментов даны в табл. 11, в которой приведены интервалы диаметров (микроны), количества наблюдаемых частиц n , средние абсолютные заряды (электроны), полученные экспериментально $\langle |q| \rangle$ и рассчитанные по формуле $\langle |q| \rangle = (2(\bar{q})^2/\pi)^{1/2}$, и статистические отклонения, равные $\sim 0,674 - \langle |q| \rangle / (2n)^{1/2}$. Следует отметить, что данные для ряда интервалов диаметров не были включены в табл. 11. Для этих интервалов наблюдаемое число капель было недостаточным для того, чтобы можно было сделать какие-либо определенные выводы.

Таблица 11

Статистические данные для капель дибутилсебацата, приведенные Доддом

d	n	$\langle q \rangle$	$2(\bar{q})^2/\pi^{1/2}$	Статистическое отклонение
2,0—2,8	77	7,5	7,0	$\pm 0,28$
2,9—3,9	181	8,2	8,1	$\pm 0,29$
4,0—5,6	396	12,2	12,4	$\pm 0,29$
5,7—7,9	138	22,1	22,4	$\pm 0,88$
8,0—11,2	76	33,3	33,0	$\pm 1,82$
11,3—15,8	30	72,7	74,4	$\pm 6,33$
15,9—22,3	12	120,6	111,4	$\pm 16,6$
22,4—31,6	8	153,0	151,3	$\pm 25,8$

Было найдено, что средний абсолютный заряд пропорционален диаметру капли в степени $3/2$. Эта зависимость нарушается только для интервалов минимальных диаметров, приведенных в табл. 11. Для этих интервалов характерно значительное расхождение между экспериментальными и расчетными значениями среднего абсолютного заряда. По-видимому, в этом случае мы уже не имеем дело с распределением Гаусса. В частности, гистограммы, построенные для этих интервалов, имеют характерные минимумы при зарядах, близких к нулю. Такие минимумы, как правило, отсутствуют на гистограммах, построенных для больших диаметров.

Поскольку мы считаем, что распределение частиц подчиняется закону Гаусса, то приходится заключить, что недостаток капель наименьшего диаметра обусловлен некоторыми процессами, предшествующими анализу распределения. Характер этих процессов остается неизвестным, и они приводят к тому, что средний абсолютный заряд частиц оказывается слишком большим. Было найдено, что первая половина частиц, поступающих в камеру наблюдения, обнаруживает этот эффект в меньшей степени, чем вторая половина. Поэтому этот эффект можно рассматривать как некоторую зависящую от времени ошибку измерений, которая не связана с самим механизмом электризации при разбрызгивании.

Средний абсолютный заряд капель был приближенно определен, исходя из фактического распределения заряда, и его величина приведена в скобках в табл. 11 для одного из интервалов диаметров. При этом полученные данные удовлетворяют уравнению $\langle |q| \rangle = Ad^{3/2}$, из которого получаем $A \approx 1,26 \text{ э/мк}^{3/2}$.

Аналогичные результаты были получены для дибутилфталата. В интервале минимальных диаметров были внесены поправки, учитывающие испарение капли, в соответствии с уравнением (3-34). Для этой жидкости также справедлива зависимость $\langle |q| \rangle Ad^{3/2}$ при $A = 4,16 \text{ э/мк}^{3/2}$. Испарение и недостаток нейтрально заряженных капель значительно снизили точность измерений для капель минимальных диаметров. Для более крупных капель $A = 1,31 \text{ э/мк}^{3/2}$. Распыление парафинового масла значительно осложнялось высокой вязкостью этой жидкости. Кроме того, интенсивное испарение не позволило получить большого числа мелких капель. Для тех интервалов, в которых удавалось получить достаточное количество капель, $A = 0,32 \text{ э/мк}^{3/2}$. Данные, полученные для нитробензола, были очень немногочисленны и, кроме того, требовали существенных поправок на интенсивное испарение. Формула $\langle |q| \rangle = Ad^a$ не давала удовлетворительных результатов ни при каком a . Если принять $a = 3/2$, то для двух наиболее распросграненных интервалов диаметров $A = 0,97 \text{ э/мк}^{3/2}$. Были предприняты также попытки исследовать электризацию анили-

на и глицерина. Однако эти жидкости были признаны непригодными для работы на данной установке.

Наличие достаточно больших зарядов капель, а также нормальное распределение зарядов свидетельствуют о том, что при электризации микроскопических капель, полученных при распылении, эффект Ленарда не играет основной роли. Этот вывод можно объяснить следующим образом.

При распылении создаются капли любых диаметров до величин порядка 10^{-7} — 10^{-6} см, как обнаружил еще Чэпмен. Электризация разбрызгиванием приводит к тому, что наиболее мелкие частицы заряжаются отрицательно, а более крупные — положительно. Наиболее мелкие капли, по-видимому, находясь во взвешенном состоянии в камере распыления, не попадают в камеру фотографирования и поэтому не обнаруживаются. При электризации разбрызгиванием избыточный отрицательный заряд воздуха, численно равный разности между общим отрицательным зарядом мельчайших брызг и общим положительным зарядом несколько более крупных капель, должен быть скомпенсирован избыточным положительным зарядом диспергируемой жидкости и крупных капель, подобных тем, которые наблюдались в настоящей работе. Для этих жидкостей избыточный отрицательный заряд может быть относительно мал и компенсирующий положительный заряд может оседать на стенках распылителя и тем самым утекать в землю. Мельчайшие отрицательно заряженные брызги в конце концов достигают стенок измерительной камеры и могут быть исследованы только с помощью прибора, аналогичного трубке Эриксона. Эти наблюдения, обнаружившие отсутствие избыточного положительного заряда на исследованных каплях, приводят к тому выводу, что для рассматриваемых веществ избыточный отрицательный заряд, возможно, мал и что в настоящем исследовании число крупных незаряженных капель было настолько велико, что остаточный положительный заряд, распределенный как в массе жидкости, так и на распылителе, не мог быть замечен. Что касается положительных зарядов, то они главным образом остаются на корпусе распылителя и стекают в землю. Таким образом, крупные капли оказываются в основном незаряженными, что в свою очередь определяет симметричный характер заряджения.

Такое симметричное заряджение является чисто объемным эффектом и для него $\langle |q| \rangle \sim V^{1/2}$ или $\bar{q}^2 \approx V$, где V — объем капли. В связи с этим автор предполагает, что данный вид заряджения является результатом статистических флуктуаций в распределении концентрации ионов обоих знаков, при этом концентрация ионов в объеме капли значительно ниже концентрации ионов в водном растворе. Для расчета могут быть использованы методы кинематической статистики, разработанные Маргенау и Марфи [Л. 83]. Рассмотрим электролит, в котором содержится одинаковые концентрации одновалентных ионов обоих знаков. Вероятность того, что капля, содержащая всего n ионов, имеет m положительных ионов:

$$P_n(m) = \binom{n}{m} / 2^m \cdot 2^{n-m}.$$

При увеличении n P_n стремится к значению $P_{(m)} = \text{const exp} [-(m - \bar{m}^2)/m]$, где \bar{m} — средняя величина m . Заряд капли $q = 2m - n$, откуда $m = \frac{q + n}{2}$ и

$$P(q) = \text{const exp} [-(q - \bar{q})^2/4m].$$

Капля объема V может содержать некоторое число ионов n . Средняя величина $\bar{n} = 2VN$, где N — концентрация ионных пар, равная концентрации диссоциированных молекул. Отсюда $\bar{m} = n/2 = VN$; $\bar{q} = (2\bar{m} - \bar{n}) = 0$ и, наконец, $P(q) = \text{const exp} (-q^2/4VN)$.

Распределение зарядов капель характеризуется кривой Гаусса со средним отклонением $S = (2VN)^{1/2}$. Соответственно $\bar{q}^{-2} = 2VN$ и $|\langle q \rangle| = (2/\pi)^{1/2} (S) = (4VN/\pi)^{1/2}$. Результаты экспериментов дают зависимость $\langle |q| \rangle = Ad^{3/2}$, откуда $N = 3/2 A^2$. Для дибутылсебацата значение $A = 1,26 \text{ э/мк}^{3/2}$ и $N = 2,3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$. Это значение концентрации ионных пар характерно для достаточно чистой жидкости с малой диэлектрической постоянной.

Интересно было попытаться распространить полученные результаты на жидкости, обладающие различными концентрациями ионных пар. Ранее, чем такая попытка была предпринята, выяснилось, что в работе Натансона [Л. 84], опубликованной в 1949 г., проводилось исследование движения капель трансформаторного масла в пе-

ременном поле между вертикальными пластинами. Для капель диаметром от 1 до 4,2 мк было найдено, что \bar{q}^2/V изменяется пропорционально проводимости трансформаторного масла. Ссылки показывают, что теория этого вида электризации была достаточно подробно разработана применительно к электролитам. Однако фактически только в работе Натансона дано описание опыта с симметричным зарядением разбрызгиваемых капель. Еще в 1911 г. Батеман [Л. 85], пытаясь продемонстрировать практическую ценность разработанных им статистических методов, получил приведенные выше зависимости, указав одновременно, что они применимы для расчета зарядов, полученных при распылении электролитов. В 1946 г. была опубликована работа Леонтовича, в которой теория флуктуаций была применена для расчета свободной энергии растворов электролитов, а Натансон [Л. 84] применил статистику Больцмана для определения электростатической работы образования заряда в объеме шара в растворе электролита с учетом влияния теплового движения. Оба автора получили распределение Гаусса, для которого $\bar{q}^2 = 2VN$. Таким образом, опыты Натансона с трансформаторным маслом могут служить хорошим подтверждением правильности изложенных здесь результатов, полученных методом Хоппера—Лэби.

Необходимо отметить, что методы теории вероятностей, строго говоря, можно использовать только при рассмотрении капель, находящихся целиком в объеме жидкости. В случае отдельных капель применимость этих методов ограничена тем условием, что при разбрызгивании распределение концентрации ионов вследствие проводимости жидкости не должно изменяться за конечное время отделения капли. В указанных выше работах этот эффект не рассматривался.

Ранее Чэпмен обнаружил, что с увеличением диэлектрической постоянной разбрызгиваемой жидкости растет заряд капли. В табл. 12 приведены значения диэлектрической постоянной в соответствии с величиной A для исследованных жидкостей.

При парафиновом масле и дибутиловых эфирах заряд капель действительно растет с увеличением диэлектрической постоянной. В противоположность этому для олеиновой кислоты, имеющей относительно небольшую

Таблица 12

Соотношение между зарядом и диэлектрической проницаемостью для некоторых жидкостей, полученное Доддом

Жидкость	Диэлектрическая проницаемость	$A, \text{э/мк}^{3/2}$
Парафиновое масло	2,1	0,32
Дибутилсебацат	4,4	1,26
Дибутилфталат	6,2	4,16
Олеиновая кислота	2,5	1,31
Нитробензол	35,7	0,97

диэлектрическую постоянную, характерно высокое значение A , что указывает на большую концентрацию ионов в этой жидкости. Этого следовало ожидать, так как в опыте использовалась химически чистая олеиновая кислота, но не чистая для анализа. Нитробензол — также жидкость с большой диэлектрической постоянной. Однако многочисленные примеси также привели к повышению концентрации ионов и в конечном счете к увеличению A . Следует полагать, что результаты пригодны только для слишком ограниченного числа веществ, чтобы можно было сделать какие-либо определенные выводы. Казалось бы, как утверждает Чэпмен, что в чистых жидкостях значение A возрастает с увеличением диэлектрической постоянной. Если согласиться с этим, то это означало бы только, что в первых трех жидкостях (табл. 12) при постоянной, как правило, концентрации известных видов ионизированных примесей концентрация диссоциируемых молекул будет расти с увеличением диэлектрической постоянной. Такое возрастание имело бы место вследствие того, что диэлектрическая постоянная, по мнению Чэпмена, играет решающую роль в диссоциации благодаря уменьшению электростатических сил между ионами. Такое понимание роли диэлектрической постоянной является наивным.

Что касается зависимости между диэлектрической постоянной и величиной A при симметричном заряджении, то она определяется влиянием диэлектрической постоянной на концентрацию ионных пар N .

3. Значение опытов Додда

Результаты, полученные Доддом, показывают, что, помимо носителей зарядов, заимствованных из тонких поверхностных слоев жидкости, капли, образованные при распылении, могут содержать избыток ионов из объема жидкости. Это приводит к так называемому симметричному заряджению капель. Капли, полученные в результате распыления, могут иметь различные размеры. Среди них содержатся как незаряженные капли, так и обладающие зарядами обоих знаков. При этом каждому интервалу диаметров соответствует нормальное распределение зарядов. Нетрудно видеть, что в этом случае величина заряда зависит от чисто статистических отклонений, которые приводят к тому, что капля содержит избыток ионов какого-либо знака. По предложению автора книги Додд совместно с другими сделал расчет распределения зарядов в зависимости от размеров капель и концентрации ионов. Симметричное заряджение маскирует несимметричное заряджение капель, обусловленное разрушением тонких пленок поверхностных слоев в растворах электролитов.

В связи с этим интересно выявить, при какой концентрации ионов и размерах капель возникает симметричное заряджение, вуалирующее процессы электролиза, являющиеся результатом столь интересных явлений, как электризация в водопадах и при разбрызгивании. Интересно также установить, при какой концентрации и размерах капель возникает возможность наблюдать заряд капель, обусловленный только симметричным заряджением. Однако такие расчеты были бы весьма утомительными. Вместе с тем данные, полученные на основе теории Додда (табл. 13), дают все же хорошую ориентацию.

Данные табл. 13 получены методом математической статистики. В реальной жидкости, обладающей определенной проводимостью, заряд уменьшится за счет утечек ионов при отделении капли. При расчете было принято распределение Пуассона и использовался приближенный метод Стирлинга. Для малых зарядов, по-видимому, более точные результаты должно дать распределение Гаусса.

Концентрация ионов, размер капель и средний заряд, рассчитанные на основе теории Додда

Молярная концентрация	N	$V_{2/3} N$	Диаметр d , см	$d^{3/2}$	$\langle q \rangle$	Примечания
1	$6 \cdot 10^{20}$	$2 \cdot 10^{10}$	10^{-4}	10^{-6}	$2 \cdot 10^4$	Частицы, состоящие из $2 \cdot 10^3$ молекул H_2O
1	$6 \cdot 10^{20}$	$2 \cdot 10^{10}$	10^{-5}	$10^{-7,5}$	630	
1	$6 \cdot 10^{20}$	$2 \cdot 10^{10}$	10^{-6}	10^{-9}	20	
1	$6 \cdot 10^{20}$	$2 \cdot 10^{10}$	$4 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-10,5}$	3,8	
10^{-2}	$6 \cdot 10^{18}$	$2 \cdot 10^9$	10^{-4}	10^{-6}	$2 \cdot 10^3$	Ионы Ланжевена, состоящие из 10^6 молекул
10^{-2}	$6 \cdot 10^{18}$	$2 \cdot 10^9$	10^{-5}	$10^{-7,5}$	63	
10^{-2}	$6 \cdot 10^{18}$	$2 \cdot 10^9$	10^{-6}	10^{-9}	2,0	
10^{-4}	$6 \cdot 10^{16}$	$2 \cdot 10^8$	10^{-4}	10^{-6}	200	
10^{-4}	$6 \cdot 10^{16}$	$2 \cdot 10^8$	10^{-5}	$10^{-7,5}$	6,3	
10^{-4}	$6 \cdot 10^{16}$	$2 \cdot 10^8$	10^{-6}	10^{-9}	$2 \cdot 10^{-1}$	
$2,1 \cdot 10^{-6}$	$1,25 \cdot 10^{15}$	$2,9 \cdot 10^7$	10^{-4}	10^{-6}	29	Чистая вода
$2,1 \cdot 10^{-6}$	$1,25 \cdot 10^{15}$	$2,9 \cdot 10^7$	10^{-3}	$10^{-7,5}$	0,91	
10^{-8}	$6 \cdot 10^{12}$	$2 \cdot 10^6$	10^{-3}	$10^{-4,5}$	63	Органические жидкости Дибутилсебацат
10^{-8}	$6 \cdot 10^{12}$	$2 \cdot 10^6$	10^{-4}	10^{-6}	2	
$2,5 \cdot 10^{-10}$	$1,5 \cdot 10^{11}$	$3,1 \cdot 10^5$	10^{-3}	$10^{-4,5}$	10	Амероїл
10^{-10}	$6 \cdot 10^{10}$	$2,5 \cdot 10^5$	10^{-3}	$10^{-4,5}$	0,03	

В первой колонке табл. 13 приведены молярные концентрации ионных растворов в молях на литр. При этом рассматриваются нормальные растворы одновалентных ионов. Вторая колонка включает соответствующие концентрации ионов обоих знаков N (первая значащая цифра), а третья — значения $\sqrt{\frac{2}{3}N}$. В четвертой колонке приведены различные значения диаметров капель d , полученных при разбрызгивании и барботировании, а в колонке 5 — значения $d^{2/3}$. В шестую колонку включены расчетные значения $|<q>|$, представляющие собой избыток ионов одного знака, и, наконец, в седьмой колонке даны примечания.

Тут же бросается в глаза, что для среднего абсолютного заряда, полученного на капле диаметром 1 мк из молярного раствора, расчет дает чрезвычайно большую величину. Но что еще более важно — даже для капель диаметром, равным толщине пленки мыльного раствора, до того как она лопается, значение среднего абсолютного заряда составляет порядка 3 э. Вследствие проводимости реального раствора фактический заряд может оказаться для капель 10^{-4} см немного меньше, чем $2 \cdot 10^4$ э, если время образования капли достаточно для обратного перехода избытка ионов в жидкость. Однако для меньших капель с их зарядами порядка 2—3 э потенциалы и обратные токи таковы, что проводимость не должна оказывать влияния на заряджение. Таким образом, в каплях, полученных распылением из молярного раствора, оказывается, симметричное заряджение может вуалировать большую часть спектра носителей, созданных в результате несимметричного заряджения. Значительно усложняется анализ при наличии мелких капель, несущих более чем один элементарный заряд. При этом может даже происходить образование новых групп ионов. Однако при увеличении общего числа капель, обладающих различными размерами, значение их зарядов образует непрерывный спектр. При этом максимальное значение подвижности заряженных капель может составить $0,3 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$. При использовании раствора с 10^{-2} молярной концентрацией симметричное заряджение обнаруживается даже на каплях порядка 10^{-6} см. Такие капли относятся к ионам Ланжевена, состоящим примерно из 10^6 молекул с подвижностями порядка $0,003 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$;

они обычно несут заряд порядка 2 э. В том случае, когда эффективность несимметричного заряжения низка и на 10^4 капелек приходится только одна заряженная, та часть спектра, к которой относятся носители с меньшей подвижностью, становится менее заметной.

В случае растворов 10^{-4} молярной концентрации возможность маскировки мелких капель исключается, несмотря на наличие капель, содержащих избыточные анионы. Когда достигаются значения концентрации носителей, ответственные за проводимость обычно хорошо проводящей воды (в соответствии с данными Олти [Л. 59]), симметричное заряжение становится маловероятным. В этом случае спектр подвижностей носителей обусловлен главным образом электронами, ионами OH^- , H^+ и некоторыми примесными ионами, расположенными на участках поверхности раздела. С этой точки зрения, использование водных растворов, имеющих характеристику концентрации носителей более тупую, чем у проводящей воды, не представляет интереса. Однако, как показал Додд, заряжение, наблюдаемое при разбрызгивании различных жидкостей, является симметричным, и следует принять во внимание размеры капель, образующихся при разбрызгивании жидкостей с различной низкой концентрацией ионов. Вообще говоря, при концентрации носителей заряда, определяющей фактическую высокую проводимость воды, по-видимому, не следует ожидать эффективного симметричного заряжения. Однако опыты Додда с жидкостями, обладающими различными низкими ионными концентрациями, ясно доказали, что распыление приводит к симметричному заряжению капель.

Статистическая теория Додда приводит к явно завышенным значениям среднего абсолютного заряда $|\langle q \rangle|$ с увеличением диаметра капли и концентрации ионов. В действительности мы не наблюдаем очень больших зарядов при распылении такой жидкости, как ртуть, обладающей концентрацией электронов порядка 10^{22} см^3 . Додд показал, что и при распылении ртути образующиеся капли оказываются заряженными. Известно, что ртуть является превосходным проводником. Она заряжается также в контакте со стеклом и другими изоляторами. Тщательно проведенные измерения показали, что в опытах Додда вся поверхность капель ртути за-

ряжалась равномерно до некоторого постоянного потенциала. Заряжение вызывалось за счет перехода электронов от ртути к стеклянному сосуду, как это будет показано в гл. 4 при рассмотрении процессов в случае контакта металлов с изолятором. Таким образом, если капля отделяется от проводящей поверхности, она при этом уносит электрический заряд, величина которого определяется ее емкостью, умноженной на потенциал поверхности. Свободные электроны металлической ртути удерживаются в объеме поверхностным потенциальным барьером. Кроме того, у поверхности жидкости существует облако электронов, удерживаемое минимальными отображенными силами.

Поэтому в тонких пленках ртути никакая концентрация механической энергии не является достаточной для того, чтобы вырвать электрон из двойного слоя. И при распылении жидких металлов не может иметь место собственно электризация при разбрызгивании и не может быть симметричного заряжения, если нет сил, способных удалить отдельные атомы с поверхности жидкости. Испарение атомов с поверхности наблюдалось, но ионы не могут быть удалены с поверхности таким образом, так как теплота испарения для них значительно выше, чем для атомов.

Возвращаясь к случаю молярных растворов, следует указать, что заряд, созданный в результате симметричной электризации, определяется значением напряженности поля у поверхности капли. Рассмотрим, например, каплю диаметром $2 \cdot 10^{-4}$ см с зарядом $2 \cdot 10^4$ электронов. Потенциал капли составляет около 30 в, а напряженность поля у поверхности капли $3 \cdot 10^5$ в/см. При таких полях возможна ионизация воздуха, возникающая при столкновении случайных электронов с газовыми молекулами. При этом ионы воздуха притягиваются к заряженной капле и нейтрализуют ее заряд. В работах Зелени, Макки и Инглиша [Л. 88] показано, что разрыв пленок воды происходит на поверхности капель диаметром свыше 0,06 см при значениях напряженности поля, меньших, чем те, при которых возникает газовый разряд. Однако неизвестно, справедливо ли это наблюдение для более мелких капель.

Предположим, что заряды капель в действительности составляют 10% от приведенных выше значений. При

отделении капли напряженность поля у ее поверхности будет меньше, но составит все же около $3 \cdot 10^3$ в/см. Нетрудно рассчитать время, за которое заряд капли при такой напряженности поля будет полностью нейтрализован при отделении капли, если поверхность ее соприкосновения с жидкостью, через которую идет ток, составляет 10^{-12} см². Это будет время порядка микросекунды. Однако этот расчет, по-видимому, не имеет практической ценности, так как в действительности мы имеем дело с меньшими полями. Следовательно, при симметричном зарядении не могут возникнуть подобные заряды при тех значениях проводимости, которые имеют место для рассматриваемых растворов. Однако многие крупные капли приобретают заряд порядка нескольких электронов. Такая электризация наблюдается в жидкостях с низкой электропроводностью, а также в хорошо проводящих жидкостях при образовании мелких капель. В этих условиях существуют такие механические силы, которые в принципе могут раздробить каплю. Заряды порядка нескольких электронов, расположенные даже на каплях малого диаметра, отделены друг от друга такими достаточно большими расстояниями, при которых не возникает газового разряда в микрообъеме. Заряженные мелкие капли радиусом не более 10^{-6} см и меньше могут создавать вокруг себя достаточно сильные поля, даже если их зарядить одним элементарным зарядом. Однако в этом случае не возникает газового пробоя, так как это сильное поле распространяется на расстояние, короткое даже по сравнению с длиной свободного пробега электрона, энергия которого не достигает при этом значения, необходимого для ионизации. Следует еще учесть, что электростатические силы притяжения, действующие между ионами и молекулами, достаточны для того, чтобы предотвратить испарение или разрушение капли. Таким образом, симметричное зарядение может и имеет место в действительности при образовании крупных капель в жидкостях с малой электропроводностью. В свете изложенного следует соблюдать большую осторожность при экстраполяции закона Додда, но вместе с тем нельзя также игнорировать его влияние при рассмотрении механизмов электризации разбрызгиванием.

Г. Несимметричное распределение заряда капель диаметром порядка микрона при разрыве мелких воздушных пузырей в концентрированных растворах

В настоящее время установлено, что при разрыве мелких пузырьков морской воды образуются положительно заряженные капли, летящие вверх от поверхности воды. Диаметр таких капель составляет 10^{-3} см и больше. Однако до сих пор неясны механизмы, ответственные за этот вид электризации при разбрызгивании.

Метеорологические исследования, связанные с изучением образования центров кристаллизации поваренной соли в морском воздухе, наличие которых приводит к усиленной коррозии металлических деталей, были проведены Вудкоком [Л. 89] в Институте океанографии. Эти работы в свою очередь вызвали интерес к дальнейшему изучению происхождения таких центров в морской воде. Исследование распределения частиц морской соли по размеру в атмосфере дало возможность понять, какую роль играет соль в образовании мелких водяных капель, возникающих вследствие обычной турбулентности морской воды, при разрушении белых гребней. Было установлено, что появление капель воды в воздухе связано с разрушением мелких воздушных пузырей, находящихся в гребне волны. Это было показано Вудкоком, Кинцлером, Аронсом и Бленчардом [Л. 90], использовавшими высокоскоростную (скорость превышала 3 000 кадров в секунду) стробоскопическую съемку процесса разрушения пузырьков в соленой воде. Диаметры наблюдаемых пузырьков изменялись в пределах от 0,04 до 1,7 мм, диаметры образующихся капель — в пределах от 0,0038 до 0,174 мм. Рисунки 27а и 27б, взятые из работы [Л. 90], показывают механизм разрушения пузыря. В табл. 14 приведены значения веса кристаллика соли, диаметра капли и диаметра пузырька, при котором возможно образование капель. Вес морской соли хорошо согласуется с весом частиц соли, полученных из морского воздуха или из капель дождя.

Процесс образования пузырьков изучался также в работе Бленчарда [Л. 91], который пропускал воздух под давлением через тонкие стеклянные капилляры, погруженные одним концом в воду. При этом создавался равномерный поток пузырей, при разрыве которых воз-

Вес зародышей соли, диаметр капель морской воды и ориентировочный диаметр воздушных пузырей в морских брызгах

Вес зародышей морской соли, 10^{-12} г	Диаметр капель морской воды, из которых получены зародыши соли, 10^{-4} см	Примерный диаметр пузырей, образующих капли, 10^{-4} см
1	3,8	40
10	8,1	80
10^2	17,4	170
10^3	37,6	380
10^4	91,0	910
10^5	174,0	1700

никало 5—6 капель. Высота над поверхностью воды, на которой происходил разрыв, зависела главным образом от диаметра пузырей. Кроме того, еще до Бленчарда была опубликована работа Штульмана [Л. 92], в которой исследовалось образование брызг в чистой воде.

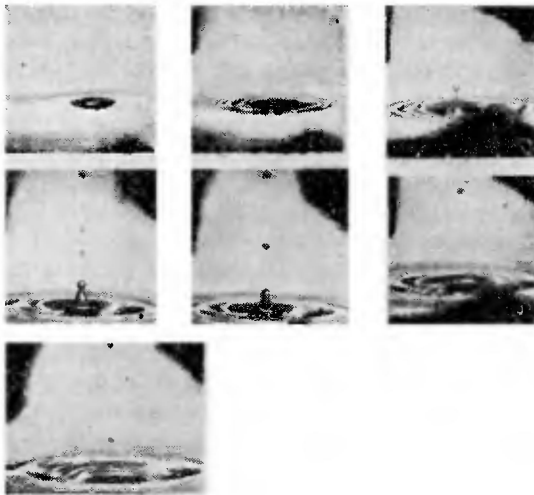


Рис. 27а. Механизм образования капель при разрыве мелких воздушных пузырей в воде. Фотоснимки получены Вудкоком и приведены в его работе [Л. 90].

Бленчард [Л. 93], изучая размеры капель и их распределение путем наблюдения за скоростью падения и пытаясь применить закон Стокса, обнаружил, что капли оказываются заряженными.

Для определения размеров капель и их зарядов создавалось вертикальное электрическое поле, у равнове-

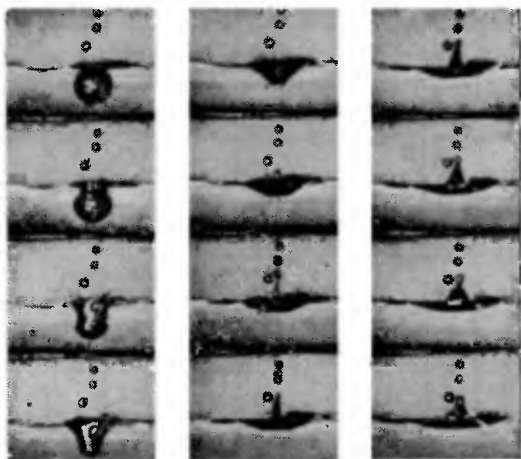


Рис. 276. Механизм образования капель при разрыве мелких воздушных пузырей в воде. Фотоснимки получены Вудкоком и приведены в его работе [Л. 90].

шивающее действие силы тяжести. Затем напряженность поля уменьшалась и капля начинала падать вертикально вниз. В результате можно было определить скорость падения и вес капли, после чего, используя формулу Стокса, вычислить заряды и диаметры капель. На рис. 28 приведены зависимости между зарядами и радиусами капель. Диаметры капель изменялись в пределах от 10^{-3} до $5 \cdot 10^{-2}$ мм. Прямая А дает заряды, индуцированные в капле при ее образовании в зависимости от радиуса. Для данного радиуса капли индуцированный заряд был постоянным при изменении напряженности поля от 50 до 300 в/см. При этом заряд достигал значений порядка 10^6 электронов. Растворы солей имеют высокую проводимость, и в этом явлении следует искать подтверждение того, что здесь заряд ограничен обрат-

ными или другими токами, а вовсе не поляризацией в электрическом поле. Кривые *B*, *C* и *D* представляют зависимости заряда капли, образованной в результате разрыва пузырьков, при отсутствии каких-либо электрических полей, кроме контактного. В этом случае заряды капель радиусом менее $3 \cdot 10^{-3}$ мм приблизительно пропорциональны радиусу в пятой степени, т. е. r^5 , а заря-

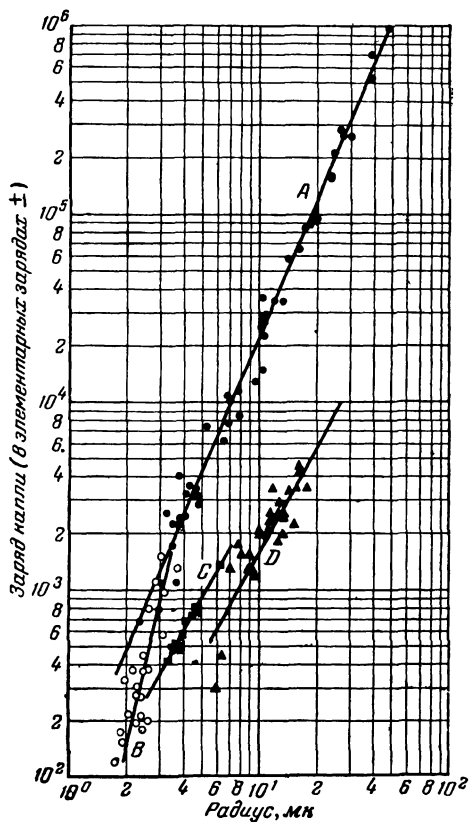


Рис. 28. Зависимость между зарядом и радиусом капель, образованных в результате разрыва мелких пузырей (по Бленчарду).

Кривые *B*, *C* и *D* получены при образовании капель в отсутствие дополнительных электрических полей. Кривая *A* получена для капель, образованных из пузырей при наличии внешнего электрического поля.

ды капель диаметром $3 \cdot 10^{-3}$ — $6 \cdot 10^{-3}$ мм изменяются пропорционально r^2 . Все капли заряжаются положительно и образуются на высоте не более чем 2 мм над уровнем воды.

Заряжение более крупных капель, по-видимому, связано с другими механизмами электризации при разбрызгивании, отличными от механизма, где заряжаемые мелкие капли образуются также в результате разрушения более крупных капель. Разумеется, большие изолированные объемы воды, от которых отделяются положительно или отрицательно заряженные брызги, должны обнаруживать остаточный отрицательный или положительный заряд. Поскольку соответствующие этому экспериментальные данные не были получены в условиях, когда исследуемое пространство свободно от поля, а также из-за трудности сопоставления эксперимента и теории, автор обратился к Бленчарду с предложением повторить его измерения. Так как Бленчард был занят другими исследованиями, которые он проводил вдали от моря, он не имел возможности выполнить эту работу достаточно быстро.

Чалмерс и Паскуилл частным образом сообщили автору о своих работах по исследованию образования пузырьков в объеме, экранированном от внешних электрических полей. Используемая ими вода фильтровалась и, кроме того, не соприкасалась с какими-либо металлическими поверхностями. Напряженность поля не превышала 0,26 в/см. Разрыв пузырей происходил при напряженности порядка 4 в/см. Поэтому в опытах не было обнаружено зарядения или изменения зарядов капель под действием поля.

В опытах в первую очередь изучались капли, возникающие на высоте 4—12 см над уровнем воды. Все они заряжались отрицательно. Затем исследовались капли, образующиеся при разрыве мелких пузырей на высоте порядка 3—4 мм, и в этом случае они также приобретали отрицательный заряд. В последующих опытах было обнаружено, что если капля образуется из мелкого пузыря, поднимающегося к поверхности воды с глубины порядка 1 см, то она приобретает отрицательный заряд. Однако если воздушный пузырь поднимается с глубины в несколько сантиметров, то образующиеся капли оказываются, как обычно, заряженными положительно.

Пузыри, образующиеся при вливании струи морской воды в морскую воду, поднимаются также с глубины в несколько сантиметров и образуют капли на высоте не более 2 см над поверхностью воды, заряженные положительно.

Для объяснения этих явлений рассмотрим два различных механизма. В работе Олти и Мак Тэггерта показано, что для малоцентрированных растворов и для чистой воды время релаксации, необходимое для установления равновесия ионов в поверхностных слоях, при возникновении малых пузырьков очень велико. Для морской воды, т. е. 0,3 *N* раствора поваренной соли, это время составляет всего несколько сотен секунд. Поэтому возможно, что вновь формирующиеся пузырьки могут иметь большой отрицательный заряд на поверхности. В свою очередь капли, образующиеся из этих пузырьков, могут приобретать избыточный отрицательный заряд за счет избытка анионов поверхностных слоев. При более медленном формировании пузырьков и их подъеме к поверхности воды образующиеся капли могут приобретать избыток катионов, удерживаемых в поверхностных слоях таких пузырьков вследствие снижения поверхностной концентрации анионов, связанных с поверхностью. Другое объяснение различия в знаке зарядов в указанных обоих случаях требует более тщательной проверки с использованием стробоскопической высокоскоростной съемки. Это объяснение предполагает, что знак заряда зависит от того, создаются ли при отрыве капли от пузыря условия, способствующие присоединению к ней достаточного количества отрицательно заряженных поверхностных участков двойного слоя. Наблюдаемые большие заряды на каплях свидетельствуют в пользу первого объяснения.

В заключение следует отметить, что независимо от природы механизма данного вида заряжения можно утверждать, что этот новый вид несимметричной электризации при разбрызгивании должен играть большую роль при заряжении в сильных растворах и при образовании крупных капель. Этот вид электризации может играть также существенную роль в различных атмосферных явлениях, в частности в создании электрического поля в нижних слоях атмосферы.

Н. Выводы

Данные, приведенные в этой главе, позволяют составить достаточно ясное представление о механизмах, связанных с особым видом заряжения, получившим название электризации при разбрызгивании. Этот вид заряжения осуществляется в жидкостях, на поверхности которых определенным образом ориентируются диполи. При этом, согласно Кёну, положительные полюсы диполей направлены внутрь объема жидкости, а отрицательные — наружу. Согласно Чалмерсу и Паскуиллу, в случае воды имеет место ориентация большинства поверхностных диполей. Ориентированные диполи связывают у своих внутренних положительных полюсов анионы как самой жидкости, так и соответствующих примесей. Между анионами, локализованными у поверхности, и катионами действуют более слабые силы. Поэтому катионы лишь частично экранируют анионы, и значительная часть катионов совершает тепловое движение в объеме жидкости. Соотношение между общим количеством адсорбированных анионов и количеством анионов, экранированных катионами, зависит от природы анионов, их влияния на поверхностное натяжение, а также от концентраций катионов и анионов в растворе. Локализованные некомпенсированные анионы и свободные катионы в объеме жидкости обуславливают катафорез и образуют на поверхности раздела газ — жидкость двойной слой, характеризующийся потенциалом Гельмгольца ζ . Для дистиллированной воды потенциал Гельмгольца составляет 0,06 в, в то время как полный поверхностный потенциал составляет около 0,26 в. Некоторые вещества, преимущественно органические, могут изменять значение и даже знак каждого из этих потенциалов. Ионы электролита также могут влиять на соотношение между экранированными и неэкранированными катионами. Время релаксации образования двойных слоев зависит от концентрации ионов и в свою очередь может оказывать большое влияние на интенсивность электризации разбрызгиванием.

Электризация имеет место во всех тех случаях, когда происходит разрыв поверхностных двойных слоев. В случае водяных растворов тончайшие пленки в местах разрыва могут содержать ионы $2(\text{H}_2\text{O})^-$, O_2H^- , $(3\text{H}_2\text{O})\text{H}^+$ и

$(3\text{H}_2\text{O})\text{OH}^-$, находящиеся обычно в относительно сухом воздухе, ионы раствора и примесные ионы, такие, как, например, Cl^- , Na^+ , а в концентрированных растворах — небольшое количество недиссоциированных молекул соли. Кроме того, в некоторых случаях возникает симметричное зарядение капель, диаметры которых составляют более или менее непрерывный спектр и которые имеют избыток носителей обоих знаков. Минимальные симметрично заряженные капли, содержащие примерно 10^6 молекул, представляют собой так называемые ионы Ланжевена и имеют диаметр порядка 10^{-6} см. Капли с более крупным зарядом исчезают в ненасыщенном воздухе, так как ионы Ланжевена являются пределом стабильных капель в условиях, близких к перенасыщению, если только раствор не содержит много соли.

Заряд и распределение капель по заряду в значительной степени зависят от флуктуаций в распределении концентрации ионов, а также от времени релаксации. Наиболее эффективная электризация достигается в результате разрушения крупных пузырей. Интенсивное пенообразование приводит к многочисленным разрывам поверхностных пленок воды. При разбрызгивании также имеет место дробление крупных капель в результате их удара о какую-либо поверхность. Большое влияние на процесс электризации оказывает соотношение между временем разрыва и временем релаксации, характеризующим процесс восстановления поверхностных слоев. В случае низкой концентрации ионов время разрыва пленки может составить несколько секунд. При надлежащей ионной концентрации это время снижается до величины порядка 10^{-2} и становится сравнимым с временем формирования поверхности. Влажность атмосферы, в которой образуется и существуют заряженные капли, оказывает определенное влияние на спектр распределения зарядов; испарение и конденсация меняют соотношение групп в спектре. Обычно эффективность такого способа электризации невелика. Большинство процессов дисперсии сопровождается образованием стабильных крупных капель с зарядами обоих знаков. При достаточной концентрации ионов известную роль может играть механизм симметричной или статистической электризации, который приводит обычно к слабому зарядению капель. Примерно каждый из 10^4 — 10^5 заряжен-

220

ных анионов в поверхностном слое, незранированных катионами, может создать избыточный заряд в капле при разбрызгивании. Воздушный поток над поверхностью чистой воды, образующийся в результате разбрызгивания или пенообразования, может уносить с 1 г воды общий заряд каждого знака порядка $7 \cdot 10^{-9}$ к. При этом избыток зарядов одного знака может составить величину порядка $7 \cdot 10^{-10}$ к в расчете на 1 г воды. Этот же механизм лежит в основе электризации в водопадах. При наличии установки, которая была бы способна улавливать мелкие заряженные частицы тумана и разделять заряды различных знаков, можно добиться интенсивной статической электризации. Если, например, рассеивать в секунду 100 г воды и при этом разделять заряды различных знаков, то зарядный ток может составить около $6 \cdot 10^{-8}$ а. При этом емкость 10^4 пкф зарядится за 1 сек до потенциала, равного 1 800 в.

Учитывая эффект разбрызгивания и влажность, приходится в некоторых случаях во избежание утечек принимать специальные меры для обеспечения надежной изоляции. В системах, использующих падающую воду, при наличии интенсивных воздушных потоков могут возникать сильные искровые разряды. Это свидетельствует в первую очередь о наличии достаточно малых емкостей и большого количества брызг в воздухе. Кроме того, воздух, содержащий водяные капли, обладает меньшей пробивной прочностью, что также способствует возникновению искрового разряда. По-видимому, наиболее эффективными электростатическими генераторами такого типа является оборудование, где используются струи влажного пара под большим давлением. Малые концентрации растворов солей могут привести к более эффективной электризации. С повышением концентрации, как правило, интенсивность симметричного заряжения увеличивается, а несимметричного — уменьшается. В некоторых случаях при достаточно высокой концентрации солей может измениться знак заряжения на обратный. По-видимому, аналогичный механизм приводит к образованию атмосферных статических зарядов в грозу ниже изотермы замерзания. Это также один из возможных механизмов заряжения самолета в полете при осадении на нем капель влаги. Не исключено, однако, что в этом случае существенную роль играют и электролитические

процессы. В промышленных процессах и тех жидких средах, где возможен рассматриваемый механизм электризации, одновременно существуют факторы, способствующие стеканию зарядов, и поэтому, кроме случаев струи пара, эти явления редко бывают опасными. В тех случаях, когда требуется сохранять накопленные заряды, следует принять меры для их надежной изоляции. Необходимо отметить также, что в системах с сильными электрическими полями могут возникать дополнительные интенсивные зарядные токи за счет наведения зарядов в каплях воды под действием поля. Этот процесс может накладываться на непосредственную электризацию разбрызгиванием. Исследование этого рода необходимо проводить при отсутствии каких-либо электрических полей.

Вопрос о том, имеет ли место истинный механизм электризации при разбрызгивании в случае жидкостей меньшей проводимости, чем вода, остается до сих пор открытым. Теоретически это возможно в таких полярных жидкостях, как эфиры. Однако неясно, может ли иметь место электризация разбрызгиванием в неполярных жидкостях с низкой диэлектрической постоянной, хотя результаты Харпера, казалось бы, дают отрицательный ответ. Однако, как это показали Чэпмен и Додд, симметричное заряджение может быть достигнуто в таких жидкостях на крупных каплях, содержащих достаточное количество ионов. Большинство опытов по заряджению таких веществ проводилось в условиях, способствующих электролитическим явлениям, например в условиях смачивании жидкостью металлических поверхностей и т. п. Естественно, что заряджение легко воспламеняющихся жидкостей может приводить к опасным последствиям. Можно предложить следующие мероприятия, повышающие безопасность:

1. В тех закрытых системах, где применяются «инертные» газы, как N_2 или CO_2 , образование статического электричества не представляло особой опасности. На одном предприятии использовались обескислороженные газы дымоходов. В этом случае искровые разряды, конечно, не могут привести к каким-либо опасным последствиям.

2. Можно в значительной степени увеличить проводимость жидкости. С этой целью можно, например, до-

бавлять воду или растворы каких-либо электролитов. Проводимость, при которой исключается накопление значительных статических зарядов, обычно невелика. Зарядные токи невелики, и могут изменяться в широких пределах в зависимости от конкретных условий; часто упоминаются токи порядка 10^{-8} а. Если объемное сопротивление жидкости не превышает 10^{10} ом·см, то скопление статических зарядов маловероятно. Пограничным следует считать удельное сопротивление 10^{11} ом·см.

3. Надежное заземление всех металлических контейнеров, на которые могут попадать капли разбрызгиваемой жидкости, предотвращает возможность интенсивных искровых разрядов. Необходимо, кроме того, увеличивать поверхностную проводимость деталей, выполненных из изолирующих материалов, на которые могут попадать отдельные брызги. Для стекла и эмалей можно использовать такие покрытия, как SnCl. Полезны также тонкие металлические и графитовые покрытия. Все трубопроводы, особенно их внутренние поверхности, а также их участки, примыкающие к емкостям, следует надежно заземлить и электрически связать между собой.

4. В некоторых случаях можно использовать ионизацию воздуха для предотвращения накопления статических зарядов. Однако, если не принять специальных мер предосторожности, применение таких устройств, в масштабах, достаточных для ионизации, может привести к еще более опасным последствиям, чем накопление зарядов.

ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ

МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРИЗАЦИИ ПРИ КОНТАКТЕ ДВУХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

А. Введение

Именно в этой области имеет место наибольшая путаница понятий. Относящиеся сюда явления осложняются не только наличием пленок влаги, электролитическими эффектами и электролитическими двойными слоями Гельмгольца, но и загрязнением поверхностей и другими факторами. Последние включают в себя особенности методики измерений, наличие неизбежных внешних

электрических полей, характер контакта: скользящий контакт, контакт качения, трения или обычный неподвижный контакт. В некоторых случаях не учитываются особенности схем электростатических измерений и не проводится соответствующий анализ всей схемы, включая все элементы, в частности емкость электрометра. Часто не принимают во внимание эффект нагревания в области точечного контакта или несимметричность нагрева исследуемого вещества. Этот нагрев в свою очередь может приводить к локальному оплавлению и т. п. К тому же механические и тепловые напряжения влияют на природу и состояние поверхностей тел; например, результатом механических и термических напряжений может быть нарушение ориентированных ионных слоев и обнажение плоскостей кристалла. Если даже измерения проводятся в условиях строгого учета всех возможных осложняющих факторов, то при всем том разнообразии веществ неорганических и органических, изоляторов и твердых проводников, вовлекаемых в круг исследований по контактной электризации, различные происходящие при этом процессы перехода носителей приводят к столь большому разнообразию взаимодействий, что предложить какой-либо единый механизм для всей этой сложной группы явлений не представляется возможным. Это особенно справедливо в отношении таких сложных веществ, как каучук (твердая резина), различные пластики, янтарь, мех, шелк, стекло и шерсть, обращению с которыми обычно сопутствуют явления статической электризации.

Нам уже многое известно о природе металлов и их контактных потенциалов, работе выхода и статической электризации, имеющей место при их контакте, поэтому представляется целесообразным использовать металл в качестве одного из компонентов контактной системы двух твердых тел при изучении процессов контактной электризации. Эти вещества (металлы) могут быть получены в чистом виде с воспроизводимой чистотой рабочей поверхности. В качестве другого компонента указанной выше системы представляется удобным использование веществ, имеющих простой известный химический состав, и состояние и чистота обработки поверхности которых воспроизводимы. По возможности желательно иметь их в форме монокристаллов. Изучение про-

цессов контактной электризации этих систем важно проводить в условиях, исключающих образование пленок влаги и воздействие внешних электрических полей, с тем чтобы получаемые количественные результаты можно было подвергнуть анализу и истолкованию.

В ранее опубликованных работах таким системам уделялось мало внимания. Большое число разнообразных исследований было проведено с двумя типами систем: 1) распыление порошков или удар воздушно-порошковой струи о поверхность и 2) контакты трения, качения или сжатия либо сепарация без качения (опыты проводились с двумя твердыми телами или же с твердым телом и ртутью). При этом измерение заряда производилось различными способами. Большое число этих исследований было проведено в атмосфере воздуха, значительная часть из них при различной относительной влажности (60% и менее), и температуре 20° С. В этих опытах в чистоте контролируемых поверхностей никогда нельзя быть уверенным. Для очистки поверхностей применялся ряд различных методов, начиная от использования хромовой кислоты или раствора каустической соды в дистиллированной воде при очистке таких материалов, как стекло, и кончая промывкой в ацетоне, в 95%-ном спирте, воде, эфире, тетрахлористом углеводе и т. д. Следует заметить, что в действительности все используемые для очистки органические растворы, такие как «химические чистые» спирт, ацетон, эфир и т. д., могут оставлять на обрабатываемой поверхности видимые невооруженным глазом весьма нежелательные органические пленки. Ацетон и спирт, будучи растворимыми в воде, более приемлемы, поскольку после их использования поверхность может быть промыта дистиллированной водой. Когда контактная электризация имеет место между поверхностями, к которым приложено известное давление, эти пленки могут разрушаться, не оказывая, таким образом, существенного влияния на процесс электризации, если только они не играют роль смазки в процессе трения между поверхностями или же их поверхностная проводимость не оказывает значительного влияния на процесс электризации.

В заключение добавим, что многие исследователи занимались различными контактными рядами. Отдельно взятые результаты в пределах одного и того же иссле-

дования могли быть повторяющимися. Однако при сопоставлении результатов различных исследований результаты оказываются противоречивыми, так как опыты ставились в различных условиях. Со сделанными ограничениями и оговорками на основе исследований (при строго контролируемых условиях) простейшей системы металл—изолятор, выполненных в основном в лаборатории автора, а также результатов, полученных в других исследованиях, в этой главе сделана попытка изложить физические основы процесса статической электризации с учетом современных представлений о природе поверхностных взаимодействий и атомной структуры.

В. Техника количественных измерений и влияние электрических полей

1. Основная методика

Ранее использовавшаяся методика исследования статической электризации сводилась к трению поверхностей двух исследуемых веществ (или в приведении их в соприкосновение) и последующем их разделении, после чего одно из этих тел с помощью изоляционного стержня помещалось в клетку Фарадея, соединенную с прибором, измеряющим электростатический потенциал. Таким прибором может служить электроскоп с золотыми листочками или для измерения более низких потенциалов электрометр. Если заряженное тело является проводником, то измерительный прибор показывает его потенциал при контакте с цилиндром Фарадея и последующем удалении. Если заряженное тело является изолятором, то измерительный прибор обнаруживает отклонение при помещении этого изолятора внутрь измерительной клетки. Когда это необходимо, то клетку дополнительно покрывают колпаком, который полностью ее замыкает.

Методика измерения следующая.

Приведение в контакт двух поверхностей с геометрической площадью размером A в действительности приводит к контакту между ними на участке со значительно меньшей площадью fA , где f может быть порядка 10^{-7} . Точки контакта, через которые осуществляется переход зарядов, расположены на некотором достаточно малом

расстоянии от поверхности $\delta \leq 10 \text{ \AA}$. Величина переходящего заряда Q определяется эффективной контактной разностью потенциалов V_c . Переход заряда может быть результатом движения ионов от одной поверхности к другой вследствие различия в энергиях или концентрациях или вследствие хемисорбционного сродства этих поверхностей. Во всех этих случаях переход зарядов имеет место до тех пор, пока не достигнуто равновесие. Равновесие соответствует возникновению разности потенциалов V_c между контактирующими поверхностями. Емкость заряженного таким образом конденсатора $C_1 = \frac{A}{4\pi\delta}$. В действительности, при разделе-

нии контактирующих поверхностей с разностью потенциалов V_c на некоторое расстояние, большее δ , будет иметь место утечка значительной части заряда в форме автоэлектронной эмиссии или за счет токов проводимости, так что в действительности после разделения поверхностей сохранится заряд $q = V'_c C'_1$, где $C'_1 = \frac{A}{4\pi d}$ и d —

расстояние между поверхностями в момент, когда автоэлектронная эмиссия или обратные токи прекращаются. Таким образом, на исследуемых поверхностях сохраняется только малая часть q/Q максимально возможного заряда. Когда поверхности удаляются на значительное расстояние, емкость C_1 , продолжая уменьшаться, стремится к величине, соответствующей электростатической емкости изолированной поверхности C_i . Так как заряд q при этом не изменяется, разность потенциалов значительно возрастает, а именно:

$$V = V'_c \frac{C'_1}{C_i}.$$

При помещении тела с зарядом q в клетку Фарадея этот заряд распределяется на емкости, численно равной сумме емкости клетки Фарадея и электрометра, включая емкость соединительных проводов. Если емкость электрометра и клетки Фарадея равна C_E , то измеряемый потенциал будет равен $V_E = q/C_E$, откуда легко определить q .

Измерение заряда порошков при их пульверизации или ударе о поверхность может быть произведено тем же методом. Для этого в экранированном пространстве,

лучше всего в клетке Фарадея, порошок взвихряется с помощью струи чистого сухого газа, после чего порошок можно улавливать или в экранированной клетке Фарадея, соединенной с электрометром, или его можно пропускать через пылеуловитель, снабженный рядом перегородок, где он ударяется об их поверхность и после этого поступает в клетку Фарадея. Электрометры лучше всего соединять как с пылеуловителем, так и с клеткой Фарадея, что даст уверенность в том, что заряды равны и противоположны по знаку.

С помощью этих же простых систем можно измерить величину заряда, возникающего на 1 см^2 поверхности или на 1 г порошка. Если размер частиц порошка известен, то можно оценить величину заряда отдельной частицы и среднюю плотность заряда на ее поверхности. Если желательно измерить скорость образования заряда при контактной электризации, которая является одной из важных величин, то можно использовать аналогичную систему, в которой частицы исследуемого материала в форме шариков или цилиндров скатываются по наклонной плоскости и проходят различное расстояние, прежде чем упасть в клетку Фарадея. Однако данная методика сложна в конструктивном отношении, и для той же цели можно применять другие, более простые системы.

Другой метод состоит в том, что образец, подлежащий измерению, должен в зависимости от поверхности находиться в непрерывном скольжении или качении и уровень его электризации затем измеряется косвенно — через заряд, индуцированный на пробном электроде или на пластине, соединенной с электрометром. Этот метод часто используют при измерении скорости заряжения, для обнаружения момента насыщения и т. п. Однако в большинстве случаев действительное значение приобретенного заряда q не удастся измерить. Но, полагая распределение поверхностного заряда равномерным и выбирая пробный электрод, площадь которого пропорциональна площади образца, можно определить относительные значения, пропорциональные q . В некоторых случаях при правильной геометрии пробного электрода его можно градуировать в абсолютных значениях заряда. Это осуществляется путем непосредственного измерения заряда с помощью цилиндра Фарадея. Можно

осуществить статистическое исследование распределения заряда и размеров частиц в облаке распыленного порошка, пользуясь капельным методом Милликена с изменениями, внесенными Хоппером и Лэби, или же (приблизительно) по скорости оседания частиц в переменном горизонтальном электрическом поле с использованием стробоскопического освещения. Исследование более тонких дисперсных систем может быть проведено по методу Эриксона [Л. 71].

Использование описанной методики с применением измерительного электрода таит в себе опасность. Предположим, что во внешнем поле исследуемые образцы диэлектриков поляризуются в соответствии с их диэлектрической проницаемостью с большим периодом релаксации¹ (порядка минут). Измерительный электрод, даже если он защищен от действия внешних полей, будет регистрировать близкие к нему нерекombинированные или поляризационные заряды так, как если бы эти заряды перешли на образец в процессе электризации. Однако, если повернуть образец на 90°, характер этих зарядов на нем быстро обнаруживается. Подобным же образом к ошибочным выводам может привести неоднородное распределение зарядов. Все эти обстоятельства следует иметь в виду и учитывать при анализе экспериментальных данных.

2. Влияние внешних полей на процесс заряжения

Гилл и Олфри [Л. 8], работавшие при атмосферном давлении и комнатной температуре, ряд исследований по статическому заряжению посвятили изучению влияния внешнего электрического поля на процесс статического заряжения. В этих экспериментах частицы эбонита или песка скатывались в электрическом поле вниз по наклонной металлической пластине. В конце пути они попадали в цилиндр Фарадея, где измерялся их заряд. Наблюдавшийся заряд определялся соотношением: $q = -AX - q_0$, где q_0 —заряд в отсутствии внешнего поля. Он может быть отрицательным, в то время как параметр A положителен, если верхний индуцирующий

¹ Этот эффект наблюдается во многих диэлектриках сложного состава (например, для бумаги в масле), будучи обусловлен механизмом поляризации Максвелла—Вагнера, а также ионной проводимостью. (Прим. автора.)

электрод положителен, а заземленная плоскость является отрицательным электродом. Если индуцирующий электрод был отрицательным, то и величина A отрицательна, и при достаточно большом поле X знак измеряемого заряда изменяется, т. е. заряд q становится положительным. Изменение знака измеряемого заряда соответствовало условию $+AX - q_0 = 0$ или $X = q_0/A$.

Из этих результатов следует, что в рассматриваемом случае внешнее поле вызвало разделение зарядов внутри проводящих частиц, причем заряд, знак которого совпадал со знаком индуцирующего электрода, стекал в нижний заземленный электрод. Таким образом, частицы, попадавшие в конце своего пути по нижнему электроду в клетку Фарадея, на своей стороне, обращенной к верхнему индуцирующему электроду, сохраняли заряд, знак которого был противоположен знаку верхнего электрода. В рассматриваемом случае воздух являлся изолятором, утечек не было и, следовательно, величина зарядов, разделенных внутри частиц, была пропорциональна напряженности поля. Значение A зависит от величины действующего поля X внутри частицы и величины разделяемых зарядов, при которых суммарное внутреннее поле в частице равно нулю.

Гилл и Олфри экстраполировали эти результаты, высказав предположение, что, возможно, всякий процесс статического заряжения может быть сведен к процессу заряжения под действием внешнего поля. По их мнению, таким внешним полем могли бы явиться поверхностные поля любого происхождения, действующие на поверхности раздела металл—изолятор.

Для того, чтобы эта аналогия в действительности существовала, величина поверхностных полей должна быть достаточной для поляризации всех частиц. Однако такая общая точка зрения может применяться в случае изучения контактной разности потенциалов между металлами, когда при их контакте положение соответствующих уровней Ферми становится одинаковым. Не говоря уже о том, что эти высказывания, носящие весьма общий характер, вызывают сомнения, они к тому же мало могут способствовать пониманию механизма перехода зарядов от одной поверхности к другой, поскольку процесс зависит от ряда факторов, которыми нельзя пренебречь, когда речь идет о явлениях контактного заря-

жения, например от хемиадсорбции ионов или от образования диполей в результате возникновения оксидных слоев.

Оставляя в стороне эти рассуждения, обратимся теперь к результатам дальнейших экспериментов, выполненных Петерсоном [Л. 7] для системы, состоящей из шариков, изготовленных из боросиликатного стекла, которые скатываются по поверхности наклонной пластины из Ni.

Аппаратура позволяла производить эти исследования в условиях очень сухого воздуха или вакуума, а также в условиях воздуха произвольной влажности. Для удаления водяных паров вся система прогревалась до температуры 210°C . Полное удаление пленок влаги для исследуемого стекла до одномолекулярного слоя может быть осуществлено лишь при его прогреве до температуры выше 300°C . Измерение зарядов производилось при падении шаров из пирекса в клетку Фарадея в конце их пути по наклонной плоскости. Внешнее поле прикладывалось между никелевой пластиной, по которой катились шары, и вторым, параллельным ему электродом из никеля. При использовании обезгаженных сухих шаров и камеры должен был наблюдаться преимущественно тот заряд q , который обусловлен истинным контактным зарядением стекла и никеля. Однако даже в этих условиях измеряемый заряд в какой-то мере зависел от приложенного поля. Так, значение q_0 для $X = +1\ 200\ \text{в/см}$ отличалось от значения q_0 для $X = -1\ 200\ \text{в/см}$ на некоторое измеряемое значение Δq . При наличии паров влаги в воздухе, в соответствии с наблюдениями Гилла и Олфри, измеряемый заряд $q = -AX - q_0$ линейно зависел от напряженности приложенного поля. Для учета этого фактора Петерсон снял зависимость величины $\Delta q = q_- - q_+ = 2AX$ от влажности воздуха, где q_+ и q_- были получены при значениях напряженности поля $X = \pm 1\ 200\ \text{в/см}$. Необходимость таких измерений была обусловлена тем, что заряд q_0 быстро падал при росте влажности. Зависимости Δq и q_0 от влажности представлены на рис. 29. Величина $\Delta q = 2AX$ практически постоянна. Она минимальна при минимальной влажности и несколько возрастает после включения сушки. Значение q_0 убывает до значений влажности 20%, затем резко уменьшается почти вдвое и

и остается постоянным до влажности порядка 60%, после чего резко падает до 0. Такая зависимость заряда q_0 от влажности объясняется тем, что при увеличении влажности возрастает поверхностная проводимость, которая приводит к значительному уменьшению обусловленного контактной электризацией заряда q_0 из-за высокого потенциала на поверхности шара относительно никелевой пластины и присутствию проводящей пленки на поверхности шара. Отношение $\Delta q/q_0$ очень мало

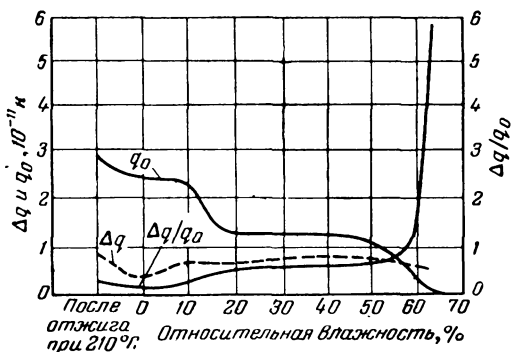


Рис. 29. Заряд боросиликатного стекла в зависимости от относительной влажности (по Петерсону).

при низких значениях влажности, но очень быстро возрастает при увеличении влажности, поскольку q_0 уменьшается, а величина $2AX$ существенно не изменяется. Это хорошо согласуется с разобранным выше механизмом действия поля, которое поляризует проводящий шар, в результате чего при разделении металла и шара из проводящего стекла на последнем возникает индуцированный заряд, причем A соответствует такой величине индуцированного заряда, которая необходима для полного экранирования внешнего поля, что соответствует равенству нулю суммарного поля внутри сферы шара. Величина индуцированного заряда, необходимого для полного экранирования, легко может быть рассчитана при правильной геометрической форме поляризующейся среды. Заметим, что величина проводимости несущественна, пока время релаксации, характеризующее процесс

разделения зарядов, не становится сравнимым с временем движения шара по наклонной плоскости.

Необходимо заметить, что $\Delta q/q_0$ не равно нулю при нулевой влажности, в действительности это отношение даже несколько возрастает после окончания прогрева кварца и металла при температуре 200°C . Это кажется парадоксальным, поскольку заряджение, как показывают измерения при различной влажности, связано с поверхностной проводимостью пленки влаги. Возрастание $\Delta q/q_0$ при нагреве указывает на загрязнение стекла при увлажнении нагретым металлом и т. п.; как это показали более поздние исследования, при таком нагреве проводимость стекла возрастает. Рост проводимости уменьшает q_0 и увеличивает Δq , в результате $\Delta q/q_0$ возрастает.

Однако, по мнению Петерсона, в электрическом поле происходит поляризация шаров из диэлектрика. Таким образом, вблизи поверхности, где имеет место переход электронов из металла на диэлектрик (или наоборот), в дополнение к естественным поверхностным потенциалам, обуславливающим переход, на части поверхности шара существует очень сильное локальное поле, знак которого изменяется с изменением направления внешнего поля X .

При условиях, соответствующих опытам Петерсона, загрязнение поверхности шаров и металла или наличие пленок влаги приводит к электролитическому переходу зарядов в направлении приложенного поля. Таким образом, результаты измерений отражают суперпозицию электролитического процесса переноса заряда на естественный механизм переноса, обуславливающего возникновение заряда q_0 ; в результате индуцирующее поле способно вызывать перенос заряда, причем величина этого заряда пропорциональна напряженности индуцирующего поля. Из приведенных выше результатов, а также согласно Гиллу и Олфри, следует, что индуцирующее поле не влияет на механизм, обуславливающий возникновение заряда q_0 . Нетрудно понять, что это действительно так. Переход электронов или других зарядов происходит в точках непосредственного контакта неровностей на изоляторе и металла, что приводит к появлению заряда q_0 . Как будет показано ниже, этот процесс обусловлен эффективной контактной разностью потенциалов (или ее эквивалента) порядка 1 в . Эта разность

потенциалов действует на промежутке порядка 5Å , и ей, следовательно, соответствует напряженность поля порядка 10^7 в/см. При толщине пленки в 1000Å напряженность внешнего поля, наложенного на это поле и вызывающего переход зарядов вследствие поляризации, имеет порядок 10^4 в/см. Если во влажной пленке присутствуют электролитические ионы, то через границу металл—диэлектрик под действием этого поля может быть перенесен значительный заряд, причем этот перенос будет осуществляться в точках, отличных от точек непосредственного контакта металла с диэлектриком.

В экспериментах Петерсона с шарами, поверхность которых, по-видимому, была чистой и сухой, величина Δq составляла $\frac{1}{4}$ максимальной плотности заряда, ожидаемого на участке контакта стекла и металлического шара в однородном поле. Таким образом, во время контакта поверхности металла с малозагрязненной и относительно чистой поверхностью шара (прогретого до температуры 200°C), переход заряда был настолько интенсивен, что он вызвал уменьшение величины поляризационного заряда на 25% . Таким образом, на поверхностях, которые обычно считаются чистыми, даже если они находятся в вакууме или сухом воздухе, имеется достаточное количество загрязненных примесей, обладающих ионной проводимостью. Чем выше влажность, тем более интенсивным и сложным является процесс заряжения, вызванный внешним полем. С увеличением влажности растет площадь пленок влаги (толщиной 10^{-5} — 10^{-6} см), что способствует переходу зарядов под действием внешнего поля. Поскольку заряджение пропорционально внешнему полю, разделение ионов под действием этого поля, очевидно, осуществлялось достаточно быстро, чтобы процесс переноса зарядов на поверхность поляризованных слоев за время качения завершился насыщением.

В связи с вышеизложенным встает вопрос, возможен ли при контакте совершенно чистых поверхностей диэлектрика и металла тот процесс перехода зарядов, который характерен для заряжения внешним полем, обусловленного поляризацией. В этой связи Вагнер позднее подверг исследованию подобные чистые поверхности.

Заряжение во внешнем электрическом поле, не зависящее от контактного заряжения, обуславливающего возникновение заряда q_0 , может происходить только в том случае, когда на поверхности металла или на поверхности контактирующего с ним сухого твердого диэлектрика имеются подвижные носители заряда, которые настолько слабо связаны с решеткой, что поляризирующее поле в состоянии вызвать их переход через границу металл—диэлектрик. При наличии на поверхности контактирующих тел пленок с электролитической проводимостью, как это, например, имело место в работах Петерсона, Гилла и Олфри, существуют подвижные носители заряда обоих видов ионов и поле может обеспечить процесс переноса заряда. Однако при контакте чистых сухих веществ на их поверхности обычно нет свободных носителей заряда. Электроны или ионы в различной степени, но сильно связаны с соответствующей решеткой, и пока поляризирующее поле через границу металл—диэлектрик слабее, чем значение эффективной контактной разности потенциалов, деленной на расстояние между контактирующими поверхностями, переход заряда невозможен.

Если внешнее поляризирующее поле превышает указанное значение и в случае, когда имеет место перенос электронов из металла в диэлектрик, зарядение, обусловленное внешним полем, будет несимметричным по отношению к направлению внешнего поля. Это означает, что зарядение будет происходить только при одном определенном направлении внешнего поля, при котором электроны могут переходить из металла в диэлектрик. Если перенос обусловлен ионами одного знака, например ионами Cl^- , переходящими с поверхности диэлектрика на поверхность металла, зарядение также будет несимметричным и переход этих ионов будет возможен только при одном определенном направлении внешнего поля. Напряженность внешнего поля, необходимая для перемещения даже слабо связанного электрона при работе выхода $0,01$ в на расстояние 5Å , составляет $2 \cdot 10^5$ в/см, и, следовательно, вероятность перехода иона из металла с чистой поверхностью на диэлектрик, требующего для своего осуществления напряженности поля порядка 10^9 в/см, равна нулю. Таким образом, трудно ожидать, что при контакте чистых поверхностей металла

и диэлектрика будет иметь место заряджение, обусловленное внешним электрическим полем, и если тем не менее это заряджение возможно, оно необходимо должно быть несимметричным. При обычно реализуемых значениях напряженности поля на границе металл — диэлектрик заряды через эту границу не переходят.

Имеется, однако, другой механизм действия поля, который может привести к кажущейся поляризации, когда наблюдается заряджение в статической системе, например в такой системе, где шар и диэлектрик не вращаются во внешнем поле.

Для реализации такого кажущегося смещения нет необходимости в наличии зарядов, которые могут под действием поля переходить из металла в диэлектрик или в обратном направлении. Очень большое число диэлектриков под действием внешнего электрического поля обнаруживает поляризацию с большим периодом релаксации. В переменном поле этот механизм обуславливает появление хорошо известных петель гистерезиса. В основе возникающей и длительно сохраняющейся в диэлектриках поляризации могут лежать три механизма: 1) Первый механизм имеет место в диэлектриках с диполями в виде длинных цепей. Такой характер диполей, а также характер связи между ними приводит к тому, что как для ориентации диполей во внешнем поле, так и для их дезориентации после снятия внешнего поля требуется значительное время. 2) Второй механизм имеет место в диэлектриках, в которых имеются свободные носители тока (например, ионы). Эти носители могут свободно перемещаться под действием поля внутри диэлектрика, но не могут переходить, преодолевая барьер, на электроды. В таких диэлектриках благодаря смещению зарядов будет наблюдаться поляризация, которая уменьшает поле внутри диэлектрика и обуславливает возникновение на его поверхности большой плотности заряда. Этот механизм реализуется во многих диэлектриках, обладающих удельным сопротивлением 10^{11} ом·см и выше. В качестве примера в этой связи можно указать на боросиликатное стекло, известное в технике под названием «пирекс». В нем подвижными носителями являются щелочные ионы. Именно они обуславливают поляризацию стекла под действием сильных полей, которая сохраняется в стекле после снятия

внешнего поля в течение многих часов. 3) Наконец, следует указать известный механизм поляризации по Максвеллу — Вагнеру, который имеет место в очень большом числе гетерогенных систем. Это объясняет, в частности, почему на некоторых высоковольтных конденсаторах наблюдаются большие остаточные заряды¹.

Все перечисленные выше диэлектрики будут обнаруживать в сильном внешнем поле поляризацию, которая обусловлена разделением зарядов и которая может сохраняться в диэлектрике после снятия поля многие часы. Электромметр будет регистрировать такую поляризацию так, как будто она обусловлена действительным переходом зарядов на диэлектрик. Если диэлектрик, имеющий форму шара, вращается, то такая поляризация сразу же обнаруживает свой характер, поскольку на измерительном электроде индуцируются заряды обоих знаков. Рассматриваемый эффект отличается от эффекта, обусловленного симметричным переходом зарядов на диэлектрик при поляризации, тем, что знак индуцируемого заряда противоположен знаку заряда, обусловленного симметричным переходом. Это можно заметить только тогда, когда процесс поляризации сопровождается статическим переносом зарядов в одном направлении, причем при одном направлении поля возникает заряд $(+q_i - q_0)$, а при другом — $(-q_i - q_0)$. Для разбора этих явлений лучше всего обратиться к исследованиям, выполненным Медли [Л. 94], заряжавшим диэлектрик в контакте с металлом как при наличии, так и в отсутствие внешнего поля. В своих опытах он использовал облатки из таких диэлектриков, как нейлон, слюда, целлофан, фильтровальная бумага. Облатка плотно входила в верхнюю часть стеклянной трубки, содержащей

¹ Этот эффект имеет непосредственную связь с электретным эффектом у диэлектриков. Как известно, электрет образуется при охлаждении диэлектрика в сильном электрическом поле. После окончания поляризации такой диэлектрик сохраняет устойчивую внутреннюю поляризацию (гетерозаряд) многие месяцы и даже годы. В некоторых случаях устойчивая электретная поляризация может быть создана и без изменения температуры диэлектрика. Электретное состояние может быть обусловлено ориентацией диполей, микроскопическим смещением ионов или электронов. Закорачивание металлических обкладок электрета приводит к уменьшению его внутреннего поля и, как правило, увеличивает время жизни электрета. (Прим. перев.)

чистую ртуть. При вращении прибора вокруг горизонтальной оси облатка своей нижней частью могла касаться мениска поднимающейся ртути. В нормальных условиях обе ртутные поверхности были заземлены. Когда прибор приводили во вращение, нижняя часть облатки приходила в контакт со ртутью. При изменении направления вращения ртуть отделялась от нижней поверхности облатки и заряд, возникший на этой поверхности при отделении от ртути, можно было измерить электрометром Линдемана¹. При измерении использовался соединенный с электрометром измерительный конденсатор, емкость которого, по-видимому, велика по сравнению с емкостью облатки. Образцы, предварительно хорошо прогретые в воздухе, при измерениях помещались в вакуум. Вслед за этим измерением электрометр отключался, оба ртутных электрода на время заземляли и приводили в контакт с образцом. Во время контакта к образцу прикладывали большую разность потенциалов порядка 1 500 в. После этого прибор приводили во вращение, поверхность ртути отделялась от нижней поверхности образца, в результате чего с образца снималось высокое напряжение и нижний ртутный электрод заземлялся. В этот момент электрометр подключали к верхнему ртутному электроду и земле и проводили измерение заряда образца q . Измеряемый заряд q складывался из двух частей: заряда q_0 , естественно возникающего при контакте исследуемого образца со ртутью, плюс заряд, обусловленный действием внешнего поля. Зависимость заряда q от приложенной к образцу разности потенциалов имела линейный характер и могла быть представлена в форме $q = q_0 - C_w V_a$, где C_w — тангенс угла наклона этой прямой, численно равный емкости образца, а V_a — приложенная к образцу разность потенциалов. В общих чертах результаты, полученные Медли, могут быть проиллюстрированы схемами, представленными на рис. 30.

Рисунок 30,а соответствует случаю, когда отсутствует внешнее поле. Из рис. 30,а, 1 видно, что оба ртутных электрода контактируют с обеими поверхностями образца. Через $-q_0$ обозначен заряд, перешедший на образец

¹ В ряде других работ этот электрод называется подъемным, а сам метод измерения заряда — методом подъемного электрода. (Прим. перев.)

при его контакте со ртутью через верхнюю и нижнюю границу, в то время как оба ртутных электрода и, следовательно, электрометр были заземлены. Предварительное заземление обоих электродов приводит к тому, что на емкости электрометра C_E заряд отсутствует. После этого, как показано на рис. 30, а, 2, заземление электрометра устраняется и нижний электрод удаляется от поверхности образца, что приводит к уменьшению нижней граничной емкости до значения C_C и росту потенциала на этой емкости до значения V_0 . В результате этого заряд q_0 заряжает измерительную емкость C_E до некоторого малого потенциала V_E .

Рисунок 30, б, 1 иллюстрирует случай заряжения образца под действием внешнего поля в предположении, что приложенное к образцу напряжение $-V_a$ вызывает переход заряда q_i на поверхность диэлектрика через обе граничные металлические поверхности, а заряд q_0 остается неизменным. При этом заряд $+q_i$, возникающий под действием поля на нижней поверхности образца, противоположен по знаку заряду $-q_0$. Именно такой случай и имел ме-

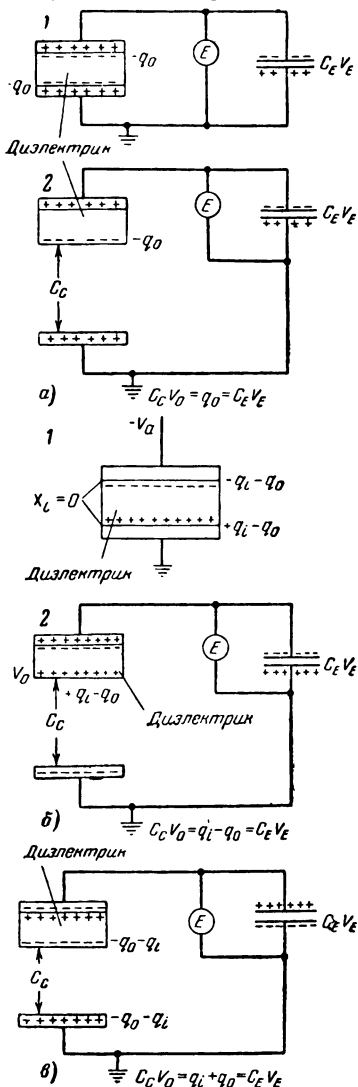


Рис. 30. Схема, иллюстрирующая механизм заряжения под действием внешнего поля (по Мэдли).

сто в работе Петерсона, причем по Петерсону, такое действие поля связано с наличием пленок влаги. Вне сомнения, этот же случай имел место и в работе Медли, возможно, как мы увидим далее, по той же причине. В рассматриваемом случае отсутствует поверхностное поле на границе диэлектрик — металл, способное влиять на процесс, обуславливающий возникновение заряда q_0 , в результате чего механизм этого процесса не подвергся изменению. Эти доводы Медли приводил в обоснование своего предположения о переходе зарядов. На рис. 30,б, 2 показано, что происходит при отделении нижней поверхности облатки от ртути. Результирующий заряд $q = +q_i - q_0$. Медли показал, что $q_i = C_w V_a$, где V_a — приложенное к облатке напряжение, а C_w — ее емкость. Тогда $q = V_a C_w - q_0$, и, следовательно, по тангенсу угла наклона прямой зависимости q от V_a можно найти C_w . Вычисленное таким способом значение C_w хорошо совпадает с емкостью ртуть — облатка — ртуть, полученной из непосредственных измерений. В рассматриваемом случае

$$C_c V_0 = q_i - q_0 = C_E V_E.$$

Заметим, что знак измеряемого заряда определяется знаком разности $q_i - q_0$.

Рисунок 30,б, 1 иллюстрирует случай, который мог бы иметь место, если бы поляризация образца имела внутренний характер и не сопровождалась переходом зарядов со стороны электродов на образец. В этом случае заряд q_i на нижней поверхности образца имеет тот же знак, что и q_0 . Однако в отличие от предыдущего случая величина q_i , не необходимо равна $V_a C_w$, если только поляризующее поле не приложено на достаточно длительное время.

На том же рисунке представлено разделение образца и электрода, приводящее к заряджению. Здесь

$$C_c V_0 = q_i + q_0 = C_E V_E,$$

и, пока знак приложенного напряжения не изменится на обратный, величина $q = -(q_0 + q_i)$ растет с ростом V_a .

Как уже указывалось выше, заряды, обусловленные внутренней поляризацией образца, противоположны по знаку зарядам, которые наблюдаются на образце в слу-

чае их перехода со стороны электродов. Кроме того, в случае внутренней поляризации образца его заряд зависит от времени поляризации и V_E растет с временем вплоть до насыщения.

В опытах Медли заряджение образца, несомненно, было обусловлено переходом зарядов на диэлектрик со стороны электродов. Это не нуждается в объяснении, поскольку в опытах Медли, несмотря на все предосторожности и использование вакуума, поверхность диэлектрика была менее чистой, чем в опытах Петерсона. Используемая Медли методика очистки поверхности состояла в обжиге с помощью пламени, а это, как известно, наиболее удобный способ создания на поверхности загрязняющей пленки. Это происходит потому, что продукты сгорания газа содержит наряду с SO_2 и SO_3 также и H_2O . Несмотря на то, что Медли проводил измерения в вакууме, поверхности исследуемых им диэлектриков нельзя считать ни чистыми, ни сухими. Путем непосредственных наблюдений автор установил, что, если ртуть загрязнялась амальгамами Na, Zn, Pb или Sn, знак заряда q_0 для таких диэлектриков, как нейлон или слюда, изменялся и становился положительным, что еще является дополнительным подтверждением электрической природы исследовавшегося процесса заряджения. Все перечисленные амальгамы быстро окисляются во влажном воздухе, причем их окислы определенно гигроскопичны. Чистая ртуть остается блестящей и не окисляется на воздухе, в то время как амальгамированная ртуть быстро загрязняется.

Выдвинутый Медли довод, что равенство нулю поля на границе металл—диэлектрик необходимо приводит к выводу о наличии механизма переноса заряда, не является убедительным, если вопрос идет о возможном влиянии поля на величину q_0 . Как будет ясно из разбора более поздней работы Вагнера, внешние поля не могут влиять на процесс, обуславливающий возникновение заряда q_0 . Таким образом, при контакте чистых поверхностей металла и изолятора не следует ожидать перехода зарядов под действием внешнего поля, если только не имеют место электролитические заряджения.

Проведенное обсуждение имеющихся экспериментальных данных разъясняет механизм разделения зарядов, лежащий в основе возможного и наблюдаемого кон-

тактного заряжения под действием внешнего поля. Более того, результаты исследований Петерсона и Медли бесспорно свидетельствуют, что при контактном заряжении имеет место переход значительного удельного заряда q_0 , величина которого определяется только свойствами контактирующих поверхностей и, вопреки утверждению Гилла и Олфри, не зависит от внешних полей. В дальнейшем будет показано, почему обычно используемые в эксперименте внешние поля не могут влиять на этот основной процесс.

С. Первые исследования электризации при контакте металла с неорганическим диэлектриком

Выше указывалось, что крайне желательным является такое исследование контактной электризации в системе металл—диэлектрик, при котором в качестве диэлектрика используется чистое вещество неорганического происхождения, состав которого хорошо известен, и при этом на исследуемых поверхностях полностью отсутствовали бы пленки влаги. Также желательно выяснить, влияют ли газы на процесс заряжения. Именно в этом направлении были предприняты исследования Дебо [Л. 95] в лаборатории автора с применением весьма простой аппаратуры. Две конические воронки из никеля с трубками диаметром 5 мм были соединены короткой кварцевой трубкой, которая охватывала их снаружи. Внутренний диаметр трубки воронок 0,5 мм. Сверху никелевые воронки были закрыты тонкой сеткой из никеля. Воронки были электрически соединены друг с другом с помощью провода, пропущенного через оболочку из стекла «пирекс», которая служила корпусом прибора. Прибор вместе с корпусом мог вращаться вокруг оси, перпендикулярной к оси, соединяющей конические воронки. Одна из воронок наполнялась частицами исследуемого диэлектрика, которые предварительно просеивались и сортировались по размеру. Вращая прибор, можно было частицы диэлектрика заставить катиться и скользить внутри конической воронки без соприкосновения с кварцевой трубкой. Возникающие при этом заряды на частицах и на металлической воронке, из которой они высыпались, измерялись электрометром. Процесс заряжения исследовался в атмосфере воздуха, O_2 ,

N_2 и H_2 . Очистка этих газов от паров воды, ртути, масла, а также от пыли производилась с помощью жидкого воздуха. Зная средний размер частицы, плотность исследуемого вещества и его общую массу, можно было оценить число исследуемых частиц. Все порошки, с которыми производились измерения, готовились из чистых веществ путем их измельчения в ступке, последующего просеивания через сито и сушки. Прогрев до $200^\circ C$ в вакууме ($\sim 10^{-6}$ мм рт. ст.) в течение нескольких дней способствовал получению Ni, SiO_2 и NaCl с хорошо воспроизводимой чистотой поверхности. Давление газа изменялось в пределах от $7 \cdot 10^{-5}$ до 760 мм рт. ст. Для каждого значения давления производилось 5—8 измерений разности потенциалов, одновременно при измерениях воронки менялись ролями. Так как емкость была при этом неизменной, то разность потенциалов была пропорциональна соответствующему заряду. Воспроизводимость зарядов при перемене воронок ролями составляла 2—4%. В контакте с никелем кварц заряжался отрицательно, а NaCl — положительно. Измерения зависимости разности потенциалов от давления газа хорошо воспроизводились, сама эта зависимость была одинакова для разных газов. Число используемых в эксперименте частиц было порядка 10^5 , а их вес составлял от 4 до 7 г SiO_2 или NaCl. Хотя количество используемого порошка подбиралось таким образом, чтобы все частицы имели непосредственный контакт с поверхностью никеля, сомнительно, чтобы в одном эксперименте с одной воронкой все частицы были заряжены. Оказалось, что заряд, приходящийся на одну частицу, зависит от давления. Для кварца при давлении 700 мм рт. ст. наблюдался максимальный заряд $36 \cdot 10^5$ электронов на одну частицу, который уменьшался до значения $12 \cdot 10^5$ при давлении 0,97 мм рт. ст. Такие же значения заряда наблюдались и для частиц NaCl.

Измеряемый заряд уменьшался при уменьшении давления, достигая минимума при давлении порядка 1 мм рт. ст. и вслед за этим снова возрастая. Как химик Дюбуа связывал этот эффект с наличием на поверхности никеля адсорбированных слоев газа и рассматривал, таким образом, получаемые зависимости заряда от давления в непосредственной связи с соответствующими изотермами адсорбции. Оказалось, что зависимость ве-

личины, обратной заряду, от величины, обратной давлению, с замечательной точностью совпадает с соответствующей изотермой адсорбции. Если через x обозначить часть поверхности, на которой адсорбирован слой газа, то $x = aP/(1 + aP)$; и если разность потенциалов V равна bx , то $V = \frac{baP}{1 + aP}$ или $\frac{1}{V} = \frac{1}{abP} + \frac{1}{b}$. Это

указывает, что наблюдаемое заряджение требует наличия на поверхности металла одного адсорбированного слоя газа. Когда он исчезает, падает и измеряемый заряд. При достаточно низком давлении происходит обезгаживание поверхности металла или поверхности других участвующих в эксперименте веществ, в результате чего на поверхности металла возникает вторичный адсорбированный слой газа, что вновь приводит к заряджению. В этой связи Дебо отметил, что сочетание водорода с кварцем является неудачным и водород трудно удалить при доступных температурах. По его объяснению, H_2 образует водяные пары. Этот факт подтвердился. Оказалось, что кварц весьма подвержен восстановлению водородом, в особенности в присутствии электрических зарядов. Как выяснилось позднее, в таких случаях действительно происходит образование H_2O из H_2 с восстановлением кварца, но в результате разряда, чего не знал Дебо.

Эксперименты Дебо выдвинули ряд важных проблем, которые могли бы служить основой ряда исследований в будущем. Особенно значительной и интересной оказалась открытая им связь между заряджением и адсорбцией газа. В 1947 г. Гилл [Л. 96] обратил внимание на зависимость заряда от давления, обнаруженную Дебо, и пришел к выводу, что соответствующие кривые очень похожи на кривые зависимости потенциала образования искры от давления при данном расстоянии между электродами. Подсчитав напряженность поля на поверхности частиц в опытах Дебо, Гилл пришел к заключению, что изменение q с давлением, обнаруженное Дебо, обусловлено разрядом между частицей и никелевым электродом через газ, если потенциал достаточно велик. Как мы видим, это предположение оказалось правильным. Действительно, средний радиус частиц кварца, предположительно сферической формы, составлял около $2 \cdot 10^{-2}$ см и, следовательно, плотность поверхностного

заряда была равна $2 \cdot 10^8$ э/см², а поле на поверхности частицы около 375 в. Это и есть пороговое напряжение искрового разряда при давлении 15 мм рт. ст.

На пути осуществления заряжения в воспроизводимых условиях и при сухих частицах возникли трудности, связанные с необходимостью разряда частиц после каждого опыта. Вместе с тем опыты воспроизводимы только в случае, когда контактирующие поверхности металла и диэлектрика чистые. Выяснилось также, что знак заряда в отсутствие паров воды неодинаков для разных веществ. Однако различие в газовой среде не влияет на заряжение.

Исследования Чэпмена [Л. 79] по электризации капель при разбрызгивании, в основу которых был положен капельный метод Милликена, указали на возможность уточнения механизма заряжения отдельных частиц. Оказалось, таким образом, что метод Милликена в той форме, в которой его применили Хоппер—Лэби [Л. 81] для измерения заряда капель масла, открывает новые возможности в этом направлении. Поэтому оказалось желательным продолжить исследования, начатые Дебо, но в более жестко контролируемых условиях. После войны субсидии Управления по исследованиям военно-морского флота позволили привлечь интересующихся этой проблемой студентов и поставить работу в лаборатории автора. Исследования велись одновременно в двух направлениях. Хансен [Л. 82], имевший довоенный опыт по исследованию электризации порошка, воспользовался методикой Хоппера—Лэби. Его оборудование было подробно описано в гл. 3. Кункель [Л. 5, 82] продолжил его исследования. В другом направлении повел работу Петерсон [Л. 97]. Используя видоизмененную схему Дебо, он предпринял исследования с целью выяснения возможности заряжения частиц аморфного кварца, скользящих по поверхности пьезокварца, подвергнутого механическому напряжению и, следовательно, обладающего электрической поляризацией. Результаты этих исследований будут приведены ниже. В процессе этой работы была освоена необходимая экспериментальная методика и продолжены исследования Дебо в области контактной электризации. Однако исследования Кункеля в области электризации порошков, законченные несколько раньше, внесли большую ясность в некоторые частности изучае-

мого явления, и автор считает целесообразным сначала изложить результаты исследования Кункеля и уже после перейти к работе Петерсона.

Д. Электризация порошков при их распылении и ударе о поверхность

1. Экспериментальная методика

Используя и усовершенствуя метод Хоппера—Лэби, который первым применил Хансен, Кункель исследовал ряд фактов, существенных для интерпретации результатов. Одна из проблем, возникающих при исследовании распыления порошков, заключается в учете влияния формы частиц на их скорость падения при вычислении по закону Стокса массы и заряда частиц. С этой целью Кункель [Л. 99] исследовал падение в цилиндре с вязкой жидкостью различных конгломератов частиц, которые, как это показало наблюдение в микроскопе, присутствовали в исследованных им порошках, таких, как например, шарики, цепочки шариков, пластинки из шариков, комки и пр. Во всех случаях падение этих групп частиц было более медленным, чем падение одного шара с эквивалентным радиусом, причем при падении частицы располагались так, что направление, в котором они имели небольшой размер, было перпендикулярно направлению падения. Асимметрия плоских частиц вызывала их дополнительное боковое движение геликоидального характера, создавшее впечатление, что частицы заряжены. Такие асимметричные частицы могли быть легко замечены при фотографировании падения частиц в отсутствие горизонтального поля, что позволяло вносить поправку на процентное содержание частиц в порошке.

Замедление частиц неправильной формы эквивалентно кажущемуся уменьшению их массы. Наибольшая разница между действительным размером частицы и значением, определенным по закону Стокса, составляла 56%. В порошках частицы, имеющие плоскую или иглообразную форму, относительно редки, и максимальная ошибка при определении размера частиц была оценена в менее чем 50%. Кункель [Л. 101], в частности, исследовал изменение размера частиц благодаря их возможной агломерации при осаждении в опытах облачка. Оказалось, что агрегатированием частиц можно пренебречь,

если только плотность частиц в облаке меньше чем 10^6 см^{-3} и если средний заряд одного знака меньше 10^3 э на одну частицу.

Метод измерений заключался в том, что облако частиц, диспергированных строго определенным образом в чистом воздухе определяемой влажности, оседало в вертикальном сосуде соответствующей длины и попало в щель вертикально расположенного конденсатора, принадлежащего анализатору системы Хаппер—Лэби. Измерение скорости появления частиц различного размера как функции времени путем стробоскопического освещения частиц и их фотографирования через определенные промежутки времени позволяло получать статистическое распределение частиц в облаке по размеру и величине заряда.

Процесс диспергирования частиц всегда был управляемым, и можно было получить как ламинарный, мало завихренный поток частиц, так и турбулентный. Если это было необходимо, контроль за процессом диспергирования носил количественный характер. Порошки могли продуваться без какого-либо предварительного контакта с поверхностью. В других случаях, напротив, перед измерением порошки продувались через систему камер, в которых осуществлялся наиболее эффективный контакт частиц порошка с поверхностью. Характер поверхности мог быть различным. В одних измерениях использовались только однородные порошки (из одного и того же вещества). В других измерениях, напротив, использовались смеси порошков. Исследуемые поверхности тщательно обрабатывались и контролировались в пределах тех возможностей, которые имеются в отсутствие вакуума. Распределение частиц по размеру, получаемое в этих измерениях на основе закона Стокса, могло проверяться путем осаждения частиц из исследуемого облака на покровное стекло (в отсутствие поля) и непосредственного наблюдения частиц в микроскопе. В случае необходимости эти статистические измерения могли быть уточнены с помощью тщательного контроля за источником частиц, расположенным под щелью анализатора. С помощью этой методики могло успешно измеряться распределение частиц, имеющих размер в интервале от $0,5 \cdot 10^{-4} \text{ см}$ до 30 мк . Наблюдаемый заряд частиц изменялся в пределах от 0 до $3 \cdot 10^4 \text{ э}$. Общее число фото-

графировавшихся частиц, принадлежащих исследуемому облаку, изменялось в пределах от 200 до 2700. Были получены как микрофотографии исследуемых частиц, так и их фотоснимки в электронном микроскопе. На



Рис. 31а. Микрофотография образцов частиц дробленого кварца, использованного в опытах Кункеля.

рис. 31а и 31б приведены фотоснимки частиц раздробленного кварца при различном увеличении.

При обсуждении результатов этих измерений необходимо обратить внимание на некоторые факты, изложенные в предыдущем параграфе. Используемые методы измерений предполагают, что в исследуемом облаке раз-

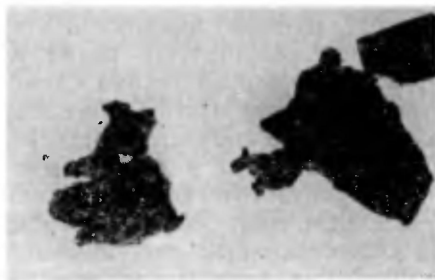


Рис. 31б. Фотоснимок частиц дробленого кварца, полученный в электронном микроскопе.

мер частиц и величина их заряда не изменяются со временем: размер частиц вообще не изменяется, а изменение заряда пренебрежимо мало [Л. 77]. В связи с этим представляют интерес данные, полученные Кункелем [Л. 77] для частиц с размером в 1 мк, показывающие, что с течением времени благодаря присутствию в воздухе ионов наступает равновесное распределение этих частиц по величине заряда, хорошо удовлетворяющее закону Гаусса. Это имеет место независимо от того, были ли частицы первоначально заряжены или не заряжены.

Не было замечено никакой разницы в распределении частиц, диспергированных в турбулентном или ламинарном потоке воздуха. Это означает, что агрегатное состояние частиц не изменялось в процессе диспергирования и исследования облака. Выбор порошков, предназначенных для исследования, был ограничен многими факторами. Частицы порошка должны были иметь размер в пределах от 1 до 30 мк, должны были легко диспергироваться и, наконец, должны были быть достаточно чистыми. Нельзя было использовать гигроскопические или химически активные вещества. Чистота и химическая однородность являлись главными требованиями, и уступая им, приходилось использовать частицы, зачастую не имевшие сферической формы.

В первую очередь в измерениях использовались кварц и сера. Кварц предварительно измельчался пугем дробления или шлифовки. Порошок серы приготовлялся путем дробления серы или ее осаждения из раствора. Путем просеивания порошка получались частицы, величина которых изменялась в нужных пределах. Чтобы избежать контактной электризации, контейнер мог изготовляться из того же самого материала, что и порошок. Недостаток этих двух веществ — неправильная форма частиц, причем крупные частицы были покрыты тонкой пылью. В случае серы это явление было обусловлено сильной электризацией. Для предотвращения образования комков промышленную серу при ее измельчении обычно смешивают с различными примесями. В описываемых измерениях желательно было получить чистую серу. Ошибка в измерениях, вызванная геликоидальным вращением частиц, их замедленным движением и т. д., была мала в сравнении с действительными значениями заряда и скорости частиц. То же самое можно сказать и

в отношении использованных в работе частиц кристаллического или плавленого кварца.

В работе использовался промышленный дробленый кварц. Его предварительно обрабатывали соляной кислотой и тщательно промывали в дистиллированной воде. После этого кварц сушили несколько часов при 120°C и хранили в эксикаторе. Несмотря на эти предосторожности, на поверхности кварца адсорбировалась влага из воздуха, которую можно было удалить только путем длительного прогрева при 500°C . Эти данные полностью согласуются с результатами, полученными Боуденом и Тросселем [Л. 4].

Оказалось, что кварц адсорбирует влагу даже в том случае, когда в эксикатор помещают осушитель P_2O_5 при 22°C . Рост влажности до 80% не изменяет количества адсорбированной влаги. Порошковая сера, по-видимому, не изменяет свойств при адсорбции влаги из воздуха. Высушивать серу путем нагрева, разумеется, невозможно. Попытки удалить влагу с поверхности серы в вакууме при комнатной температуре приводят только к интенсивной возгонке серы. Пересыщенный водяной пар интенсивно адсорбируется на поверхности кварца и серы, в результате чего порошки становятся влажными и сильно комковатыми. Нет указаний, что мономолекулярный слой влаги оказывает влияние на процесс электризации. Есть предположение, что молекулы H_2O адсорбируются на некоторых особых участках поверхности, а размер этих участков по меньшей мере в 3—4 раза превосходит размер частиц, вычисленный из геометрических соображений.

В работе использовался также очень чистый рисовый крахмал, зерна его имеют правильную сферическую форму и примерно одинаковы по размеру (диаметр зерен изменялся в пределах от 3 до 5 $\mu\text{к}$). В процессе развития работы исследовались и другие вещества, в частности тальк, порошок никеля, приготовлявшийся путем обработки куска никеля наждачной бумагой. Из получавшейся смеси чистый никель извлекали магнитом. После этого его восстанавливали в атмосфере водорода. В конце работы был получен почти чистый порошок карбонильного железа. Однако он легко окислялся, и поэтому свойства его поверхности не были достаточно определенными.

Диспергирование порошков не должно было сопровождаться завихрением воздуха. Используемые распылители схематично показаны на рис. 32,а—в. Распылитель, представленный на рис. 32,б, был изготовлен в расчете на максимальную турбулентность потока и значительный контакт распыляемого порошка со стенками распылителя. На рис. 32,а показано распылительное

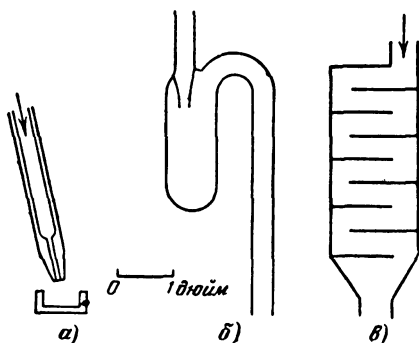


Рис. 32. Устройства, предназначенные для диспергирования порошков, обеспечивающие сравнительно большой или малый контакт между частицами порошка. Устройство а обеспечивает наименьший контакт между частицами; б обеспечивает несколько больший контакт между частицами и меньший контакт между частицами и стенками прибора; в обеспечивает максимальный контакт частиц со стенками прибора.

устройство, которое, напротив, обеспечивает ламинарное движение воздуха и минимальный контакт порошка со стенками. Для того чтобы обеспечить наибольший контакт порошка с некоторой поверхностью, использовалось представленное на рис. 32,в распылительное устройство в форме системы камер, изготовленных из платины или никеля. Для создания потока воздуха с регулируемой интенсивностью использовался специальный насос. Вместо воздуха для этой же цели использовались и другие хорошо просушенные газы. В целом было сделано более 3 000 снимков и сфотографировано более 50 000 траекторий частиц.

2. Результаты измерений

1. Каждое отдельное исследованное облако содержало как положительно, так и отрицательно заряженные частицы.

2. Когда контакт различных веществ был исключен, т. е. при продувании серы после серы или при диспергировании кварца в кварцевом приборе, число положительно заряженных частиц было примерно равно числу отрицательно заряженных частиц.

3. Для частиц, имеющих согласно расчету одинаковый размер, и для частиц любого размера средний положительный заряд оказался равен по абсолютной величине среднему отрицательному.

4. Средний заряд частицы растет при увеличении ее диаметра по закону, являющемуся промежуточным между линейным и квадратичным.

5. В пределах проведенного исследования можно утверждать, что очень мало частиц в облаке оказывалось совсем незаряженными.

Таблица 15

Размер и заряд частиц кварца при использовании кварцевой чаши и кварцевого распылителя (данные Кункеля)

Размер частиц SiO ₂ , мк	Распылитель из SiO ₂					Чаша из SiO ₂				
	Число частиц			Средний заряд		Число частиц			Средний заряд	
	+	0*	-	+	-	+	0*	-	+	-
0—1	147	4	161	15,3	18,2	158	0	157	13,9	14,1
1—2	446	32	474	22,2	23,2	340	8	409	23,4	25,2
2—3	84	5	96	45,8	49,3	127	6	125	52,9	29,8
3—4	29	3	30	72,4	67,3	36	1	35	103,8	86,8
4—5	7	0	8	112	99,2	21	3	23	134	172
5—6	5	0	4	105	117	15	1	9	155	159
6—7	0	0	2	—	342	7	2	6	141	381
Общее число			Общее число		Общее число			Общее число		
718	44	775	20 000	23 000	704	21	764	27 000	31 300	

* Частицы с зарядом, трудно поддающимся определению, рассматривались как незаряженные, а именно при $q < 3$, если $d \approx 1$ мк, и $q < 30$, если $d \approx 10$ мк.

Чтобы сделать перечисленные результаты более наглядными, была построена зависимость заряда частиц в электронах от их размера в микронах для облака частиц кварца. Эта зависимость представлена на рис. 33, где каждая точка соответствует отдельной частице. Всего в этом облаке было исследовано 1 500 частиц. Однако для ясности на рис. 33 представлены результаты, полученные для каждой пятой частицы. Сплошные кривые рис. 33 проведены через средние значения, вычисленные с учетом результатов, полученных для всех 1 500 частиц.

6. Этот результат типичен для однородных порошков. Характерно, что он не зависел от характера процесса распыления. Соответствующие данные, иллюстрирующие эту особенность, приведены в табл. 15.

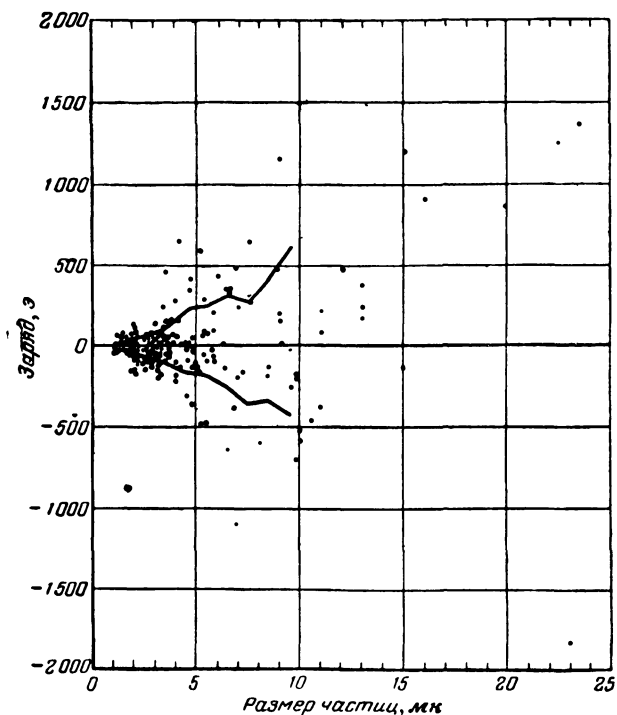


Рис. 33. Заряд частиц в зависимости от их размера при симметричном зарядении (по Кункелю). На графике отмечена только одна из каждых пяти исследованных частиц.

7. Из полученных данных можно заключить, что на процесс электризации частиц их столкновение в турбулентном потоке не оказывало существенного влияния; в основном процесс заряжения был обусловлен разделением соседних частиц. Но нельзя было определить, имело ли место заряжение частиц до их продувания в распылителе или частицы заряжались при отделении друг от друга в процессе распыления.

8. Изменение относительной влажности не оказывало заметного влияния на заряжение, пока порошки не становились настолько влажными, что это затрудняло процесс распыления. Согласно непосредственным исследованиям содержания влаги как функции влажности этого следовало бы ожидать.

Результаты, полученные для различных порошков, а также при контакте различных веществ, представлены в табл. 16.

Таблица 16

Результаты исследования Кункелем однородных и неоднородных систем (симметричное и несимметричное заряжение)

Порошок	Симметричное заряжение			Порошок	Несимметричное заряжение		
	Контейнер	Знак	Отклонение***		Контейнер	Знак	Отклонение***
SiO ₂	SiO ₂	—	0,035	SiO ₂	S	—	0,21
S	S	—	0,036	Ni	SiO ₂	+	0,21
Крахмал	Пирекс	—	0,020	S**	Pt	—	0,60
Тальк	Пирекс	+	0,015	Ni	Pt	+	0,34
SiO ₂	Пирекс	—	0,10	Ni	Ni	+	0,32
Тальк	Ni*	—	0,06	Крахмал	Ni	—	0,33
				SiO ₂	Ni	—	0,39
				SiO ₂	Pt	—	0,50
Незначительное отклонение от симметричного заряжения							
S	SiO ₂	+	0,13				
S	Пирекс	—	0,13				
S**	Ni*	—	0,19				

* Стенки никелевого распылителя оказались покрытыми слоем талька.

** Порошок серы не был достаточно дисперсным.

*** Отклонение от симметричного заряжения оценивалось с помощью отношения

$$x = \frac{N_+ - N_-}{N_+ + N_-}$$

9. Как это ни странно, для большого числа случаев контакта неоднородных веществ наблюдалось практически такое же симметричное заряджение, как и в случае рис. 33. Для кварца, талька и крахмала при использовании распылителя, изготовленного из пирекса, число положительно заряженных частиц оказалось примерно равным числу частиц, заряженных отрицательно. Подобные же результаты были получены Хансеном для порошка CaCO_3 , диспергированного с помощью распылителя, изготовленного из SiO_2 . Продувание порошка серы через трубки, изготовленные из кварца, пирекса или никеля, также приводило лишь к незначительному преобладанию одного из знаков.

10. Изложенным выше результатам можно дать относительно простое объяснение: а) Заряджение частиц вызвано главным образом их разделением, и их заряджение является симметричным по распределению зарядов. б) В опытах некоторые частицы ударялись о стенки распылителя, изготовленного из другого материала (неоднородная система), но относительное число таких частиц было невелико. в) Переход от ламинарного потока к турбулентному не мог обеспечить сколько-нибудь существенного контакта частиц со стенками распылителя; воздушные мешки исключали такой контакт. г) Только наиболее массивные и тяжелые частицы имели достаточную инерцию для того, чтобы удариться о стенку. е) Во многих случаях заряженные мелкие частицы порошка прилипали к стенкам распылителя, в особенности если использовался хороший изолятор, длительно сохранявший заряд. Так, например, тальк прилипал к покрытым платиной стенкам распылителя, в результате чего имело место соударение частиц талька с поверхностью, также покрытой тальком, и асимметрии в распределении заряда не наблюдалось. Это объяснение было подтверждено тем, что при осмотре распылителя его стенки в действительности оказались полностью покрытыми слоем талька.

11. Наиболее резко выраженный случай асимметричного распределения зарядов наблюдался для частиц кварца при использовании распылителя, стенки которого были покрыты слоем поликристаллической серы. В этом случае частицы кварца были заряжены в основном отрицательно. При распылении частиц серы с помощью

кварцевого распылителя, наоборот, частицы порошка были заряжены преимущественно положительно.

12. Асимметрия в распределении заряда увеличивалась с увеличением размера частиц.

13. Все остальные случаи резко асимметричного распределения зарядов были связаны с использованием металлических порошков или металлических распылителей.

14. Частицы в порошках изоляторов при использовании металлических распылителей обнаруживали только отрицательный заряд, и, наоборот, металлические частицы при использовании распылителей из изолирующих материалов обнаруживали положительный заряд.

15. На рис. 34 показано распределение зарядов у частиц кварца при использовании распылителя из платины, иллюстрирующее резкую асимметрию. Каждая точка соответствует отдельной частице.

16. Согласно приближенным измерениям, суммарный асимметричный заряд облака и результирующий заряд металлического распылителя оказались практически одинаковыми.

17. Порошок никеля при использовании распылителя из кварца обнаруживает положительный заряд. Более высокий удельный вес обеспечивает лучший контакт частиц никеля со стенками распылителя.

18. Система из никелевого порошка и никелевого распылителя проявляет себя как неоднородная система. Это неизбежно, так как трудно обеспечить одинаковую степень окисления поверхности листового никеля и никеля в виде порошка. В результате порошок никеля приобретает положительный заряд, так как в этом состоянии никель был предварительно восстановлен в атмосфере водорода, а распылитель с его окисленной поверхностью приобретает отрицательный заряд. Также в контакте с платиной никель заряжается положительно, так как для платины работа выхода больше, чем для никеля.

19. Асимметрия заряжения может быть выражена с помощью отношения $x = \frac{N_+ - N_-}{N_+ + N_-}$. Можно считать, что симметричное заряжение имеет место в том случае, когда величина x меньше обычного статистического отклонения.

20. Чтобы показать, что электризация имеет место при разделении частиц, приготовили смесь легко комкующейся серы с порошком кварца. Смесь очень медленно продувалась в распылитель в форме плоской чаши с помощью вертикального воздушного потока. Крупные частицы оказались весьма редко заряженными, обнаруживая лишь небольшой избыток отрицательных зарядов. Напротив, мелкие частицы (в основном неслипшиеся частицы кварца) в подавляющем большинстве случаев были заряжены отрицательно.

21. Подобный процесс разделения частиц смеси по

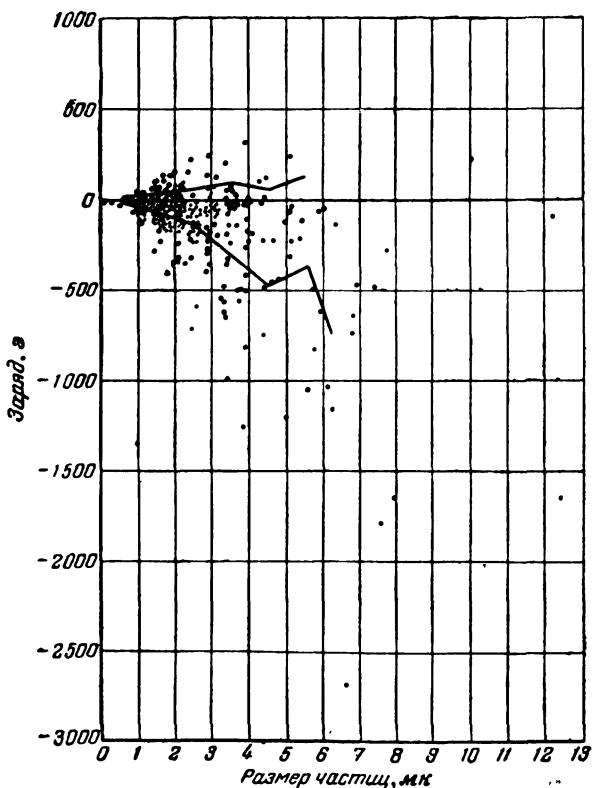


Рис. 34. Заряд частиц кварца в зависимости от их размера. Диспергирование частиц произведено с помощью распылителя, изготовленного из платины. Кривые иллюстрируют несимметричное зарядение.

размеру и заряду в основных своих деталях осуществляется в установках электростатической сепарации. Физически этот процесс разделения должен неизбежно привести к пробою.

Перечисленные выше результаты приводят к следующим важным заключениям:

а) Наблюдаемый процесс заряжения частиц обусловлен контактными явлениями на поверхности и связан с разделением поверхностей соседних частиц или, наоборот, с возникновением контакта. Существенно, что наблюдаемый процесс заряжения не вызывается трением.

в) В противоположность результатам и мнению Дебо, адсорбция газа и влаги на поверхности существенно не влияет на процесс при влажности до 90% и температуре 20° С, за исключением случая гигроскопических веществ.

с) Можно выделить два вида заряжения: симметричное и несимметричное. При симметричном заряжении разность между числом частиц, обладающими противоположными зарядами, деленная на общее число частиц, не превышает обычного статистического отклонения. Этот случай наблюдается в том случае, когда распылительное устройство и частицы изготовлены из одного и того же вещества, находящегося в одном и том же состоянии. При несимметричном заряжении отношение $x = \frac{N_+ - N_-}{N_+ + N_-}$ значительно превышает величину статистического отклонения. Этот случай имеет место при распылении смеси частиц разных веществ через распылитель или когда распылитель выполнен не из того же вещества, частицы которого распыляются.

д) Факты, суммированные в пунктах «а», «в» и «с», однозначно указывают на то, что при разделении поверхностей однородных или разнородных веществ имеет место переход зарядов. Электролитические процессы (гл. 1) не играют при этом никакой роли. Переход зарядов может также иметь место при изломе частиц, сваренных между собой в результате давления, как при холодной сварке.

е) Средний заряд частиц увеличивается при увеличении их размера, но более медленно, чем квадрат их радиуса. Под радиусом при этом понимается радиус экви-

валентной сферы. Однако эта зависимость среднего заряда частицы от радиуса является более быстрой, чем линейная. Все это указывает на то, что переход заряда на единицу доступной для заряда геометрически вычисленной поверхности частицы фактически уменьшается с увеличением размера частицы. Отсюда в свою очередь следует, что площадь реального контакта, где происходит переход заряда, по-видимому, меньше геометрически вычисленной величины поверхности и что эта площадь уменьшается относительно быстрее, чем растет геометрически вычисленная площадь поверхности частицы. В свете как работы Боудена и Тэйбора, так и электронно-микроскопических исследований, обнаруживших неровности частиц, последний вывод представляется нам логичным.

f) Имея в виду приведенные выше результаты и сделанные предположения, автор предложил приводимое ниже объяснение явления симметричного заряжения частиц. На этой основе Кункель и Вейсман произвели статистический анализ и дали общее решение проблемы.

Представим себе совокупность частиц различной величины, находящихся в непосредственном контакте в порошке. Площадь контакта каждой отдельной частицы с соседними частицами в среднем можно считать пропорциональной площади всей поверхности частицы. Мельчайшие из контактов могут быть фактически сварены между собой. При диспергировании порошка происходит разрушение этих контактов. Учитывая, что таких контактов много, можно подсчитать, какова вероятность того, что в процессе их разрушения происходит деформация кристаллической решетки, при которой на одну из граничных поверхностей окажется один или несколько лишних электронов. Назовем далее единичным контактом такой участок поверхности, для которого вероятность перехода одного электрона в ту или иную сторону при разделении поверхностей близка к единице. Таким образом, при контакте двух частиц каждый единичный контакт будет сообщать одной из частиц один лишний электрон и соответственно увеличивать положительный заряд другой частицы также на величину одного элементарного заряда. Допустим также, что для всех частиц число единичных контактов велико и что в однородной системе все направления перехода электронов равновероятны,

Допустим, что для некоторой частицы общее число единичных контактов равно N . Как мы уже указали, число N пропорционально площади поверхности частицы S .

Если обозначить через K число перешедших на частицу электронов, полагая, что $N > K$, то число электронов, перешедших на противоположную сторону контакта, будет равно $N - K$ и, следовательно, изменение заряда на рассматриваемой частице составит $n = (N - K) - K = N - 2K$ элементарных зарядов. Вероятность такого перехода

$$P_K^N = \frac{N!}{2^N (N - K)! K!} = \frac{N!}{2^N \left(\frac{N}{2} + \frac{n}{2}\right)! \left(\frac{N}{2} - \frac{n}{2}\right)!}.$$

N велико, и можно воспользоваться формулой Стирлинга:

$$P_K^N \approx \left(\frac{2}{\pi N}\right)^{1/2} \cdot \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{n}{N}\right)\right]^{(N+n+1)/2} \left[1 - \left(\frac{n}{N}\right)\right]^{(N-n+1)/2}}.$$

Предыдущая формула может быть в свою очередь аппроксимирована распределением Гаусса:

$$P(n) = \left(\frac{2}{\pi N}\right)^{1/2} e^{-\frac{n^2}{2N}}.$$

Тогда для зависимости среднего заряда частицы от ее размера мы получаем следующее простое выражение:

$$\bar{n} = \left(\frac{2}{\pi N}\right)^{1/2} \int_0^{\infty} n e^{-\frac{n^2}{2N}} dn = \left(\frac{2N}{\pi}\right)^{1/2}.$$

Положим $N = \frac{\pi}{2} \alpha^2 S$, откуда следует, что $\bar{n} = \alpha(S)^{1/2}$.

Здесь α — некоторая константа, введенная в предположении, что вероятностная связь между N и S не меняет связи между их средними значениями.

В частности, для частиц, имеющих сферическую форму, $\bar{n} = Bd$, где d — диаметр сферы.

Полученный результат указывает, что величина \bar{n} растет не прямо пропорционально площади поверхности частицы S , а как \sqrt{S} или как диаметр частицы d , если последняя имеет форму шара. Реальная частица не явля-

ется шаром, и действительная величина площади ее поверхности при увеличении эквивалентного диаметра d растет значительно быстрее, чем площадь поверхности эквивалентной сферы, и N больше чем $\frac{\pi}{2} \alpha^2 S_{\text{geom}}$ и близко $\frac{\pi}{2} \alpha^2 S_{\text{irreg}}$. Отсюда следует, что \bar{n} , определенное из $\bar{n} = \alpha^2 (S_{\text{irreg}})^{1/2}$, будет расти быстрее, чем диаметр d , вычисленный из $\bar{n} = \frac{\pi}{2} \alpha^2 S_{\text{geom}}^2$, что и наблюдается в эксперименте.

Необходимо отметить одно обстоятельство, заключающееся в том, что распределение Гаусса, полученное как аппроксимация для P_n^N , требует, чтобы число нейтральных частиц значительно превосходило число заряженных. С другой стороны, если, например, исследуется только 100 частиц, имеющих средний заряд $n=1000$, и размер, заключенный в заданном интервале, то, как это понятно из чисто статистических соображений, число незаряженных частиц будет невелико.

На основе предположений теории можно произвести оценку применительно к табл. 15 числа единичных контактов на одну частицу заданного размера. Для частиц диаметром порядка 2—3 мк получено $N = \pi/2\bar{n}^2 \approx 4000$. Для частиц с диаметром порядка 0,5—1 мк $N/2\bar{n}^2 \approx 400$. Возможно истинное значение заряда для этих частиц несколько выше, так как частицы малого размера находятся в движении дольше и за это время ионы воздуха могут частично нейтрализовать их заряд.

Если теперь вычислить геометрическую площадь поверхности частицы, то можно оценить максимальное усредненное значение площади единичного контакта. Например, для кварца площадь единичного контакта, в пределах которой происходит переход по меньшей мере одного электрона, составляет, согласно расчету, 10^{-10} см². Подобные же значения получаются и для других наблюдаемых частиц. Имеющие место расхождения обусловлены прежде всего неточным определением площади поверхности частиц. Поэтому вычисление таким способом площади единичного контакта представляет лишь оценку ее максимального значения. Поскольку только $1/100$ часть общей поверхности частицы может непосредствен-

но контактировать с соседними частицами, то более реальное значение площади единичного контакта будет около 10^{-12} см². Сделанное уточнение в оценке площади единичного контакта по существу эквивалентно увеличению концентрации дефектов структуры, ответственных за переход электрона, до одного дефекта на 10^4 атомов вместо одного дефекта на 10^6 атомов. Если предположить, что доля реального контакта еще меньше, то следует допустить еще более высокую концентрацию дефектов в решетке, например один дефект на 1000 атомов. Все изложенное указывает, что механизм симметричного заряжения непосредственно связан с другими известными свойствами твердого тела. Это указывает также, что процесс симметричного заряжения имеет место при разрушении контакта между поверхностями твердых тел или при разрушении этих поверхностей. Предельная наименьшая площадь одиночного контакта, при котором это явление может иметь место, в первую очередь определяется концентрацией дефектов или распределением избыточных электронов среди атомов или молекул вещества. Если при этом общая площадь контакта неограниченно возрастает, то в пренебрежении токами утечки и разряда через воздух величина заряда тела \bar{n} также неограниченно возрастает. Тем самым процесс симметричного заряжения может сопутствовать другим процессам электризации и тем самым значительно затруднять анализ этих процессов, в частности процесса несимметричного заряжения.

г) Наконец, совершенно ясно, что при контакте поверхностей различных веществ существует большая вероятность перехода зарядов от одной поверхности к другой. Так, в частности, происходит переход отрицательного заряда от серы к SiO₂, от никеля и платины к сере, от платины и никеля к SiO₂. В то же время при контакте SiO₂ и боросиликатного стекла не наблюдается заметного перехода зарядов. Причины такого перехода зарядов, а также сама природа зарядов могут быть различными. Например, переход зарядов, имеющий место при контакте никеля и платины, обусловлен контактными потенциалами и осуществляется на основе механизма, разобранный в гл. 2. Можно предположить, что вещества, подобные сере и SiO₂, приобретают электроны при контакте с такими металлами, как никель и платина. Так как точ-

ный механизм этого процесса не исследован, то к сказанному нечего добавить. Однако из общих соображений ясно, что переход заряженных носителей, электронов или ионов, при непосредственном контакте двух различных веществ зависит от их свойств и структуры. Несмотря на то, что в описанных экспериментах по распылению порошков несимметричное заряджение, как правило, не наблюдалось, в некоторых специальных случаях оно может иметь место.

h) Ниже будут описаны условия, при которых возможно интенсивное несимметричное заряджение порошкового облака, имеющего место при распылении порошка и его ударе о некоторую поверхность. Эти процессы могут приводить к опасному накоплению больших статических зарядов и искровому пробою.

1. Одним из таких процессов может быть удар достаточно больших по размеру и плотности частиц порошка о некоторую поверхность, приводящий к интенсивному заряджению как частиц, так и этой поверхности с последующей изоляцией этой поверхности и осаждением заряженного порошка на изолированный коллектор или выведением порошка за пределы заряжающего устройства.

2. Другим процессом может быть разделение смеси порошков двух разных веществ, различающихся по плотности и размеру, смешанных в потоке газа. Разделение, основанное на различии их механических свойств (например, на различии сил тяжести) и их поведения в воздушном потоке, сопровождается их заряджением. При такой сепарации противоположно заряженные частицы различных веществ можно отвести в различные емкости (коллекторы). В таком процессе сепарации использовано свойство различных веществ обмениваться зарядами при контакте друг с другом.

Оба указанных выше процесса могут иметь место только при условии относительно малой влажности воздуха, так как в противном случае поверхностные утечки будут уводить заряд с коллектора. Используемые вещества также не должны быть слишком гигроскопичны.

i) Обобщив литературные данные, Гэст [Л. 100] опубликовал подробный перечень веществ, обнаруживающих значительный заряд при взаимном контакте. Ниже приводится перечень некоторых из этих веществ:

1. При смешении порошка сурика Pb_3O_4 с порошком серы происходит интенсивное заряджение смешиваемых частиц, причем сера заряжается отрицательно, а сурик — положительно.

Сепарация смешанных частиц может быть осуществлена без труда, поскольку частицы серы и сурика имеют различную массу. Так как сера имеет желтый цвет, а сурик — красный, то эта смесь удобна для выявления знака заряда поверхностей¹.

2. Известно, например, что удар сухого порошка одной из твердых кислот о металлическую поверхность приводит к заряджению металла положительным зарядом.

В то же время взаимодействие сухого порошка щелочи и металла заряжает последний отрицательно.

Не исключено, однако, что здесь имеют место электролитические эффекты.

3. Сера в контакте с другими веществами обычно заряжается отрицательно. Исключение составляют некоторые сухие кислоты и SiO_2 , в контакте с которыми сера заряжается положительно.

4. Стекло в контакте с различными порошками обычно заряжается положительно. Однако в контакте с некоторыми сухими щелочами стекло заряжается отрицательно.

Не исключено, что эффекты, перечисленные в пп. 3 и 4, также имеют электролитическую природу.

5. Радж [Л. 101] сообщает, что порошок HgS , диспергированный с помощью медной трубки, обнаруживает по сравнению с другими веществами наибольшую величину заряда в расчете на 1 г вещества.

6. По данным Раджа [Л. 101], кукурузная мука также обнаруживает значительный заряд в контакте с распылителем, изготовленным из меди.

7. При диспергировании с помощью металлических распылителей тонкий порошок древесного угля также обнаруживает значительный заряд.

8. Значительный эффект наблюдается и для порошка талька при его диспергировании с помощью металлического распылителя.

¹ Еще Кундт использовал смесь серы и сурика для получения визуального распределения противоположных зарядов на кристаллах-пироэлектриках. (Прим. перев.)

9. Диспергирование порошка CaCO_3 в металлическом распылителе и в атмосфере сухого воздуха также приводит к равномерному и сильному заряджению частиц порошка.

10. В системе, состоящей из порошка сахара, заключенного в стеклянную трубку, сахар оказывается заряженным отрицательно, а стекло — положительно. При продувании порошка сахара через узкую стеклянную трубку может быть достигнута разность потенциалов порядка 20 кВ (Бейерсдорфер [Л. 102]).

11. Легко электризуется и угольный порошок. Блектин и Робинсон [Л. 103] наблюдали интенсивное заряджение угольного порошка при его продувании через железные трубки. При относительной влажности воздуха выше 65% заряджения не наблюдалось. Аналогичные исследования провели Вальтер и Франке [Л. 104]. В этих опытах угольный порошок продувался через длинную стеклянную трубку и затем через отрезок медной трубки, соединенный с электрометром. Оказалось, что частицы порошка заряжены отрицательно. Авторы полагали, что заряджение порошка имело место при его контакте со стеклом.

12. Бенинг [Л. 105] наблюдал электризацию снега, продуваемого и ударявшегося о лед. Знак заряда частиц снега зависел от их размера.

13. В подобных же условиях Хоуг [Л. 106] наблюдал интенсивную электризацию частиц твердой углекислоты при продувании ее через полость.

14. Томас [Л. 107] провел интересные наблюдения над явлением электризации, имеющей место при контакте между металлом (по-видимому, железом) и угольным порошком. Оказалось, что это явление существенно зависит от состояния окисленной поверхности порошка. В этих опытах угольный порошок приготавливался путем измельчения угля и его просеивания через сито с размером ячеек 30 меш. Просеянный угольный порошок мог различное время окисляться на воздухе при 350°C . Приготовленный таким образом порошок пропускали с постоянной скоростью над быстро вращающимся железным барабаном, снабженным специальным кожухом. При этом в этих условиях частицы порошка, прежде чем выйти из заряжающего устройства наружу, неизбежно должны были несколько раз удариться о поверхность барабана.

В этих опытах измерялся заряд изолированной металлической системы. Удельное сопротивление угля было равно 10^9 ом·см и увеличивалось с ростом температуры. Результаты измерений показали, что при использовании неокисленного порошка металл заряжался положительно, заряд составлял 10^{-8} к в расчете на 1 г вещества. Предварительный прогрев порошка на воздухе, который, как предполагалось, приводил к его окислению, снижал заряд и даже изменял его знак. После 5-минутного прогрева угольного порошка при 350°C заряд, будучи по знаку отрицательным, вновь достигал по абсолютной величине значения 10^{-8} к. Это явление было приписано окислению угольного порошка, хотя ответственными могли быть и другие факторы, например изменение содержания влаги в порошке при его прогреве и т. д. Однако это мнение исходило от специалиста, работающего в угольной промышленности и утверждавшего, что в этом процессе имеет место адсорбция примерно 1% кислорода на поверхности частиц угля, что указывало на изменение физических свойств порошка при спекании или при коксовании. При таких обстоятельствах полученные результаты могут быть объяснены изменением акцептерно-донорных свойств частиц порошка, обусловленным хемисорбцией кислорода.

Приведенные выше примеры, несомненно, могут быть использованы и представляют интерес, хотя соответствующие результаты и выводы нельзя считать окончательными.

ж) Прежде чем закончить этот раздел, посвященный электризации порошков, следует напомнить об исследованиях Додда [Л. 6]. Речь идет о наблюдениях за заряджением капелек ртути при ее разбрызгивании с помощью стеклянного распылителя, а также за заряджением шаров из боросиликата. При разбрызгивании ртути автором использовался обычный стеклянный пульверизатор. Стекло заряжалось отрицательно, а капельки ртути приобретали положительный заряд, что соответствует поведению металлов при контакте с сухими твердыми изоляторами. В табл. 17 приведены данные о размере и величине заряда капель. В соответствии с теорией Кункеля между величиной заряда капель и их диаметром имеет место линейная зависимость. Следует отметить, что в этих опытах условия были более определенны,

чем в эксперименте Кункеля, так как капли ртути имели правильную сферическую форму. Потенциал всех капель ртути был одинаков и был равен потенциалу поверхности ртути в момент отрыва капель. Заряд капли $q = CV$, где C — емкость капли, численно равная ее радиусу (см). Заряжение было обусловлено образованием и разрывом контакта между ртутью и стеклом и переходом электронов от ртути к стеклу. Ионы Na^+ , войдя в ртуть, могли путем захвата электронов образовать амальгаму. Однако кажется, что температура была слишком низкой, чтобы амальгамирование имело место, и, как уже указывалось выше, заряжение было обусловлено переходом электронов и их закреплением на акцепторных уровнях в стекле¹.

Таблица 17

Заряд капель ртути в зависимости от их диаметра (ртуть разбрызгивалась с помощью стеклянного распылителя)

Диаметр, мк	Заряд, э
0,75—0,95	36
1,00—1,45	80
1,5—1,9	125
2,0—2,8	175
2,9—3,9	275
4,0—5,6	430

В опытах Додда статистический механизм заряжения исключен, хотя ртуть как металл обладает большой концентрацией электронов (10^{22} электронов на 1 см^3). Если бы разбрызгивание ртути и приводило к статистическому разбросу в величине заряда отдельных капель, то этот разброс устранялся бы за счет высокой проводимости ртути, а результирующий заряд был бы ничтожен, если он вообще имел бы место. Кроме того, ясно, что наблюдаемая электризация может иметь место не только при разбрызгивании ртути, но и при диспергировании любого жидкого металла с помощью распылителя, причем имеет место переход электронов от металла к мате-

¹ Как показали исследования автора, электроны, инжесктированные в чистое боросиликатное стекло в вакууме, не освобождаются под действием света с длиной волны $\lambda = 2537 \text{ \AA}$ (4,9 эв) или более длинноволнового излучения, хотя атомы Na на поверхности этого стекла при освещении ионизируются, причем интенсивность фототока может достигать 10^{-12} а/см^2 при $\lambda = 2537 \text{ \AA}$. (Прим. автора).

риалу распылителя или ионов от материала распылителя к металлу. Подобное явление впервые наблюдал в 1705 г. Хэксби («электрическое свечение»); частично эвакуированная стеклянная трубка, содержащая жидкую ртуть, обнаруживала свечение, заметное в темноте, когда ртуть перекачивалась вдоль трубки. В этом случае статическая электризация приводила к образованию разности потенциалов между стеклом и отделяющейся ртутью, что в свою очередь вызывало тлеющий разряд в газе при низком давлении.

Е. Контактная электризация, наблюдаемая при качении шаров из неорганического диэлектрика по поверхности металла

Выше мы уже описали прибор, использованный Петерсоном [Л. 7] для измерения заряда, возникающего на шарах из диэлектрика, скатывающихся по наклонной металлической пластине. Одновременно исследовалось влияние внешних полей и влажности на этот процесс электризации. Петерсон также исследовал влияние давления газа на процесс заряжения стеклянных шаров.

Как было обнаружено, величина заряда насыщения зависит от скорости качения шаров, а именно — с увеличением качения заряд возрастает. Этому эффекту было дано следующее объяснение. Когда какой-то участок поверхности шара находится в контакте с металлом, емкость этого участка велика, а разность потенциалов мала. В процессе качения по мере отрыва этого участка шара от металла емкость его падает и соответственно этому быстро возрастает разность потенциалов. Разность потенциалов достигает максимального значения в тот момент, когда шар поворачивается на 180° по отношению к первоначальному положению контакта. Большая разность потенциалов и соответственно большая напряженность поля вызывают значительные поверхностные утечки, уменьшающие заряд, возникший при контакте. Но чем быстрее катится шар, тем меньшее время он заряжается за счет поверхностных утечек, вызванных сильным полем.

В соответствии с этим при более высоких скоростях качения заряд, сохраняемый шаром, выше. На рис. 35 представлены зависимости заряда шара в кулонах от

длины пройденного им пути для различных давлений воздуха, в атмосфере которого проводились измерения. Все эти зависимости снимались при достаточно высокой скорости качения шара. В пределах точности эксперимента можно считать, что все кривые в начале координат имеют одинаковый угол наклона, и, следовательно, начальная скорость заряжения одна и та же и не зависит от давления. Напротив, значение заряда, соответст-

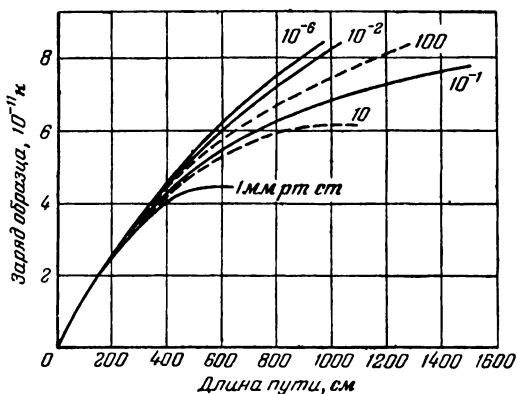


Рис. 35. Заряд, приобретаемый образцом из боросиликатного стекла при его качении по пластине из никеля, в зависимости от длины пройденного пути. Параметром кривых служит давление воздуха (по Петерсону).

вующее насыщению, является функцией давления газа (рис. 36), на что указал еще Дебо. Кривые рис. 36 дают зависимость заряда насыщения от давления воздуха. Кривая *A* снята для необезгаженного образца при низкой скорости качения; *B* — для обезгаженного образца при низкой скорости качения; *C* — для обезгаженного образца при высокой скорости качения. Кривая *C* воспроизводит эффект, наблюдавшийся Дебо, который измерял заряд насыщения в условиях быстрого качения шаров.

Следует напомнить предположение Гилла [Л. 96], что кривой, полученной Дебо, соответствует предельный заряд, ограниченный разрядом, возникающим между заряжаемым шаром и металлической пластиной. Наблюдения Петерсона, показавшие, что при постоянной скоро-

сти заряжения заряд насыщения зависит от давления, полностью подтвердили предположение Гилла. Давление не влияет на процесс переноса заряда, обуславливающий заряжение стеклянного шара в контакте с металлом. Процесс протекает вне всякой связи с давлением. Давление оказывает влияние только на максимальное значение заряда, который может быть сохранен на исследуемом образце, и единственным процессом, ответст-

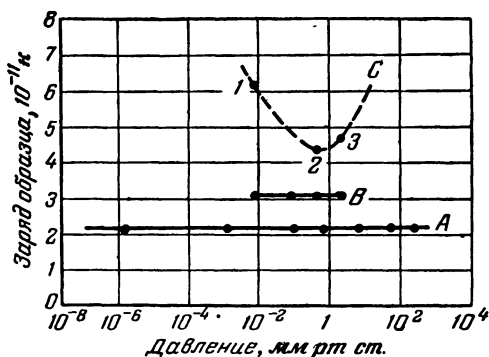


Рис. 36. Заряд образца из боросиликатного стекла, осуществляющего качение по пластине из никеля, в зависимости от давления воздуха. Кривые сняты для различных скоростей качения до и после обезгаживания (по Петерсону).

венным за разряд образца, является газовый разряд. В некоторых случаях этот разряд между шаром и металлической пластиной можно визуально наблюдать в темноте. При использовании влажных или загрязненных поверхностей, а также при относительно малой скорости качения шара поверхностные утечки снижают скорость заряжения. Однако в условиях, когда используются шары с чистой поверхностью и скорость качения достаточно велика, заряжение образца происходит со значительно большей скоростью, чем разряд, и максимальный заряд образца, соответствующий насыщению, ограничен только разрядом в атмосфере газа. Поэтому форма кривой C на рис. 36 определяется зависимостью пробивной прочности воздуха от давления, которая для заданной геометрии электродов имеет минимум при давлении порядка 1 мм рт. ст.

Исследования Петерсона указали также на зависимость скорости заряжения от состояния металлической поверхности (в данном случае никелевой). Тлеющий разряд, возникавший в атмосфере воздуха между стеклянным шаром и металлической пластиной, приводил к окислению никеля, что увеличивало его работу выхода и соответственно уменьшало скорость заряжения шара.

При проведении этих исследований было выявлено много других факторов, влияющих на процесс электризации. Прежде всего оказалось неудобным производить измерения при одновременном качении по наклонной пластине группы шаров. При проведении повторных измерений необходимо было разряжать образцы, для чего они подвергались облучению рентгеном. Однако это было делать нежелательно, так как могло повлиять на состояние поверхности образцов. Необходимо было тщательно обезгаживать всю систему и контролировать одновременно и скорость качения, и длину пройденного пути. Все измерения необходимо было проводить в вакууме, поскольку, как уже указывалось выше, присутствие газа ограничивало максимальное значение заряда.

Использовать шарики очень малого размера было неудобно, так как они прилипали к поверхности. Осуществление контакта за счет качения более удобно, чем путем скольжения, так как трение усложняет процесс в целом.

Руководствуясь приведенными соображениями, Петерсон сконструировал следующую экспериментальную установку, предназначенную для этих измерений.

а) Конструкция прибора. Исследуемый образец представлял собой (рис. 37,а и б) тщательно отполированный шар¹ диаметром 6 мм, изготовленный из диэлектрика. Шар мог осуществлять свободное качение по дну никелевого цилиндра, который приводился во вращение вокруг горизонтальной оси. Цилиндр был установлен на стальном валу со стеклянными подшипниками. Вал приводился во вращение от синхронного двигателя. Цилиндр имел «бочкообразную» форму, исследуемый обра-

¹ Шары изготовлялись из тщательно отожженного материала и подвергались полировке. Точность обработки контролировалась оптически и составляла $\frac{1}{2}$ длины световой волны. Полирование производилось путем перемешивания заготовок, помещенных в сосуде с образцом, посредством воздушной струи (Прим. автора.)

зец находился в середине его центральной части и имел возможность известного перемещения по его образующей. Измерение заряда образца производилось с помощью измерительного электрода, составляющего одну треть замкнутой клетки Фарадея, который укреплялся соосно по отношению к цилиндру и отстоял на 8 мм от его внутренней поверхности. Измерительный электрод предварительно тарировался посредством цилиндра с изолированным сегментом, так что цилиндр вместе с электродом образовывал замкнутую клетку Фарадея.

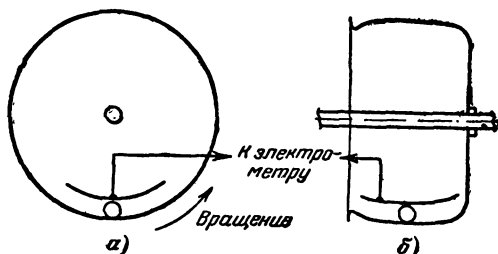


Рис. 37. Схема прибора Петерсона для измерения скорости заряжения шаров при их качении по внутренней поверхности цилиндра.

Измерительный электрод можно было повернуть относительно образца в такое положение, при котором его экран полностью экранировал его от образца. Начальная точка отсчета соответствовала заземленному в этом положении электроду. Цилиндр был постоянно заземлен с помощью графитовых щеток прижатых к валу. Изолированным выводом измерительного электрода служила тонкая проволока, запаянная в обезгаженную и эвакуированную стеклянную трубку, что обеспечивало малую емкость и незначительные утечки на входе. Экранировка вывода обеспечивалась медной фольгой, обернутой вокруг стеклянной трубки. Использование для этой же цели кабеля с полиэтиленовой или полистироловой изоляцией менее надежно, так как даже незначительный изгиб этого кабеля может сопровождаться появлением паразитных зарядов, которые медленно стекают.

Для измерений был разработан ламповый электрометр с отрицательной обратной связью. В отсутствие по-

лезного сигнала разность потенциалов между входом электрометра и его экраном практически была равна нулю, что сводило к минимуму утечки, в то время как диапазон измеряемых напряжений был относительно широк. Сеточный ток электрометра не превышал 10^{-15} а, и им можно было пренебречь в сравнении с наблюдаемыми скоростями заряжения. Для измерения разности потенциалов, возникающей при индуцировании заряда на измерительном электроде, использовался воздушный конденсатор переменной емкости 40—255 пкф для измерения разности потенциалов между сеткой электрометра и цепью обратной связи, обусловленной наличием заряда на измерительном электроде. С 10-омного сопротивления, включенного в цепь электрометра, сигнал подавался на самопишущий потенциометр. Скорость самописца регулировалась в пределах 15—150 см в час.

Вакуумная система состояла из форвакуумного насоса и ртутного диффузионного насоса. В дополнение к ловушке, обычно включаемой между диффузионным насосом и краном, ведущим к непосредственно откачиваемому прибору, использовалась еще одна охлаждаемая жидким азотом ловушка, предотвращавшая попадание паров вакуумной замазки из крана в прибор. Давление измерялось ионизационным манометром. Система легко обеспечивала вакуум до $(3-5) \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст.

Вся система могла обезгаживаться при температуре 350°C для удаления загрязнений, вводимых при формовке. Поверхность никелевого цилиндра очищалась струей абразивного материала, диспергированного в воде. Шлифовка, используемая для этой же цели, была здесь нежелательна, так как она могла привести к внедрению частиц в металл. Окончательная очистка производилась путем обработки моющими растворами, затем паром, кипячением и последующим промыванием в дистиллированной воде.

Было найдено, что в случае кварца и боросиликатного стекла обработка образца азотной и хромовой кислотами и последующее промывание в водопроводной и дистиллированной воде обеспечивают равномерную очистку поверхности и соответственно этому воспроизводимые и надежные результаты измерений. Другие методы, например обработка паром и промывка в ацетоне и в дистиллированной воде, не приводили к надежной очистке

поверхности. Неудовлетворительная очистка поверхности в этом случае иногда приводила к возникновению локальных зарядов противоположного знака. По-видимому, присутствие на поверхности малейших следов грязи приводит к значительным изменениям свойств поверхности; кроме того, загрязненная поверхность обнаруживает большую проводимость. Возможно, что загрязнение поверхности вызывалось различными маслами, которые, несомненно, образовывали комплексы и локально изменяли структуру поверхности.

Некоторая асимметрия цилиндра обуславливала при его вращении попеременное увеличение и уменьшение расстояния от шара до измерительного электрода, что в свою очередь приводило к колебаниям (до 7%) в величине заряда, индуцируемого на измерительном электроде. В результате кривая, получаемая на самописце, была волнистой. Так как шар мог иметь известное боковое перемещение, то за один оборот цилиндра он описывал траекторию, несколько превышавшую длину окружности цилиндра. Однако этот эффект был существен только при низких скоростях вращения цилиндра и приводил в этом случае к незначительному увеличению скорости заряжения образца. Вращение цилиндра, осуществляемое посредством магнитной муфты, было достаточно плавным; только при очень низкой скорости вращения из-за трения в подшипниках были возможны рывки. Когда это приводило к колебаниям образца, измерения переставали быть надежными. Поскольку измерительный электрод и цилиндр не были концентрично расположены в поперечном сечении, индуцированный на измерительном электроде заряд несколько изменялся при перемещении образца в направлении, параллельном оси. В то же время даже при значительных перемещениях образца в направлении вращения этими изменениями можно было пренебречь. Когда заряд образца был большим, его движение становилось совершенно беспорядочным из-за значительного электростатического притяжения к цилиндру, вызывающего его прилипание. При заряде более $4 \cdot 10^{-9}$ к измерения становились вообще невозможными, так как образец настолько прилипал к поверхности, что некоторое время двигался вместе с цилиндром, пока не отрывался и вновь не возвращался на образующую, занимающую наиболее низкое положение.

Предполагалось, что заряд, распределенный равномерно на поверхности шара, однозначно определяет распределение потенциала на этой поверхности. Таким образом, по существу предполагалось, что поверхностная проводимость везде одинакова на поверхности образца и не зависит от напряженности электрического поля. Тогда независимо от конкретного вида распределения потенциала можно считать, что потенциал и, следовательно, градиент потенциала пропорциональны общему заряду образца. Таким образом, определяя заряд образца и измеряя ток утечки, можно определить величину поверхностной проводимости в произвольных единицах. Этот метод можно считать обоснованным только в том случае, когда при измерении в реальных условиях распределение заряда на поверхности образца существенно не отклоняется от первоначального равномерного распределения.

Образцы из боросиликатного стекла обладали относительно высокой поверхностной проводимостью, и измеряемый заряд быстро уменьшался после того, как шар прекращали катать. Это позволяло по спаду заряда со временем, получаемым на ленте самописца, достаточно точно¹ измерить поверхностную проводимость. Уменьшение измеряемого заряда образца в действительности вызывалось перераспределением заряда на его поверхности, причем заряд с верхних участков поверхности стекал вниз — к области контакта образца с неземленным цилиндром. Таким образом, истинная скорость уменьшения заряда образца оказывается значительно меньше, чем наблюдаемая экспериментально с помощью измерительного электрода. Если заряженный шар, покоившийся в течение нескольких минут, повернуть на 180° и тем самым максимально приблизить область, которая раньше контактировала с цилиндром, к измерительному электроду, то сигнал, снимаемый с измерительного электрода, возрастает и становится больше первоначального сигнала, наблюдаемого в момент прекращения качения.

При необходимости проводить измерения в атмосфере газа использовался очень чистый азот, высушенный

¹ Позднее Вагнер высказал сомнение в том, что этими измерениями может быть определено точное значение проводимости. (Прим. автора.)

путем пропускания через ловушку с жидким азотом. Введение в систему азота ни разу не приводило к изменению скорости заряжения или поверхностной проводимости.

Разряд образца в зависимости от его поверхностной проводимости осуществлялся одним из следующих двух методов. Образцы малой поверхностной проводимости (например, шары из плавленого кварца) эффективно разряжались путем качения в атмосфере азота при давлении порядка 4 мм рт. ст. Это давление отвечает минимальному значению заряда насыщения, в свою очередь ограниченного газовым разрядом. Хотя эта операция и не приводила к полному разряду образца, остаточный заряд был мал и он был распределен равномерно по поверхности. Образцы высокой поверхностной проводимости (например, шары из боросиликатного стекла) разряжались путем качения с низкой скоростью. Величина остаточного заряда в этом случае была меньше, чем при использовании газового разряда. В более ранних опытах разряд образцов осуществлялся за счет ионизации газа в приборе рентгеновскими лучами. Для того чтобы быть эффективным в конкретных условиях опыта, этот метод требовал при использовавшейся тогда аппаратуре поддержания газа при давлении, близком к атмосферному, и его облучения в течение нескольких часов. По этим причинам, а также ввиду возможного влияния рентгена на свойства диэлектриков этот метод в настоящей работе не использовался.

Скорость заряжения образца наиболее удобно было определить путем измерения скорости разряда между образцом и измерительным электродом. При давлении порядка 4 мм рт. ст. газовый разряд имел место только в промежутке между образцом и измерительным электродом (а не между цилиндром и образцом). Этим методом измерялся заряд образца в расчете на единицу пути. Случайно этот же метод позволял проверить градуировку измерительного электрода путем сравнения получаемых результатов с начальной скоростью заряжения образца в вакууме. Согласование результатов, полученных этими двумя методами, было вполне удовлетворительным.

б) Экспериментальные результаты, полученные для плавленого кварца. В контакте с никелем образцы из

плавленого кварца приобретают отрицательный заряд. При тщательной очистке поверхность образцов очень однородна, о чем свидетельствуют характеристики заряжения. Ввиду относительно малого расстояния между образцом и измерительным электродом удельный вес заряда на верхней (ближайшей) к электроду части поверхности шара в измеряемом заряде был очень большим. Поэтому электрод в действительности измерял заряд той части поверхности шара, которая в процессе качения оказывалась ближе всего к ней расположена, и если шар был неравномерно заряжен, то в сигнале наблюдались флуктуации. Хотя равномерное распределение заряда на поверхности образца, как правило, не имеет места, тем не менее, когда соблюдались предосторожности, величина флуктуации не превышала 1%.

Поверхность исследуемых образцов загрязнялась в результате обезгаживания всей системы. Возможно, что в процессе обезгаживания часть адсорбентов переходила от никеля к образцу. Повторная очистка кварца в этом случае неизменно восстанавливала первоначальные характеристики заряжения. Некоторое загрязнение образцов обусловлено их длительным пребыванием в вакууме порядка $5 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст. Образцы, приготовленные из разных кусков кварца, обнаруживали примерно одни и те же характеристики заряжения. Поэтому возможно, что полученные результаты имеют общий характер и характеризуют свойства плавленого кварца.

с) *Влияние газового давления.* Было исследовано влияние давления газа, в атмосфере которого имеет место заряжение, на процесс заряжения. Это исследование ставило своей целью выяснить роль газового разряда, который, как это показывали более ранние работы, ограничивал максимальный заряд образца. Для этого максимальная величина заряда измерялась как функция давления азота в пределах от $3 \cdot 10^{-7}$ до 700 мм рт. ст. (рис. 38). Эти результаты оказались воспроизводимыми с точностью до 10% и практически не зависели от скорости качения образца. При низких давлениях колебания образца непосредственно перед измерением приводили к уменьшению измеряемого заряда. Наличие газового разряда было непосредственно установлено путем наблюдения перехода зарядов через газовую среду в пространстве между образцом и измери-

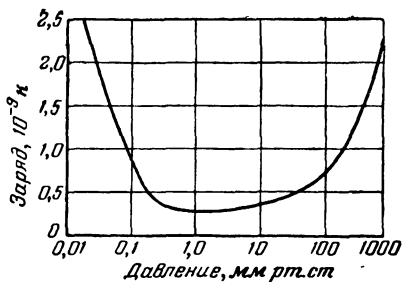


Рис. 38. Максимальный заряд образца из кварца в зависимости от давления азота (по Петерсону).

между образцом и цилиндром. С увеличением давления разряд увеличивался¹, если только скорость роста заряда на образце была при этом относительно велика. Такой интенсивный разряд обуславливал очень неоднородное

тельным электродом. Такой переход зарядов через газ на измерительный электрод мог иметь место только в результате таундсендовского, или искрового, разряда. При давлениях ниже 10 мм. рт. ст. разряд происходил между образцом и измерительным электродом, а при давлениях выше 40 мм. рт. ст. —

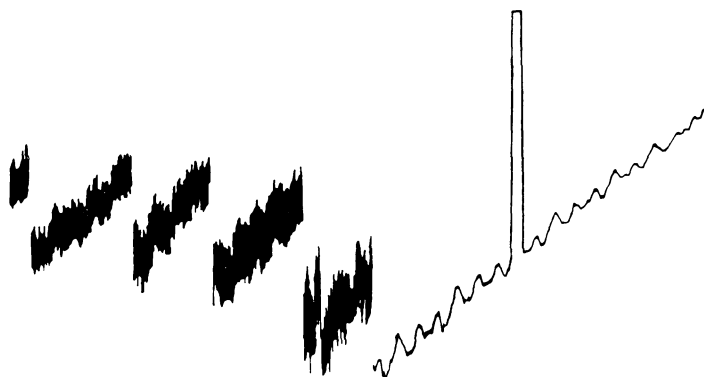


Рис. 39. Осциллограммы, показывающие наличие разрядов между образцом и цилиндром. Справа приведена запись кривой заряджения. Всплеск на кривой получен при заземлении измерительного электрода.

распределение поверхностного заряда на образце, что в свою очередь приводило к значительным колебаниям величины заряда, индуцированного на измерительном электроде. Рис. 39 иллюстрирует протекание процесса

¹ Под увеличением разряда автор, естественно, понимает увеличение разрядного тока. (Прим. перев.)

электризации образца при давлении 400 мм рт. ст. На нем представлены осциллограммы разрядного тока между образцом и цилиндром и кривая роста заряда образца, иллюстрирующая вызванные разрядом колебания заряда на измерительном электроде. Если скорость заряжения образца была мала, то амплитуда разрядных импульсов настолько уменьшалась, что зачастую была незаметна даже в области больших давлений. С уменьшением давления максимальная величина импульса также уменьшалась, что, по-видимому, обусловлено типичным таунсендовским разрядом при очень низких давлениях¹.

Форма зависимости максимального заряда от давления и тот факт, что скорость заряжения не зависит от давления, а главное, что газовый разряд имеет место именно между образцом и измерительным электродом, подтверждает предположение, что зависимость максимального заряда от давления обусловлена именно газовым разрядом.

Зависимость максимального заряда от давления очень похожа на зависимость потенциала зажигания искрового разряда между двумя электродами от давления и от расстояния между электродами. Для иллюстрации этого сходства обе кривые приведены на рис. 40. Обычно потенциал зажигания исследуется как функция параметра в виде произведения pd , где p — давление газа в миллиметрах ртутного столба, а d — расстояние между электродами в сантиметрах. Из рис. 40 видно, что, в то время как потенциал зажигания разряда V_s выше точки своего минимума зависит примерно линейно от pd , зависимость максимального заряда $q_{\text{макс}}$ от давления носит более плавный характер, и изменяется более медленно, чем V_s .

Потенциал зажигания V_s достигает минимума при $pd=1$ (в атмосфере азота при расстоянии между элект-

¹ Интересно отметить, что таунсендовский разряд имеет место в том случае, когда образец из стекла или кварца является катодом, а металл — анодом. В связи с этим встает вопрос о величине γ для таких диэлектриков. Количественная оценка этого значения была выполнена Рохатджи в лаборатории автора. Измерения внешнего фотоэффекта показали, что для боросиликатного стекла в вакууме $\lambda=2537 \text{ \AA}$ и $\gamma=10^{-4}$, что соответствовало току 10^{-12} а/см^2 . Для более коротких волн $\gamma=10^{-3}$. (Прим. автора.)

тродами 5 мм), тогда как максимальный заряд $q_{\text{макс}}$ имеет минимум при давлении $p = 2 \text{ мм рт. ст.}$ Так как расстояние между измерительным электродом и цилиндром составляет 8 мм и оба они заземлены, а диаметр образца 6 мм, то мы приходим к выводу, что разряд имеет место между измерительным электродом и верхней частью поверхности образца, где расположены точки с наибольшим потенциалом. Для давлений, меньших

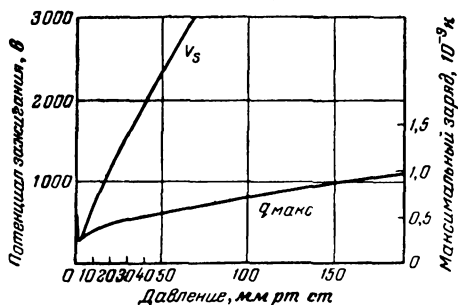


Рис. 40.

$q_{\text{макс}}$ — максимальный заряд образца из кварца в зависимости от давления азота; V_s — потенциал возникновения разряда между двумя электродами, отстоящими на расстоянии 5 мм, в зависимости от давления азота; расстояние между электродами соответствует расстоянию между образцом и измерительным электродом.

1 мм рт. ст., разряд затруднен, так как фиксированное расстояние между верхней частью образца и измерительным электродом оказывается слишком малым. Однако при вращении потенциал верхних участков делает возможным разряд с участков поверхности, расположенных на большем расстоянии от электрода, и приводит, следовательно, к дальнейшему понижению $q_{\text{макс}}$. При давлениях порядка $10^{-3} \text{ мм рт. ст.}$ разряд уже невозможен, так как ни один участок на поверхности образца не обладает для этого достаточным потенциалом.

Когда давление превосходит значение, соответствующее минимуму заряда на образце, становится возможным разряд между цилиндром и прилегающей к нему поверхностью образца. Для нижней полусферы, граничащей с цилиндром, при данном давлении имеет место одна и та же зависимость от соответствующего расстояния

до цилиндра как для потенциала зажигания разряда, так и для потенциала каждой точки. Поэтому заданное значение давления определяет ту часть поверхности нижней полусферы, для которой условия разряда наиболее благоприятны. С увеличением давления этот участок поверхности перемещается вниз по направлению к точке контакта между образцом и цилиндром, причем площадь этого участка возрастает. Достаточно возникнуть разряду в какой-то одной точке этого участка. После чего возникший разряд стимулирует разряд в других точках, пока весь участок не разрядится. Таким образом, с увеличением давления интенсивность возрастает, а распределение разряда на поверхности образца становится все менее равномерным при том, однако, условии, что скорость заряжения образца в этом диапазоне давлений относительно велика, как это показано на рис. 39. Если, напротив, скорость заряжения мала, то разряд может быть локализован в соответствующем участке поверхности, незначителен по интенсивности и в соответствии с этим распределение заряда на поверхности образца является более равномерным. При давлениях, меньших значения, соответствующего минимуму $q_{\text{макс}}$, площадь участка, для которого может иметь место разряд, уменьшается. Поэтому и интенсивность разряда становится меньше, чему соответствует большая равномерность в распределении заряда на поверхности образца.

То обстоятельство, что при давлениях ниже 10 мм рт. ст. разряд происходит между образцом и измерительным электродом, объясняется наличием между образцом и электродом относительно большего расстояния. При более высоких давлениях, наоборот, оптимальным является расстояние, меньшее, чем расстояние между образцом и электродом, в результате чего разряд имеет место между образцом и цилиндром.

Наибольший достижимый заряд, не вызывающий одновременно газового разряда, это наиболее равномерно распределенный на поверхности заряд. Если произошел разряд с части поверхности образца, что вызвало уменьшение его общего заряда, то тогда заряд некоторых других участков поверхности становится достаточным, чтобы вызвать новый разряд. Так, следующие один за другим разряды постепенно уменьшают общий заряд образ-

ца и приводят к его резко неравномерному, кусочному распределению на поверхности. Наконец, достигается приближенно установившееся состояние, при котором общий заряд образца значительно меньше того заряда, которым мог бы обладать образец в случае равномерного распределения заряда на его поверхности. Этот процесс наглядно иллюстрирует рис. 39.

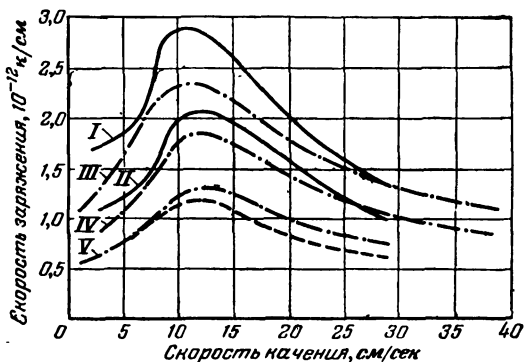


Рис. 41. Скорость зарядки плавленного кварца в зависимости от скорости качения.

I — очищенный образец; *II* — очищенный образец при 55°C ; *III* — образец, загрязненный в результате обезгаживания прибора при 225°C ; *IV* — то же при 325°C ; *V* — образец, дополнительно загрязненный в результате выдержки несколько недель в вакууме; пунктирные кривые иллюстрируют уменьшение скорости зарядки в результате длительного качения образца.

d) Скорость зарядки. В результате измерения скорости зарядки, измеряемой зарядом, приобретенным образцом на протяжении 1 см пути качения, было найдено, что эта скорость не зависит от давления в диапазоне от $3 \cdot 10^{-7}$ до 700 мм рт. ст. Если скорость зарядки не зависит от давления, то ее удобно и надежно определять путем измерения скорости роста заряда на измерительном электроде, переходящего на него от образца в результате газового разряда. Кривая *I* на рис. 41 дает зависимость скорости зарядки от скорости качения для образца из кварца с тщательно очищенной поверхностью. Кривые *III*, *IV* и *V* иллюстрируют уменьшение скорости зарядки в результате загрязнения поверхности образца, вызванного обезгаживанием системы при 225°C и повторно при 325°C , и дальнейшего загряз-

нения вследствие длительного (две недели) последующего пребывания образца в вакууме порядка $3 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст. Все эти кривые обнаруживают максимум скорости заряжения в некоторой промежуточной области значений скорости качения. Продолжительное качение образца с большой скоростью вызывает уменьшение скорости заряжения, как это показано пунктирной кривой V. Для восстановления первоначального значения скорости заряжения необходимо подвергнуть образец длительному качению с малой скоростью.

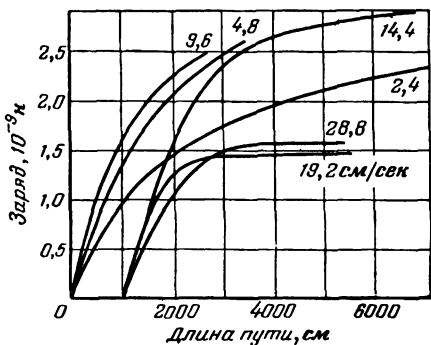


Рис. 42. Заряжение в вакууме очищенного образца из кварца при разных скоростях качения. Кривые, соответствующие скоростям качения более 10 см/сек, для наглядности смещены вдоль оси абсцисс.

На рис. 42 представлены зависимости общего заряда на образце из кварца от величины пройденного им в процессе качения пути при различных значениях скорости качения. Перед этими измерениями поверхность образца вновь подвергалась очистке. Кривые, соответствующие малым скоростям качения (меньшим чем 10 см/сек), выходят из начала координат и имеют в общем одну и ту же форму. Кривые, соответствующие скоростям качения, превосходящим 10 см/сек, для наглядности смещены относительно начала координат. На рис. 42 видно, что эти кривые также имеют примерно одну и ту же форму, отличающуюся, однако, от формы кривых, соответствующих малым скоростям качения. Начальный наклон всех этих кривых дает значения ско-

рости заряжения, соответствующие кривой I на рис. 41. При увеличении скорости качения образца в вакууме его максимальный заряд также возрастает, достигая в некоторой промежуточной области максимума, а потом резко падает. Эти зависимости представлены на рис. 43 и отвечают тому же состоянию поверхности образца, что и соответствующие кривые рис. 41.

То обстоятельство, что в области больших скоростей качения величина максимального заряда относительно

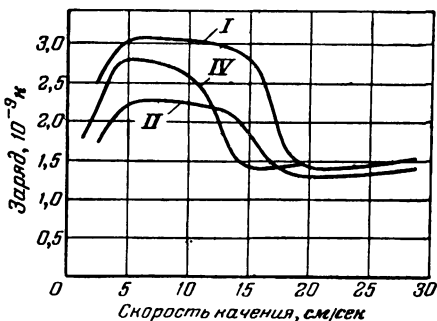


Рис. 43. Максимальный заряд образца из плавленного кварца в вакууме в зависимости от скорости его качения.

I — очищенный образец; II — очищенный образец при 55° С; IV — образец, загрязненный в результате обезгаживания прибора при 325° С.

мала и кривые заряжения имеют специфическую форму, указывает на изменение свойств поверхности образца, вызванное самим процессом качения. Подтверждением этому служит тот факт, что максимальный заряд образца несколько уменьшается после непрерывного качения с высокой скоростью. Чтобы непосредственно убедиться в изменении поверхностных свойств, образец подвергался непрерывному качению со скоростью 12 см/сек, пока не был достигнут максимальный заряд. Затем образец был остановлен и находился в покое в течение 20 мин, после чего снова был приведен в движение с прежней скоростью. Оказалось, что в этих условиях (после отдыха) максимальный заряд на образце сначала вырос, а потом постепенно упал до первоначального значения. Это с очевидностью показывает, что поверхностные

свойства образца отличны от свойств поверхности образца после его продолжительного качения.

Изменение поверхностных свойств образца может быть вызвано нагревом поверхности в результате механической работы по преодолению сил электростатического притяжения, что в свою очередь приводит к увеличению поверхностной проводимости. Чтобы проверить это предположение, были произведены измерения с образцом из кварца, имеющим чистую поверхность и нагретым вместе со всей системой до 55°C (на 30°C выше комнатной температуры). Полученные кривые заряжения совпадают по форме с кривыми рис. 42, но проходят соответственно ниже. Как показывает кривая II на рис. 43, значения максимального заряда оказались в этом случае ниже, чем соответствующие значения, полученные для кварца при комнатной температуре и представленные кривой I. Кривая II на рис. 46 (см. ниже) дает поверхностную проводимость образца при 55°C , измеренную непосредственно после его качения с разной скоростью. Следует иметь в виду, что эти данные являются в достаточной степени приближенными, так как даже при этой температуре поверхностная проводимость кварца достаточно мала, и ее точное измерение затруднительно. Тем не менее полученные результаты свидетельствуют о росте проводимости с увеличением скорости качения. Эти же результаты (кривая II на рис. 46) показывают, что при скоростях качения выше 30 см/сек поверхностная проводимость несколько уменьшается. Этот результат является сомнительным, хотя, как это видно из рис. 43, кривые зависимости максимального заряда образца от скорости его качения поднимаются несколько вверх в области больших скоростей. Возможно, что этот результат объясняется некоторой нестабильностью движения образца, например возможными подскоками, хотя на глаз они и не заметны.

Поверхностная проводимость кварца может быть вычислена путем измерения спада заряда образца после того, как он находился порядка 40 или 60 ч в состоянии покоя. При комнатной температуре поверхностная проводимость кварца $K=0,1$ (в относительных единицах). Измерения непосредственно после прекращения качения образца дали значения K , лежащие в интервале от 0,4 до 2. Таким образом, оказывается, что поверхностная

проводимость после качения образца значительно возрастает, в особенности если качение производилось с большой скоростью.

е) *Боросиликатное стекло.* Одним из мотивов, побудивших выбрать боросиликатное стекло в качестве объекта исследования, было желание изучить особенности заряжения материала, обладающего по сравнению с кварцем значительно более высокой поверхностной проводимостью. Именно поэтому было выбрано боросиликатное стекло, поверхностная проводимость которого в вакууме на три или четыре порядка выше поверхностной проводимости плавленого кварца. Боросиликатное стекло в контакте с никелем заряжается отрицательно. Свойства его при заряджении в общем те же, что и для кварца.

Несмотря на различие в поверхностной проводимости, значения максимального заряда и скорости заряджения для боросиликатного стекла совпадают по порядку величины с соответствующими значениями для кварца. Однако для образцов из боросиликатного стекла нет такой хорошей воспроизводимости результатов измерений, какие показал кварц. Это можно было бы объяснить двумя причинами. С одной стороны, поверхность боросиликатного стекла более интенсивно загрязняется, чем поверхность кварца. С другой стороны, для образца из боросиликатного стекла наблюдается уменьшение скорости заряджения после того, как этот образец покоился некоторое время в заряженном состоянии. Последнее не удивительно, так как большие локальные поля могут вызывать перенос ионов, что приводит к изменению структуры. Миграция ионов в таких стеклах была обнаружена в действительности. Этот эффект не наблюдался в кварце с его более устойчивой структурой¹. Продолжительное качение образца восстанавливает присутствующую ему первоначальную скорость заряджения, которая уменьшалась в результате длительного пребывания заряженного образца в состоянии покоя.

Первоначально очищенный образец вновь загрязняется после пребывания 1 или 2 дня в вакууме поряд-

¹ Это утверждение автора заслуживает некоторого уточнения. Речь идет о плавленом, а не о монокристаллическом кварце. Как показали исследования Л. Г. Ченцовой, в монокристаллах кварца имеет место большая подвижность ионов в направлении оптической оси, обусловленная структурой кристалла. (*Прим. перев.*)

ка $5 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст. После пребывания образца в вакууме несколько дней свойства его поверхности стабилизируются и остаются более или менее постоянными, пока вся система не подвергается обезгаживанию при 225°C . После этого поверхность образца вновь загрязняется, как это и имеет место в случае кварца. Обезгаживание системы при 325°C снова вызывает загрязнение поверхности образца.

В пределах ошибок измерений зависимость максимального заряда образца от давления совпадает с соответствующей зависимостью для кварца, хотя в области очень больших и очень малых давлений разряд возникал при более высоких значениях скорости качения. При давлениях, применяемых для измерения скорости заряжения, амплитуда импульса разряда на измерительный электрод оказалась больше, а частота разряда меньше, чем для кварца.

Скорость заряжения в зависимости от скорости качения представлена на рис. 44. Хотя численные значения скорости заряжения для боросиликатного стекла меньше, чем для кварца, форма соответствующих кривых полностью совпадает, а их максимум приходится на одно и то же значение скорости качения. Как и для кварца, для исследуемого образца было обнаружено уменьшение скорости заряжения после продолжительного качения с большой скоростью, как показывают пунктирные кривые рис. 44. Продолжительное качение с малой скоростью восстанавливало первоначальное значение скорости заряжения образца.

Рисунок 45 иллюстрирует зависимость максимального заряда образца от скорости его качения в вакууме. Кривые не обнаруживают крутого спада в области больших скоростей качения, как это имеет место в случае кварца. Это означает, что поверхностная проводимость боросиликатного стекла растет со скоростью качения медленнее, чем проводимость кварца. Это видно, в частности, из кривых рис. 46, показывающих зависимость поверхностной проводимости кварца и боросиликатного стекла от скорости качения, хотя данные для кварца носят скорее качественный характер, однако точность их достаточна для того, чтобы убедиться, что относительное увеличение поверхностной проводимости кварца при росте скорости качения много больше, чем для боросили-

катного стекла. Сопоставление кривых рис. 45 и 46 показывает, что уменьшение максимального заряда обусловлено увеличением поверхностной проводимости. При этом, как и следовало ожидать, скорость качения, соответствующая максимуму заряда, увеличивается вместе с увеличением поверхностной проводимости.

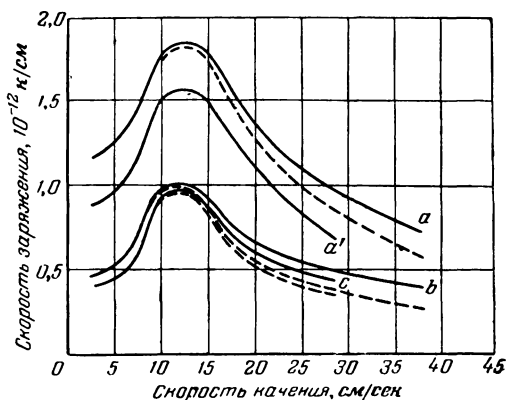


Рис. 44. Скорость зарядки в зависимости от скорости качения для образца из боросиликатного стекла.

a — очищенный образец; *a'* — образец, загрязненный в результате выдержки несколько дней в вакууме; *b* — образец, дополнительно загрязненный путем обезгаживания прибора при 225° ; *c* — то же путем обезгаживания при 325° С; пунктирные кривые иллюстрируют уменьшение скорости зарядки в результате длительного качения образца.

f) *Интерпретация экспериментальных данных.* Описанные выше результаты показывают, что характеристики зарядки кварца и боросиликатного стекла весьма близкие. В обоих случаях скорость зарядки не зависит от давления, но изменяется при загрязнении поверхности образца. Максимальный заряд хотя и изменяется вместе с изменением условий на поверхности образца, но особенно сильно он зависит от давления. В обоих случаях для обоих веществ максимальный заряд уменьшается при увеличении поверхностной проводимости. С увеличением скорости качения максимальный заряд и скорость зарядки в обоих случаях растут, достигают максимума в некоторой промежуточной области и затем падают. Скорость зарядки после достижения макси-

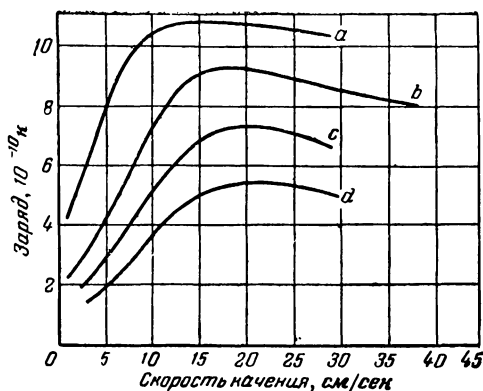


Рис. 45. Максимальный заряд боросиликатного стекла в вакууме в зависимости от скорости качения.

a — очищенный образец; *b* — образец, загрязненный в результате обезгаживания прибора при 225° С; *c* — то же путем обезгаживания прибора при 325° С; *d* — представляет собой случай *c* с той разницей, что измерения проведены при 55° С.

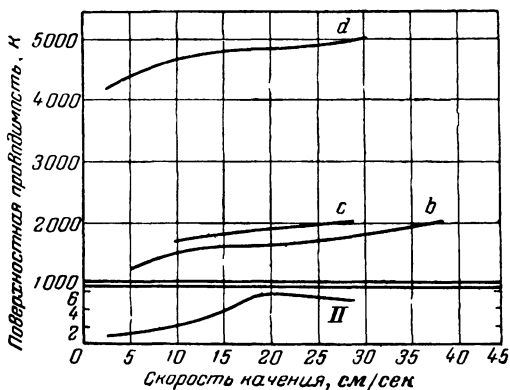


Рис. 46. Поверхностная проводимость в зависимости от скорости качения.

b — образец из боросиликатного стекла, загрязненный в результате обезгаживания прибора при 225° С; *c* — то же после обезгаживания при 325° С; *d* — представляет собой случай *c* с той разницей, что измерения проведены при 55° С; *II* — очищенный образец из плавленого кварца при 55° С.

мума в обоих случаях резко падает. Что касается величины заряда, то после достижения максимума его зависимость от скорости качения в одном случае (кварц) характеризуется резким спадом, после чего заряд почти не изменяется, а в другом случае (боросиликатное стекло) — весьма медленным спадом. Знак заряда того и другого вещества не зависит от всех этих факторов, если только поверхность образцов была тщательно очищена.

Сопоставление этих результатов приводит к тому выводу, что процессы, лежащие в основе заряжения диэлектрика в контакте с металлом, естественно разбить на две группы. В первую группу входят процессы, определяющие направление перехода заряда и величину заряда, переходящего через единицу поверхности непосредственного контакта. Вторая группа объединяет процессы, ответственные за распределение заряда на поверхности образца. Нам представляется целесообразным рассмотреть эти группы процессов самостоятельно.

г) *Первичный процесс, ответственный за переход зарядов.* Первичный процесс, лежащий в основе заряжения, состоит в переходе электронов от металла к диэлектрику. Этот процесс аналогичен переходу электронов при возникновении контактной разности потенциалов между металлами с разной работой выхода, когда электроны переходят от металла с меньшей работой выхода к металлу с соответственно большей работой выхода.

Переход зарядов — явление поверхностное, поэтому не представляется возможным четко разграничивать влияние истинной величины работы выхода и поверхностных состояний. Так как истинная величина работы выхода определяется объемными свойствами диэлектрика, а методы ее измерения всегда так или иначе связаны с поверхностью, то не следует ожидать, что разные методы измерения приведут к одному и тому же значению. Например, при определении работы выхода фотоэлектрическим методом необходимо принять во внимание существование заполненных уровней, тогда как при контактном заряжении диэлектрика отрицательным зарядом, что здесь имеет место, определение так называемой работы выхода может быть произведено только с учетом незаполненных уровней, являющихся акцепторами

электронов. Кроме того, эти уровни, если только они существуют, должны быть локальными. В противном случае акцептированные электроны могли бы свободно уйти назад по направлению к контакту и покинуть диэлектрик. Исследованные диэлектрики имеют аperiодическую структуру, и в настоящее время не представляется возможным произвести расчет соответствующей им схемы энергетических уровней. Больше того, сама возможность использования для этих диэлектриков схемы энергетических уровней или зон является необоснованной. Тем не менее равномерность заряжения и его воспроизводимость, имеющие место при благоприятных условиях, показывают, что по крайней мере здесь имеет место некоторое распределение уровней или состояний, причем можно говорить о вполне определенном среднем значении энергии активации.

Пока имеется мало экспериментальных доказательств в подтверждение этого предположения. Однако таким качественным подтверждением является, например, тот факт, что боросиликатное стекло в контакте с никелем, имеющим слегка окисленную поверхность, заряжается значительно меньше, чем в контакте с относительно чистым никелем. Двойной электрический слой, образованный электроотрицательным кислородом, увеличивает работу выхода никеля, что приводит к уменьшению разности работ выхода соответственно никеля и стекла (стекло заряжается отрицательно в обоих случаях и, по-видимому, обладает большей эффективной работой выхода, чем никель).

h) Вторичные процессы, ответственные за перераспределение зарядов. По-видимому, имеется два вторичных процесса, ответственных за величину и распределение зарядов на поверхность диэлектрика: поверхностная проводимость и газовый разряд, имеющий место между достаточно сильно заряженным образцом и другим электродом.

i) Поверхностная проводимость. Предположив, что при контакте диэлектрика и металла между ними возникает контактная разность потенциалов, приходим к выводу, что в области эффективного контакта электроны будут переходить от металла к диэлектрику. Область эффективного контакта может быть определена как такая область, в пределах которой расстояние от поверх-

ности металла до поверхности диэлектрика достаточно мало для того, чтобы переход электронов в действительности имел место. Размер этой области в каждом случае зависит от формы и качества обработки контактирующих поверхностей, а также от давления в точке контакта, которое может значительно возрастать за счет электростатического притяжения, особенно в том случае, когда образец сильно заряжен.

В процессе качения образца его заряженный участок удаляется от поверхности металла и соответствующая разность потенциалов возрастает. Таким образом, вдоль поверхности образца возникает градиент потенциала, приводящий к обратному движению электронов по направлению к точке контакта. Величина этого разрядного тока зависит от градиента потенциала и поверхностной проводимости. При заданном разрядном токе заряд, стекающий таким образом с элемента поверхности, зависит от промежутка времени, в течение которого действует вышеупомянутое сильное электрическое поле. Поэтому следует ожидать, что скорость утечки заряда в направлении точки контакта, обусловленная поверхностной проводимостью, должна уменьшаться при увеличении скорости качения образца. При этом было бы неправильно считать, что стекающий заряд обратно пропорционален скорости качения образца, так как при увеличении скорости качения возрастает общий заряд на образце, а с ним и соответствующий градиент потенциала и разрядный ток. Кроме того, все без исключения ранее заряженные участки поверхности образца вызывают разрядный ток в направлении точки контакта, в особенности те участки, которые в процессе вращения образца близко подходят к поверхности металла. Эти утечки также определяются проводимостью и фактором времени. Следовательно, увеличение скорости качения образца приводит к уменьшению скорости утечки заряда.

Если предположить, что при заданной скорости качения образца скорость заряжения пропорциональна величине незаряженной части его поверхности, а скорость разрядки пропорциональна общему заряду образца, то для результирующей скорости заряжения получаем следующее выражение:

$$\frac{dq}{ds} = a \left(1 - \frac{q}{q_0} \right) - kq, \quad (4-1)$$

откуда

$$q = \frac{a}{B} (1 - e^{-Bs}); \quad B = \frac{a + kq_s}{q_s}, \quad (4-2)$$

где $\frac{a}{B} = q_m$ — максимальный заряд. Результирующая скорость заряжения $\frac{dq}{ds}$ — это заряд, приобретаемый образцом на единицу длины его пути.

Величина q_s представляет собой общий заряд насыщения в отсутствие разряда образца. Величина $1 - q/q_s$ в ранней стадии заряжения пропорциональна еще не заряженной части поверхности образца, которая поэтому может акцептировать электроны со скоростью a , где a — заряд, приобретаемый единицей поверхности на единицу длины пути. После того как образец приобрел известный заряд, ранее заряженные участки его поверхности, успевшие разрядиться в результате поверхностной проводимости, могут снова приобретать дополнительный заряд. Член $a\left(1 - \frac{q}{q_s}\right)$ в уравнении (4-1) учитывает и это обстоятельство. Предполагается, что константа k в выражении для скорости разряда образца, обусловленной утечкой электронов из заряженных участков поверхности по направлению к точке контакта, прямо пропорциональна поверхностной проводимости. Указанным способом поверхностную проводимость можно непосредственно измерить и выразить в произвольных единицах.

Подставляя $B = a/q_m$ (в 4-2) получаем:

$$q = q_m (1 - e^{-as/q_m}); \quad (4-3)$$

$$\frac{dq}{ds} = a (e^{-as/q_m}). \quad (4-4)$$

Все величины, входящие в эти выражения, могут быть определены экспериментально.

Однако, как уже указывалось выше, в реальных условиях эксперимента очень трудно полностью разрядить образец. В действительности он разряжается не до конца, и перед началом измерений на его поверхности имеет место равномерное распределение заряда с относительно малой плотностью. Поэтому экспериментальные кривые заряжения снимаются для образца, уже

имеющего на поверхности некоторое начальное равномерное распределение заряда. В этом случае уравнение (4-1) приобретает вид:

$$dq/ds = a(q_s - q_i - q) - k(q_i + q),$$

где q — дополнительный заряд, возникший в процессе электризации образца сверх имеющегося первоначального заряда q_1 . Тогда

$$q = (q_m - q_i)(1 - e^{-as/qB}) = q'_m(1 - e^{-as/q_m}); \quad (4-5)$$

$$\frac{dq}{ds} = \frac{(q_m - q_i)}{q_m} (e^{-as/q_m}) = \frac{q'_m}{q_m} (e^{-as/q_m}). \quad (4-6)$$

Таким образом, уравнение кривой заряжения для случая, когда имеет место начальное равномерное распределение заряда на образце, с точностью до множителя совпадает с аналогичным уравнением, соответствующим случаю, когда начальный заряд равен нулю. Благодаря наличию множителя q'_m/q_m скорость заряжения уменьшается.

Для экспериментальной проверки полученного выражения (4-6) были использованы кривые заряжения для кварца, снятые при 55°C и подобные кривым, представленным на рис. 42. На рис. 47 эти кривые представлены в полулогарифмическом масштабе в виде зависимости $\ln(q'_m - q)$ от пройденного образцом расстояния. Экспериментальные точки, соответствующие кривым заряжения при малых скоростях качения, как это следует из (4-5), легли на прямые линии. В то же время кривые заряжения, соответствующие большим скоростям качения, заметно не спрямляются. Этот факт хорошо согласуется с тем, что, как это видно из рис. 42, кривые заряжения, соответствующие малым скоростям качения, хорошо удовлетворяют экспоненциальной зависимости (4-5), в то время как форма кривых для больших скоростей качения резко отлична от теоретической. Кроме того, для образца из кварца при больших скоростях качения максимальный заряд значительно меньше.

Указанное выше несоответствие между теоретической и экспериментальной формой кривых для больших скоростей качения можно объяснить или уменьшением скорости перехода электронов или же тем, что при длительном качении образца с большой скоростью возра-

стает и скорость его разряда. Первое объяснение представляется маловероятным, так как скорость заряжения растет со скоростью качения образца, тогда как общий его заряд уменьшается с увеличением этой скорости. Эти же соображения приводят нас к тому выводу, что действительной причиной является рост поверхностной проводимости в процессе длительного качения образца с большой скоростью, что подтверждают и

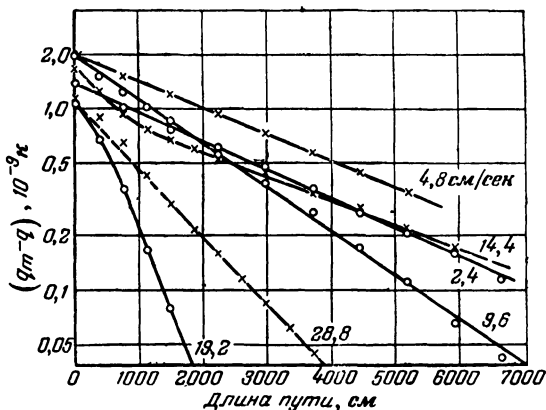


Рис. 47. Кривая заряжения для плавленого кварца при 55°C в полулогарифмическом масштабе. Согласно соотношению (4-5) в этом масштабе зависимость должна быть прямолинейной.

кривые рис. 46, иллюстрирующие изменение поверхностной проводимости в процессе длительного качения образца с различной скоростью. Выше указывалось, что этот рост поверхностной проводимости обусловлен нагревом поверхности образца при больших скоростях качения. Измерения также показали, что при нагреве образца до 55°C его поверхностная проводимость резко увеличилась. Из этих результатов следует, что для объяснения наблюдаемого роста поверхностной проводимости при больших скоростях качения достаточно увеличения температуры поверхности на 5°C для боросиликатного стекла и на 15°C для кварца. Можно предположить, что нагревается относительно тонкий поверхностный слой диэлектрика и поэтому когда образец останавливают, этот слой охлаждается за счет объемной те-

плопроводности диэлектрика. Такой образец, нагретый с поверхности, охлаждается значительно быстрее, чем равномерно нагретый, что объясняет быстрое восстановление поверхностных свойств образца, когда он покоится. Теплопроводность боросиликатного стекла значительно выше, чем кварца, поэтому поверхностная проводимость образца из кварца, охлаждающегося в процессе качения значительно медленнее, растет со скоростью качения во много раз быстрее, чем в случае боросиликатного стекла (рис. 46).

Нет ничего удивительного в том, что качение образца с большой скоростью приводит к нагреву его поверхности, так как его движение сопровождается попеременным приближением и удалением участков поверхности образца к месту контакта, чему сопутствует периодическое приложение больших электростатических сил. То, что этот нагрев непосредственно связан с присутствием на образце значительного заряда видно из того, что после продолжительного качения образца при давлении 4 мм рт. ст. скорость его заряжения уменьшается относительно мало. Это объясняется тем, что при указанном давлении величина заряда на образце, будучи ограничена газовым разрядом, очень невелика.

Возможно, что уменьшение скорости заряжения кварца вследствие загрязнения его поверхности обусловлено не только ростом поверхностной проводимости, но и изменением эффективной работы выхода. На вероятность этого предположения указывает тот факт, что при загрязнении поверхности образца скорость его заряжения и максимальный заряд меньше, чем для чистого образца, нагретого до 55°C , хотя во втором случае поверхностная проводимость много больше. Возможно, что и в случае боросиликатного стекла загрязненные поверхности также влияют на его работу выхода.

Ф. Развитие исследований Петерсона в работах Вагнера

1. Экспериментальная методика

Недавно Вагнер [Л. 109] закончил работу, в которой он развил и усовершенствовал экспериментальную методику Петерсона главным образом с целью уточнения природы и механизма перехода зарядов в процессе кон-

тактной электризации. В работе также ставилась задача распространить эти исследования на возможно более широкий круг веществ, обнаруживающих воспроизводимые результаты. Использование современной техники обезгаживания позволило осуществить более тщательный контроль за состоянием обеих контактирующих поверхностей. Исследования проводились для ряда металлов, обладающих разной работой выхода. В процессе исследований производилось измерение поверхностной проводимости.

Полученные результаты существенно прояснили многие проблемы контактной электризации и позволили сделать ряд выводов в отношении ее механизма. Объектом исследования были: аморфный плавленный кварц SiO_2 ; искусственно выращенные и природные монокристаллы кварца; монокристаллы чистого неокрашенного сапфира Al_2O_3 , которым путем обработки была придана форма шара или эллипсоида вращения, причем ось шестого порядка кристалла совпадала с большой или малой осью эллипсоида; Al_2O_3 в аморфном состоянии; монокристаллы рубина Al_2O_3 с добавлением окиси хрома; искусственно выращенные кристаллы MgO , различным образом окрашенная окись магния и содержащая, например, избыток магния или избыток кислорода или имеющая строгий стехиометрический состав. Была попытка исследовать и щелочно-галогидные кристаллы, такие, как NaCl , KCl , KJ , KBr и LiF . Однако эта попытка оказалась неудачной, так как с этими кристаллами нельзя было достичь воспроизводимых результатов. Были исследованы также щелочно-галогидные кристаллы, окрашенные при облучении электронами. Полученные при этом результаты ввиду их недостаточной воспроизводимости также нельзя считать убедительным, хотя окрашенные кристаллы и обнаруживали фотопроводимость в видимой области. Для боросиликатного стекла проводились дополнительные измерения проводимости. Предполагалось также исследовать алмаз. Однако его обработка требовала значительных средств и времени. Вначале механическая обработка образцов, включая их шлифовку и полировку, выполнялась на стороне. Позднее эта техника была освоена сотрудником лаборатории Грантом, что позволило осуществить шлифовку и полировку образцов из окиси магния, щелочно-галогидных

кристаллов и кварца непосредственно в лаборатории. Электрические измерения проводились с помощью лампового электрометра, изготовленного Ситоном, а также с помощью динамического электрометра, сконструированного и изготовленного Мюллером и дэн Гартогом в Амстердамском университете. Отдельная серия измерений была проведена для ряда металлов с известной работой выхода, определенной заранее по методу Кельвина. В более поздних опытах использовалась система, содержащая одновременно три цилиндра, вращающихся на одном валу. Один и тот же диэлектрик можно было испытывать во всех трех цилиндрах из меди, платины и никеля. Для каждого из цилиндров по методу Цисмана можно было определять контактный потенциал соответствующего металла по отношению к обезгаженному стандартному датчику из вольфрама. Используемая система позволяла осуществлять изолированный нагрев и обезгаживание образца на SiO_2 вне металла. Для обеспечения в системе вакуума порядка 10^{-9} мм рт. ст. использовалась специальная методика, разработанная Альпертом. Таким образом, исследование заряда насыщения образца в зависимости от работы выхода металла можно было осуществить в условиях достаточно высокого вакуума.

Оказалось, что наиболее трудной проблемой является надежная очистка исследуемых поверхностей. Что касается SiO_2 и Al_2O_3 , то они оказались достаточно стойкими к ряду растворителей. Поэтому поверхность образцов, выполненных из этих диэлектриков, обрабатывалась в азотной и хромовой кислотах и промывалась дистиллированной водой. После этой очистки поверхность образцов не обнаруживала каких-либо изменений. Поверхность кварца исследовалась методом электронной дифракции. Было обнаружено, что она не испытывала никаких структурных изменений после шлифовки, полировки и очистки образца, а также после его качения в металлическом цилиндре. Эти наблюдения полностью согласуются с исследованиями Финча [Л. 110], выполненными для кварца и Al_2O_3 . Этот же результат был получен Лайзе [Л. 111] для LiF.

После обезгаживания образцов воспроизводимость измерений находилась в пределах 10%. В частности, для образцов из монокристаллов Al_2O_3 воспроизводимость

измерений была вполне удовлетворительной. Однако эти образцы обнаруживали анизотропию эффекта, т. е. зависимость величины заряда от положения точки контакта по отношению к выходу оси шестого порядка. Это в свою очередь приводило к колебаниям сигнала, снимаемого с измерительного электрода, что затрудняло измерение средней скорости заряжения образца. При очистке поверхности образцов из MgO соблюдались особые предосторожности. Как известно, окись магния заметно растворяется в кислотах и щелочах. Поэтому очистка поверхности этих образцов производилась с помощью CCl_4 , C_6H_6 и этилового спирта. После этой очистки поверхность дополнительно промывалась дистиллированной водой, что вызывало растворение тонкого слоя вещества толщиной порядка 100 \AA , но не снижало качества полировки. Обработка окиси магния кислотами приводила к появлению фигур травления, имевших кубическую симметрию.

Наименьшая воспроизводимость результатов наблюдалась для щелочно-галоидных кристаллов. В этом случае очистка поверхности значительно снижала качество предварительной полировки.

Как указывалось выше, обезгаживание системы при температуре 350°C приводило к загрязнению поверхности кварца примесями за счет одновременной очистки металла. Поэтому во время обезгаживания системы приходилось вынимать образец.

2. Некоторые теоретические предпосылки

Прежде чем перейти к обсуждению полученных результатов, полезно напомнить о теоретических предпосылках, которые были положены Петерсоном в основу интерпретации явления контактной электризации. Как указывалось выше, Петерсон ввел представление об «эффективной контактной разности потенциалов» между металлом и диэлектриком, определяющей знак заряда. Он же ввел понятие о начальной скорости заряжения и плотности заряда, соответствующего насыщению при заряжении в вакууме, а также в пренебрежении электропроводностью диэлектрика. Наряду с этим Петерсон стал учитывать поверхностную (или объемную) электропроводность диэлектрика.

В предложенной им теории были учтены два эффекта.

Первый из них состоял в увеличении заряда диэлектрика за счет перехода зарядов в области контакта между металлом и диэлектриком. При этом предполагалось, что такими зарядами могут быть как ионы, так и электроны, причем последние локализуются в диэлектрике на некоторых дискретных уровнях.

Второй эффект состоял в том, что относительно небольшая, но тем не менее конечная электропроводность образца (диэлектрика) приводила к его разрядке. В процессе вращения образца, когда его заряженный участок удалялся от точки контакта образца с металлом, разность потенциалов между этим участком и металлом настолько увеличивалась, что возникали поверхностные или объемные токи утечки. При использовании образца из боросиликатного стекла, по-видимому, главную роль играли поверхностные утечки. Газовый разряд также приводил к разряду образца. Однако в описываемых исследованиях утечки за счет газового разряда были исключены, так как все измерения проводились при давлениях ниже 10^{-5} мм рт. ст. Исключение представлял лишь случай, когда образец намеренно разряжался за счет газового разряда. Для этого рабочий объем наполнялся азотом при давлении 4 мм рт. ст. При этом азот не влиял на процесс заряжения, так как после разряда образца он вновь откачивался. Пороговое значение напряжения, при котором начинается разряд в азоте, можно вычислить, исходя из данных Петерсона, в пренебрежении эффектом поляризации кварца. Потенциал равномерно заряженного образца, имеющего форму шара, может быть вычислен с учетом воображаемого точечного заряда $-q$, расположенного в металле на расстоянии r от его поверхности, где r — радиус образца, а q — его общий заряд. Тогда разность потенциалов между верхней точкой образца и металлом составит:

$$V = -q \left(\frac{1}{3r} - \frac{1}{r} \right) = \frac{2}{3} \frac{q}{r}. \quad (4-7)$$

Подставляя сюда $q = 2 \cdot 10^{-10}$ к и $r = 0,3$ см, получаем $V = 400$ в, что хорошо согласуется со значением потенциала зажигания разряда в азоте.

Согласно Петерсону, изменение заряда q на образце в процессе его качения с заданной скоростью описывается уравнением

$$\frac{dq}{dt} = \alpha(q_s - q) - \beta q, \quad (4-8)$$

откуда

$$q = q_s \frac{1}{1 + \beta/\alpha} [1 - e^{-(\alpha + \beta) t}]. \quad (4-9)$$

Из (4-8) следует, что

$$\lim_{t \rightarrow \infty} q = q_m = \frac{q_s}{1 + \beta/\alpha} \quad (4-10)$$

где q_m — значение заряда, соответствующее реальному насыщению. Заметим, что уравнение Петерсона в форме (4-3) описывало изменение заряда в расчете на единицу длины пути, и, таким образом, полностью эквивалентно (4-8), если скорость качения образца постоянна.

В уравнении (4-8) член βq численно равен разрядному току, который, по мнению Петерсона, обусловлен поверхностной проводимостью. Параметр q_s численно равен заряду «насыщению» в отсутствие поверхностной проводимости, тогда как q_m — значение заряда, соответствующее реальному насыщению, т. е. максимальное значение заряда, наблюдаемое в эксперименте.

Константа α пропорциональна скорости зарядки образца в условиях, когда его заряд еще достаточно мал. Для кварца величина β настолько мала, что ею можно пренебречь. Петерсон проверял экспоненциальный рост заряда на образце при его качении со скоростями, меньшими 10 см/сек.

Если имеет место проводимость, то насыщение достигается при условии $-\beta q = \alpha'(q_s - q)$. Здесь α' представляет собой некоторое значение α , соответствующее большей площади эффективного контакта в том случае, когда эта площадь возрастает в самом процессе электризации за счет более сильного электрического взаимодействия между образцом и металлом. В этом случае максимальный заряд на образце, соответствующий истинному насыщению,

$$q_m = \frac{q_s}{1 + \frac{\beta}{\alpha'}}.$$

В рамках рассмотренной теории движение образца относительно металлического цилиндра необходимо только для осуществления равномерного контакта всей

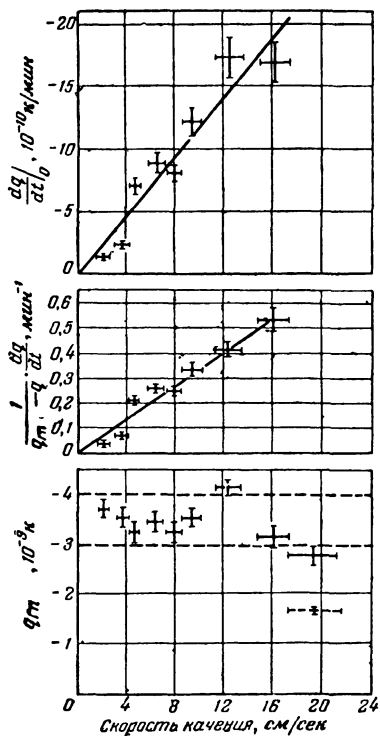


Рис. 48. Начальная скорость заряжения $\left. \frac{dq}{dt} \right|_0$, относительная скорость заряжения $\frac{1}{q_m - q} \frac{dq}{dt}$ и экстраполированный максимум заряда $q_{\text{макс}}$ для образца из кварца в зависимости от скорости его качения (контакт с платиной).

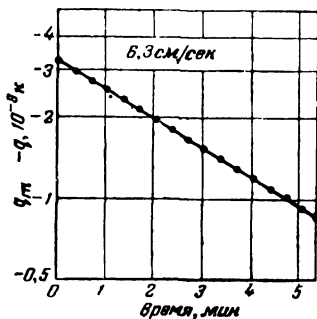


Рис. 49. $\ln(q_m - q)$ в зависимости от времени качения образца. Скорость качения 6,3 см/сек (по Вагнеру).

поверхности образца с металлом. Это означает, что для рассматриваемого процесса трение предполагается несущественным. В соответствии с этим Петерсон и Вагнер настаивают на использовании термина «контактная электризация» в противоположность ранее известным терминам «трибоэлектризация» или «электризация трением», которые должны использоваться только в том случае, когда трение существенно определяет механизм явления. Обычно

трение не является существенным и переход зарядов обусловлен только контактом. Истинная «трибоэлектризация» может иметь место при асимметричном трении двух одинаковых веществ и является редким случаем.

3. Экспериментальные результаты

а) *Заряд насыщения.* Результаты, полученные Вагнером, сводятся к следующему. На рис. 48 представлены зависимости начальной скорости заряжения, относительной скорости заряжения и максимального заряда от скорости качения образца из кварца по поверхности платины. На рис. 49 представлена зависимость $\ln(q_m - q)$ от времени для скорости качения образца 6,3 см/сек. Согласно теории эта зависимость должна быть прямолинейной. При всех скоростях вращения (исключая скорость 19 см/сек) отклонение экспериментальных точек от прямой было больше показанного на рис. 48. При проверке изложенной выше теории наиболее трудным является точное вычисление величины максимального заряда. Во всех случаях (за исключением случая, соответствующего скорости качения 19 см/сек) задолго до достижения максимального заряда q_m образец начинал прилипать к поверхности цилиндра и его движение становилось неопределенным. Таким образом, все значения q_m определялись путем экстраполяции экспериментальной кривой с таким расчетом, чтобы в полулогарифмическом масштабе все экспериментальные точки легли на одну прямую. Чувствительность этого метода иллюстрируется вертикальными отрезками, представляющими область возможного разброса значений ординаты на рис. 48. Во всех случаях максимальная величина измеряемого заряда не превышала $\frac{1}{e} q_m$. Исключения составляли только

два измерения, соответствовавшие скоростям качения 12 и 19 см/сек, для которых максимальная величина измеренного заряда составляла 0,63 q_m . На рис. 50 представлена кривая, соответствующая скорости качения образца 19 см/сек.

Как видно из рис. 50, экспериментальная зависимость $\ln(q_m - q)$ от времени, построенная с учетом измеренного максимального заряда, не является прямолинейной. Таким образом, измеренное значение q_m значительно ниже значения q_m , соответствующего закону Петерсона. Из того же рисунка видно, что может быть подобрано такое значение q_m , превышающее измеренное, для которого указанная зависимость является прямолинейной и, следовательно, закон Петерсона выполнен. Поскольку при других значениях скорости качения

образца максимальный заряд, соответствующий насыщению, практически не достигался, возникло сомнение, выполним ли вообще закон Петерсона и являются ли кривые экспоненциальными.

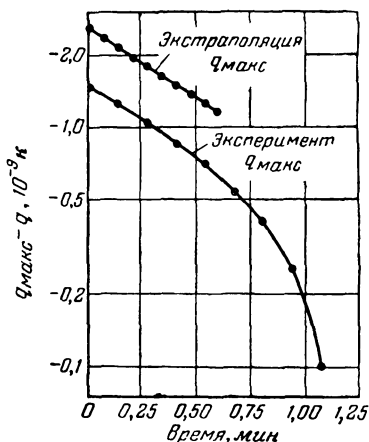


Рис. 50. Кривая заряжения в полулогарифмическом масштабе, полученная для очищенного образца из плавленного кварца при скорости качения 19 см/сек (контакт с платиной). Нижняя кривая построена с учетом экспериментально наблюдаемого максимального заряда. Верхняя кривая построена с учетом значения максимального заряда, определенного путем экстраполяции.

Однако это сомнение отпало, как только обратили внимание на тот факт, что при более низких скоростях качения наблюдаемые значения q_m больше, чем при скорости качения 19 см/сек.

Начальная скорость заряжения могла измеряться непосредственно, и неопределенность в оценке q_m не влияла на ее значения. Однако относительная скорость заряжения, разумеется, зависит от выбора q_m . Из рис. 48 видно, что относительная скорость заряжения изменяет-

ся примерно линейно со скоростью качения, как и начальная скорость. Значения скорости качения могли корректироваться с учетом колебаний образца в процессе качения путем регулировки частоты и визуального определения амплитуды колебаний. На рис. 48 точность измерения скорости качения иллюстрируется соответствующими горизонтальными отрезками. В области больших скоростей качения Петерсоном наблюдалась разница между измеряемым значением q_m и значением q_m , определенным из скорости заряжения. Это расхождение он относил за счет некоторого вторичного процесса.

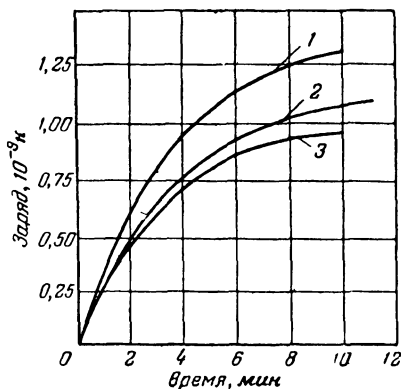


Рис 51. Кривые заряжения для образцов из плавленного кварца (1), синтетического кварца (2) и природного монокристалла кварца (3) (контакт с окисленным никелем). Скорость качения 4,8 см/сек.

б) Исследования монокристалла кварца. При исследовании монокристаллов прежде всего необходимо было убедиться в том, что механическая обработка кристалла и, в частности, шлифовка и полировка образца не влияют на его структуру. Как показали специальные электронографические исследования, поверхностный слой образца толщиной порядка 50 Å сохраняет структуру монокристалла.

На рис. 51 представлены кривые заряжения

при скорости качения образца $4,8 \text{ см/сек}$ для трех образцов соответственно из плавленного кварца, искусственно выращенного монокристалла кварца и природного монокристалла кварца. Для этих образцов максимальный заряд насыщения оказался соответственно равным $— 1,4 \cdot 10^{-9}$, $— 1,2 \cdot 10^{-9}$ и $— 1,1 \cdot 10^{-9}$ к. На рис. 52 эти кривые представлены в полулогарифмическом масштабе и соответствуют одной и той же относительной скорости заряжения $0,28 \text{ мин}^{-1}$.

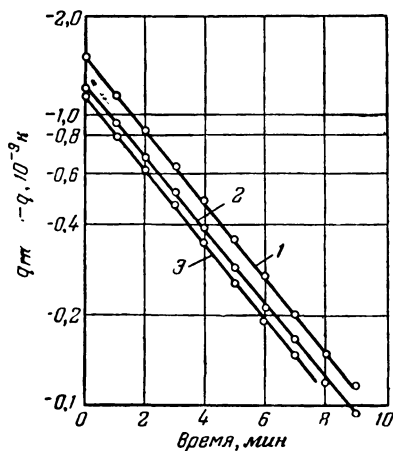


Рис. 52. Кривые заряжения рис. 51, построенные в полулогарифмическом масштабе.

Начальная скорость заряжения получилась равной соответственно $4,0$; $3,2$ и $3 \cdot 10^{-10} \text{ к/мин}$. Этот разброс обусловлен тем, что эти вещества имеют различные заряды насыщения q . Как видно из рис. 53, даже при самой низкой скорости качения ни для одного из всех трех образцов не была обнаружена какая-либо аксиальная асимметрия в распределении заряда. Периодические колебания сигнала на осциллограммах рис. 53 обусловлены незначительной асимметрией самого цилиндра.

Отсутствие какой-либо анизотропии эффекта для монокристаллического кварца противоречит наблюдениям Харпера [Л. 112], наблюдавшего значительную анизотропию эффекта при контакте двух монокристаллов кварца. Однако следует иметь в виду, что в описываемых исследованиях и в работе Харпера методика обработки, очистки и обезгаживания образцов была совершенно различной. Методика, использованная Вагнером и Петерсоном, исключала всякую анизотропию, обусловленную неравномерной обработкой поверхности образца, например, наличием фигур травления. Поведение всех трех образцов в процессе заряжения было почти одинаковым и в одинаковой мере определяло точность измерений, если не считать проводимости. Образ-

цы из плавленного и синтетического кварца после окончания заряжения разряжались в состоянии покоя со скоростью менее чем 0,02% начального заряда в минуту. Для природного кварца скорость разряда изменялась в пределах от 0,3 до 0,6% в минуту и зависела от ориентации образца. Таким образом, проводимость природного кварца, будучи анизотропной, оказалась на два и более порядков выше, чем проводимость синтетического и плавленного кварца. Впрочем для природных кристаллов кварца этот результат можно было ожидать.

с) Синтетические монокристаллы Al_2O_3 (белые сапфиры). Образцы, изготовленные из монокристаллов чистого белого сапфира, в контакте с металлическим цилиндром обнаруживают небольшой по величине отрицательный заряд, который очень неравномерно распределен по поверхности образца. Этот эффект не может быть обусловлен неравномерным распределением посторонних веществ, оставшихся на поверхности образца после его очистки, так как повторная обработка поверхности приводит к прежнему результату. Поэтому

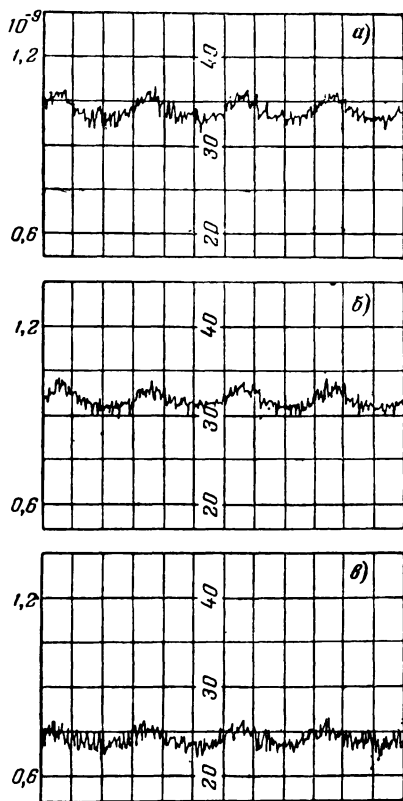


Рис. 53. Участки кривых заряжения, соответствующие насыщению, снятые для образцов из плавленного (а) синтетического (монокристалл) (б) и природного (монокристалл) (в) кварца. Колебания сигнала большой периодичности связаны с дефектом измерительной схемы. Колебания с малым периодом обусловлены асимметрией. Скорость качения 2,4 см/сек.

единственной причиной наблюдаемой неравномерности является анизотропия заряжения. Al_2O_3 кристаллизуется в гексагональной системе¹. Образцы изготовлялись в форме эллипсоидов вращения, в одном случае ось шестого порядка совпадала с большой осью эллипсоида, а в другом случае — с малой. Правильность ориентировки образцов проверялась в скрещенных николях по коноскопическим фигурам. Рисунок 54 иллюстрирует анизотропию заряжения. На нем представлены осциллограммы сигнала, снимаемого с измерительного электрода, для трех различным образом ориентированных образцов и для плавленого кварца. В первом случае малая ось эллипсоида совпадала с осью *C* кристалла, во втором случае ось *C* кристалла совпадала с большой осью эллипсоида, и, наконец, в третьем случае использовался образец в форме шара. Качение образцов производилось со скоростью $3,2 \text{ см/сек}$, что позволяло сравнивать получаемые результаты с аналогичными результатами, ранее полученными для кварца. Из представленных результатов видно, что наибольшие по амплитуде колебания сигнала, обусловленные некоторой асимметрией в установке вращающегося цилиндра и заметные для кварца, в случае образцов из Al_2O_3 становятся совершенно незаметными, так как полностью перекрываются значительными по амплитуде колебаниями, обусловленными анизотропным заряжением этих образцов².

Однако с помощью этих измерений невозможно было установить, один или два периода колебаний сигнала приходятся на один оборот образца. Ответ на этот вопрос дал бы возможность выяснить, соответствуют ли участки, обладающие наибольшей скоростью заряжения, одновременно двум точкам выхода оптической оси или только одной из них (то же относится и к направлению, перпендикулярному оптической оси). Вследствие быстрого усреднения заряда и ограниченно быстрого действия самописца при крайних положениях нельзя было получить истинного представления распределения заряда на поверхности образца. Данные, полученные позднее для образцов, имевших еще меньшую скорость качения, с до-

¹ Кристаллы Al_2O_3 являются тригонально-скеленоэдрическими и принадлежат к группе точечной симметрии *6т*. (Прим. перев.)

² Колебания, о которых идет речь, соответствуют на рис. 54 высокочастотной компоненте. (Прим. перев.)

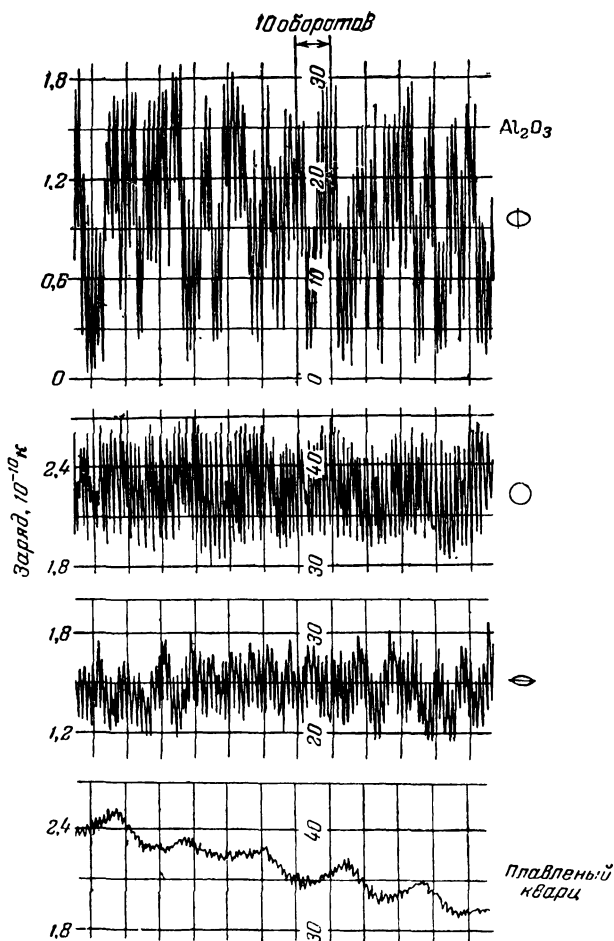


Рис. 54. Участки кривых заряжения, полученные Вагнером для образцов из монокристалла сапфира, имеющих форму шара и эллипсоида. Верхняя осциллограмма снята для эллипсоида, у которого малая ось совпадает по направлению с осью C кристалла. Средняя снята для шара, нижняя осциллограмма снята для эллипсоида, у которого большая ось совпадает с осью C кристалла. Для сравнения внизу приведена осциллограмма, полученная для образца из плавленного кварца. Скорость качения $3,2$ см/сек.

статочной степенью вероятности указывают, что одному обороту образца соответствовало два периода колебаний сигнала. Это означает, что участки, соответствующие двум выходам оптической оси, приобретали один и тот же по величине отрицательный заряд. Таким образом, использованный метод измерений лишь давал возможность установить разницу между абсолютной величиной заряда двух участков, соответствующих выходу оси C кристалла. При этом не представлялось возможным определить участки поверхности, соответствующие минимуму или максимуму в распределении заряда. Однако можно сказать, что наблюдаемая анизотропия была наибольшей в том случае, когда плоскость вращения оптической оси кристалла (или нормали к ней) была перпендикулярна к поверхности измерительного электрода. Однако противоположные участки поверхности, соответствующие выходу оптической оси (или нормали к ней), имели заряд одного и того же знака¹.

Средний заряд образцов из сапфира не обнаруживал обычного экспоненциального роста со временем, как это наблюдалось для других веществ. После того как средний заряд достигал максимума, он снова начинал уменьшаться и достигал некоторого меньшего значения, соответствующего насыщению (рис. 55). Если вращение образца на некоторое время прекращалось и потом возобновлялось, то заряд на образце вновь начинал расти, достигая некоторого меньшего промежуточного максимума, и вновь уменьшаясь, он затем достигал прежнего состояния насыщения. Все эти эффекты могут быть обусловлены большой неравномерностью распределения заряда по поверхности образца и уменьшением заряда в процессе продолжительного качения на тех участках, где плотность заряда особенно велика.

Как показал спектроскопический анализ, исследованные монокристаллы Al_2O_3 содержали примесь PbO в количестве, не превышающем 0,02%. Этим же методом исследовались образцы из монокристаллов синтетического

¹ Этот результат можно было бы заранее предвидеть: кристалл Al_2O_3 имеет центр симметрии, и следует ожидать, что участки, соответствующие наибольшей скорости заряжения, расположены одновременно у обоих выходов оптической оси, следовательно, на один оборот образца приходится два периода колебаний сигнала. (Прим. перев.)

рубина, содержавшие 99,23% Al_2O_3 и 0,75% окиси хро-
ма. В пределах точности измерений зарядение рубина и
сапфира было совершенно одинаковым. Таким образом,
указанные выше примеси не влияли на процесс заряже-
ния.

Воспроизводимость результатов, полученных для
кварца, была в пределах от 10 до 20%. Для монокри-
сталлов Al_2O_3 величина измеряемого заряда была много
меньше и относительная ошибка составляла 200%. Это

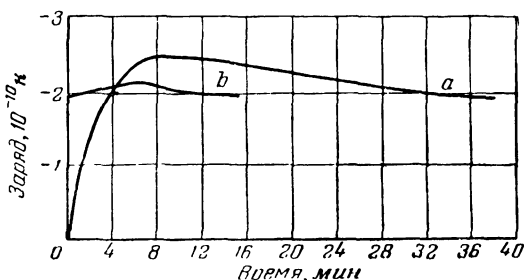


Рис. 55.

a — заряд образца из Al_2O_3 (монокристалл) в зависи-
мости от времени качения. Скорость качения
3,2 см/сек; кривая *b* снята после предварительного
пребывания образца в покое.

можно было ожидать заранее, поскольку абсолютная
ошибка этих измерений во всех случаях одна и та же.
Постоянство абсолютной ошибки необходимо предпола-
гает воспроизводимость таких условий, как состояние
поверхности никелевого цилиндра, характер загрязнений
и т. п., что в действительности и имело место.

d) *Щелочно-галоидные кристаллы.* В этом случае от-
носительная ошибка измерений была не ниже 300%, что
в значительной степени обусловлено, с одной стороны,
методикой очистки и полировки образцов, а с другой
стороны — малостью измеряемого заряда. В соответст-
вии с общим правилом образцы, обладавшие наиболь-
шим по величине зарядом, одновременно обнаруживали
и более равномерное его распределение по поверхности.
На рис. 56 представлены кривые зарядения для ряда
отдельных щелочно-галоидных кристаллов, обладавших
наибольшим по величине и наиболее равномерно распре-
деленным зарядом. Кубическая симметрия кристаллов

исключала здесь аксиальную анизотропию. Наиболее надежными следует считать данные для NaCl. За ними следуют KCl, KJ и KBr. Образцы из кристаллов LiF заряжались положительно и имели такой же по порядку величины заряд. Однако измерения с LiF не были воспроизводимы. Все перечисленные кристаллы в контакте с никелем заряжались положительно. Ранее для NaCl Дебо и другие авторы получили этот же результат. Скорость

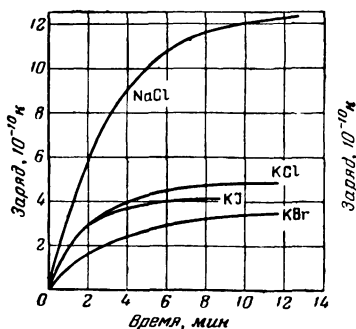


Рис. 56. Кривые заряжения образцов из щелочно-галогенидных кристаллов, контактирующих со слабо окисленным никелем (по Вагнеру). Скорость качения 3,2 см/сек.

рость заряжения щелочно-галогенидных кристаллов в 5—10 раз меньше, чем у кварца, а относительная скорость заряжения составляет $0,5 \text{ мин}^{-1}$ при скорости качения 3,2 м/сек.

е) Кристаллы окиси магния (периклаз). Будучи соответствующим образом очищены, образцы из монокристаллов MgO обнаруживают положительный заряд, близкий по величине к заряду образцов из щелочно-галогенидных кристаллов. Однако воспроизводимость измерений была значительно выше, чем в случае

щелочно-галогенидных кристаллов. Кристаллы MgO принадлежат к кубической системе. Интересной особенностью этих кристаллов является их способность к аддитивному окрашиванию при нагревании в атмосфере кислорода или паров магния. Выше указывалось, что щелочно-галогенидные кристаллы также окрашивались при облучении электронами. Однако недостаточная воспроизводимость результатов измерений, связанная со способом очистки поверхности щелочно-галогенидных кристаллов, перекрывала и тем самым вуалировала все те изменения в процессе заряжения, которые могли быть обусловлены окрашиванием кристаллов. В некотором смысле эта же ситуация могла иметь место и для кристаллов MgO, так как промывание кристалла в дистиллированной воде могло привести к удалению центров, расположенных вблизи поверхности и ответственных за возможный эф-

фект. Это предложение было сделано в результате исследования образцов, в которые в процессе нагрева вводился избыточный магний или кислород. При этом было обнаружено, что нагревание приводит к разрушению поверхности полированных образцов и для ее восстановления требуется повторная тщательная обработка. К счастью, оказалось, что для промышленных образцов, имеющих полированную поверхность, отжиг при температуре 1200°C в вакууме порядка 10^{-6} мм рт. ст. не ухудшает состояния поверхности и одновременно дает возможность получить кристалл со строго стехиометрическим составом. Известно, что вакуумный отжиг кристаллов в этих условиях приводит к удалению избыточного кислорода, который всегда присутствует в кристаллах, изготовленных промышленным способом. Оказалось, что отжиг кристаллов MgO приводит к изменению знака заряда соответствующих образцов. На рис. 57 представлены кривые заряжения для образцов, изготовленных из монокристалла MgO . Кривая *a* соответствует неотожженному кристаллу, кривая *b* — кристаллу, отожженному в вакууме, кривая *c* — отожженному образцу, поверхность которого затем полировалась 15 мин с помощью порошка Al_2O_3 , и, наконец, кривая *d* — отожженному образцу, полировавшемуся в течение часа. Заштрихованная область на рис. 57 соответствует различным положениям кривой *c*, что в свою очередь обусловлено неравномерной и недостаточной полировкой образца. Остальные кривые соответствуют практически равномерной обработке поверхности.

Для отожженных в вакууме кристаллов MgO был характерен очень быстрый разряд. Спад заряда до установившегося состояния происходил быстрее, чем по экспоненте. Согласно рис. 58 заряд образца изменялся от

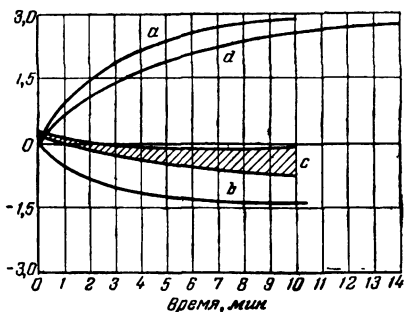


Рис. 57. Кривые заряжения для MgO . *a* — образец, содержащий избыток кислорода; *b* — тот же образец после вакуумного отжига при 1200°C ; *c* — тот же образец после 15 мин полировки; *d* — тот же образец после полировки в течение часа. Скорость качения $3,2$ см/сек.

начального значения $-1,3 \cdot 10^{-10}$ до $-0,6 \cdot 10^{-10}$ к. Начальная постоянного времени была порядка 4 ч. Если образец вновь подвергался качению, то его первоначальный заряд восстанавливался. В то же время как неотожженный образец не обнаруживал заметного изменения заряда за время порядка 12 ч. Разряд не наблюдался и для отожженного образца, поверхность которого была заново отполирована. Все перечисленные выше результаты свидетельствуют о том, что вакуумный отжиг кристаллов MgO устраняет избыток кислорода, в результате чего

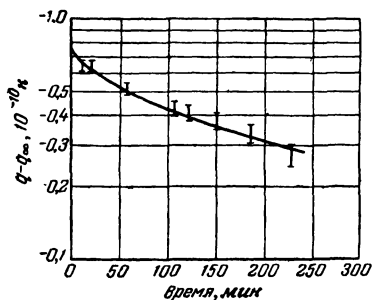


Рис. 58. Разряд образца из MgO, предварительно заряженного в процессе качения.

го MgO в контакте с никелем перестает быть донором электронов и, наоборот, становится акцептором электронов (или отрицательных ионов O^-). Полировка поверхности в атмосфере воздуха приводит к ее локальному нагреву и вновь обогащает кристалл избыточным кислородом. Что касается быстрой разрядки отожженных образцов, имеющих состав, близкий

к стехиометрическому, то она может быть вызвана поверхностной проводимостью, обусловленной наличием в кристалле свободных носителей того или иного типа.

г) *Влияние степени обработки поверхности.* Для образцов из плавленого кварца и MgO было проведено исследование процесса заряжения в зависимости от степени обработки их поверхности. Закономерности оказались одинаковой для обоих веществ, за исключением того, что в случае кварца результаты оказались более воспроизводимыми. На рис. 59 представлены кривые заряжения, полученные для только что очищенных образцов кварца при различной степени обработки их поверхности. Из полученных результатов следует, что чем лучше отполирована поверхность образца, тем больше заряд, соответствующий насыщению. Эта закономерность наблюдалась независимо от того, в каком направлении изменялись свойства поверхности, т. е. улучшалась или ухудшалась ее полировка. Кривые, представленные на рис. 59, сни-

мались вплоть до состояния насыщения, хотя в этой области значений заряда движение образца становилось более сложным. Верхняя кривая на рис. 59 соответствует тому случаю, когда дальнейшая полировка поверхности образца уже не приводит к изменению в форме кривой заряжения.

г) *Большой заряд насыщения.* Очень большой заряд насыщения, наблюдаемый для образцов из кварца при их контакте с никелем, и в особенности изменения в форме кривой заряжения, имеющие место в области, где заряд образца превышает $2 \cdot 10^{-9}$ к, на первый взгляд, кажутся непонятными. Следует иметь в виду, что в области, где заряд образца составляет $2-3 \cdot 10^{-9}$ к, его движение становится очень сложным. При таких больших значениях заряда образец прилипает к измерительному электроду или цилиндру и в последнем случае может сместиться вместе с цилиндром на угол порядка 30° по отношению к своему первоначальному положению. Такое визуально наблюдаемое отклонение образца от нормального движения сопровождается неравномерным распределением заряда на его поверхности, что и регистрируется измерительным электродом и приводит к колебаниям сигнала. При этом амплитуда колебаний сигнала возрастает от 2—3% (при заряде образца ниже $2 \cdot 10^{-9}$ к) до 15% и выше. С учетом наблюдаемого сложного движения образца в ряде случаев может быть сделана грубая корректировка значения скорости качения. В том случае, когда такая корректировка в действительности оправдана, она может объяснить наблюдаемые отклонения кривой заряжения от экспоненциальной

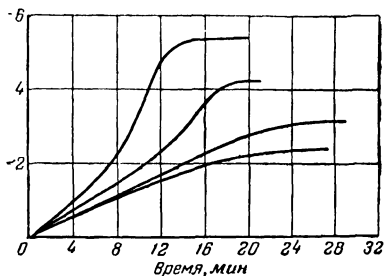


Рис. 59. Кривые заряжения, снятые для образца из плавленого кварца. Нижняя кривая снята для образца, шлифовавшегося 2 мин с помощью порошка 30—60 мк SiC. Скорость качения 3,2 см/сек. Вторая кривая получена после шлифовки образца 5 мин с помощью порошка 20—40 мк SiC. Третья получена после полировки образца 10 мин с помощью порошка 0,3 мк Al₂O₃. Верхняя кривая соответствует образцу, который полировался 45 мин с помощью порошка 0,3 мк Al₂O₃.

формы. Следует иметь в виду также и то, что при прилипанию образца к цилиндру, обусловленном электрическим взаимодействием, может происходить увеличение области контакта, причем в этом случае α в (4-8) переходит в α' , а величины $\frac{dq}{dt}$ и q_m соответственно увеличиваются. Это, как мы увидим позже, в действительности имеет место.

h) *Заряжение и работа выхода.* Как уже указывалось, Петерсон наблюдал уменьшение заряда на образце из боросиликатного стекла при его контакте с никелем в том случае, когда поверхность никеля слегка окислялась. С целью проверки этого эффекта осуществлялся нагрев всей системы в атмосфере кислорода или водорода при температуре 250°C . Контактная разность потенциалов измерялась по методу Кельвина. При этом измерялась разность потенциалов между поверхностью никелевого цилиндра и электродом из золота, что давало возможность измерять работу выхода для никеля в режиме окисления или восстановления его поверхности. Предварительные результаты показали на то, что в процессе прогрева никеля в кислороде его работа выхода выросла на 1,1 в. Соответственно этому заряд на образце из кварца уменьшался примерно в 2 раза. Поскольку работа выхода для золота, вообще говоря, могла в процессе опыта измениться (хотя это маловероятно), полученный результат не был абсолютно надежным. Кроме того, ввиду недостаточной закалки стекла прибор в процессе нагрева вышел из строя. Поэтому в дальнейших исследованиях осуществлялась бомбардировка поверхности никеля ионами, для чего использовался тлеющий разряд в кислороде или водороде. После каждого акта обработки поверхности цилиндра для исследуемых образцов снимались соответствующие характеристики заряжения. Естественно, что во время разряда образец не мог находиться в приборе и в дальнейшем использовался без предварительной очистки. Разряд в кислороде эффективнее влиял на характеристики заряжения, чем разряд в водороде.

Очистка шара, служившего образцом, после окончания ионной бомбардировки вызывала необходимость каждый раз открывать рабочую камеру, и тем самым обработанная поверхность цилиндра приводилась в кон-

такт с воздухом. Однако ввиду того, что основной эффект был связан с ионной бомбардировкой, представлялось возможным пренебречь теми изменениями, которые могли быть вызваны непродолжительным контактом холодного металла и воздуха¹. После того как шар снова

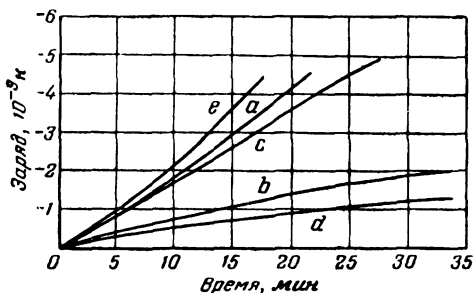


Рис. 60. Влияние процесса окисления (кривые *b*, *d*) и восстановления (кривые *a*, *c*, *e*) никеля на кривые заряжения, снимаемые для образца из плавленного кварца. Скорость качения 3,2 см/сек. Окисление и восстановление никеля производились с помощью тлеющего разряда соответственно в атмосфере O_2 и H_2 . Работа выхода восстановленного никеля примерно на 1 в ниже работы выхода окисленного никеля. Обращает на себя внимание увеличение скорости заряжения при уменьшении работы выхода.

a — после первого восстановления; *b* — после первого окисления; *c* — после второго восстановления; *d* — после второго окисления; *e* — после третьего восстановления.

помещали в прибор, воздух быстро откачивался. На рис. 60 представлены несколько кривых заряжения для образца из плавленного кварца, снятые после соответствующей обработки поверхности цилиндра. Во всех случаях обработка осуществлялась в тлеющем разряде, никелевый цилиндр служил катодом. Ток в разряде составлял $0,1 \text{ ма/см}^2$, время разряда не превышало 10 мин. При снятии кривых *a*, *c* и *e* нельзя было достичь насыщения. Из кривых следует, что во всех случаях обра-

¹ Хабер в своих исследованиях вторичной электронной эмиссии показал, что в атмосфере воздуха при комнатной температуре свойства никеля изменяются лишь незначительно. (Прим. автора.)

ботка приводила к изменению величины заряда насыщения по меньшей мере в 2 раза.

Попытки обнаружить аналогичный эффект для положительно заряжаемых MgO и KCl были безрезультатны. Процесс перехода отрицательных ионов от KCl и MgO к никелю протекал независимо от того, окислялась или восстанавливалась поверхность никеля. С другой стороны, такой акцептор электронов, как Al_2O_3 , вел себя подобно кварцу. Так, в контакте с окисленной поверхностью никеля (окисление достигалось с помощью разряда в кислороде в течение 30 мин) образец из сапфира приобретал средний заряд $+0,3 \cdot 10^{-10}$ к, в то время как в контакте с восстановленной поверхностью никеля тот же образец обнаруживал заряд $-4 \cdot 10^{-10}$ к. В обоих случаях неравномерность распределения заряда на образце после 10 мин качения со скоростью 3,2 см/сек составляла примерно $1 \cdot 10^{-10}$ к.

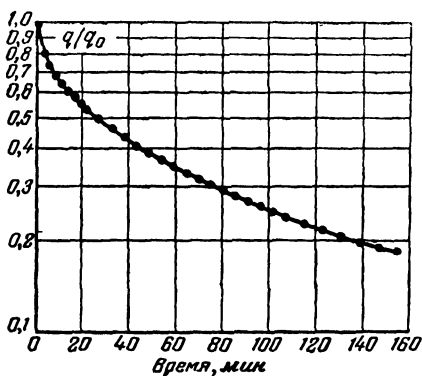


Рис. 61. $\ln q/q_0$ в зависимости от времени пребывания заряженного образца из боросиликатного стекла в покое (q_0 — начальный заряд). Кривая разряда спадает быстрее, чем экспонента, что обусловлено перераспределением поверхностного заряда за счет поверхностной проводимости.

большинстве случаев поверхностная и объемная проводимость исследуемых образцов была настолько мала и соответственно этому время разрядки настолько велико, что измерение токов утечки не представлялось возможным, так как их величина была сравнима с дрейфом нуля электрометра. Тем не менее в боросиликатном стекле ток утечки был достаточно велик и мог надежно измеряться. На рис. 61 представлена в полулогарифмическом масштабе кривая разряда образца боросиликатного стекла. Из рисунка видно, что кривая разряда спадает быстрее, чем экспонента. Исключительно высокая начальная скорость разряда стекла делает невозможным определение проводимости об-

i) Ток утечки. В

разца по времени, и только в конце кривая спада приближается к экспоненте. Другие вещества обнаружили настолько медленный спад заряда, что снять всю кривую разряда не представлялось возможным, и измерения ограничивались только начальным участком кривой. Для щелочно-галоидных кристаллов начальный участок кривой разряда для первых нескольких минут был почти прямолинейен, а скорость разряда составляла $2-4 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$. Для природного кварца скорость разряда в начальный период составляла $0,006-0,03 \text{ мин}^{-1}$. Разряд сапфира и окиси магния происходил столь медленно, что зарегистрировать его в форме кривой не удалось.

Механизм разряда образца при наличии поверхностной проводимости, исследуемый как с помощью измерительного электрода, так и путем непосредственного измерения токов утечки, является достаточно сложным. Если предположить, что в начале заряд равномерно распределен по поверхности шара, то наибольшим потенциалом по отношению к цилиндру должен обладать верхний полюс шара, находящийся непосредственно под измерительным электродом. По мере приближения к точке контакта шара с цилиндром этот потенциал уменьшается. Токи утечки пропорциональны напряженности поля на поверхности, и поэтому заряд будет быстро стекать с верхнего полюса шара и концентрироваться в его экваториальном поясе. Этот процесс был продемонстрирован в опыте. Образец из боросиликатного стекла был заряжен, после чего некоторое время наблюдался его разряд, причем, как указывалось выше, заряд спадал быстрее, чем по экспоненте. Вслед за этим образец, находившийся под измерительным электродом, был повернут на 90° . Оказалось тогда, что заряд, измеряемый электродом, вырос почти до первоначального значения. Позднее заряд вновь начал спадать, что было обусловлено новым перераспределением.

Этот опыт дает возможность однозначно интерпретировать результаты, получаемые при исследовании разряда образца с помощью измерительного электрода. Если бы все точки поверхности образца (шара) находились при одном и том же потенциале, то кривая разряда была бы экспоненциальной и, следовательно, зависимость $\ln q$ от времени t представляла бы собой прямую. В действи-

тельности же электрод измеряет заряд преимущественно на верхней части поверхности образца, хотя вначале образец заряжен равномерно. Поэтому, хотя вначале происходит только перераспределение заряда на поверхности образца и общий заряд практически не уменьшается, сигнал, снимаемый с измерительного электрода, спадает со временем, демонстрируя кажущееся уменьшение заряда на образце. Это объясняет, почему вначале кривая разрядки спадает быстрее, чем экспонента. Истинная разрядка начинается тогда, когда поверхность образца приближается к эквипотенциальной. Таким образом, ни при каких обстоятельствах величина начальной скорости разрядки образца не является мерой его поверхностной проводимости.

j) Изучение заряжения в условиях сверхвысокого вакуума путем измерения работы выхода. Для того чтобы избавиться от влияния загрязняющих пленок на поверхности образца, образующихся вследствие предварительной обработки поверхности, а также от последствий адсорбции остаточных газов металлом, использовалась система, включающая три металлических цилиндра и устройства для обезгаживания и измерения контактной разности потенциалов. Используя современную вакуумную технику, были изучены характеристики заряжения чистого кварца в контакте с металлом, имеющим определенную работу выхода.

Как указал Петерсон, термическое обезгаживание в вакууме цилиндра вместе с образцом из кварца или боросиликатного стекла делает заряжение менее эффективным (у кварца заряд насыщения уменьшается в 2 раза) и одновременно заметно увеличивает поверхностную проводимость. Отсюда был сделан вывод о том, что нагрев всей системы в вакууме еще более загрязняет поверхность образца. Повторное проведение измерений в этих условиях подтвердило вывод Петерсона. В частности, было показано, что после термического обезгаживания заряд на кварце распределен равномерно, что свидетельствует о равномерном загрязнении его поверхности.

В новой системе термическое обезгаживание цилиндра и образца производилось отдельно. Измерения проводились в условиях вакуума порядка $2 \cdot 10^{-9}$ мм рт. ст. Изменение работы выхода для трех металлов — меди,

платины и никеля — в результате термического обезгаживания было незначительно. Измерение заряда насыщения могло производиться при контакте кварца с одним из трех указанных металлов. В этих условиях последовательное качение образца сначала в цилиндре из меди, в результате чего заряд на образце был доведен до насыщения, а потом в цилиндре из никеля привело к уменьшению заряда на 27%, хотя для никеля работа выхода на 0,5 в выше, чем для меди. Для сапфира также нельзя было установить связь между работой выхода соответствующего металла и изменением заряда на образце. Хотя характеристики заряжения изменялись при переходе от одного металла к другому, эти изменения не соответствовали изменению работы выхода. В контакте с платиной образец приобретал заряд $+1,25 \cdot 10^{-10}$ к, при контакте образца со слабо окисленным никелем его средний заряд был равен нулю, наконец, при контакте со слабо окисленной медью образец обнаруживал очень малый положительный заряд, близкий к нулю. Характеристики заряжения образца изменялись в зависимости от его предыстории, и характер этих изменений нельзя было предугадать. Например, в контакте с платиной образец приобрел несколько больший заряд, если он предварительно подвергался качению в никелевом цилиндре. Однако работа выхода у платины оказалась на 0,2 в ниже, чем у слабо окисленного никеля или меди (для двух последних металлов в пределах точности измерений работа выхода оказалась одинаковой). В данном конкретном случае ясно, что Al_2O_3 одновременно был и донором отрицательных ионов и акцептором электронов и, следовательно, для контактной электризации предыстория образца имеет определенное значение.

4. Интерпретация результатов

а) *Поверхностная и объемная проводимость.* Как было показано выше, для всех исследованных веществ, за исключением боросиликатного стекла, скорость разряда была так низка, что не представлялось возможным точно определить величину поверхностной проводимости.

Из начального наклона кривой $\ln q = f(t)$, где q — заряд, а t — время разрядки, для большинства исследованных веществ можно было определить только кажущуюся

ся проводимость. И только для боросиликатного стекла эти измерения позволили вычислить приближенное значение истинной поверхностной проводимости.

При рассмотрении, согласно Петерсону, влияния проводимости на заряд насыщения можно было для этой цели воспользоваться только экспериментальным значением начального наклона кривой $\ln q = f(t)$. Как уже указывалось, эта кривая спадает быстрее, чем экспонента. Определяемому таким способом значению кажущейся проводимости соответствует большое значение β_a для верхнего предела β .

Обозначая «кажущееся» начальное значение скорости разряда образца β_a и считая известными из эксперимента значения β_a и q_m , можно определить верхний и нижний пределы гипотетического заряда насыщения q_s , определяемого как заряд насыщения в отсутствие проводимости.

В соответствии с (4-10)

$$q_s = q_m \left(1 + \frac{\beta}{\alpha} \right) \approx q_m \left(1 + \frac{\beta}{\alpha + \beta} \right), \quad (4-10a)$$

ограничиваясь линейным членом β/α и пренебрегая членами более высокого порядка. Обозначим через $\gamma = \frac{1}{q_m - q} \cdot \frac{dq}{dt}$ измеряемую величину относительной скорости заряжения. Тогда $q_s \approx q_m \left(1 + \frac{\beta}{\gamma} \right)$, так как $\gamma = \alpha + \beta$. Так как $\beta_a > \beta$, то

$$q_m < q_s < \left(1 + \frac{\beta_a}{\gamma} \right) q_m.$$

Если использовать значения β_a и γ для щелочно-галогидных кристаллов, то легко убедиться, что учет проводимости приводит к уменьшению q_s не более чем на 10—20% при скорости качения образца 3,2 см/сек. Для Al_2O_3 , MgO, плавленного и синтетического кварца это уменьшение настолько незначительно, что им можно пренебречь. Для природного кварца измеряемое значение q_m на 20—25% ниже, чем для синтетического и плавленного кварца, хотя значение γ во всех этих случаях одно и то же.

Это различие в значениях q_m превышает величину экспериментальной ошибки. Следовательно, можно пола-

гать, что проводимость является действительной причиной этого различия в измеряемых значениях q_m . В то же время, поскольку $\beta \ll \alpha$, измеряемое значение γ одинаково с точностью до 10% для всех перечисленных выше веществ. Спектроскопический анализ синтетических и природных монокристаллов кварца, использованных в настоящей работе, указал на наличие в природном кварце примесей Rb, Cs, Cu, Ba, Cr, Mn, Ti, Zr и Ag. Как в природном, так и в синтетическом кварце были обнаружены следы Li, Na, K, Mg, Al и Fe, а также некоторых окислов, однако содержание этих окислов в природном кварце не превышало 0,04%, а в синтетическом — 0,01%. Как видно, проводимость β изменяет величину q_m не более чем на 20—25%, а в большинстве случаев это изменение еще меньше. Поэтому, как правило, величиной β можно пренебречь и, следовательно, $q_m \approx q_s$.

b) Скорость заряжения. Как уже указывалось выше, $\beta \ll \alpha$, и можно считать, что $\alpha \approx \frac{1}{q_m - q} \cdot \frac{dq}{dt}$ и $q_m \approx q_s$.

Представляет интерес убедиться, можно ли получить правильное значение α , предположив, что скорость контактного заряжения полностью определяется скоростью подведения незаряженных участков поверхности образца к области контакта. Для этого можно воспользоваться выводами теории, развитой Боуденом и Тейбором [Л. 52]. Площадь контакта между шаром из кварца, имеющим диаметр 6 мм, и поверхностью холоднокатаного металла (никеля) составляет около $3 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2$, если предположить, что при давлении порядка 10^5 г/мм^2 имеет место чисто пластическая деформация металла. Это высокое значение подтвердилось в условиях промышленной обработки никелевого цилиндра. На поверхности кварца имеют место неоднородности, размер которых соответствует размеру абразивных частиц наиболее тонкого помола, использованного при обработке поверхности кварца. При оптически точной обработке поверхности размер таких неоднородностей (выступов) составляет 10^{-5} см . Однако пластическая деформация металла будет иметь место даже в том случае, когда поверхность металла является более гладкой, чем поверхность кварца. Рассмотрим идеально гладкую поверхность пластины из никеля, на которой покоится образец из кварца в форме шара. Предположим, что поверхность имеет неоднородности

в форме конических выступов, высота которых равна 10^{-5} см, а угол раствора 90° .

Необходимо заметить, что принятая форма неоднородностей хотя и облегчает вычисления, но является вполне произвольной. В действительности неоднородности могут иметь форму полусферы или другую форму. Однако выбор этой формы лишь незначительно влияет на изменение площади контакта под нагрузкой и может изменить скорость заряжения не более чем в 2 раза, во всяком случае не на порядок. Из уравнения Герца можно подсчитать, что при контакте шара диаметром 6 мм с никелевой пластиной и при условии, что площадь участка пластической деформации составляет $3 \cdot 10^{-8}$ см², общая площадь контакта шара с плоскостью составляет около $5 \cdot 10^{-7}$ см² и общее число конических выступов, находящихся под нагрузкой, составляет 1500. Каждый конический выступ на одну четверть своей длины погружается в объем металла, и, следовательно, площадь эффективного контакта, на которой происходит переход зарядов, в расчете на один выступ составляет $3 \cdot 10^{-11}$ см². Так как площадь основания каждого конуса составляет приблизительно $3 \cdot 10^{-10}$ см², то отношение площадей эффективного контакта и общей площади равно 0,1. Участки эффективного контакта находятся друг от друга на расстоянии порядка $10d$, где $d \approx 2 \cdot 10^{-5}$ см — диаметр основания конуса. В процессе качения образца за 1 сек в контакт с никелевой пластиной приходит полоса, вдоль которой расположены $\sqrt{1500}$ рядов конических выступов, причем каждый ряд насчитывает $v/2 \cdot 10^5$ конусов, где v — скорость качения. Площадь контакта в расчете на один конус равна $3 \cdot 10^{-11}$ см², и скорость подведения участков поверхности образца к области контакта должна составить $\frac{dA}{dt} = 3 \cdot 10^{-11} \frac{\sqrt{1500} \cdot v}{2 \cdot 10^{-5}}$.

При $v = 3$ см/сек $\frac{dA}{dt} = 0,01$ см²/мин. Суммарная площадь контакта составляет около $0,1(4\pi r^2) \approx 0,1$ см², и относительная скорость приведения поверхности образца в контакт с металлом будет $\frac{1}{A} \cdot \frac{dA}{dt} = 0,1$ мин⁻¹. Напомним, что экспериментальное значение $\alpha = \frac{1}{q_s} \cdot \frac{dq}{dt}$ составляет $0,06$ мин⁻¹ при скорости качения $3,2$ см/сек.

Экспериментальные и расчетные значения по порядку величины хорошо совпадают, что служит подтверждением того, что скорость заряжения целиком определяется скоростью приведения незаряженных участков поверхности образца в контакт с металлом. Наличие неоднородностей на поверхности металла уменьшает величину $\frac{1}{A} \cdot \frac{dA}{dt}$, но менее чем на порядок. Это уменьшение происходит из-за сокращения площади эффективного контакта, что в свою очередь вызвано уменьшением числа конусов, внедряющихся в любой заданный момент времени. В результате скорость $\frac{dA}{dt}$ уменьшается, в то время как общая площадь A не изменяется существенно. Если, например, на поверхности никеля имеются неоднородности в форме полусфер с радиусом 10^{-3} см, то $\alpha \approx 0,05$ мин $^{-1}$.

Более строгий расчет скорости заряжения был проведен Вагнером следующим образом.

Начальное значение скорости приведения поверхности образца в молекулярный контакт с металлом составляет:

$$\left. \frac{dA}{dt} \right|_{t=0} \approx \left(\frac{2E}{r} \right)^{1/3} \frac{v}{\sqrt{2} \cdot p} (mg)^{2/3}. \quad (4-11)$$

Общая поверхность образца, подверженная молекулярному контакту, будет:

$$A_s \approx \sqrt{2} \frac{(16Er^2)^{2/3}}{p} (mg)^{1/3}. \quad (4-12)$$

Здесь E — эффективный модуль Юнга:

$$\frac{1}{E} = \frac{1}{E_{\text{кв}}} + \frac{1}{E_{\text{ник}}}, \quad (4-13)$$

где $E_{\text{ник}}$ и $E_{\text{кв}}$ относятся соответственно к никелю и кварцу. В представленных выше выражениях p означает давление, v — скорость качения, r и mg — соответственно радиус и вес образца.

Если через σ обозначить плотность заряда на образце, то

$$\left. \frac{dq}{dt} \right|_{t=0} = \sigma \left(\left. \frac{dA}{dt} \right|_{t=0} \right) \text{ и } q_s = \sigma A_s; \quad (4-14)$$

$$\alpha = \frac{1}{q_s} \cdot \left. \frac{dq}{dt} \right|_{t=0} = \frac{1}{A_s} \cdot \left. \frac{dA}{dt} \right|_t \approx \left(\frac{mg}{1024Er^5} \right)^{1/3} v$$

или

$$\alpha \approx \left(\frac{mg}{Er^5} \right)^{1/3} \frac{v}{10} \text{ сек}^{-1} \quad (4-15)$$

и

$$q \approx \sqrt{2} \frac{(16Er^2)^{2/3}}{\rho} (mg)^{1/3} \sigma. \quad (4-16)$$

с) *Максимальный заряд или заряд насыщения.* 1. Качество обработки поверхности. Теперь представляет интерес рассмотреть факторы, влияющие на величину максимального заряда. Экспериментальные данные показывают, что максимальный заряд $q_m = \frac{q_s}{1+\alpha/\beta}$ (4-10) и для исследованных веществ практически совпадает с q_s . Это объясняется тем, что для этих веществ величина β оказывается очень малой: $\beta < 0,1\alpha$. Исключения представляют боросиликатное стекло и некоторые другие вещества, например, лед.

Величина α характеризует только скорость приведения поверхности образца в контакт с металлом, и поэтому механизм перехода зарядов, по-видимому, связан главным образом с факторами, определяющими величину q_s .

Прежде всего следует заметить, что величины q_s тем меньше, чем грубее обработана поверхность образца. Это обусловлено непосредственно уменьшением площади реального контакта, где происходит переход зарядов. Если глубина ямок на поверхности образца превышает то расстояние, на которое выступы образца проникают в объем металла, то участки поверхности, занятые этими ямками, не могут прийти в контакт с металлом и, следовательно, не могут приобрести заряд. Как указывалось выше, конические выступы образца проникают в металл на глубину порядка $0,25 \cdot 10^{-5}$ см и участки поверхности образца, образующие ямки глубиной более $2 \cdot 10^{-5}$ см, не могут прийти в контакт с металлом. Исследование плохо обработанной поверхности образцов с помощью микроскопа показало, что в действительности глубина и диаметр ямок на поверхности достигают величины порядка 10^{-4} см. Согласно рис. 59 по мере повышения точности обработки поверхности кварца от грубой обработки абразивным порошком (размер частиц $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ см)

До оптически точной площадь реального контакта кварца и никеля возрастает примерно в 2 раза. При низких скоростях качения изменение заряда насыщения на образце может служить количественной характеристикой степени обработки поверхности.

2. Эффект электростатического притяжения. Измерения электризации кварца в контакте с никелем обнаружили большой заряд насыщения q_s . В том случае, когда, несмотря на прилипание заряженного образца к цилиндру, процесс заряжения исследовался до насыщения, соответствующая кривая заряжения обнаруживала отклонение от нормального экспоненциального роста, причем скорость заряжения увеличивалась. Выше указывалось, что отклонение и увеличение скорости заряжения (переход от α к α') можно объяснить электростатическим притяжением образца к цилиндру, которое в свою очередь приводит к более глубокому погружению конических выступов на поверхности образца в объем металла. В результате производная $\frac{dA}{dt}$ возрастает. Увеличение площади реального контакта приводит к увеличению заряда насыщения. Вычисления Вагнера подтвердили этот вывод.

Рассмотрим нормальную составляющую силы, действующей на шар:

$$F_n = mg + \frac{q^2}{4r^2}. \quad (4-17)$$

Здесь r — радиус образца, а q — его заряд в данный момент времени. Второй член справа в выражении (4-17) представляет собой силу электростатического притяжения. В начальный момент времени $t = 0$ в соответствии с (4-14). Скорость заряжения $\left. \frac{dq}{dt} \right|_{t=0} = \sigma \left. \frac{dA}{dt} \right|_{t=0}$, где σ — плотность заряда на образце. Производная $\left. \frac{dA}{dt} \right|_{t=0}$ зависит от нормальной составляющей силы (4-17), скорости качения v , эффективного модуля Юнга E и радиуса образца r :

$$\left. \frac{dA}{dt} \right|_{t=0} = \frac{vE^{1/3}}{2^{1/6}r^{1/3}} F_n^{2/3} = kF_n^{2/3}$$

и

$$\left. \frac{dq}{dt} \right|_{t=0} \approx \sqrt{2} \sigma \left(\frac{E}{4r} \right)^{1/3} \frac{v}{p} F_n^{2/3}. \quad (4-18)$$

Вероятность того, что с ростом F_n образец приобретает бóльший заряд, равна:

$$P(q) = 1 - \frac{\sigma A_T}{\sigma A_u} = 1 - \frac{q}{\sigma A(q)}. \quad (4-19)$$

Здесь $\sigma A_T = q$ — заряд, пришедший на образец за счет той части его поверхности, которая уже имеет контакт с металлом, а σA_u — заряд, приобретенный образцом за счет той части его поверхности A_u , которая при заданном постоянном значении q и F_n в конечном счете будет иметь контакт с металлом. Пусть величина нормальной силы, действующей на один выступ поверхности образца, равна F_n/n , где n — число выступов, на которые опирается образец в заданный момент времени. При заданном значении F_n/n общая площадь поверхности образца, которая в конечном счете получит контакт с металлом, пропорциональна $F_n^{1/3}$ и равна $A_u = A(q) = MF_n^{1/3}$, где M — константа. Таким образом,

$$P(q) = 1 - \frac{q}{\sigma MF_n^{1/3}} = 1 - \frac{q}{LF_n^{1/3}}, \quad (4-20)$$

где L — константа,

$$L = \sigma M.$$

Далее имеем:

$$\frac{dq}{dt} = \sigma \frac{dA}{dt} = \frac{dA}{dt} \Big|_{t=0} \cdot P(q) = KF_n^{2/3} \left(1 - \frac{q}{LF_n^{1/3}} \right). \quad (4-21)$$

Здесь

$$\left. \begin{aligned} K &= \sigma \left(\frac{E}{4r} \right)^{1/3} \frac{v}{p} \sqrt{2} \\ \text{и} \\ L &= \frac{(16Er^2)^{2/3} \sqrt{2}}{p} \sigma, \end{aligned} \right\} \quad (4-22)$$

где p — давление на Ni.

Насыщение имеет место при условии

$$\frac{dq}{dt} = 0, \text{ т. е. когда } q_s = LF_n^{1/3}. \quad (4-23)$$

Или, пренебрегая $q^2/4r^2$, получаем, что заряд насыщения в долях q_{s0} составляет:

$$q_s = q_{s0} \left(1 + \frac{q_c^2}{4r^2 mg} \right)^{1/3} = L (mg)^{1/3} \left(1 + \frac{q_s^2}{4r^2 mg} \right)^{1/3}. \quad (4-24)$$

Непосредственное интегрирование уравнения (4-21) представляет большие трудности. Как бы ни было, из представленного выше выражения для $\frac{d^2q}{dt^2}$ видно, что

заряд на образце возрастает быстрее, чем по экспоненте, так как величина контактирующей площади поверхности образца, на которую переходит заряд, сама является функцией q и растет при увеличении q до тех пор, пока не будет достигнут максимально возможный контакт образца с металлом. Из этого же уравнения следует, что при соответствующих условиях $\frac{d^2q}{dt^2} > 0$. Одна-

ко дополнительное исследование показывает, что вторая производная от заряда по времени не может быть положительной, если только теоретическое значение заряда насыщения q_s не превышает по меньшей мере в 3,5 раза наблюдаемый в эксперименте максимальный заряд, равный $5,42 \cdot 10^{-9}$ к. Численное интегрирование уравнения (4-21) показывает, что если положительный знак второй производной обусловлен только ростом площади реального контакта, то теоретическое значение заряда насыщения будет в 5—10 раз больше соответствующего экспериментального значения.

По общему признанию, изложенная выше теория представляет собой достаточно грубое приближение, что обусловлено, например, произвольным выбором формы неоднородностей на поверхности образца. Даже если предположить, что теоретические и экспериментальные значения совпадают с точностью до множителя, равного трем, то при низких значениях заряда положительный знак второй производной не может быть обусловлен только изменением величины F_n , т. е. более сильным электростатическим притяжением. Отсюда следует, что изменение знака в значительной мере связано с более сложным движением образца, что в конечном счете эквивалентно увеличению скорости качения. Этот эффект не принимался во внимание теорией, хотя он имеет место в том случае, когда q превышает $2 \cdot 10^{-9}$ к.

Можно объяснить, почему образец, имеющий достаточно большой заряд $q > 4 \cdot 10^{-9}$ к, совершает сложное движение и, в частности, прилипает к измерительному электроду или цилиндру. К измерительному электроду образец прилипает в том случае, когда соответствующая сила электростатического притяжения превосходит силу тяжести образца, имеющего массу 0,3 г. В пренебрежении эффектом поляризации образца, который сравнительно несуществен и только усложняет вычисления, сила электростатического притяжения, действующая на равномерно заряженный образец, равна $q^2/4r^2$. При $q = 5 \cdot 10^{-9}$ к и $r = 0,3$ см сила электростатического притяжения оказывается достаточной для того, чтобы компенсировать силу тяжести образца, имеющего массу 0,6 г. Если учитывать эффект поляризации образца, то значение заряда, необходимого для прилипания, оказывается еще ниже.

Однако следует иметь в виду, что прилипание имеет место лишь в том случае, когда образец, совершающий сложное движение под действием приложенных к нему сил, оказывается в непосредственной близости от измерительного электрода.

Более сложной задачей является анализ движения образца, когда он прилипает к вращающемуся цилиндру. Как указывалось, в этом случае образец, прежде чем скатиться на дно цилиндра, отклоняется от первоначального положения на угол 30° . При отклонении образца на этот угол на него действует момент силы тяжести $mgr \sin 30^\circ$, равный 50 *дин·см* и стремящийся вернуть образец в первоначальное положение. Одновременно на образец действует противоположный момент, обусловленный силой трения. Однако при наличии прилипания движение образца становится сложным, что обуславливает неравномерное распределение заряда на поверхности образца в форме отдельных пятен. Притяжение между зарядом такого пятна и его зеркальным отображением в цилиндре создает момент силы, имеющий противоположное направление по отношению к моменту силы тяжести. Например, если заряд такого пятна составляет только 5% среднего заряда всего образца, равного $2 \cdot 10^{-9}$ к, и заряженное пятно расположено на расстоянии $0,2 r$ от точки контакта, то момент равен 10^2 *дин·см* и, следовательно, превосходит момент силы

тяжести. Таким образом, все наблюдаемые случаи прилипания образца находят простое объяснение.

d) Величина q_s и истинное разделение зарядов. Сейчас прежде всего следует на основе тех представлений о контактном зарядении, которые применительно к кварцу были развиты выше, установить численные значения трех факторов, которые определяют заряд q_s . Эти представления сводились к тому, что кварц в контакте с металлом приобретает электроны, переходящие к нему из металла, в частности никеля. Эти электроны локализуются в кварце на некоторых вакантных поверхностных уровнях. Этот процесс носит чисто поверхностный характер и не затрагивает объема контактирующих сред. Рассмотрим этот процесс более детально. Задаваясь определенной суммарной площадью контакта A , в частности предполагая, что $A=0,1 \text{ см}^2$, можно вычислить кажущуюся или эквивалентную контактную разность потенциалов между кварцем и никелем, вызывающую переход из никеля в кварц. Будем рассматривать область контакта как часть плоскости площадью A , удаленной на расстояние $d \approx 5 \text{ \AA}$ от поверхности кварца. По порядку величины d равно расстоянию от конического выступа до металла, которое могут преодолевать электроны в процессе перехода. Как мы увидим ниже, значение d не является критическим в целом. Емкость образованного таким образом конденсатора имеет заряд q_m , в случае кварца $q_s \approx 5 \cdot 10^{-9} \text{ к}$. Значение емкости

$$C = \frac{A}{4\pi d} \approx \frac{0,1}{4\pi \cdot 5 \cdot 10^{-8}} \approx 1,6 \cdot 10^5 \text{ см} = 1,75 \cdot 10^{-7} \text{ ф}.$$

Тогда эквивалентная контактная разность потенциалов $V_c = q_s/C = 2,9 \cdot 10^{-2} \text{ в} = 26 \text{ мв}$.

Эта эквивалентная контактная разность потенциалов V_s неожиданно оказывается очень малой по сравнению с тем значением, которого следовало бы ожидать, исходя из данных о влиянии изменения работы выхода никеля на величину заряда насыщения q_s . Действительно, можно было ожидать, что эта контактная разность потенциалов составит не менее 5 в. Таким образом, полученный результат указывает на определенные трудности, возникающие при таком определении эквивалентной контактной разности потенциалов. Заметим также, что

расстояние, которое могут преодолевать электроны в процессе перехода из никеля в кварц, не может быть больше 20 \AA . Остальные величины, определяющие V_c , также не могут изменяться на порядок. Целесообразно поэтому взглянуть на проблему с другой точки зрения.

Рассмотрим контакт между никелем и кварцем как процесс последовательного сближения двух пластин, имеющих площадь A , причем сродство к электрону у кварца на 5 в выше, чем у никеля. Как показано на схеме рис. 62, для перехода в кварц свободные электроны никеля должны преодолеть постепенно сужающийся барьер¹. В процессе сужения барьера и уменьшения его высоты электроны никеля проникают через барьер в кварц, пока, наконец, при расстоянии между поверхностями порядка 5 \AA не устанавливается равновесие, при котором электроны свободно осуществляют переход в обоих направлениях. В этом состоянии в кварце и металле образуется некоторый равновесный заряд q , равный по абсолютной величине и противоположный по знаку. Выше была вычислена емкость, соответствующая этому положению пластин. При этом значении емкости и $V_c = 5 \text{ в}$ $q_c \approx 8 \cdot 10^{-7} \text{ к}$. Если теперь заряженные пластины раздвигаются и заряд сохраняет постоянное значение, то напряженность поля, соответствующая заряду $q_c = 2,4 \cdot 10^3 \text{ эл. ст. ед.}$ и равная $X = 4\pi q_c / A = 9 \cdot 10^7 \text{ в/см}$, деформирует поверхностный барьер, как это показано на рис. 62. Поле X вызывает эмиссию электронов через барьер, которая по существу эквивалентна обратной утечке предварительно разделенных зарядов. Этот заряд или обратная утечка зарядов будут продолжаться до тех пор, пока расстояние между поверхностями не достигнет некоторого значения x_0 , при котором эмиссия под действием поля прекратится. Прекращение эмиссии обусловлено уменьшением заряда q и, следовательно, уменьшением вероятности просачивания через барьер. Такого рода обратная утечка легко может снизить заряд до значения $5 \cdot 10^{-9} \text{ к}$, наблюдаемого в эксперименте. Если в процессе эмиссии электронов силовые линии поля продолжают оставаться перпендикулярными к поверхностям

¹ Здесь, как и в дальнейшем, автор, по-видимому, имеет в виду туннельное просачивание электронов. (Прим. перев.)

кварца и металла, то поле, соответствующее остаточному заряду q_s , равно $4\pi q_s/A = 4\pi \cdot 15/0,1 \text{ эл.-ст. ед.} = 5,6 \cdot 10^5 \text{ в/см}$. Это значение представляет интерес, так как известно, что поверхность кварца в действительности, не является плоской. На поверхности кварца имеются неоднородности, которые, как мы предположили выше, имеют форму конических выступов с высотой и радиусом основания порядка 10^{-5} см . Как

только расстояние между поверхностями достигает или превышает 10^{-4} см , поле, вызывающее эмиссию электронов, уже нельзя рассматривать как поле, существующее между плоскими поверхностями. В действительности это поле действует на поверхность верхней части каждого из конических выступов. Экспериментальные наблюдения над эмиссией под действием поля указывают, что для относительно гладких поверхностей (таких, как, например, исследованные поверхности кварца и никеля) эмиссия прекращается, когда напряженность поля падает ниже 10^5 в/см .

Таким образом, ясно, что за начальным процессом заряжения, обусловленным нали-

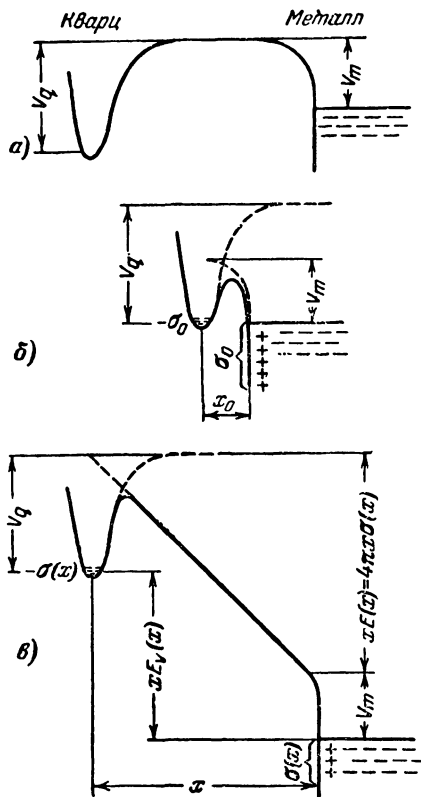


Рис. 62. Схема Вагнера, иллюстрирующая процесс перехода электронов при контакте кварца и никеля. Схема иллюстрирует возможную роль автоэлектронной эмиссии.

а — приближение незаряженных поверхностей друг к другу; б — при некотором минимальном расстоянии между поверхностями возникает равновесная плотность разделенных зарядов σ_0 ; в — при удалении двух заряженных поверхностей на расстояние x возникает поле $E(x)$, понижающее барьер и обуславливающее эмиссию.

чем разности потенциалов V_c и приводящим к возникновению заряда q_i , следует процесс разряда, вызванный разделением заряженных поверхностей и снижающий заряд q_i до наблюдаемого в эксперименте значения q_s . Этот заряд q_s и соответствует кажущейся или эквивалентной разности потенциалов V_s , которая, следовательно, и определяется тем положением контактирующих пластин, при котором $x_s = 10^5$ в/см, и обратная эмиссия электронов прекращается.

Механизм разряда, обусловленный эмиссией электронов под действием поля, был впервые использован Харпером [Л. 53] в его исследовании по контактной электризации металлов. Это исследование проводилось с целью объяснить аналогичное явление, заключающееся в том, что экспериментальные значения зарядов, образующихся при контактной электризации, соответствовали более низким значениям контактной разности потенциалов, чем значения, вычисленные как разность соответствующих работ выхода.

В связи с вышеизложенным встает вопрос о связи между значениями V_c и q_s , т. е. каким образом рост заряда q_s может быть вызван ростом эффективной контактной разности потенциалов V_c . Эта связь не является непосредственной, так как разность потенциалов V_c определяет величину начального заряда q_i , а величина остаточного заряда q_s определяется тем полем x_s , при котором прекращается эмиссия электронов. Действительно, величина заряда q_s , сохраняющегося на поверхности в момент, когда эмиссия под действием поля прекращается, в конечном счете определяется способностью конденсатора разряжаться благодаря электронной эмиссии до тех пор, пока разделение поверхностей не уменьшает поле настолько, что эмиссия прекращается. Принимая во внимание механизм эмиссии электронов под действием поля и особенности процесса разделения контактирующих поверхностей. Харпер пришел к выводу, что для металлов зависимость q_s от V_c может быть получена из пропорции $\frac{q_i}{q_s} = \frac{V_c}{V_s}$ и, следовательно, величина q_s пропорциональна V_s . Отсюда следует, что для двух металлов с известным значением V_c в соответствии с наблюдениями Харпера величина q пропорциональна контактной разности потенциалов. По-видимому, то же са-

мое имеет место и в рассматриваемом нами случае контакта металла с кварцем. Однако открытым остается вопрос о том, насколько универсально это соотношение Харпера, в частности, насколько оно применимо к случаю контакта металла с кварцем.

е) *Влияние скорости качения на q_s .* Одна из непонятных явлений, наблюдавшихся в работах Вагнера и Петерсона, это уменьшение заряда насыщения q_s при увеличении скорости и времени качения. При низких скоростях качения кривые заряжения имели правильную форму и их экстраполяция давала одно и то же значение насыщения q_s . Для кварца увеличение скорости качения выше 10 см/сек приводило к уменьшению q_s . При скорости 19 см/сек измеряемое значение q_s оказалось на 50% ниже значения, вычисленного путем экстраполяции начальной части кривой. Для чистого кварца и платины это же явление наблюдалось Вагнером. В этом случае работа выхода металла была относительно велика, а контактная разность потенциалов V_c мала.

Как показали Петерсон и Вагнер, увеличение заряда на образце изменяло характер его движения, приводило к прилипанию и т. д.

Для окисленного никеля и платины сложный характер движения образца в пределах ошибки измерений не приводил к значительному изменению α и соответственно этому не увеличивал за счет электростатического притяжения площадь реального контакта. Таким образом, величина α фактически оставалась постоянной.

Петерсон исследовал этот эффект и пришел к выводу, что для кварца величина q_m уменьшается при высоких скоростях качения благодаря увеличению поверхностной проводимости β , что в свою очередь вызвано повышением температуры. Он экспериментально показал, что при любой скорости качения увеличение температуры кварца однозначно связано с уменьшением q_m . Петерсон полагал, что нагрев образца вызовет увеличение β , и некоторые измерения, по-видимому, подтверждали увеличение начального спада заряда при нагреве образца до 60°С.

Не исключено, что в работе Петерсона нагрев образца увеличивал загрязнение его поверхности, что приводило к росту поверхностной проводимости. Однако это

не могло иметь места в работе Вагнера, где поверхность металла и кварца была действительно чистой.

В работе Вагнера, где исследовался очень чистый кварц с хорошо очищенной поверхностью, было однозначно показано, что величина β очень мала ($q_m = q_s$) и что изменение β не может являться причиной наблюдаемого явления. Однако в этой работе, как и в работе Петерсона, наблюдалось уменьшение величины q_m при увеличении скорости качения.

Возможно, что сколько-нибудь более детальное обсуждение этого вопроса не является целесообразным. Однако не вызывает сомнений, что при больших скоростях качения, когда образец из кварца, будучи сильно заряжен, совершает сложное движение и прилипает к цилиндру или измерительному электроду, он одновременно нагревается. Так как при этом нагреваются преимущественно конические выступы на поверхности кварца и так как их теплопроводность очень мала, то не исключено, что в соответствии с наблюдениями Боудена и Тейбора эти неоднородности на поверхности кварца будут очень сильно нагреваться. Поэтому можно ожидать, что в том случае, когда имеет место нагрев всей поверхности образца до 60°C и более, локальный нагрев и соответствующая температура на поверхности отдельного выступа достигнут таких значений, что станут возможными термоионная эмиссия или объемная проводимость. Это в свою очередь приведет к увеличению обратной утечки зарядов при разделении контактирующих поверхностей, причем в этом случае обратная утечка может иметь место и при полях, меньших $5 \cdot 10^5 \text{ в/см}$. В результате заряд насыщения q_s уменьшается. Вначале, прежде чем нагрев станет сколько-нибудь заметным значение q_m или q_s , полученное с помощью экстраполяции, не меньше соответствующего значения, наблюдаемого при более низких скоростях качения. Постепенный нагрев поверхности образца приводит к тому, что обратная утечка заряда начинает превалировать над скоростью его образования. Вследствие этого насыщение наступает при значении q_s , более низком по сравнению с тем значением заряда насыщения, которого можно было ожидать в отсутствие нагрева. Вот почему при качении образца в цилиндре из никеля или платины со скоростью 19 см/сек происходит насыщение заряда и ско-

рость заряжения, соответствующая этому процессу, мала. Однако, не ясно, какие носители заряда обуславливают термоионную эмиссию, вызванную локальным нагревом. Такими носителями могут быть как ионы кислорода, так и электроны.

f) *О механизме перехода зарядов.* Хорошее совпадение значений насыщения для монокристаллического и плавного аморфного кварца показывает, что природа поверхностных электронных состояний не определяется структурой кристалла, т. е. дальним порядком. Об этом же свидетельствует и тот факт, что заряжение не является анизотропным.

Таким образом, можно заключить, что применительно к SiO_2 механизм контактной электризации заключается в переходе электронов под действием соответствующей контактной разности потенциалов порядка 1 в из металла на поверхность кварца. Значение заряда насыщения определяется этой разностью потенциалов, но обратные утечки заряда, вызванные эмиссией электронов под действием поля, а также термоионная эмиссия и повышенная проводимость снижают это значение. Заряжение является контактным и, по-видимому, носит поверхностный характер, хотя и имеет место некоторая диффузия электронов, локализованных на поверхности, в объем диэлектрика, как об этом можно судить по проводимости.

В случае сапфира Al_2O_3 заряжение безусловно также носит ярко выраженный контактный характер. Однако переход зарядов оказывается кристаллографически анизотропным. Это особенно хорошо видно из кривых, представленных на рис. 54. Очевидно, что в случае эллипсоида, у которого малая ось совпадает по направлению с оптической осью кристалла, имеют место два максимума заряда, соответствующие двум точкам выхода оптической оси на поверхность. Однако в этих опытах измерительный электрод и связанная с ним схема измерения не обладали достаточной разрешающей способностью. Поэтому на амплитуду главных колебаний сигнала оказывали влияние заряды, расположенные под углом 90° по отношению к оптической оси кристалла. Если бы разрешающая способность измерительной схемы была достаточно высокой, то при углах 90 и 270° или 0 и 180° измеряемый заряд был бы равен нулю.

а максимальный заряд наблюдался бы при углах соответственно 0 и 180° и 90 и 270° . Однако, поскольку в этих измерениях заряд, распределенный по поверхности, до некоторой степени интегрировался, максимумы сигнала не были столь четко выражены. Более того, некоторая неустойчивость движения эллипсоида приводила к дополнительным искажениям, которые можно видеть на рис. 54.

Прежде всего возникает вопрос о знаке зарядов, образующихся на противоположных точках выхода оптической оси. Трудность детального контроля за процессом вращения образца приводила к тому, что нельзя было установить однозначное соответствие между наблюдаемыми максимумами сигнала и углом между направлением оптической оси и нормалью из центра образца на измерительный электрод. Этот угол мог быть равен 0 и 180° или 90 и 270° или даже 0 и 90° . Однако, как было замечено, при низких скоростях качения на один оборот образца приходится в среднем 1,5 максимума сигнала. Отсюда можно заключить, принимая во внимание неустойчивый характер движения и относительную инерционность измерений, что заряд, расположенный у противоположных точек выхода оптической оси, имеет один и тот же знак.

Таким образом, благодаря инерционности измерений и усреднению измеряемого заряда амплитуды измеряемого сигнала не соответствуют максимуму заряда при 0 и 180° (или при 90 и 270°) и его минимуму при 90 и 270° (или соответственно при 0 и 180°), а отвечают двум противоположным максимумам, из которых один несколько превышает другой.

Однозначная интерпретация полученных результатов невозможна по двум причинам. Во-первых, не ясно, соответствуют ли максимумы заряда на поверхности точкам выхода оптических осей или, наоборот, они расположены в плоскостях, параллельных оптической оси. Во-вторых, даже если предположить, что максимумы заряда соответствуют только выходу оптических осей, то не ясно, происходит ли вообще разделение зарядов в плоскостях, параллельных оптической оси. Для того чтобы ответить на этот вопрос, необходимо исследовать контактное заряджение образца, имеющего форму цилиндра, ось которого совпадает с оптической осью кри-

сталла или пластины, вырезанной перпендикулярно оптической оси.

Таким образом, к интерпретации полученных результатов следует относиться с осторожностью. Однако естественно предположить, что максимальный заряд расположен у точек выхода оптической оси, а в плоскостях, параллельных этой оси, величина заряда относительно мала. Поскольку контактное заряджение обусловлено переходом электронов из металла в диэлектрик и их закреплением на некоторых локальных поверхностных уровнях, то наблюдаемая анизотропия заряджения может быть обусловлена только анизотропией распределения этих уровней в кристалле. В этом случае участки максимального заряда соответствуют максимальной плотности этих уровней.

Другим интересным обстоятельством, на которое следует обратить внимание при анализе результатов, полученных для Al_2O_3 , является отсутствие какой-либо связи между работой выхода соответствующего металла и величиной заряда насыщения, что существенно отличает Al_2O_3 от SiO_2 . Один из результатов указывал на то, что в контакте с окисленным никелем образец из Al_2O_3 приобретал положительный заряд $+3 \cdot 10^{-10}$ к, а в контакте с никелем, восстановленным в атмосфере водорода, образец приобретал отрицательный заряд $-4 \cdot 10^{-10}$ к. Эти данные, казалось бы, указывают, что Al_2O_3 захватывает электроны из чистого никеля. Однако в дальнейшем было установлено, что при контакте с очень чистым металлом заряджение образца определяется его предысторией и, кроме того, Al_2O_3 имеет тенденцию приобретать положительный заряд в контакте с легко окисляемым никелем. Эти последние результаты указывают, что в данном случае заряджение, возможно, обусловлено переходом слабо связанных ионов кристаллической решетки. Тем не менее не ясно, вызвано ли отрицательное заряджение образца переходом ионов AlO^+ или других положительных ионов из решетки сапфира к металлу или, наоборот, переходом отрицательных ионов O^- с поверхности слегка окисленного металла на образец. Также не ясно, вызвано ли положительное заряджение образца потерей ионов O^- , которые переходят на поверхность легко окисляемого никеля. Во всяком случае заряджение Al_2O_3 нельзя однозначно связать с простым пе-

переходом электронов и величиной работы выхода соответствующего металла, как это имеет место в случае SiO_2 .

Кроме того, следует напомнить, что образец на Al_2O_3 при продолжительном качении в металлическом цилиндре обнаруживает рост заряда со временем, после чего заряд достигает максимума и снова начинает падать. В этом случае в противоположность кварцу вследствие очень малой электризации образца его нагрев полностью исключен. Если после качения образец покоится в течение нескольких часов, а вслед за этим снова подвергается качению, то его заряд вновь увеличивается, достигает максимума, а затем уменьшается. Здесь опять-таки небольшое увеличение температуры в пределах отдельных неоднородностей поверхности может являться причиной наблюдаемых изменений. Следует еще напомнить, что хотя сапфир и является очень твердым и стабильным соединением, он в то же время представляет собой типичное амфотерное вещество, в отличие от SiO_2 слегка растворимое в воде. Не исключено, что тщательная обработка и очистка поверхности образца кислотой делают участки, соответствующие выходу оптической оси, более активными в химическом отношении.

Характеристики заряжения щелочно-галлоидных кристаллов однотипные и хорошо согласуются с их ранее известными свойствами. Электроны очень сильно связаны с ионами хлора Cl , и энергия активации составляет десятки вольт. Однако щелочно-галлоидные кристаллы обладают ионной проводимостью. Они не являются достаточно хорошими акцепторами электронов, так как их сродство к электрону относительно мало, и, по-видимому, они не обладают вакантными поверхностными уровнями, хотя последние могут быть обусловлены примесями. Однако трудно предположить, что близкие по своему характеру характеристики заряжения различных щелочно-галлоидных кристаллов обусловлены одними и теми же примесями. Поэтому даже в том случае, когда работа выхода металла мала, маловероятно, чтобы процесс заряжения кристаллов был связан с переходом электронов из металла. С другой стороны, в щелочно-галлоидных кристаллах присутствуют свободные междуузельные отрицательные ионы галоида и положительные ионы щелочного металла, которые могут смещаться под действи-

ем электрического поля, обуславливая объемную проводимость. Поскольку металлы имеют решетку, состоящую из положительных ионов, они в общем случае могут связывать такие отрицательные ионы, как O^- и Cl^- . Соответствующие силы связи не слишком велики. Это видно хотя бы из того, что связанные на поверхности металла ионы хлора легко удаляются при нагреве металла до температуры порядка $800^\circ C$. В зависимости от свойств поверхности эта температура может быть даже ниже. Поэтому не удивительно, что все щелочно-галоидные кристаллы в непосредственном контакте с относительно чистым металлом (например, никелем) обнаруживают определенный положительный заряд. Скорости их заряжения зависят не от работы выхода металла, а от электрохимического сродства ионов Cl^- , Br^- или J^- к соответствующему металлу, а также от наличия на поверхности кристалла свободных или слабо связанных галоидных ионов. Невоспроизводимость результатов измерений, столь характерная для щелочно-галоидных кристаллов, объясняется трудностью получения достаточно чистой поверхности кристалла без одновременного ухудшения качества механической обработки поверхности. При таком ухудшении вычисление значений α и q_s фактически становится невозможным. Кроме того, ухудшение качества механической обработки поверхности, несомненно, увеличивает концентрацию свободных и слабо связанных ионов на поверхности кристалла. Щелочно-галоидные соединения плавятся при относительно низкой температуре порядка $1\ 000^\circ C$, и подвижность их ионов очень быстро возрастает с температурой, поэтому при локальном нагреве поверхности этих кристаллов могут иметь место дополнительные изменения в кинетике контактного заряжения. Все эти обстоятельства затрудняют установление соответствия между характеристиками заряжения щелочно-галоидных кристаллов, с одной стороны, и величиной ионных связей и концентраций междуузельных ионов, с другой стороны. Несмотря на относительно небольшую проводимость, эти кристаллы имеют низкое значение заряда насыщения, что объясняется несовершенством механической обработки их поверхности. Если бы поверхность соответствующих образцов была чистой и одновременно оптически точной, то заряжение было бы не менее интенсивно, чем в случае кварца.

В случае образцов из MgO свойства их поверхности в значительной мере изменялись в зависимости от способа их очистки. Кроме того, окрашенная окись магния содержала избыток магния или кислорода и по своим характеристикам заряжения отличалась от образцов, имевших строгий стехиометрический состав. Тем не менее полученные для MgO результаты можно относительно просто объяснить, если только условия на поверхности соответствующих образцов заранее известны. Образцы из MgO очищались с помощью органических растворов и в дальнейшем промывались в дистиллированной воде, что приводило к растворению тонкого поверхностного слоя толщиной порядка 100 \AA . В контакте с никелем образцы MgO заряжались положительно, причем значение q_s было на порядок меньше, чем у кварца. Окись магния кристаллизуется в кубической системе, и поэтому никакой анизотропии заряжения для MgO не было обнаружено. Поверхностные утечки образцов были малы. При нагреве в атмосфере воздуха кристаллы MgO приобретают избыточный кислород. В процессе продолжительного вакуумного отжига при температуре 1200°C эти кристаллы теряют избыточный кислород и тем самым приобретают стехиометрический состав. Отожженные кристаллы MgO в контакте с никелем обнаруживают отрицательный заряд. Таким образом, в этом случае они захватывают электроны или отрицательные ионы O^- с поверхности слегка окисленного никеля.

Если вновь отполировать отожженный в вакууме образец MgO, то при заряжении в контакте с никелем он вновь обнаруживает положительный заряд, т. е. ведет себя, как образец, содержащий избыток кислорода. Это можно было бы объяснить тем, что удаление избыточного кислорода при вакуумном отжиге образца происходит в достаточно тонком поверхностном слое, который удаляется при повторной полировке. Однако это объяснение представляется маловероятным, если принять во внимание, что коэффициент диффузии кислорода в MgO при температуре 1200°C составляет $\sim 2 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{сек}$ и, следовательно, после 10 ч отжига весь избыточный кислород будет удален из кристалла. Более вероятной причиной является локальный нагрев поверхности MgO

при ее полировке в атмосфере воздуха. Возможно, что при полировке поверхности имеет место локальный нагрев, причем температура соответствующих участков поверхности может быть больше 1200°C , что приводит к реадсорбции кислорода. Таким образом, образцы MgO с избыточным содержанием кислорода заряжаются положительно и это заряджение обусловлено переходом ионов O^- с поверхности MgO на поверхность металла. Заряджение носит контактный характер и характеризуется определенным значением α . В процессе измерений достигается состояние насыщения, причем величина q_s меньше, чем у кварца. Сомнительно, чтобы здесь, как и в случае кварца, имело место уменьшение заряда за счет обратных утечек. После промывания в воде поверхность образцов из MgO не была столь гладкой, как поверхность кварцевых образцов. Возможно, что величина заряда, переходящего на образец, в расчете на единицу площади контакта зависит от концентрации слабо связанных ионов O^- на поверхности MgO и от величины контактирующей поверхности никеля, свободной от кислорода и способной захватывать кислородные ионы. Образцы MgO , лишенные избыточного кислорода в результате нагрева, могут захватывать с поверхности окисленного никеля как слабо связанные ионы кислорода O^- , так и электроны.

При образовании отрицательного заряда на образцах MgO , лишенных избыточного кислорода, могут реализоваться обе эти возможности. Это следует, в частности, из наблюдений над процессом разрядки образцов, предварительно заряженных в процессе качения. Вначале заряд образца спадает быстрее, чем по экспоненте, а потом достигает насыщения, равного половине величины начального заряда. Если бы электроны переходили на поверхность образца из никеля и вносили свой вклад в поверхностную проводимость, то это могло бы привести к быстрому начальному спаду. Но переход на поверхность MgO ионов O^- , обладающих при комнатной температуре значительно меньшей подвижностью, обуславливает насыщение MgO , т. е. наличие на поверхности MgO остаточного заряда.

В случае образцов окиси магния, лишенных избыточного кислорода, изменение работы выхода никеля не влияет на значение заряда, и отсюда можно было бы

прийти к выводу, что в этом случае переход электронов вообще не имеет места. Тем не менее наличие двух указанных выше стадий в процессе разряда заряженного образца свидетельствует о присутствии на его поверхности двух видов отрицательных носителей. Однако влияние контактной разности потенциалов на величину q_s или q_m может вуалироваться сильной связью ионов O^{2-} с поверхностью MgO .

Подводя итог исследованиям в области электризации, имеющей место при контакте диэлектрика и металла, следует указать на три основных случая. В первом случае, который характеризуется строгой воспроизводимостью результатов, заряд диэлектрика обусловлен переходом на его поверхность электронов из металла в соответствии с имеющейся «контактной разностью потенциалов». Во втором случае диэлектрик в контакте с металлом приобретает положительный заряд благодаря переходу ионов. Наконец, в третьем случае диэлектрик заряжается отрицательно, причем имеет место как переход ионов, так и, возможно, электронов. Сапфир, являющийся типичным амфотерным соединением, обнаруживает сильную анизотропию заряжения, причем максимальный переход заряда происходит в направлении оптической оси. В этом случае между поверхностями металла и диэлектрика, по-видимому, имеет место обмен ионами, который не зависит от работы выхода электронов. Разобранные выше отдельные примеры, относящиеся к случаю контакта двух твердых тел, приводят нас к общему выводу о том, что даже в том случае, когда речь идет о металлах, механизм процесса контактной электризации может протекать различно и зависит от таких факторов, как энергия адсорбции и электрохимическое сродство.

Г. Заряжение при контакте льда со льдом

Подробный анализ результатов исследования электризации порошков, а также электризации при контакте диэлектриков и металлов позволяет сделать общий вывод о том, что при контакте двух одинаковых материалов, обладающих чистой поверхностью, может иметь место только симметричное заряжение. Действительно, этот вывод представляется настолько очевидным, что даже в том случае, когда несимметричное заряжение

экспериментально наблюдается, например при контакте двух кристаллов кварца или при контакте двух пластин из аморфного кварца, автор, не колеблясь, утверждает, что причиной наблюдаемого эффекта является различие состояний, в котором находятся контактирующие поверхности, в частности их недостаточная очистка. Когда очистка поверхности действительно является трудной задачей, тогда последнее объяснение представляется особенно правдоподобным. Когда Петерсон [Л. 97] обнаружил в 1949 г. в нашей лаборатории такое несимметричное заряджение, автор настоящей монографии указал, что, несмотря на тщательную постановку эксперимента в сравнении с другими исследованиями, нельзя быть уверенными в том, что обе контактирующие поверхности очищены одинаково. Последняя работа Вагнера, в которой исследовался контакт действительно чистых поверхностей металла и кварца, подтвердила это предположение. Подобно этому наблюдение Харпером [Л. 112] несимметричного заряджения при контакте кварца с кварцем можно объяснить недостатками в методике очистки поверхности, а именно неодинаковой очисткой контактирующих поверхностей. В свете предположенного Вагнером критерия оценки чистоты поверхности кварца данное выше объяснение наблюдаемого Петерсоном несимметричного заряджения становится еще более убедительным.

При анализе результатов этих экспериментов автор [Л. 113] в 1950 г. пришел к выводу о том, что нет никаких оснований считать трение частиц льда ответственным за возникновение электризации в грозовых облаках. В противоположность этому Воркман и Рейнольдс [Л. 29] в 1954 г. сообщили о наблюдении ими сильной статической электризации при трении двух кусков льда при условии, что их поверхности имеют различную температуру. При этом в образцах отсутствовали сколько-нибудь заметные примеси. В более ранних исследованиях, например Симпсона и Скрейза [Л. 114], за 1937 г. также указывалось, что трение льда о лед может быть причиной электризации в грозовых облаках, в частности ими указывалось, что при выдувании снега из сугробов также наблюдается большая электризация как результат трения. Чэпмен сообщил в 1950 г. об электризации, наблюдаемой при разбиении

хлопьев снега, Лирс и Кюри [Л. 115] в 1949 г., Чалмерс [Л. 116] в 1952 г. и Нориндер и Сискна [Л. 117] в 1954 г. также сообщили о наблюдениях электризации при контакте льда со льдом. Однако в отличие от работ Воркмана и Рейнольдса эти работы не были выполнены при достаточно контролируемых условиях. Недвусмысленные результаты могут быть получены только при правильном учете температурных условий и концентрации примесей.

Эти же исследования Воркмана и Рейнольдса показали, что при трении двух кусков льда тот из них, который имеет более низкую температуру, приобретает положительный заряд, если только он не содержит NaCl в концентрации, превышающей 10^{-5} молей. На первый взгляд, это явление может показаться загадочным, если не обратить внимания на те разности температур порядка 2°C , которые являются необходимым условием наблюдаемой электризации. По меньшей мере уже одного этого факта достаточно для утверждения, что необходимой предпосылкой электризации является различие физических состояний двух исследуемых поверхностей, в данном случае по температуре.

Последующие наблюдения показали, что в основе заряжения при трении поверхностей льда лежит обусловленный давлением или самим трением эффект плавления льда, за которым следует его смерзание. Эффект плавления льда, подверженного давлению, известен давно, в частности его использовал Дж. Томсон [Л. 118] для объяснения природы скольжения лыж. Последующие исследования Бодена и Тейбора [Л. 52] показали, что в действительности плавление льда обусловлено не давлением, а непосредственно трением. Тем не менее давление необходимо для возникновения трения между участками контакта двух поверхностей. В свою очередь трение приводит к плавлению льда, за которым следует его смерзание, так что по сути механизм явления в общем остается тем же самым с той лишь разницей, что процесс плавления обусловлен не давлением, а трением. Если принять, что плавление и последующее смерзание льда лежат в основе наблюдаемой электризации, то естественно возникает вопрос, не является ли ответственным за этот эффект та разность потенциалов замерзания, которую обнаружили Воркман и Рейнольдс. Действитель-

но, в плавлении в результате соударения более холодная фаза будет расти и ее поверхность будет односторонне перемещаться за счет замерзания пленки влаги между двумя контактирующими кусками льда. Однако, как было показано в гл. 1, в присутствии примесей такой процесс замерзания приводит к возникновению разности потенциалов между жидкой фазой и льдом. Если теперь разделить две контактирующие поверхности, прежде чем процесс смерзания полностью закончится, то кусок с более высокой температурой будет заряжен положительно, а пленка, образовавшаяся на холодном куске, — отрицательно.

На первый взгляд, данному выше объяснению противоречит наблюдаемый знак заряда. Однако дальнейшие исследования показали, что знак заряда определяется не только количеством и характером примесей в растворе, но также и природой той подложки, на которой замерзает раствор, в особенности если этой подложкой является лед. Знак заряда, который приобретает раствор, замерзший на подложке, как правило, совпадает со знаком заряда, который приобретает при замерзании сама подложка независимо от состава раствора. Следует отметить, что в настоящей работе не представляется возможности обобщить многочисленные исследования этого механизма электризации. Этот пробел до некоторой степени восполняется материалом, приведенным в гл. 1 и посвященным потенциалам замерзания. Здесь следует лишь остановиться на механизме этого процесса заряжения; рассматриваемый процесс в основном является физико-электрохимическим, будучи связан с разделением ионов при перемещении границы между двумя фазами — воды и льда. Возможно, что мы еще далеки от детального понимания механизма этого явления. Тем не менее этот механизм близок по своему характеру ионному механизму, имеющему место на границе жидкости и газа, который в данном рассмотрении переносится на случай твердой и жидкой фазы (вода — лед).

Следует еще остановиться на одном наиболее важном заключении: электризация, наблюдаемая при трении льда о лед, в действительности обусловлена различием в физическом состоянии компонентов. И в этом случае при контакте или трении поверхностей двух одина-

ковых сред какого-либо несимметричного перехода зарядов не происходит.

Те сведения, которые были получены в результате исследования электризации при контакте льда со льдом, могут быть использованы для объяснения механизма разделения зарядов в грозовых облаках. Здесь заряд возникает в результате столкновения очень холодных мелких кристаллов льда, выросших в процессе возгонки. Одни из них, более мелкие, имеют более низкую температуру и соответствуют «подложке», образованной из чистой воды. Мелкие кристаллики сталкиваются с более крупными частицами льда, имеющими более высокую температуру и содержащими примеси. При их столкновении происходят плавление и последующее смерзание. В результате мелкие холодные кристаллики льда в соответствии со свойствами «подложки» приобретают положительный заряд, а более влажные частицы льда — отрицательный. Мелкие кристаллики под действием вертикального потока воздуха уносятся вверх, поэтому процесс приводит к аккумуляции положительного заряда в верхней части грозового облака, имеющего куполообразную форму, тогда как отрицательный заряд концентрируется на более крупных частицах льда в нижней части облака. Эти частицы, выпадающие в форме града или дождя, оказываются отрицательно заряженными, если только соответствующий заряд не стекает в землю при ударе молнии.

Н. Другие возможные механизмы перехода зарядов

1. Несимметричное трение — истинная трибоэлектризация

Воркман и Рейнольдс исследовали заряджение двух стержней изо льда, находящихся при одной и той же температуре. Стержни располагались под прямым углом друг к другу, один из них был неподвижен, а другой подобно смычку совершал возвратно-поступательное движение. В процессе трения подвижный стержень приобретал положительный заряд, а неподвижный — отрицательный. Авторы объясняли это явление местным нагревом и плавлением стержня благодаря трению, в то время как подвижный стержень оставался относительно холодным. В рассматриваемом случае электризация яв-

лялась следствием сmerzания. Совершенно независимо от этих авторов Генри [Л. 119] описал серию экспериментов, в которых два стержня из одного и того же материала приобретали противоположные заряды в процессе несимметричного трения. В этих опытах использовались два стержня, вырезанных из одного и того же куска изолятора. Как и в опытах Воркмана и Рейнольдса, стержни были расположены под прямым углом друг к другу и трение осуществлялось путем возвратно-поступательного движения одного из стержней.

Наличие возможных примесей в этом случае не играло никакой роли, так как стержни были изготовлены из одного и того же материала и их положение относительно друг друга могло изменяться. По этой же причине наблюдаемый эффект не зависел от различной степени очистки соответствующих поверхностей. Поэтому в рассматриваемом случае имела место истинная электризация трением (трибоэлектризация), при которой один стержень заряжался положительно, а другой отрицательно. Когда стержни менялись местами, знак их заряда также изменялся. К сожалению, эти измерения не проводились при строго контролируемых условиях, например при оценке чистоты поверхности, определении ее структуры в условиях вакуума и т. п. Не производилось и исследования достаточно большого количества веществ, которое бы позволило установить их специфику и сравнить соответствующие им характеристики заряжения. В целом эта проблема заслуживает дальнейшего исследования применительно к широкому кругу веществ, обладающих заранее известными свойствами. Это даст возможность внести большую ясность в механизм явления трибоэлектризации.

Объяснения, данные Генри этим скупым экспериментальным фактам, являются принципиально правильными. Совершенно очевидно, что ограниченная по размеру поверхность, подвергаемая трению, в процессе опыта нагревается. Здесь, как и выше, под нагревом мы понимаем два эффекта, из которых первый связан с общим нагревом всей подвергаемой трению поверхности, а второй — с очень сильным локальным нагревом отдельных неоднородностей поверхности (согласно

Боудену и Тейбору). Оба эти эффекта очень сильно зависят от характера исследуемого вещества и, возможно, от состояния поверхности. Следует выяснить, какова необходимая разность температур для перехода зарядов. Очевидно, что для твердых веществ, у которых температура в области отдельных неоднородностей может быть очень высока, возможна термическая эмиссия электронов, в результате чего нагретая поверхность заряжается положительно. Однако такой крайний случай вовсе не обязателен. Если на обеих исследуемых поверхностях имеются слабо связанные ионы того или иного знака, то, как известно, плотность свободных ионов может быть определена из соотношения Больцмана $N = N_0 e^{-A/kT}$, где A — энергия связи. В этом случае более нагретая поверхность имеет более высокую плотность свободных носителей. В результате большое число ионов будет переходить в единицу времени с нагретой поверхности на холодную, чем в обратном направлении, что и приведет в конечном счете к электризации.

Вначале трение приводит к одинаковому нагреву неоднородностей обеих поверхностей. Эти неоднородности имеют малый объем и малую теплоемкость и, возможно, незначительную теплопроводность. Однако в процессе дальнейшего повышения температуры всего участка поверхности неподвижного стержня, подвергаемого трению, температура отдельных неоднородностей этой поверхности возрастет. Эта температура может подняться настолько, что станет возможным переход зарядов за счет одного из механизмов, обсуждавшихся выше, если A достаточно велико. Это предположение о роли неодинакового нагрева поверхностей было проверено Шоу и Джексом [Л. 120]. В одном из своих исследований они установили, что при трении двух стеклянных стержней, из которых один нагревается, а другой остается холодным, имеет место электризация. Знак заряда зависел от температуры стержня. В том случае, когда стержни менялись в опыте местами, знаки соответствующих зарядов также менялись на противоположные. Следует заметить, что проведение таких экспериментов требует соблюдения многих предосторожностей. Так, например, если нагревание стержня производится от пламени, то это может внести химический эффект. Использование для этой цели печи, даже обезгажен-

ной, может привести к загрязнению поверхности. Кроме того, на нагреваемом стержне изменяется количество влаги, адсорбированной на его поверхности. Следовательно, такого рода эксперимент требует соблюдения особых предосторожностей. Однако ни в опытах Шоу и Джекса, ни в других более ранних исследованиях необходимые предосторожности не были соблюдены.

Тем не менее, поскольку стекло обладает ионной проводимостью и, кроме того, подвижность ионов очень быстро растет с температурой, указанный выше механизм заряжения за счет разности температур является вполне возможным. Однако до тех пор, пока не будут проведены тщательные исследования при вполне контролируемых условиях, предлагаемый механизм будет скорее правдоподобной гипотезой, чем экспериментальным фактом. В настоящее время можно лишь утверждать, что, пока не будет достигнута достаточно высокая разность температур между обеими поверхностями, обусловленная процессом их несимметричного трения, разность потенциалов и заряд насыщения, вызванные термической миграцией ионов, также будут малы. Как уже говорилось, в этом направлении было бы интересно провести дальнейшие исследования при соблюдении строго контролируемых условий опыта. Одним из интереснейших вопросов является, в частности, уточнение максимального расстояния между поверхностями, при котором может иметь место переход ионов. Так, для ионов невозможно просачивание через поверхностный барьер, как это имеет место для электронов в теории Вагнера. Поэтому не исключено, что для перехода ионов необходимо большее сближение соответствующих поверхностей, что, следовательно, приводит к уменьшению эффективной площади контакта.

2. Модель заряжения при контакте двух твердых тел, обладающих общими ионами (по Генри)

В своей работе по контактной электризации, помимо явления термической диффузии за счет разностей температур, Генри [Л. 121] рассмотрел и другие факторы, обуславливающие переход зарядов при контакте двух различных тел. Рассмотрим для конкретности контакт щелочного стекла с боросиликатным или боросиликат-

ного стекла с кварцем. Щелочное стекло богато натрием, в то время как боросиликатное стекло содержит его очень мало ($\sim 4-6\%$), а кварц — в виде примесей. Среди общего числа атомов натрия только относительно небольшое число $N = N_0 e^{-E_i/Tk}$ представляет собой свободные ионы. Здесь E_i — энергия ионизации атома натрия в стекле. Свободные ионы натрия подвижны и обуславливают проводимость. Если теперь поверхности указанных двух веществ находятся в контакте и нагреты до одной и той же температуры, то согласно закону действующих масс за единицу времени большее число ионов будет диффундировать из щелочного стекла в боросиликатное (или соответственно из боросиликатного стекла в кварц), чем в обратном направлении. В результате щелочное стекло заряжается отрицательно по отношению к боросиликатному стеклу и соответственно боросиликатное стекло заряжается отрицательно по отношению к кварцу, как это наблюдал Вагнер. Количество ионов, переходящих через единицу поверхности за единицу времени, в этом случае пропорционально разности концентраций ионов в двух контактирующих средах. Этот процесс диффузии будет продолжаться до тех пор, пока электрическое поле, обусловленное переходом ионов, не вырастет настолько, что дальнейший переход прекратится. Если в дополнение к этому ионы Na^+ при переходе от щелочного стекла к боросиликатному преодолевают потенциальный барьер, то этот переход будет осуществлять лишь та часть ионов, которая обладает достаточной для этого энергией. В этом случае переход будет продолжаться до тех пор, пока обратное поле, обусловленное диффузией ионов, не увеличит уже имеющийся потенциальный барьер настолько, что дальнейший процесс прекратится.

На основе этой модели Генри построил упрощенную теорию контактного заряжения для веществ, в состав которых входят одни и те же ионы. В рамках этой теории он учел такие дополнительные факторы, как разность температур двух контактирующих сред и внешнее поле. Эта теория позволила сделать количественную оценку влияния различных факторов на процесс перехода зарядов. Если эта теория в принципе и применима лишь к относительно небольшому числу веществ, она все же иллюстрирует процесс в целом. Ана-

лиз начинается с рассмотрения потенциальной энергии двух одинаковых ионов, находящихся на контактирующих поверхностях двух различных тел. На рис. 63 в виде двух кривых представлено распределение потенциальной энергии одного и того же иона вблизи поверхности 1 и поверхности 2. Вблизи поверхности 1 потенциальная энергия иона имеет минимум V_1 . При дальнейшем приближении иона к поверхности 1 его потенциальная энер-

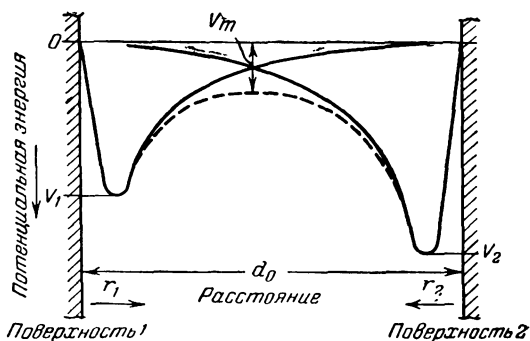


Рис. 63. Распределение потенциала между поверхностями двух твердых тел, содержащих одинаковые ионы, в том случае, когда концентрация и энергия связи ионов в этих двух телах неодинаковы (по Генри).

гия резко возрастает за счет сил отталкивания, возникающих при взаимодействии электронных оболочек. Такое же распределение потенциальной энергии имеет ион и вблизи поверхности 2. Так как согласно предположению связь иона с поверхностью 2 является более сильной, то $V_2 < V_1$, а $|V_2| > |V_1|$. В промежутке d_0 между поверхностями 1 и 2 ион обладает максимальной энергией V_m .

Пусть концентрация ионов на поверхности 1 равна N_1 , а на поверхности 2 N_2 . Температура поверхностей 1 и 2 соответственно равна T_1 и T_2 . Скорость, с которой ионы переходят в процессе диффузии с поверхно-

сти 1 на поверхность 2, пропорциональна $N_1 T_1^{a_1} e^{-\frac{V_m - V_1}{kT_1}}$. Скорость, с которой ионы диффундируют в противоположном направлении, соответственно пропорциональна

$N_2 T_2^a e^{-\frac{V_m - V_2}{kT_2}}$. Показатель степени a равен $1/2$ или 2 в зависимости от тех предположений, которыми обычно пользуются при выводе выражения для плотности тока термоэлектронной эмиссии. В данном случае для нее численное значение a несущественно. Так как плотность потока ионов в направлении от поверхности 1 к поверхности 2 в общем случае не равна плотности потока ионов в противоположном направлении, то будет иметь место некоторый результирующий поток ионов, который будет приводить обе поверхности к равновесному состоянию, создавая одновременно электрическое поле, препятствующее дальнейшему переходу ионов. Обозначим электростатические потенциалы вблизи поверхностей 1 и 2 соответственно через E_1 и E_2 , а максимум потенциала в промежуточной точке через E_m . Подставляя эти значения в выражение для плотности потока ионов и принимая, что при условии равновесия эти плотности равны, получаем:

$$\begin{aligned}
 N_1 T_1^a e^{-[V_m - V_1 + e(E_m - E_1)]/kT_1} &= \\
 = N_2 T_2^a e^{-[V_m - V_2 + e(E_m - E_2)]/kT_2}. & \quad (4-25)
 \end{aligned}$$

Если в каждой из контактирующих сред в результате термической диссоциации образуются ионы, то

$$\frac{N_1}{N_2} = e^{-\frac{A_1}{kT_1}} / e^{-\frac{A_2}{kT_2}} = e^{-(A_1 T_2 - A_2 T_1)/kT_1 T_2}$$

или при $A_1 = A_2$

$$\frac{N_1}{N_2} \approx e^{-\Delta T/kT^2}. \quad (4-26)$$

Если к исследуемой системе в дополнение к полю, обусловленному плотностью заряда смещенных ионов $\pm\sigma$, приложено внешнее поле X , то

$$E_1 - E_2 = eD(4\pi\sigma + X), \quad (4-27)$$

где D — диэлектрическая постоянная.

Обозначим через $V_1 - V_2 = \Delta W$ величину работы, которую затрачивает ион при переходе от поверхности 1

к поверхности 2. ΔW представляет, таким образом, разность соответствующих работ выхода.

Логарифмируя (4-25), получаем:

$$\begin{aligned} \log N_1 + \log T_1^a - [V_m - V_1 + e(E_m - E_1)]/kT_1 = \\ = \log N_2 + \log T_2^a - [V_m - V_2 + e(E_m - E_2)]/kT_2. \end{aligned} \quad (4-28)$$

Если $T_2 - T_1 = \Delta T$ достаточно мало в сравнении с $\frac{T_1 + T_2}{2}$, то выражение (4-28) может быть представлено в следующем виде:

$$\begin{aligned} 4\pi eD\varepsilon = -\Delta W + kT \log \frac{N_2}{N_1} - eDX + \frac{\Delta T}{T} \left[akT + (V_m + eE_m) - \right. \\ \left. - \frac{V_1 + eE_1 + V_2 - eE_2}{2} \right]. \end{aligned} \quad (4-29)$$

Принимая во внимание (4-26), выражение для $kT \log \frac{N_1}{N_2}$ можно преобразовать следующим образом:

$$\begin{aligned} kT \left[-\frac{A_1 T_2 - A_2 T_1}{kT_1 T_2} + \log \frac{N_{02}}{N_{01}} \right] = \\ = -\frac{A_1 T_2 - A_2 T_1}{T} + kT \log \frac{N_{02}}{N_{01}}. \end{aligned} \quad (4-30)$$

Здесь N_{02} и N_{01} — концентрации ионизируемого вещества, в данном случае натрия, в контактирующих средах.

Полученное Генри соотношение устанавливает связь между поверхностной плотностью заряда σ , образовавшегося в результате контактной электризации, и другими факторами, влияющими на этот процесс. Если концентрация свободных ионов в обоих контактирующих средах одинакова и, кроме того, $\Delta T = 0$, то величина σ определяется одной только эффективной разностью потенциалов ΔW . В случае, когда $N_2 \neq N_1$, в выражении (4-29) существенную роль играет соответствующий логарифмический член. В том случае, когда остальные члены малы, а величина ΔW не слишком велика, логарифмический член может играть основную роль. Линейный член eDX учитывает влияние внешнего электрического поля, что соответствует представлениям Гилла и Олфри и нахо-

дится в согласии с результатами экспериментальной работы Петерсона и Медли¹. Этот член следует учитывать лишь в том случае, когда переход ионов под действием поля в действительности является возможным.

Последний член, зависящий от отношения $\frac{\Delta T}{T}$, учитывает влияние разности температур контактирующих поверхностей. Этот член лишь незначительно зависит от константы a , входящей в выражение для плотности тока термоэлектронной эмиссии. Значительно более сильно этот член зависит от разности между $V_m + eE_m$ и $\frac{V_1 + V_2 + E_1 + E_2}{2}$, величиной которой нельзя пренебречь.

Величина этой разности определяет степень влияния на процесс электризации потенциального барьера, расположенного между контактирующими поверхностями. Ионы преодолевают этот барьер в соответствии с классическим механизмом, а электроны — путем туннельного просачивания. При приближении поверхностей друг к другу V_m возрастает и соответственно высота потенциального барьера уменьшается. При увеличении расстояния между поверхностями имеет место обратная ситуация. При удалении поверхностей друг от друга величина указанной выше разности возрастает и если она становится много больше akT , то переход ионов практически прекращается.

Если разность работ выхода ΔW является функцией температуры, то, поскольку отношение $\frac{\Delta T}{T}$ мало, величина ΔW может стать главным температурным членом в выражении (4-29).

Значение приведенного выше выражения (4-29), которое носит приближенный характер и выведено на основе идеализированной схемы, в том, что он четко характеризует влияние, оказываемое различными факторами на процесс контактной электризации, а также на процесс электризации трением (трибоэлектризации). Это выражение показывает зависимость заряда σ , возникающего в процессе электризации, от разности работ выхо-

¹ В этой работе исследовались вещества, имеющие слабо связанные ионы, вследствие чего поле, необходимое для перехода этих ионов через границу контакта, не слишком велико. (Прим. автора.)

да ΔW , концентрации ионов, напряженности внешнего поля и соответствующей разности температур, определяющей процесс термической диффузии. Однако при выводе выражения (4-29) обратные утечки (разряд), возникающие при разделении поверхностей, не принимались во внимание.

Однако наиболее серьезный недостаток изложенной выше теории заключается в том, что она учитывает влияние температуры лишь с помощью фактора $\frac{\Delta T}{T}$. В действительности же при контакте двух поверхностей имеет место очень сильный локальный нагрев, в результате чего как температура, так и соответствующая разность температур на участках эффективного контакта могут достигать больших значений. На важность учета эффекта локального нагрева указали как исследования Вагнера и Петерсона по контактной электризации, так и Боудена и Тейбора по трибоэлектризации.

Таким образом, главной трудностью теории является последовательный учет температурных эффектов. В том случае, когда в процессе трибоэлектризации или контактной электризации имеет место сильный локальный нагрев отдельных неоднородностей на поверхности, можно считать, что соответствующий процесс является квазиadiaбатическим. Но при этом возникает вопрос о том, какова длительность контакта и какова разность температур контактирующих поверхностей. Наконец, возможно ли при этих условиях состояние равновесия? Помимо этих важных факторов, о которых ничего нельзя сказать заранее без проведения тщательного анализа в каждом частном случае, следует иметь в виду то обстоятельство, что контактная электризация веществ, обладающих одними и теми же свободными ионами, среди явлений, наблюдаемых на практике, представляет собой довольно редкое явление. Поэтому представленная выше теория качественно иллюстрирует один из частных случаев и не имеет большого практического значения.

Из практики известно, что поверхность металла не может оставаться чистой, если только соответствующий металл не подвергнут вакуумному отжигу при температуре, близкой к точке плавления, и если исследование этой поверхности не проводится в условиях высоко-

го вакуума порядка 10^{-9} мм рт. ст. В обычных условиях поверхность металла в действительности не является чистой. На этой поверхности адсорбированы атомы или молекулы, причем их энергия связи может изменяться в пределах от 0,1 в до нескольких вольт. Как показал Вагнер, это же справедливо и в отношении относительно чистой поверхности монокристалла. При контакте двух поверхностей эти молекулы могут осуществлять переход вместе с ионами. Таким образом, в действительности процесс электризации обусловлен не переходом одних и тех же ионов от одной поверхности к другой, как это принято в теории, а сложным обменом различными ионами, который имеет место на различных участках контакта. В этих условиях точный анализ становится весьма затруднительным.

3. Заряжение твердых тел при разрушении поверхностных диполей

Среди других процессов, рассмотренных Генри [Л. 121] в качестве возможных механизмов статической электризации, один процесс был связан с наличием на поверхности твердого тела ориентированного двойного слоя¹. В частности, такой двойной слой мог быть обусловлен наличием на поверхности двух слоев ионов противоположного знака. В общем случае такие двойные слои могут быть присущи исследуемой поверхности и определяться ее структурой или возникать на поверхности некоторых кристаллов вследствие механической деформации, например за счет пьезоэлектрического эффекта. Генри предположил, что при наличии на поверхности таких двойных слоев или ориентированных диполей трение может приводить к их разрушению, удаляя с поверхности один из заряженных слоев и оставляя другой.

В принципе этот механизм может лежать в основе электризации, имеющей место при разбрызгивании жидкостей. Предполагалось, что этот механизм может быть применим к электронному облаку над поверхностью ред-

¹ Этот механизм еще ранее был положен Бенингом в основу его обобщенной теории статической электризации, которая была им изложена в книге, изданной в 1938 г., и в последующих работах. Однако эти работы были опубликованы в специализированных технических журналах, и автор мог познакомиться с ними только в самое последнее время. (Прим. автора.)

кого материала. Однако, как было показано в гл. 3, с помощью каких-либо механических средств, например с помощью струи газа, невозможно добиться такой локальной концентрации энергии, которая была бы достаточна для разрыва молекул жидкости. Для ртути этот вывод очевиден, так как в этом случае энергия связи электрона равна по порядку величины 1 в . В случае воды в принципе возможны разрыв водородных связей и образование маленьких капелек, имеющих избыток ионов OH^- или H^+ . Однако сомнительно, что в процессе барботирования воды или в результате удара струи воды о твердую поверхность можно получить капли, содержащие избыток H^+ или OH^- . Это объясняется тем, что при разбрызгивании могут быть образованы капли воды, содержащие десятки и более молекул, а также избыток ионов H^+ или OH^- . Однако в дальнейшем этот процесс приводит к образованию нейтральных комплексов, состоящих из двух или трех молекул. Поэтому в случае воды процесс заряжения обусловлен, как правило, наличием примесных нескомпенсированных анионов и избыточных катионов крупных капель.

В случае металлов и других веществ, имеющих на своей поверхности ориентированные диполи, указанный механизм также представляется маловероятным. Дело в том, что размер неоднородностей соответствующих поверхностей велик по сравнению с толщиной двойного электрического слоя, и поэтому маловероятно, чтобы в процессе контакта наружный слой ионов, образующий одну из обкладок двойного слоя, удалялся, а внутренний слой сохранялся на поверхности. Этот вывод был остроумно подтвержден в работе Бодена и Тейбора по исследованию трения. Процессы трения и скольжения приводят к удалению с поверхности твердого тела не монослоя, а слоя значительно большей толщины.

Тем не менее наличие двойного электрического слоя на поверхности может влиять на процесс электризации. Например, в том случае, когда одна из поверхностей может захватывать ионы, принадлежащие диполям, ориентированным на другой поверхности, такой переход ионов в действительности имеет место при условии, что контакт является непосредственным и имеет место термическая диссоциация диполей за счет локального нагрева. В том случае, когда средство иона к контакти-

рующей поверхности превалирует над соответствующей энергией связи, разрыв дипольной связи (диссоциация диполя) и переход заряда могут иметь место и при отсутствии сильного локального нагрева. Однако этот механизм контактной электризации по существу не имеет прямого отношения к рассматриваемому случаю и, кроме того, он подробнее был рассмотрен выше.

Если под двойным слоем понимают слой слабо связанных хемисорбированных ионов O^- на поверхности никеля, имеющих энергию связи в интервале примерно от 0,1 до 1 эв, то при контакте такой поверхности никеля с другой поверхностью, обладающей большей энергией связи, и при наличии дополнительного локального нагрева возможен переход заряда. Однако это по существу механизм, наблюдавшийся Вагнером и уже ранее нами обсуждавшийся.

Сомнительно, что удаление такого рода слоев с поверхности происходит чаще при трении, чем при обычном контакте. Если, с другой стороны, такие слои представляют собой сложные образования, состоящие из слоя ионов, адсорбированных на поверхности относительно толстого слоя окисла металла или другого изолятора, то трение, так же как и контакт двух поверхностей, может с одинаковым успехом удалять этот слой с поверхности металла и, следовательно, вызывать электризацию.

В ряде случаев ориентированный слой на поверхности кристалла возникает вследствие пьезоэффекта. Примером могут служить кристаллы кварца или сегнетовой соли [Л. 122]. В лаборатории автора Петерсон [Л. 122] поставил эксперименты с целью выяснить, может ли трение в этом случае вызвать статическую электризацию, обусловленную разрушением ориентированного поверхностного слоя. В опытах производилось наблюдение электризации частиц дробленого кварца в процессе их скольжения по наклонной плоскости. В качестве такой плоскости использовалась чистая поверхность оптически полированного кварца в форме двух пластин X-среза. Эти пластины были расположены таким образом, что при сжатии в направлении оси Y одна из пластин обнаруживала отрицательный заряд на поверхности, а другая — положительный. Обе пластины были вырезаны из одного и того же куска кварца. Частицы дробленого кварца в одном случае могли скользить по

отрицательно заряженной поверхности деформированной пластины кварца. В другом случае скольжение производилось по положительно заряженной поверхности. В том случае, когда механическая деформация обеих пластин отсутствовала, скольжение частиц происходило по незаряженной поверхности. После скольжения частицы попадали в цилиндр Фарадея, с помощью которого производилось измерение их заряда. Внешнее поле, создаваемое пьезокварцем, было не настолько большим, чтобы вызвать значительную поляризацию частиц, которые предварительно очищались и высушивались. Частицы кварца падали на наклонную плоскость из воронки, изготовленной из плавленного кварца. Еще до контакта с пьезокварцем они обнаруживали отрицательный заряд. При отсутствии механической деформации пьезокварца (и отсутствии заряда на его поверхности) средний заряд частиц был равен $8 \cdot 10^{-11}$ к. Всего было исследовано $1,2 \cdot 10^4$ частиц со средним диаметром 0,4 мм, средний заряд составлял $4 \cdot 10^4$ электронов на одну частицу. При максимальной механической нагрузке на пьезокварц заряд на его поверхности достигал $2,5 \cdot 10^{-10}$ к. В этих условиях частица после контакта с поверхностью пьезокварца приобретала дополнительный заряд, величина которого не превышала $1,5 \cdot 10^{-11}$ к. В процессе скольжения по наклонной плоскости частицы вступали в контакт лишь с половиной площади всей поверхности пьезокварца, поэтому максимальный приобретаемый ими заряд не превышал 12% от заряда на поверхности пьезокварца. Величина перенесенного заряда не зависела от знака заряда на поверхности пьезокварца. Все измерения проводились в атмосфере сухого воздуха. Вымораживание паров влаги производилось с помощью жидкого азота. Было замечено, что газ, адсорбированный на стенках прибора, постепенно загрязняет поверхность пьезокварца, что приводило к уменьшению заряда частиц, возникающего в отсутствие заряда на поверхности пьезокварца. Это явление можно было устранить при длительной откачке всей системы до давления порядка 10^{-5} мм рт. ст.

Полученные Петерсоном результаты показали, что заряд, перенесенный на частицу кварца со стороны заряженной поверхности пьезокварца, составляет менее 20% общего поверхностного заряда пьезокварца.

На основании этого Петерсон пришел к выводу, что пьезоэлектрический эффект не оказывает существенно-го влияния на процесс трибоэлектризации.

Нам хотелось бы обратить внимание на то обстоятельство, что хотя Петерсон и обнаружил изменение заряда частиц в процессе их контакта с ориентированным поверхностным слоем пьезокварца, однако нельзя быть уверенным, что изменение обусловлено разрушением ориентированных поверхностей диполей. Хотя использованная Петерсоном методика очистки поверхности была на уровне стандарта подобного рода измерений, давление порядка 10^{-5} мм рт. ст., при котором производились измерения, нельзя считать достаточно низким. На это указывает, в частности, постепенное изменение заряда частиц, обусловленное загрязнением их поверхности. При наличии загрязняющей пленки внешнее поле на поверхности пьезокварца, напряженность которого не равна нулю, могло вызывать переход ионов и приводить тем самым к наблюдаемому изменению заряда частиц. В этих измерениях плотность заряда на поверхности частиц не превышала $0,3 \cdot 10^{-11}$ к/см² и была весьма незначительна в сравнении с плотностью заряда около 10^{-9} к/см², наблюдаемой при контакте кварца и никеля. Таким образом, в свете современных требований эти измерения следует повторить в условиях, обеспечивающих более высокую чистоту. Однако это технически трудная задача.

Аналогично пьезоэлектрический эффект может также влиять на трибоэлектризацию. Он проявляется в кристаллах, обладающих определенной асимметрией. При их нагревании кристаллы приобретают электрическую поляризацию, аналогичную пьезоэлектрической. В некоторых пьезоэлектриках (например, в кварце) иногда наблюдают ложный пьезоэффект, вызванный неравномерным нагревом кристалла и сильным температурным градиентом, что в свою очередь приводит к механическому напряжению и проявлению пьезоэлектрической поляризации. Ложный пьезоэффект проявляется только в том случае, когда в кристалле имеет место перепад температуры, в то время как в действительности пьезоэффект наблюдается в равномерно нагретом кристалле. Независимо от происхождения пьезо- и пьезополяризация в принципе могут одинаково влиять на трибо-

электризацию. По-видимому, это влияние незначительно, если оно вообще имеет место.

Электризация веществ за счет пиро- или пьезоэффекта, например, кварцевого песка приводит к заметному увеличению их вязкости. Инженер Стромберг еще в 1925 г. обратил внимание автора на это явление, которое, в частности, наблюдалось при разработке залежей очень чистого кварцевого песка, имеющего небольшую примесь полевого шпата и слюды. После просушки в специальном осушителе песок ссыпался на кожаную ленту конвейера, где он подвергался весьма неравномерному охлаждению, а также значительной электризации за счет контакта с лентой конвейера и с зернами примеси. Значительный температурный градиент обуславливал электризацию зерен песка за счет пьезоэффекта. Все это приводило к тому, что песок становился очень вязким, наподобие охлажденной патоки. К моменту, когда песок успевал полностью охладиться, он вновь приобретал обычную сыпучесть. Это явление исследовал Ринде [Л. 123] в лаборатории автора. Полученные им результаты подтвердили приведенное выше объяснение.

4. Свечение, наблюдаемое в процессах контактной электризации

В ряде исследований отмечалось, что сильная контактная электризация, обусловленная механическим дроблением ряда веществ, например сахара, а также трибоэлектризация сопровождаются свечением, отчетливо заметным в темноте. Вопрос состоит лишь в том, насколько это явление обусловлено контактной или статической электризацией. В каждом отдельном случае наблюдаемое свечение должно исследоваться как самостоятельное явление в непосредственной зависимости от конкретных условий. Так, например, движение ртути в стеклянной барометрической трубке, содержащей воздух или другой газ и откачанной до давления порядка 1 мм рт. ст., вызывает сильное контактное заряднение стекла. Это в свою очередь приводит к возникновению тлеющего разряда. Не вызывает сомнений, что в опытах Петерсона и Вагнера при соответствующем давлении тлеющий разряд мог наблюдаться. Если контактное заряднение имеет место при относительно высоком

давлении, то искровой заряд может быть незаметен, так как он происходит только при очень сильном сближении заряженных поверхностей. В этом случае свечение можно наблюдать лишь при наличии достаточно большой разности потенциалов.

С другой стороны, нельзя быть заведомо уверенным в том, что такие явления, как свечение кристаллов сахара при дроблении, имеют чисто электростатическую природу. Эти свечения могут быть обусловлены рядом других явлений, отличных от статической электризации. Так, например, кавитация чистой воды, вызванная вращением лопасти пропеллера, сопровождается слабым свечением. Подобное же свечение сопровождает кавитацию, обусловленную распространением в среде возбуждения со сверхзвуковой скоростью. Эти адиабатические процессы приводят к возникновению ударных волн, которые в состоянии вызвать возбуждение и ионизацию молекул соответствующего газа (в частности, паров воды). Современная техника позволяет получить ударные волны, распространяющиеся в газе со скоростью 10^5 см/сек. В этих условиях температура газов может достигать $30\,000^\circ\text{K}$ и газы (например аргон) полностью ионизируются. В этом случае на фронте ударной волны наблюдается исключительно яркое свечение. Не исключено, что при дроблении кристаллов сахара кинетическая энергия, сообщаемая микрообъему кристалла посредством ударной волны, оказывается достаточной для возбуждения и ионизации кристалла или газа, в атмосфере которого он находится, и возникающая люминесценция не обусловлена электризацией с последующим разрядом. Действительно, дробление кристалла может привести лишь к его симметричному зарядению (контакт кристалла и ступки исключается из рассмотрения), что делает невозможным образование разности потенциалов при разделении соответствующих поверхностей и последующий газовый разряд¹.

Наконец, следует иметь в виду еще один возможный механизм. В процессе трибоэлектризации, сопро-

¹ Рассматриваемый здесь эффект свечения представляет собой частный случай более общего явления — триболюминесценции. Под триболюминесценцией обычно понимают свечение, наблюдаемое при разрушении и деформации кристаллов, а также в процессе их роста. (Прим. перев.)

вождающемся трением двух поверхностей, может иметь место интенсивный нагрев. При соответствующих условиях трение может приводить к отрыву от поверхностей очень сильно нагретых частиц. Если температура этих частиц в воздухе достигает соответствующей температуры воспламенения, то они сгорают, образуя искры. Как известно, этот механизм лежит в основе действия зажигательных устройств, использующих трение стали о кремний. В этом случае искры образуются благодаря сгоранию в воздухе частиц металла.

Эти примеры показывают, что свечение, сопровождающее процессы статической электризации, не всегда обусловлено этими процессами, и анализ механизма этого явления представляет сложную задачу.

ГЛАВА ПЯТАЯ

ОБРАЗОВАНИЕ СТАТИЧЕСКИХ ЗАРЯДОВ В ПРОЦЕССАХ, СВЯЗАННЫХ С ИОНИЗАЦИЕЙ ГАЗОВ

А. Введение

Газы, как правило, обладают низкой электропроводностью. Однако газы земной атмосферы подвергаются непрерывному воздействию ионизирующих излучений, в частности космических лучей, α -, β - и γ -излучений земной коры и радиоактивных веществ современных ядерных установок. В среднем действие различных ионизирующих источников приводит к созданию примерно 20 новых пар (ион — электрон) в 1 сек на 1 см³. Следует отметить, что эта величина может изменяться в широких пределах в зависимости от конкретных условий. Снижение концентрации ионов в атмосфере обязательно главным образом рекомбинации. Этот процесс несколько замедляется за счет прилипания носителя к крупным аэрозолям, присутствующим в атмосфере. В нормальных условиях в 1 см³ воздуха содержится от 10³ до 10⁴ положительных и отрицательных ионов. Эти ионы создают очень слабые токи под действием атмосферных полей. Эти токи в свою очередь могут привести к созданию новых носителей. Однако для этого

необходимы очень сильные поля, ведущие к газовому пробою. На крупных частицах, взвешенных в воздухе, таких, как ионы Ланжевена, содержащих до 10^6 молекул, в результате столкновения с ионами может накапливаться от одного до нескольких элементарных зарядов [Л. 76, 77]. Как показал Кункель [Л. 77], частицы диаметром 1 мк (10^4 см), состоящие примерно из 10^{10} молекул, накапливают до 10 э , хотя средний заряд таких частиц не превышает трех электронов.

Вообще говоря, ионизация воздуха в естественных условиях приводит к столь малой его электропроводности, что для заряженных тел утечки зарядов через воздух оказываются значительно слабее, чем через изоляторы. Это было обнаружено еще Кулоном в его экспериментах с заряженными шарами, подвешенными в воздухе на шелковых нитях. При удвоении числа шелковых нитей утечки возрастали примерно в 2 раза. С другой стороны, известно, что вещества, обычно рассматриваемые как изоляторы, могут создавать определенные утечки. Так, например, хорошо высушенный деревянный стержень длиной 1 м и диаметром 1 см в атмосфере 60% влажности при комнатной температуре в течение 10 сек разряжает стрелочный электростатический вольтметр емкостью 500 см , заряженный до 5000 в .

Естественная проводимость воздуха может быть увеличена за счет ионизации, вызванной пламенем или под действием различных отходов промышленных объектов. Заряды могут быть образованы при испарении брызг морской воды, а также в результате таких процессов, как образование пены [Л. 93]. Однако такие заряды быстро рассеиваются, и такого рода процессы, как правило, не приводят к сколько-нибудь значительному накоплению статических зарядов, проявляя себя лишь как источники слабых утечек.

С другой стороны, существуют многочисленные процессы, которые существенно изменяют электропроводность газов. Среди них имеются и такие, которые приводят к разделению зарядов и значительному накоплению статического электричества.

Рассмотрим условия, обеспечивающие накопление зарядов одного знака. Для этого достаточно, чтобы заряды одного знака преобладали в газовой фазе, а противоположного — локализовались на инерционных объ-

ектах. Разделение зарядов достигается тем, что заряды одного знака уносятся потоком газа. Для накопления статических зарядов достаточно того, чтобы заряды противоположных знаков, будучи однажды разделенными, поддерживались в этом состоянии за счет механических сил, достаточных для создания надлежащих полей. В этом случае ионизирующие агенты должны ионизировать неподвижные объекты или твердые частицы, которые в дальнейшем легко подвергаются механической сепарации из газовой фазы. В более редких случаях разделение зарядов противоположного знака обусловлено носителями, обладающими столь различными механическими свойствами, что при существующих условиях заряды физически локализуются в разных местах, что приводит к созданию сильного поля. Рассмотрим агенты и связанные с ними процессы, изменяющие электропроводность газов. К ним относятся:

а) Рентгеновские или ультрафиолетовые лучи, освобождающие электроны с поверхности твердого тела (внешний фотоэффект);

б) Термоэлектронная эмиссия, представляющая собой процесс, при котором сильно нагретые тела или отдельные частицы эмитируют электроны. Сюда же относится ионизация пламенем. Нагретые тела могут эмитировать некоторое количество ионов любого знака, но обычно преобладает эмиссия электронов.

с) Коронный разряд, возникающий при подаче высокого потенциала на проводник, вокруг которого создается поле с большим градиентом напряженности. В процессе коронирования из области разряда в окружающее пространство дрейфуют носители, знак которых соответствует знаку заряда проводника. Коронный разряд представляет собой один из наиболее распространенных и эффективных источников униполярной ионизации.

д) Для других видов газового разряда, таких как искровой, дуговой и тлеющий, характерно создание больших концентраций носителей обоих знаков в равных количествах. В некоторых случаях диффузия быстрых электронов к поверхности электрода может привести к некоторому разделению зарядов, и поэтому поверхность, контактирующая с плазмой, обычно имеет некоторый избыток отрицательного заряда. Однако накоп-

ление заряда ограничивается амбиполярной диффузией, и поэтому этот механизм приводит к слабой электризации.

е) Независимо от процессов газового разряда в сильном поле может иметь место поляризация жидких или твердых полупроводников, приводящая при механическом разделении частиц к эффективной статической электризации. Такой процесс не приводит к ионизации газов, хотя и является источником создания облака заряженных частиц в газовой среде.

В. Электронные процессы в газах

1. Фотоэлектрическая и термоэлектронная эмиссия носителей

Энергия электрона, освобождаемого при внешнем фотоэффекте, может быть определена в соответствии с законом Эйнштейна:

$$\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - \phi_e,$$

где $h\nu$ — энергия фотона; ν — частота световых колебаний; h — постоянная Планка и ϕ_e — работа выхода электрона, затрачиваемая на преодоление сил взаимодействия между электроном и зарядом изображения.

Величина $h\nu$ составляет миллионы вольт для γ -лучей и киловольты для рентгеновских лучей, однако эти излучения редко принимают во внимание при рассмотрении общих вопросов, связанных со статическим зарядением. Эти излучения, возможно, будут принимать в расчет при внедрении ядерных энергетических установок в промышленность, но вряд ли и тогда. Когда обычно говорят о внешнем фотоэффекте, имеют в виду эффект, наблюдаемый в области ближнего ультрафиолета, например когда $h\nu = 4,9$ эв, что соответствует $\lambda = 2537 \text{ \AA}$. В этом случае, учитывая, что значение работы выхода ϕ_e может быть несколько меньше, мы приходим к выводу, что эмитируемые электроны обладают средней энергией порядка одного электронвольта или десятых долей электронвольта. Поэтому средняя величина кинетической энергии электрона $\frac{1}{2}mv^2$ очень мала. В атмосфере газов фотоэмиссия значительно уменьшается. Например, при давлении 760 мм рт. ст. в слабом

электрическом поле фотоэмиссия уменьшается в 100 раз. Термоэлектронная эмиссия позволяет получить значительно большую плотность тока в расчете на единицу эмитирующей поверхности. Особенно большие плотности тока могут быть получены с поверхности раскаленных тел. Начальные скорости освобождаемых электронов относительно невелики и соответствуют энергии порядка 0,1 эв. Плотность тока термоэлектронной эмиссии ограничена полем объемного заряда, что очень редко наблюдается при внешнем фотоэффекте. В случае термоэлектронной эмиссии присутствие газа также приводит к значительному уменьшению эмиссии за счет обратной диффузии носителей.

Рассмотрим случай, когда эмиссия электронов происходит с заземленного электрода, а где-либо в атмосфере газа расположен второй, изолированный электрод. Электроны или ионы, образовавшиеся в результате захвата электронов нейтральными молекулами, диффундируют через газ и заряжают изолированный электрод. Процесс продолжается до тех пор, пока не возникает достаточно сильное обратное поле, противодействующее процессу заряжения. Вообще говоря, такой способ электризации в действительности приводит к возникновению очень низких потенциалов.

Если газ находится в движении, то газовый поток может переносить электроны или ионы от заземленного эмитирующего электрода к изолированному электроду, на котором постепенно накапливается статический заряд. С этим процессом сталкиваются при эксплуатации горячих печей и дымоходов, в которых выхлопные газы переносят на значительное расстояние электроны от эмитирующих стен или ионы обоих знаков от зоны горения. Носители осаждаются на стенках дымоходов, выхлопных труб или на изолированных поверхностях. В этом случае заряд, приобретаемый изолированной поверхностью металла или изолятора, оказывается достаточно большим. В случае, когда электроны или ионы переносятся газовым потоком, потенциал, приобретаемый выхлопным коллектором или дымовой трубой относительно эмитирующей поверхности, достигает такой величины V , что соответствующая напряженность поля X определяет скорость дрейфа v , равную скорости газового потока u .

Рассмотрим в качестве изолированной поверхности металлический шар радиуса r , находящийся в газовом потоке, движущемся со скоростью u . Сфера заряжается носителями одного знака, эмитируемыми нагретой поверхностью, относительно которой перемещается поток. Емкость сферы $C=r$ см в системе CGSE. Напряженность поля у ее поверхности $X=4\pi\sigma$, где σ — поверхностная плотность заряда. Полный заряд $q=4\pi r^2\sigma$, а потенциал $V=q/r$. Тогда $\sigma=\frac{X}{4\pi}$; $q=Xr^2$; $V=Xr$ и $v=Xk$, где k — подвижность носителей. Максимальный заряд сферы может быть получен из условия равенства скоростей $v=u$. Поэтому максимальный потенциал изолированной сферы относительно заземленного источника носителей составляет $V=\frac{ur}{k}$. Если $r=10$ см; $u=10$ см/сек; $k=500$

(в системе CGSE), то $V=0,16$ CGSE=48 в. Для электронов, имеющих большую подвижность, значение потенциала V еще меньше. Поэтому такой способ статической электризации не является достаточно эффективным.

Предположим далее, что в газовом потоке содержатся твердые частицы золы диаметром порядка $0,2$ мк ($2 \cdot 10^{-5}$ см), которые обычно присутствуют в выхлопных газах и придают им синеватый оттенок. Такие частицы могут захватывать электроны или ионы¹. Если эти частицы имеют форму шаров и на каждую приходится один элементарный заряд, то в соответствии с законом Стокса они обладают подвижностью $k=4,7 \cdot 10^{-5}$ см²/в · сек. В этом случае значение потенциала $V=100/0,014=2,16 \cdot 10^6$ в. Таким образом, потенциал может достигать огромных значений.

Частицы больших размеров обладают еще меньшими подвижностями, и заряд в этом случае достигает еще более высоких значений. Естественно, что скорость движения газа в дымоходе u , которая входит в выражение для V , также оказывает влияние на заряд.

Из вышеизложенного следует, что при наличии источников носителей одного знака и даже при относительно

¹ Заряжение частиц порошка различных размеров и, в частности, частиц, имеющих сферическую форму, при наличии ионов одного знака рассмотрено в работах Ладенбурга: *Ann. der Physik*, 4, 363, 1930, и Потенье и Моро-Хано: *Journ. de Phys. et de Rad.*, 3, 591, 1932. (Прим. автора.)

слабом течении газа некоторая изолированная поверхность в газовом потоке может зарядиться до описанных значений потенциала, если только имеются твердые частицы, которые могут механически переносить заряды, и, кроме того, скорость газового потока превышает дрейфовую скорость этих частиц. Однако газы дымоходов обладают некоторой собственной электропроводностью за счет наличия положительных и отрицательных ионов, и благодаря этой электропроводности изолированное тело может одновременно разряжаться. Величина заряда при насыщении определяется соотношением между скоростью накопления заряда, переносимого заряженными частицами, и скоростью разряда, вызванного собственной проводимостью газа.

Ионы обладают значительно большей подвижностью, чем отрицательно заряженные частицы порошка, и при наличии в газовом потоке ионов значительного накопления зарядов одного знака не происходит. Для газов дымоходов и выхлопных труб, где печи имеют относительно высокую температуру, возможен значительный избыток эмитированных электронов и заряженных в результате эмиссии частиц по отношению к концентрации собственных ионов. Если этот избыток невелик, то зарядение оказывается незначительным. Однако по мере того, как газы, пройдя некоторое расстояние, охлаждаются, в их потоке начинает превалировать концентрация отрицательно заряженных частиц порошка, так как более быстрые положительные ионы рекомбинируют с отрицательными ионами или диффундируют к стенкам дымохода. Поэтому охлажденная выхлопная труба или дымоход могут накапливать большие заряды.

Даже в том случае, когда концентрации ионов и электронов, созданных в процессе горения, равны и не существует избытка электронов, частицы порошка приобретают в газе отрицательный заряд, что объясняется главным образом большой скоростью диффузии электронов. Поэтому если частицы, до того как они рекомбинируют с положительными ионами, достаточно быстро увлекаются потоком газа, то они заряжаются отрицательно. Однако для эффективного заряжения требуется еще и достаточное время для охлаждения, необходимое для того, чтобы успели рекомбинировать положительные и отрицательные ионы, образованные пламенем.

Кстати заметим, что накоплению зарядов при прохождении таких газов способствует еще и высокая температура газов, что приводит к высушиванию и дополнительной изоляции поверхности труб. Можно заметить также, что создание носителей одного знака не обусловлено одной только термоэлектронной эмиссией. Некоторые соли при нагревании эмитируют ионы обоих знаков при температуре, более низкой, чем температура термоионной эмиссии. Другие вещества, такие как чистые Fe и Ni, в сплаве с несколькими процентами щелочных металлов, например с Na или K, эмитируют в больших концентрациях положительные ионы. Эти вещества создают поток ионов Na^+ и K^+ большой концентрации при температурах порядка $800\text{--}1\,100^\circ\text{C}$.

Серьезные исследования по статической электризации дымоходов были проведены в Америке и Европе при изучении методов электростатического осаждения пыли из газовой фазы. Это изучение было предпринято с целью очистки промышленных газов от примесей. В соответствующих установках частицы, подлежащие устранению, специально заряжаются от проволочного разрядника в отрицательном коронном разряде и удаляются в поперечном электростатическом поле.

Как правило, статическое заряджение отходящих газов не приводит к опасным последствиям, если только соответствующие газы не являются взрывоопасными. Поэтому достаточно заземлять поверхности, на которых скапливаются заряды. С другой стороны, Гунн нашел [Л. 13], что выхлопные газы авиационных двигателей могут заряжать плоскости самолета при нормальной работе двигателей со скоростью в несколько микроампер. Интенсивность заряджения зависит от скорости газового потока, его состава, типа двигателя и в значительной степени от концентрации твердых частиц, содержащихся в выхлопных газах.

Природа носителей, ответственных за повышение проводимости в пламени, в последние годы почти не изучалась, если не считать изучения ряда вопросов, связанных с некоторыми специфическими химическими реакциями. Обзор по этому вопросу по 1946 г. был опубликован автором [Л. 124]. Ионизация в пламени обусловлена как термоэлектронными процессами, так и некоторыми химическими реакциями. Процесс ионизации достигает

равновесного состояния, частично в результате термоионной эмиссии, а частично в результате специфических процессов. Существующая плазма обладает достаточно высокой концентрацией, в результате чего измерительный зонд сразу же оказывается окруженным оболочкой плазмы. Скорость дрейфа в этом случае измерить невозможно, и ее обычно считают равной скорости носителей, поскольку напряженность поля в объеме газа при образовании оболочки плазмы равна нулю. Электроны, присутствующие в плазме, равномерно движутся во всех направлениях. В областях, обладающих более низкой температурой, некоторые из них могут захватываться молекулами, образуя ионы. Диффузия определяется концентрацией ионов и электронов. Если эта концентрация меньше 10^8 на 1 см^3 , то можно считать, что имеет место диффузия свободных электронов и поверхность, с которой соприкасается плазма и которая одновременно не эмиттирует электроны, будет накапливать отрицательный заряд. При этом газовая фаза, свободно отдающая электроны, может приобрести значительный положительный заряд. Когда концентрация ионов и электронов достигает 10^{10} на 1 см^3 , диффузия становится амбиполярной и поверхность, находящаяся в контакте с пламенем, приобретает небольшой отрицательный заряд, величина которого зависит от подвижности положительных ионов. Однако в этом случае потенциал поверхности обычно невелик и сама газовая плазма, увлекаемая газом, остается нейтральной.

2. Униполярный коронный разряд

Между металлической проволокой или иглой, находящимися под высоким потенциалом, и металлической плоскостью или цилиндром возникает коронный разряд. Напряженность поля, соответствующая пробивной прочности, создается только в непосредственной близости от коронирующего электрода (проволоки или иглы), и носители заряда, знак которого противоположен знаку потенциала проволоки или иглы, быстро идут к коронирующему электроду. Газ, окружающий электрод, соответственно приобретает заряд, знак которого совпадает со знаком коронирующего электрода. Под влиянием сильного поля, действующего как в непосредственной близости от электрода, так и на расстоянии от него, ионы со-

ответствующего газа, образованные в разряде, переносятся на значительное расстояние от коронирующего электрода. В этих условиях поток газа или изолированная лента, движущаяся в поперечном направлении относительно газового потока, могут воспринимать избыточный заряд и механически транспортировать его к коллектору. Практически коронный разряд при атмосферном давлении сопровождается заметным электрическим ветром, удаляющим носители от коронирующего электрода. Заряды, переносимые лентой или некоторыми адсорбирующими ионы частицами газового потока, могут довести потенциал коллектора до любой желаемой величины. В этом случае потенциал коллектора ограничен только пробивной прочностью его изоляции. Система, состоящая из коронного разрядника и пластмассового ремня, движущегося в направлении, перпендикулярном к полю, используется в качестве заряжающего устройства в статическом генераторе Ван-де-Граафа, который может в атмосфере сжатого газа создавать разность потенциалов порядка $4 \cdot 10^6$ в.

Физические процессы, лежащие в основе коронного разряда в воздухе, широко изучались автором и его учениками более 20 лет. В зависимости от разности потенциалов и геометрии коронирующего электрода ток короны изменяется в широких пределах. Если электродами являются металлические иглы диаметром 0,10 см и плоскость, коронный разряд в воздухе при нормальных условиях возникает при разности потенциалов 8 кв. Ток составляет 0,1—1 мка и доходит до нескольких сотен микроампер при пробое. Для проволоки длиной 5 и диаметром 0,015 см, соосной с цилиндром диаметром 2,9 см, положительная корона в воздухе при нормальных условиях возникает примерно при 5 кв и сопровождается током 1 мка. Для этой же конфигурации электродов отрицательный коронный разряд возникает при 5,5 кв, а ток составляет 2 мка. При пробое ток может достичь 100 мка. На пороге коронного разряда возникают шипение и пульсации. При более высоком значении потенциала наблюдается устойчивое свечение, которое с дальнейшим ростом потенциала становится неравномерным и сопровождается треском при появлении предпробойных стримеров, переходящих в искровой разряд. Для отрицательной короны непосредственно за пороговым напря-

жением возникают пульсации. Длительность пульсации составляет 10^{-7} — 10^{-8} сек. С ростом потенциала частота пульсации растет от 10^3 вблизи порогового напряжения до 10^6 на границе искрового пробоя. Пульсация сопровождается характерным треском. Более подробные сведения о коронном разряде, а также соответствующая библиография приведены в отдельной статье автора [Л. 125].

Коронный разряд известен как один из наиболее практически важных, интересных и вместе с тем наиболее разрушительных процессов. Способность коронного разряда служить источником большого числа носителей одного знака и переносить их через воздух и некоторые пластики к заряжаемой поверхности делает возможным его использование в электростатических генераторах и зарядных устройствах.

Коронный разряд используется для электростатического заряжения частиц и для заряжения высокоомных фотопроводящих слоев, нашедших применение в новом фотографическом процессе, известном под названием ксерография и характеризующемся большой скоростью проявления скрытого изображения¹. Коронный разряд применяется как заряжающее устройство в лучших управляемых электростатических высоковольтных генераторах. Кроме того, его можно использовать, как мы увидим далее, для уменьшения статической электризации в том случае, когда она нежелательна.

Коронный разряд — предмет постоянных забот в высоковольтных системах. Он требует применения высокой изоляции, надежного экранирования и увеличения радиуса токопроводящего провода. Коронный разряд представляет серьезную опасность в авиации. Во время полета самолета на его поверхности возникает большой электростатический заряд, вызывающий коронный раз-

¹ Как уже подчеркивалось во введении, электрофотография, или ксерография, является новым фотографическим процессом, в котором процессы статической электризации играют существенную роль. В основе очувствления электрофотографических слоев лежит адсорбция на их поверхности ионов из коронного разряда в воздухе. Для этой цели используются специальные разрядники, обеспечивающие равномерное заряжение слоев, имеющих относительно большую площадь. В электрофотографии применяются как электронные, так и дырочные фотопроводники, и для их заряжения используется соответственно отрицательная и положительная корона. (Прим. перев.)

ряд с острий кривых поверхностей. Этот разряд производит сильный шум, заглушающий радиосигналы. В прошлом это явление приводило к многочисленным авиационным катастрофам.

3. Использование плазмы дугового и тлеющего разрядов для статической электризации

Тлеющий разряд обычно создается в пустотных приборах и не вызывает ионизации окружающего пространства. Дуговой разряд на открытом воздухе содержит замкнутый плазменный канал. Для плазмы характерна высокая концентрация носителей зарядов. Поэтому амбиполярная диффузия в этом случае может приводить к переносу некоторого количества зарядов через оболочку плазмы. При дуговом разряде вблизи канала дуги возникает сильный, вертикальный ток конвекции, обусловленный высокой температурой плазмы и электродов. Сомнительно, чтобы эти потоки уносили от дуги значительные заряды. Пары или брызги металла или угля могут переносить заряды на поверхности, расположенные в конвекционном потоке. Благодаря высокой плотности тока в угольной дуге плазменные струи, исходящие от анода, способны привести к разделению зарядов, переносимых конденсируемыми при охлаждении частицами угля и металла. Однако в области, достаточно близкой к дуговому разряду, невозможно накопление больших зарядов из-за отсутствия условий для изоляции заряжаемых систем. Поэтому эти процессы не представляют интереса как источник электростатического заряжения. Трудность выделения зарядов одного знака из плазмы подтверждается многочисленными работами по использованию плазмы в качестве источника ионов. До настоящего времени эти работы не привели к существенным результатам.

С. Методы устранения статических зарядов

1. Введение

В заключение следует сделать некоторые замечания о методах устранения статической электризации. Это одна из наиболее важных практических задач, которая обычно требует конкретного анализа и решения. В связи с этим, однако, могут быть высказаны некоторые об-

щие положения. Во-первых, накопление больших зарядов на металле при высоких опасных потенциалах возможно только при наличии больших металлических аккумуляторов. Такими аккумуляторами являются движущиеся детали машин, где одна или обе совместно работающие части обычно металлические. Поэтому все металлические детали, на которых может возникать или накапливаться заряд, должны быть электрически соединены между собой или заземлены.

При перекачивании бензина из цистерны автомобиля или, наоборот, в его бак следует все металлические части, соприкасающиеся с бензином, а также детали, на которые могут попасть брызги бензина, заземлить. Автомобили и другие виды транспорта на резиновом ходу хорошо изолированы от земли. В любую сухую погоду они приобретают значительные статические заряды. При наличии большой емкости соответствующий потенциал достигает 10^5 в. Неизвестно, насколько эффективно разряжают машину те цепи, которые они волочат за собой, вреда они во всяком случае не приносят, а, возможно, они полезны. Однако при некоторых значениях скорости зарядение не приводит к опасным результатам. Для повышения утечек заряда Балджин [Л. 126] предложил использовать при изготовлении шин проводящую резину.

Особые трудности возникают в том случае, когда одна часть системы, в которой накапливается заряд, выполнена из металла и заземлена, а другая часть изготовлена из пластмассы, ткани или любого другого диэлектрика. В этом случае детали, изготовленные из диэлектриков, могут заряжаться до высокого потенциала относительно металлических деталей системы. Это в свою очередь может приводить к искрению, прилипанию деталей, отталкиванию волокон (в прядильном деле), накоплению пыли на продукции в результате электростатического осаждения, воспламенению паров и другим нежелательным явлениям.

2. Снижение статической электризации изоляторов за счет повышения их проводимости

Увеличение проводимости диэлектриков может быть осуществлено прежде всего только за счет увлажнения или за счет увлажнения в сочетании со средствами, повышающими проводимость. Эти вопросы рассматривал

Медли [Л. 127]. Измерения проводились по заряду шерсти и фильтровальной бумаги, пропускаемых между стальными валиками. В этих опытах проверялось влияние относительной влажности, а также исследовалось действие раствора KCl до 0,3 нормального, изменявшего объемную проводимость материала, и некоторых поверхностных агентов, например аэрозоля.

а) *Объемная проводимость.* Скорость заряжения неоднородного материала, имеющего удельную электропроводимость k и движущегося со скоростью v , определяет скорость переноса результирующего заряда I_1 на металлический валик. Обозначим через σ — плотность переносимого на валик заряда, X — напряженность поля, обеспечивающую перетекание этого заряда. Величина σ зависит от давления на валик, натяга материала, свойств материала и т. п. Если обозначить толщину материала через y , то для гладкого материала

$$I_1 = v\sigma + ykX, \quad (4-31)$$

а для ровницы

$$I_2 = 2\pi\sigma av + \pi a^2 kX, \quad (4-33)$$

где a — радиус нити. Вместо этих выражений можно использовать эмпирическую формулу

$$I = v(\sigma + KX). \quad (4-33)$$

Теоретически максимальный заряд, приобретенный тканью, касающейся валика одной стороной, составляет 10 ед. CGSE/см². Заряд ограничен только пробивной прочностью воздуха. Практически, в результате заряжения заряд достигает 4,5 ед. CGSE. Потеря заряда осуществляется за счет утечек через волокно. Можно произвести оценку и сопоставление значений константы K для шерсти, имеющей различную проводимость, и в разных условиях ее электризации. Для гладкой ткани $K = y\left(\frac{k}{v}\right)$ для ровницы $K = y\left(\frac{ak}{2v}\right)$. Точное определение K для заданной интенсивности утечки требует дополнительных расчетов σ и X для многих точек материала. Для грубого расчета можно принять, что σ_A — плотность заряда в точке A вблизи валиков и вне области контакта, ограниченная только разрядом в воздухе. Напряженность поля $X_A = 4\pi\sigma_A \cos \theta_A$, θ_A — угол между силовы-

ми линиями поля и направлением движения. $\theta_A > 90^\circ$, так как силовые линии стремятся остаться нормальными к валику в момент сбега ткани. Тогда

$$I_A = v\sigma_A(1 + 4\pi K \cos \theta). \quad (4-34)$$

Если утечки отсутствуют, то $I_A = v\sigma_A$; если они составляют 50%, то

$$K_{\text{крит}} = -\frac{1}{8\pi \cos \theta}. \quad (4-35)$$

При значении θ_A в пределах между 95 и 120° $K_{\text{крит}}$ принимает значения между $0,4$ и $0,1$. Опытные данные также лежат в этих пределах. Это согласие следует считать удовлетворительным, так как практически K изменяется на несколько порядков.

При изучении влияния адсорбированной влаги создают пленку влаги на поверхности валика (примерно $2 \cdot 10^3$ см толщиной) или же увлажняют поверхность ткани. В описываемых опытах пленки наносились в виде веществ, повышающих проводимость, растворенных в жире, извлекаемом из шерсти. Для промасленной ровницы или пряжи даже при полном стекании заряда K составляет величину, меньшую $0,01$.

б) Поверхностная проводимость. Возможен и другой механизм утечек. В этом случае поверхностная пленка действует как конденсатор, разряжающийся в короткий отрезок времени после того, как нарушается контакт волокна с металлом. Пусть D — диэлектрическая постоянная вещества, обуславливающего проводимость поверхностного слоя, ρ — его удельное сопротивление. Для снижения заряда конденсатора от q_0 до q необходимо

время t , определяемое из соотношения $q/q_0 = e^{-\frac{t}{RC}}$, где R — сопротивление цепи, а C — емкость конденсатора.

Сопротивление $R = \frac{\rho d}{A}$, где A — площадь контакта. Ем-

кость $C = \frac{AD}{4\pi d}$, где d — расстояние между обкладками

некоторого эквивалентного конденсатора и в то же время длина участка сопротивления R . Отсюда

$$RC = \frac{AD}{4\pi d} \cdot \frac{\rho d}{A} = \frac{D}{4\pi} \rho. \quad (4-36)$$

Соответственно

$$\frac{q}{q_0} = e^{-n} = e^{-\frac{4\pi t}{D\rho}}. \quad (4-37)$$

При $q/q_0 = 100$ $n = 4,6$. Если $q/q_0 = 0,37$, то $n = 1$. $t = \frac{D}{4\pi} \rho n$ определяет время, необходимое для того, чтобы снизить заряд в e^n раз. Контакты разрываются в положении, близком к точке минимального зазора между валиками. Для случая двух валиков радиуса r время t определяется тангенциальным перемещением волокна между роликками. Поэтому длина пути, проходимогo волокном вне контакта, определяется из пропорции $\frac{vt}{2r} = \frac{l}{vt}$, откуда $\frac{v^2 t^2}{2r} = l$ и $t = \sqrt{\frac{2rl}{v}}$. Для того чтобы уменьшить заряд в e^n раз, должно быть:

$$n \geq \frac{4\pi}{D\rho v} \sqrt{2rl}. \quad (4-38)$$

Если $n \approx 1$, то имеет место заряджение. Поэтому равенство

$$\frac{4\pi}{D\rho v} \sqrt{2rl} = 1 \quad (4-39)$$

является приближенным условием того, что заряджение в действительности имеет место. Соотношение (4-39) может быть непосредственно экспериментально проверено.

Как показали эксперименты, сделанные выводы справедливы в тех случаях, когда эффект поверхностного натяжения приводит к значениям l , несколько большим, чем толщина слоя проводящих веществ, которые равномерно распределены по поверхности валиков радиуса r , или же большим, чем диаметр волокна шерсти ($2 \cdot 10^{-3}$ см). Для объемных процессов характерно, что возникший при электризации заряд быстро спадает до нуля, если линейная удельная электропроводность составляет $\sim 10^{-11}$ ом $^{-1}$ · см $^{-1}$. При наличии поверхностной жировой пленки быстрый спад заряда происходит в том случае, когда объемная электропроводность пленки составляет $\sim 5 \cdot 10^{-9}$ ом $^{-1}$ · см $^{-1}$.

Таким образом, для рассматриваемой системы, в которой заряджение происходит за счет трения металличе-

ских валиков о волокнистые материалы, можно отметить два различных механизма разряда. Первый связан с объемной проводимостью материала, а второй — с поверхностной проводимостью пленок. При этом каждый из двух механизмов реализуется только в соответствующих условиях.

с) *Дополнительные агенты, повышающие поверхностную или объемную проводимость.* В своей работе по исследованию утечек Генри указывает [Л. 121], что во многих технологических процессах естественная проводимость оказывается недостаточной для отвода зарядов, связанных с заряджением. Высокая влажность способствует интенсивной утечке зарядов. Однако в некоторых случаях работа оборудования при повышенной влажности недопустима и применить какие-либо проводящие агенты также не представляется возможным.

В работе Форреста [Л. 128] приводится список веществ, используемых для повышения поверхностной или объемной проводимости. Прежде всего следует указать на возможность применения полупроводниковых керамических покрытий. Эти пленки содержат Fe_2O_3 , ZnO , Cr_2O_3 и другие соединения. Не представляет большого труда приготовление пленок окиси олова и хлорида олова, которые обладают достаточно высокой (сотни ом на квадратный сантиметр) и устойчивой электропроводностью.

Применяемые с этой же целью тонкие металлические пленки легко напыляются на соответствующую поверхность, но их использование неудобно.

Коллоидный раствор углерода в воде или в других веществах имеет сопротивление порядка 10^3 — 10^6 ом. Достаточно высокой проводимостью обладают и некоторые краски и эмали, содержащие углерод. Пленки углерода могут быть получены на поверхности путем осаждения из газообразных углеводородов при высокой температуре. Эти пленки обладают сопротивлением порядка 10^2 — 10^4 ом и значительной прочностью. Резина, пропитанная сажей (проводящая резина), имеет объемное сопротивление в пределах $2,5$ — 10^8 ом · см.

Можно также использовать поверхностные пленки влаги. Обычно чистый фарфор в атмосфере относительной влажности порядка 50% обладает сопротивлением 10^5 Мом. При относительной влажности, превышающей 70%, сопротивление фарфора заметно снижает-

ся и при 90% достигает 10^3 Мом. Если поверхность фарфора соприкасается еще с наружной атмосферой в условиях высокой влажности, то вследствие отложения тонкого слоя соли сопротивление имеет еще меньшие значения.

Для этой же цели поверхности, которые в обычных условиях являются гидрофобными, могут покрываться соответствующими гидрофильными пленками. Например, плексиглас в обычных условиях удерживает на поверхности заряд порядка $3 \cdot 10^{-9}$ к/см² многие часы. Если его покрыть соответствующей гидрофильной пленкой, то после этого заряд спадает за несколько секунд. Свои новые свойства плексиглас сохраняет несколько недель.

3. Использование электростатических разрядников

а) Саморазряд. Разряд в атмосфере воздуха или другого газа может быть использован для снижения заряда до допустимого значения. Этот метод был, в частности, использован Медли [Л. 127] в шерстяной промышленности. В его опытах гладкий или ворсистый материал пропускался между заземленными стальными валиками. Давление валиков могло произвольно изменяться с целью изменения скорости заряжения. Вблизи заряжаемой ткани размещались различные проводники. В одном случае для этого использовалась сетка из медной проволоки, которая была смещена на 2 см относительно линии контакта и располагалась на 5 см ниже ткани. В другом случае использовалась пластина длиной 25 см, параллельная материалу и отстоящая на 5 см от его поверхности. Применялся также небольшой контур, выполненный из стальной проволоки диаметром 4 мм, охватывающий кордную шерстяную нить и расположенный на 2 см позади линии контакта роликов. Во всех случаях измерялся ток. Измерения проводились при 24°С и 40% относительной влажности. Испытывались различные материалы: шерстяные ткани, тафта, ватманская и фильтровальная бумага. Материалы предварительно высушивались, затем длительно выдерживались в помещении, где проводились измерения. Для тщательной очистки исследуемых материалов использовалась последовательная обработка в спирте и дистиллированной воде. Эта методика очистки приводила к воспроизводимым результатам.

Медная сетка вызывала более интенсивный спад заряда, чем плоский параллельный электрод. При наличии петли нить ровницы практически полностью разряжалась; заряд снижался до величины, меньшей чем $0,2 \text{ ед. CGSE/cm}^2$. В этом случае сильная электризация нитей ровницы обуславливала коронный разряд, что приводило к резкому спаду заряда.

Этот метод не позволяет полностью устранить статический заряд на материале, однако он оказывается значительно более эффективным при давлениях окружающего газа порядка нескольких миллиметров ртутного столба. В этом случае потенциал поверхности материала может быть снижен примерно до 400 в . Для гладких поверхностей хорошие результаты может дать использование системы тонких платинированных игл, особенно при низких давлениях газа.

б) Использование незаземленных высокоизолированных систем. Если валики, использованные Медли, имели хорошую изоляцию, то сначала они сообщали материалу большой заряд. Однако по мере дальнейшего прохождения материала между валиками этот заряд уменьшался.

Результаты, полученные Медли, обсуждались в работе Веллса, который проводил измерения, используя киноплёнку в качестве заряжаемого материала. Веллс показал, что валики, выполненные из металла и даже из плексигласа, настолько сильно заряжаются, что после прохождения между ними примерно 1 м плёнки перенос заряда с валиков на плёнку прекращается и плёнка остается незаряженной. Если сопротивление изоляции валиков достигает 10^{12} ом , то зарядение полностью отсутствует. Если сопротивление изоляции составляет $5 \cdot 10^{11} \text{ ом}$, то заряд не превышает 10% значения, соответствующего заземленным валикам. Критикуя этот метод для применения в текстильной промышленности, Медли указывает, что хотя он и приводит к снижению статических зарядов, но не устраняет притяжения между материалом и деталями оборудования. Медли также отмечает трудность создания в действующем промышленном оборудовании надёжной изоляции с сопротивлением порядка 10^{12} ом . Наконец, он указывает, что при накоплении зарядов в такой высокоизолированной системе имеется большая опасность электрических ударов.

с) *Ионы, образуемые электростатическими устройствами.* Для нейтрализации поверхностных зарядов можно использовать одно из устройств, ионизирующих воздух за счет электрического разряда. Для получения ионов одного знака наиболее эффективным является коронный разряд с проволоки или иглы. На коронирующий электрод подается высокий постоянный потенциал, знак которого соответствует знаку ионов. В наиболее благоприятных условиях при использовании игл можно получить токи порядка 10^{-5} — 10^{-4} а. Скорость образования зарядов, которые необходимо нейтрализовать, может изменяться в широких пределах. Если заряженная лента материала шириной в 1 м движется со скоростью 1 м/сек, то для нейтрализации заряда необходимо, чтобы ток в коронном разряде был не менее $5 \cdot 10^{-5}$ а. В то же время коронный разрядник с 10 иглами, концы которых отстоят на несколько сантиметров от нейтрализуемой поверхности, при потенциале, надежно превышающем порог короны, создает непрерывный ток в среднем 10 мк на каждую иглу. Такой же общий ток можно получить с одной проволоки диаметром 0,1 мм и длиной 1 м. Необходимое значение разности потенциалов зависит от значения тока в короне, радиуса иглы и в меньшей степени от величины воздушного зазора между иглой и поверхностью. Практически разность потенциалов измеряется в пределах от 3 до 12 кв. Равномерного распределения ионов на поверхности нейтрализуемого материала можно добиться установкой специальной сетки между коронирующими электродами и материалом. Сетка состоит из ряда параллельных проволок, натянутых перпендикулярно направлению движения материала. На коронирующие электроды можно подавать как постоянное, так и переменное напряжение. При этом возможны два основных механизма:

а) Первый механизм характеризуется образованием ионов обоих знаков. Этот случай реализуется при подаче на электроды переменного напряжения. Кроме того, как показал Генри [Л. 129], для этой цели можно также использовать две изолированные друг от друга системы параллельных игл или проволок противоположной полярности, разделенных экраном из пластика. Биполярные ионизаторы обладают тем преимуществом, что с их помощью можно почти полностью

нейтрализовать заряд любого знака. Это представляет особый интерес ввиду того, что во многих промышленных процессах трудно контролировать постоянство величины и знака статического заряда. Использование же нейтральной плазмы обеспечивает и в этом случае полную или почти полную нейтрализацию при условии, что концентрация ионов и время их воздействия оказываются достаточными. Плотность потока ионов в разряде как на переменном, так и на постоянном токе может уменьшаться за счет рассеяния зарядов. Это в особенности имеет место при больших расстояниях от коронирующего электрода до нейтрализуемой поверхности, когда существенное значение приобретает рекомбинация ионов. В этом случае необходимо увеличивать ток в коронном разряде.

в) Второй механизм связан с образованием ионов одного знака, которые нейтрализуют заряды противоположного знака. Так, например, для нейтрализации положительно заряженной поверхности можно использовать отрицательный коронный разряд с проволоки. Как правило, здесь возникает задача регулирования тока в разряде. С этой целью может быть использован зонд, расположенный на некотором расстоянии от заряжающих валиков, вблизи от заряженной поверхности. Зонд обеспечивает возможность контроля величины потенциала на соответствующем расстоянии от заряженной поверхности и в соответствии с этим одновременно возможность регулирования тока в разряде, необходимого для нейтрализации. Впрочем, с этой же целью более удобно применить устройство для измерения остаточного заряда на поверхности после окончания процесса нейтрализации. Электростатические разрядники обладают целым рядом серьезных недостатков. В некоторых случаях очень затруднена их установка. Высокое напряжение создает опасность для обслуживающего персонала. Электростатические разрядники типа ТАКК и др. выпускаемые для продажи компанией *Chapman Electrical Neutralizer Co.* [Л. 128] и *Simco Co.*, имеют систему игл, на которые через емкостную связь от общей шины подается напряжение 8—12 кВ от трансформатора. Наличие емкостной связи ограничивает токи до безопасных значений при случайных касаниях к иглам или их закорачивании. В английской конструкции,

разработанной Мак Дональдом и Годдом [Л. 128], имеется два ряда игл, между которыми создается постоянная разность потенциалов. Эта конструкция электростатического разрядника известна под названием Shirley. Все подобные устройства обладают еще одним существенным недостатком, о котором обычно не упоминается. Работа электрических разрядников в атмосфере воздуха приводит к образованию озона и окиси азота, которые являются сильно раздражающими газами. Длительное пребывание в атмосфере воздуха, содержащего эти газы даже в незначительной концентрации, может привести к хроническому раздражению органов дыхания. Для устранения этого недостатка предложено несколько мер, в частности осуществлять разряд в слабой струе химически «инертных» газов, таких как N_2 и He, или обеспечить надежную вентиляцию помещения.

д) Применение радиоактивных ионизирующих излучений. Применение радиоактивных веществ для нейтрализации статических зарядов в промышленных масштабах может быть осуществлено на основе использования отходов производства по обогащению урана и ядерных реакторов. В этих условиях использование излучения очищенного полония, свободного от примесей RaO и других веществ, испускающих γ -лучи, является безопасным. Однако этот метод практически исключает регулирование разрядного тока. Кроме того, необходимы тщательные меры по обеспечению защиты обслуживающего персонала от вторичных излучений, имеющих место при использовании α -частиц, а также от непосредственного облучения γ -лучами. Для получения достаточного по величине разрядного тока часто требуются мощные радиоактивные источники, что еще более увеличивает опасность. Такие установки должны находиться под контролем федеральных властей или штата.

е) Уменьшение статической электризации, наблюдаемой при распылении порошков или разбрызгивании жидкостей. Одна из наиболее серьезных практических задач, возникающих в промышленности, связана с уменьшением статической электризации твердых частиц или жидкостей, имеющей место при их диспергировании. При этом смеси таких заряженных частиц с воздухом, как правило, взрывоопасны. Поэтому хранение и обработка таких различных материалов, как порошкообразный сахар или

серный цвет, угольная пыль, бензин, эфир, мука, а также порошки алюминия или марганца, сопряжено с большой опасностью. Реальная опасность определяется свойствами смеси воздуха с каким-либо из этих порошков. Возможно, что детонация такой смеси искровым разрядом имеет малую интенсивность и в достаточной мере локализована. В производственных помещениях, где осуществляется обслуживание двигателей внутреннего сгорания, взрывы могут возникать при протирке сухой шерстью или пластмассой металлических деталей машин, оборудованных резиновыми шинами. Для предотвращения опасных взрывов можно применять шины из проводящей резины, а также поддерживать в помещении достаточную влажность. Кроме того, не рекомендуется применять в машинах детали из пластмассы или других материалов, способных накапливать статический заряд.

На предприятиях серной и алюминиевой промышленности, на сахарных заводах, в угольных шахтах и в зернохранилищах положение является более серьезным. В этом случае можно предотвратить взрыв, обусловленный сильной электризацией отдельных бункеров, путем использования углекислого газа, дымоходных газов или азота, так как все эти газы невзрывоопасны. Однако такие мероприятия не могут быть осуществлены в очень больших или открытых помещениях. В этих условиях необходимо заземлять все металлические детали, способные накапливать заряд. Однако заряженная пыль может собираться на непроводящих поверхностях. Следует отметить, что во многих случаях остается невыясненной причина возникновения искры, которая приводит к опасным взрывам.

До сих пор не ясно, заряжается ли облако пыли до такого потенциала, при котором может возникнуть искра между противоположно заряженными облаками пыли или облаком и какой-либо поверхностью. Известно, что такие искры возникают между облаками водяных паров. Но в этом случае накопление больших зарядов, по видимому, связано с турбулентным режимом потока и большим размером частиц. Кроме того, возможно, что определенную роль в этом случае играет наличие твердой фазы — льда и что в присутствии ледяных кристалликов искровой разряд возникает при меньших значениях напряженности поля. Разряд также легче возни-

кает в присутствии капель воды, чем в присутствии угольной пыли или пыли от зерна. Еще большую опасность представляют металлические порошки, например порошки алюминия или магния. В этом случае, даже при сравнительно невысоких потенциалах, возможно возникновение коронного разряда с отдельных частиц.

На угольных складах и в зернохранилищах опасность взрывов может быть ликвидирована, если все поверхности сделать проводящими, используя для этого различные дешевые проводящие покрытия, обладающие высокой проводимостью, которые можно возобновлять время от времени путем опрыскивания. Более сложное положение в угольных шахтах. В шахтах взрывы и пожары, по-видимому, возникают чаще всего вследствие застоя газов и плохой вентиляции, а не из-за электризации, обусловленной скоплением пыли. Выяснение причины взрывов имеет важное значение и для сахарной промышленности, где могут быть использованы хорошо заземленные контейнеры из нержавеющей стали.

г) *Осаждение статических зарядов на авиационном транспорте.* Предотвращение заряжения в авиации является одной из самых актуальных задач [Л. 13]. Для решения задачи были затрачены большие средства и привлекались компетентные специалисты. Полет самолета в облаках пыли, или, что чаще во время дождя или града и особенно снега, всегда связан с накоплением чрезвычайно большого заряда. При этом скорость заряжения может достигать 500 мка. Заряд самолета, как правило, отрицательный, изменяется в широких пределах¹ и зависит от геометрических форм его поверхности. Часто заряд достигает такой величины, что возникает коронный разряд с тех участков поверхности самолета, которые обладают большой кривизной. Такими участками являются лопасти винта, антенны, края крыльев и т. п. Положительный или отрицательный коронный разряд в воздухе при потенциалах, значительно превышающих порог короны, сопровождается характерными шумами. Эти шумы вызываются пульсациями

¹ В отсутствие других причин заряд самолета может быть обусловлен выхлопными газами. Этот процесс зависит от многих факторов, связанных с режимом работы двигателей, и во многом определяется свойствами твердых частиц, содержащихся в выхлопных газах. (Прим. автора.)

разряда, сопровождающимися стримерами и характеризующимися очень большими значениями di/dt . Все это приводит к тому, что работа связи, в частности радиоприемных устройств, становится невозможной, особенно если коронирующие поверхности расположены около антенны. Знак и величина заряда самолета могут изменяться, что, в частности, зависит от условий ухода за ним, например от того, отбирают ли его грязными или чистыми концами. Было установлено, что самолет можно разрядить, если обеспечить непрерывное стекание воды с хвостового оперения. Однако это связано с недопустимо большим расходом воды. При малой скорости заряжения заряд может быть ограничен путем использования сетки из тонких металлизированных волокон. В этом случае каждое волокно может быть источником коронного разряда. Разрядные токи малы, и волокон много, так что шум, обусловленный разрядом, невелик. Однако применение таких волокон при сильном заряжении не дает нужного тока утечки. Два автора [Л. 130] независимо один от другого пришли к тому выводу, что статический заряд самолета может быть нейтрализован путем использования коронного разряда соответствующей полярности, создаваемого с помощью маломощных источников высокого напряжения, расположенных вдоль фюзеляжа или в хвостовой части. Антенно удалена от этих источников на значительное расстояние и, кроме того, защищена экраном. Однако до сих пор ни одно из устройств, основанных на этом принципе, не было испытано в полете, хотя испытания в аэродинамических трубах дали хорошие результаты. Такого рода устройства следует, не считаясь с расходами, испытать в условиях полета, так как других решений пока нет, а самолеты продолжают терпеть аварии по причине статического заряжения.

Д. Грозовой разряд [Л. 131]

На основе анализа процессов статической электризации и способов их предотвращения, который был приведен выше, можно сделать некоторые выводы о возможных механизмах, связанных с мощными грозowymi разрядами. Многочисленные метеорологические наблюдения грозowych процессов позволили выявить несколько

обстоятельств, связанных с механизмом накопления статических зарядов, ведущих к возникновению разрядов в грозовых облаках:

1. Накопление атмосферных зарядов и возникновение молний непосредственно связано с процессами образования осадков.

2. Если центр зарождения грозы лежит ниже зоны замерзания, то гроза протекает при низкой электрической активности.

3. Накопление зарядов происходит только при возникновении мощных турбулентных потоков и усиленной конвекции. Чем интенсивнее конвекция и турбулентные движения, тем сильнее электризация.

4. Для подавляющего большинства изученных грозовых разрядов характерно то, что основной отрицательный заряд аккумулируется сперва в зоне 2—3 км, а затем распространяется примерно на 9 км. Основной заряд концентрируется в зоне диаметром порядка 1 км. Этот заряд может быть обнаружен на каплях дождя или на частицах града.

5. Над отрицательно заряженной зоной располагается высокая куполообразная грозовая туча, высота которой может достигать 12 км. Она содержит положительно заряженные кристаллики снега и льда.

6. Обнаружено, что очень часто на фронте движущегося облака ниже зоны замерзания сосредоточены крупные капли дождя, несущие положительный заряд большой плотности.

а) Теории захвата ионов и процессы, сопутствующие слиянию капель. Теории, рассматривающие явление захвата ионов, движущихся в поле земного потенциала, дают правильное определение знаков заряда при зарядении в облаке, но не предполагают при этом существования турбулентных движений. Более того, эти движения препятствуют процессу захвата. Грозовые же процессы требуют более высоких концентраций ионов и напряженностей поля, значительно превосходящих обычные градиенты земного поля. В равной мере электрические процессы, связанные с разделением или слиянием капель, также не связаны с турбулентными движениями и требуют высоких начальных градиентов.

б) Заряжение при разбрызгивании. Возможно (но не обязательно), что положительные заряды небольшой

величины образуются в результате действия интенсивных турбулентных потоков на крупные капли. При этом действует механизм электризации при разбрызгивании Ленарда, который приводит к тому, что в основной зоне образуются мелкие отрицательно заряженные капли, а крупные положительно заряженные капли отстают и оказываются вне облака. Как показано в работах Чэмпена по исследованию турбулентных потоков, механизм электризации при разбрызгивании может привести к возникновению достаточно больших зарядов.

с) Заряжение как результат соударения кристаллов льда. Наибольшее разделение зарядов имеет место при соударении мелких кристаллов льда с более массивными и имеющими более высокую температуру частицами града, находящимися в верхней части зоны облаков при температурах более высоких, чем температура замерзания воды. При соударении уносимые вверх более холодные кристаллики почти чистого льда уносят положительный заряд, образующийся на них при замерзании водной пленки, которая возникает при столкновении частиц. Отрицательно заряженные частицы града опускаются в основную зону облака, а мелкие кристаллы льда под действием воздушных потоков перемещаются вверх, образуя положительно заряженный купол.

д) Разделение зарядов, связанное с потенциалами замерзания. Вблизи зоны замерзания сильно охлажденные частицы града приходят в соприкосновение с каплями дождя, и под действием возникающих потенциалов замерзания капли заряжаются отрицательно, и их брызги уносятся воздушным потоком вверх, а более холодные крупинки, заряженные положительно, опускаются вниз.

Исходя из трех механизмов «b», «с» и «d», описанных выше, а также на основе данных о величине разделяемых зарядов, полученных в лабораторных условиях, можно произвести количественный расчет рассматриваемых явлений.

Е. Защита от ударов молний

В заключение следует остановиться на опасности грозовых разрядов и способах их предотвращения.

Хотя механизм грозового разряда между облаком и землей еще не ясен в деталях, все же мы располагаем

достаточными данными, чтобы сделать некоторые выводы.

Возможно, грозовой разряд между облаком и землей возникает на такой высоте и при таких условиях, что особенности рельефа земли и местности оказывают незначительное влияние на развитие разряда и не определяют тот участок земной поверхности, в который ударяет молния [Л. 130, 131]. Можно предполагать, что турбулентные течения вносят небольшие положительно заряженные облака в зону отрицательного заряда. При этом положительное облако может внезапно оказаться вблизи от зоны отрицательного заряда, в результате чего напряженность поля на этом участке может превысить 10 кв/см . Такие поля приводят к дроблению капель дождя и увлекают их в каналы, образованные коронными разрядами. Под действием коронного разряда положительные заряды увлекаются стримерами вверх, оставляя позади себя отрицательный заряд. Возможно, что в местах, где поле особенно неоднородно, группа стримеров образует искровой канал. При этом стримеры, быстро распространяющиеся вверх по каналу, приближают отрицательный заряд к расположенному ниже положительно заряженному облаку.

Неоднородность поля у поверхности земли и наличие этой области каналов, обладающих высокой проводимостью, приводят к образованию головки отрицательного пилотирующего лидера, которая под действием неоднородного поля перемещается по направлению к земле. После того как лидер проходит расстояние порядка $10\text{--}30 \text{ м}$, его энергия оказывается израсходованной и продвижение головки замедляется. Индуктивные процессы, связанные с разрядом за лидером, сильное поле, а также ионизация в верхнем конце канала пилотирующего лидера приводят к такому градиенту потенциала, под действием которого, в конце концов, возникают волна ионизации и свечение, распространяющиеся в образованном канале лидера со скоростью $2 \cdot 10^8 \text{ см/сек}$. Когда волна достигает положения, в котором остановилась головка лидера, головка возобновляет свое движение. Пилотирующий лидер сам по себе невидим, но свечение потенциальной волны, приводящей лидер в движение, в некоторых случаях может быть сфотографировано.

Таким образом, пилотирующий лидер продвигается скачкообразно к земле, создавая впереди себя значительное возмущение поля. Ширина участка, соответствующая одному шагу, составляет примерно 10 м, тогда как диаметр области интенсивной ионизации канала пилотирующего лидера не превышает 20 см. Путь лидера, внешне произвольный, хаотический, определяется местными искажениями поля и условиями ионизации. Мощные разряды сопровождаются образованием дополнительных ветвей, распространяющихся вниз и в стороны, наличие которых и приводит к хорошо известным светящимся разветвлениям грозового разряда. По мере того как лидер и его ветви подходят к поверхности земли, искажение поля перед лидером возрастает. Средняя скорость продвижения головки лидера вниз составляет примерно 10^7 см/сек, а скорость продвижения пилотирующего лидера на отдельных участках достигает примерно 10^8 см/сек. Поэтому общее время движения лидера от облака, находящегося на высоте 3 км над поверхностью земли, составляет 0,03 сек. Под действием поля, создаваемого отрицательной головкой, в земле индуцируется большой положительный заряд. В зависимости от формы поверхности, проводимости и других факторов поле может оказаться настолько сильным, что за последние 10^{-4} сек продвижения головки лидера от земли навстречу лидеру поднимаются один или несколько стримеров, завершая тем самым процесс образования канала лидера. Обычно стримеры визуально не наблюдаются. Однако известна фотография молнии, ударившей в берег или в океан вблизи берега, на которой отчетливо видны три стримера, из которых один соединился с каналом лидера. Длина пути, который проходит стример до соединения с лидером, обычно, не превышает 10 м. Однако эта величина значительно возрастает при наличии хорошо заземленных, проводящих и сильно возвышающихся над поверхностью предметов. Такие положительные стримеры обычное явление на антенне, установленной на крышке Эмпайр стэйт билдинг¹. Фактически такие стримеры стимулируют грозовые разряды облаков, которые в отсутствие таких стримеров могли бы вообще не разрядиться. При соединении лидера со стримером

¹ Небоскреб в Нью-Йорке. (Прим. перев.)

или с поверхностью земли возникает очень сильное поле, которое в свою очередь приводит к распространению волны ионизации и свечения в направлении от земли к облаку. При этом распространение такой волны вызывает дополнительную интенсивную ионизацию в канале лидера. Если концентрация ионов в канале вначале составляла не более 10^{13} см^{-3} , то после прохождения обратной волны концентрация увеличивается на 4 порядка. Скорость продвижения фронта этой волны, характеризующегося интенсивным свечением, изменяется в пределах от $5 \cdot 10^8$ до 10^{10} см/сек . Этот обратный разряд и сопровождающий его интенсивный ток приводят к мощной вспышке молнии и резко увеличивают проводимость как самого канала лидера, имеющего диаметр порядка 20 см, так и его ответвлений. Температура в канале за короткий промежуток времени порядка 10^{-6} сек возрастает до $20\,000^\circ \text{ К}$. При такой температуре ионизируются практически все молекулы и концентрация ионов оказывается равной концентрации молекул воздуха, т. е. достигает величины порядка 10^{17} см^{-3} . Общее время разряда составляет примерно 10^{-3} — 10^{-4} сек , а ток в разряде 10^3 — 10^5 а (в среднем 10^4 а). После окончания первого разряда концентрация ионов в канале значительно уменьшается, в этих условиях канал может смещаться под действием ветра, если его не восстановит другой, так называемый стрельчатый лидер, непрерывно движущийся со скоростью около 2 — $5 \cdot 10^8 \text{ см/сек}$ по старому каналу. Каждый последующий разряд (молния) разряжает расположенный выше слой грозовых облаков высотой порядка 0,7 км. Грозовые разряды следуют друг за другом с интервалом в 0,03 сек до тех пор, пока полностью не разрядится вся основная зона отрицательного заряда.

При ударе молнии в землю на участок земной поверхности общей площадью в несколько квадратных метров за время 10^{-5} сек переходит заряд порядка 20 к. В некоторых случаях величина этого заряда может достигать до 200 к, а иногда она не превышает 10 к. Для того чтобы этот процесс заряжения не мог привести к опасным последствиям, необходимо, чтобы этот заряд за достаточно короткое время мог стечь в землю. Однако если проводимость на данном участке земной поверхности недостаточно велика, то заряд величиной в 20 к,

создающий разность потенциалов порядка нескольких миллионов вольт, может вызвать разряд по самому причудливому контуру.

Очевидно, что место, где молния ударяет в землю, определяется различными случайными факторами, такими как условия возникновения грозы, скорость ветра, турбулентные течения и другие факторы, оказывающие влияние на движение заряженных облаков. Однако по мере приближения лидера к земле местные условия проводимости на земле могут играть уже главную роль. Очевидно, возвышающиеся над поверхностью предметы более уязвимы.

Старая поговорка, что молния дважды не ударяет в одно и то же место, статистически себя оправдывает, если принимать во внимание только те факторы, которые влияют на начальную стадию грозового разряда в верхних слоях атмосферы. Однако могут встретиться такие местные географические и метеорологические особенности (например, присутствие мелких озер), которые приводят к конвекции и образованию заряженной зоны в некоторых определенных, благоприятных для этого местах. К тому же существуют еще и такие факторы, как ветры, которые обуславливают разряд этих местных заряженных слоев по определенным путям. Естественно, что такие районы особенно часто подвергаются ударам молний. Так, например, вершины холмов и высокие здания, расположенные в районах, частого скопления грозовых облаков, особенно уязвимы в этом отношении. Если не учитывать этих обстоятельств, то место удара молнии является случайным.

Современная теория громоотвода объясняет его действие тем, что он привлекает на себя удар молнии, которая развивается поблизости, и быстро отводит заряд в землю. Поэтому для эффективной работы громоотвода необходимо, чтобы он обладал высокой проводимостью, достаточно возвышался над защищаемым объектом и был надежно заземлен. По возможности он должен быть лишен каких-либо изгибов и петель, обладающих сколько-нибудь значительной индуктивностью. Наблюдалось, что при ударе молнии заряд переходил непосредственно через воздушные зазоры, минуя петли и сложные изгибы проводника. Поэтому сложная форма громоотвода может приводить к возникновению целого ряда случай-

ных контуров разрядного тока. Уже давно [Л. 134] было обнаружено, что острый проводник может предотвратить удар молнии вследствие стекания с него в коронном разряде скопившегося на нем положительного заряда, нейтрализующего отрицательный атмосферный заряд. Однако это возможно только в том случае, если ток с проводника возрастает в той же мере, что и напряженность атмосферного поля. Однако даже в самых сильных полях этот ток не обеспечивает переноса заряда порядка 20 к за время около 10^{-3} сек . По-видимому, в этом случае от проводника поднимается вверх положительный стример, достигающий пилотирующего лидера и его разветвлений, в районе которых имеет место очень неоднородное поле. Возможно, что при этом возникают такие токи, которые приводят к рассасыванию атмосферного заряда в отсутствие сильных грозовых разрядов.

Шонланд [Л. 134] указывает, что это явление характерно для антенны Эмпайр стейт билдинг и памятника Вашингтону. В обоих случаях им наблюдались стримеры, которые перемещались от антенны вверх, и процесс нейтрализации ими атмосферного заряда не сопровождался молнией. При этом наблюдались токи порядка 80 а , длительностью $0,6 \text{ сек}$, тогда как токи возникающие при грозовом разряде, длятся 10^{-4} сек и обычно составляют $5 \cdot 10^4 \text{ а}$. Более коротким громоотводам соответствуют более мощные разряды. В то же время чем больше высота громоотвода, тем выше поднимается положительный стример при соединении со ступенчатым лидером. Как правило, с обычных зданий стримеры поднимаются на высоту порядка 15 м . Таким образом, с одной стороны, громоотвод создает стример и, с другой, является каналом, по которому ток порядка 10^5 а отводится в землю, что предотвращает заряджение дымовых труб и утечку зарядов в землю по неконтролируемым путям.

В работе Хардера и Клейтона [Л. 133] приведены интересные данные по грозозащите линий высоковольтной электропередачи. Для защиты применяют заземленный трос или стержневые молниеотводы. Время, необходимое для прихода отраженной волны к месту поражения и для создания проводимости длинного канала, не столь мало, и поэтому оказывается, что не надо стремиться к возможно малому сопротивлению заземления

опоры; оптимальное его значение составляет около 20 ом.

При средней грозоопасности на площадь земной поверхности в 2,5 км² приходится десять ударов молний в год. На 2-километровый участок линий высоковольтной электропередачи в среднем приходится один удар молнии в год, а на одну подстанцию — один удар в 10 лет. Вообще говоря, среднее число ударов молнии в какой-либо объект растет быстрее, чем первая степень высоты объекта. Известно, например, что кафедральный собор в Питсбурге (высота 180 м) в среднем 2 раза в год испытывает удар молнии. Естественно, что эти средние величины имеют обычные статистические отклонения, кроме того, они изменяются в широких пределах в зависимости от конкретных условий местности.

На восточном побережье США число грозových дней в году не превышает пяти, в то время как в штате Флорида оно доходит до 90. Для штатов средней Атлантики, относящихся к районам со средней грозовой активностью, число грозových дней в году составляет в среднем 30—45.

Токи разрядников на линиях электропередачи вследствие их разветвления по нескольким параллельным путям, одновременного возникновения волны перенапряжения на линии и, возможно, вследствие среза при перекрытиях значительно меньше, чем токи непосредственно в грозových разрядах.

Волны с крутым фронтом опасны по сопутствующим им перенапряжениям, но не представляют большой опасности в пожарном отношении, тогда как волны с длинным хвостом порядка тысяч микросекунд и токами, достигающими 200 а, более опасны в пожарном отношении.

В работе Шонланда [Л. 134] приведены данные о разрушениях, причиненных грозowymi разрядами в те времена, когда еще не пользовались громоотводами. В 1561 г. в Лондоне в результате пожара, возникшего от удара молнии, были уничтожены колокольня и крыша собора св. Павла. Значительный ущерб был причинен также собору св. Богоматери в 1764 г. и собору св. Мартина в 1842 г. В Венеции колокольня св. Марка дважды была уничтожена и 7 раз разрушена в период между 1388 и 1766 гг. За 16 лет, с 1799 по 1815 г., удары молнии причинили ущерб 150 судам военно-морского флота

Англии. Около 100 мачт боевых линейных кораблей и фрегатов были полностью уничтожены. При этом на одном из каждых 8 кораблей удар молнии приводил к пожару и уничтожал часть оснастки или парусов. Около 70 моряков было убито и 130 чел. получили серьезные повреждения. В десяти случаях корабли были полностью выведены из строя и вынуждены были покинуть свои позиции в самые критические периоды наполеоновских войн. Некоторые суда в сильные грозовые бури теряли всю команду. Обычно в грозу на верхушках мачт появляются так называемые огни св. Эльма, представляющие собой свечение коронного разряда. Моряки всегда считали это добрым предзнаменованием, но в наше время появление огней св. Эльма на мачтах деревянных судов рассматривается как тревожный сигнал начала грозы. В более поздние времена в грозоопасных районах все жилые здания и прочие сооружения, особенно возвышающиеся над местностью или над соседними зданиями, были оборудованы громоотводами.

Относительно безопасными являются такие металлические сооружения, как корпуса самолетов, автомобили, нефтяные цистерны и металлические суда. Подобно цилиндру Фарадея они при надлежащей поверхностной проводимости отводят разрядные токи.

Самолеты неоднократно подвергались ударам молнии, в большинстве случаев ущерб оказывался незначительным. Однако не исключено, что данные о катастрофах по понятным причинам просто не были опубликованы. Имеется несколько доводов в пользу того, что удар молнии в самолет не должен приводить к большим разрушениям. Во-первых, грозовой разряд между облаком и землей связан с очень большими зарядами, сильными полями и громадными токами, проходящими через поверхность земли. Удар молнии в самолет, находящийся в полете, является следствием более слабых разрядов между отдельными облаками. Кроме того, на острых кромках крыльев самолета непрерывно возникают коронные разряды, которые в значительной степени нейтрализуют атмосферный заряд и еще более снижают интенсивность грозового разряда.

Автомобили, так же как и самолеты, должны, как будто, безопасно отводить заряды. Однако возможны опасные ситуации, особенно перед дождем, когда шины

еще не обладают достаточной проводимостью. Молния может ударить в антенну, и в грозу ее следует всегда снимать. Всегда надежно заземленные металлические железнодорожные вагоны совершенно безопасны. В этом смысле не угрожает опасность и металлическим судам в открытом море.

Принято считать, что нефтяные цистерны в грозу не подвергаются опасности. Однако автору известен случай сильного пожара, вызванного ударом молнии в бензоцистерну. Пожар произошел летом в Центральной Калифорнии, цистерны были установлены на относительно сухой почве. Или они не имели громоотводов, или же громоотводы были неисправны. Не исключено, что удар молнии в цистерну был настолько силен, что в крышке цистерны или на боковой поверхности было выжжено отверстие и вспыхнули пары бензина. Нетрудно объяснить, каким образом мог возникнуть пожар в клепаной цистерне. Если цистерна не имела надлежащей защитной окраски и в атмосфере морского воздуха была подвержена интенсивной коррозии, то ржавчина могла проникнуть в шов и в то место, где листы положены «в нахлест», и какой-то лист оказался полностью изолированным. Удар молнии привел к перекрытию изолированного листа, испарению влаги в шве, что создало давление, вызвавшее разрыв заклепок. Очевидно, удар молнии вблизи вентиляционных труб также опасен, так как вследствие пониженного барометрического давления возможно просачивание газов, и несмотря на то, что трубы сделаны из металла и надежно заземлены, при наличии легко воспламеняющихся веществ следует иметь хорошо заземленные громоотводы.

В заключение можно указать на некоторые меры предосторожности, которые следует соблюдать во время грозы.

1. В грозу нельзя стоять на открытом месте. Если нет безопасного убежища, в котором можно укрыться, следует лечь ничком на землю.

2. Нельзя искать убежища под деревьями. Соки дерева проводящи, а его корни лежат во влажных слоях грунта. Деревья возвышаются над поверхностью, что увеличивает вероятность удара молнии в дерево. При ударе молнии в дерево заряд не может быть быстро отведен в землю,

В качестве иллюстрации можно привести следующий факт. Группа альпинистов, путешествовавших в горах Сиерры, была застигнута сильной грозой у вершины скалистой горы. У самой вершины находилось несколько небольших сухих пещер, прикрытых нависающими скалами. Эти пещеры были выбраны в качестве убежища. Два альпиниста, сняв свои вещи, в сырых рубашках и куртках отдыхали, прислонившись к стене пещеры. Другие альпинисты сидели, прислонившись к вещевым мешкам. В скалу над ними ударила сильная молния. Утечка заряда происходила, по-видимому, частично через скалу. Альпинисты подвергались сильному удару, а двое, прислонившихся к стене пещеры, были убиты. Так как их тела имели меньшее сопротивление, чем соответствующие горные породы, то разрядный ток прошел через их тела на протяжении нескольких футов.

3. В помещении во время грозы следует закрывать окна. Не следует прикасаться к трубам, открытому камину, телефону, радиоприемнику, телевизору, осветительной арматуре и даже металлической мебели (например, металлической кровати) и т. д.

После того как книга была сдана в печать, автор в октябре 1957 г. по счастливой случайности встретил единственного очевидца взрыва нефтяной цистерны в Калифорнии. Грозы в этой местности представляют редкое явление, и цистерны были оборудованы громоотводами. Большая цистерна с неочищенной нефтью имела вентиляционную трубу диаметром не менее 10 см, которая возвышалась над крышкой цистерны на высоту порядка 1 м. Погода была исключительно влажной и теплой. Во время грозы на дне цистерны находилась неочищенная нефть. Взрывчатая смесь воздуха и паров нефти проникала через трубу в атмосферу. По-видимому, молния ударила в трубу, а последующий взрыв газа снес всю крышку цистерны, и ее быстро охватило пламя.

В заключение можно лишь высказать пожелание, чтобы и другие непонятные случаи получили столь же простое объяснение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Loeb L. B., Science, Lancaster, Pa. **102**, 573, 1945
2. Henry P. S. H., J. Appl. Phys. Suppl. **2**, 56 1953.

Глава 1

3. Landolt, Börnstens Tabellen, S. 1019 ff. Berlin, Springer 1923.
4. Bowden E. P., and W. R. Throssel, Proc. Roy. Soc. Lond. Ser. A, 209, 297, 1961.
5. Kunkel W. B., J. Appl. Phys. **21**, 820, 1950.
6. Dodd E. E., J. Appl. Phys. **24**, 73, 1953.
7. Peterson J. W., J. Appl. Phys. **25**, 501, 1954.
8. Gill E. W. and Alfrey G. F., Nature, Lond. **163**, 172, 1949.
9. Cooper W. F., Brit. J. Appl. Phys. Suppl. **2**, 11, 1953.
10. Dolezalek F., Chem. Ind. **36**, 53, 1913.—Nature Paris, 1 Oct. 1930, 342—344.
11. McKeown S. S. and Wauk V., Industr. Engg Chem. **34**, № 6.
12. Lenard P., Ann. d. Phys. **46**, 584, 1892.
13. Gunn R., and Associates, Proc. Inst. Radio Engrs. **34**, 156P, 162P, 167P, 234, 241, 248, 1946.
14. Vieweg H. F., J. Phys. Chem. **30**, 865, 1928.
15. Richards H. F., Phys. Rev. **22**, 122, 1923.
16. Davy H., Ann. Phys. **28**, 161, 1808.
17. Knoblauch P., Z. phys. Chem. **39**, 225, 1901.
18. Helmholtz H. L. F., Ann. d. Phys. **7**, 337, 1879.
19. Perrin J., Chem. Phys. **2**, 607, 1904.
20. Smoluchowski W., Kolloid.-Z. **18**, 190, 1916.
21. Gouy M., J. Phys. Radium. **9**, 457, 1910.
22. Debye P. and Hückel E., Phys. Z. **24**, 185, 305, 575, 1923; **25**, 97, 204, 1924.
23. Henry W. S. P., Proc. Roy. Soc. Lond. Ser. A **133**, 106, 1931.
24. Taylor H. S. and Glasstone S., Treatise of Physical Chemistry, 3rd ed., v. 2, 628 ff, New York, D. van Nostrand and Co., 1951.
25. Eversole W. C. and Lahr P. H., J. Chem. Phys. **9**, 530, 1941.
26. Gunn R. and Dinger J. F., Terrest. Mag. a. Electr. **51**, 477, 1946.
27. Workman E. J. and Reynolds S. E., Phys. Rev. **78**, 254, 1950.
28. Loeb L. B., Kip A. F. and Einarsson A. W., J. Chem. Phys. **6**, 265, 1937.

29. Workman E. J. and Reynolds S. E., New Mex. Inst. Min. a. Technol. Thunderstorm Electr. Report № 9, Final, Aug. 1955.
 30. Henniker J. C., J. Coll. Sci. 7, 443, 1949.
 31. Henniker J. C., Rev. Mod. Phys. 21, 322, 1943.
 32. Schaefer V. J., Phys. Rev. 77, 721, 1950.
 33. Gill E. W. B. and Alfery G. F., Brit. J. Appl. Phys. Suppl. 2, 16, 1953.

Глава 2

34. Helmholtz H. L., Ann. Phys. 7, 337, 1879.
 35. Kelvin (Lord), Phil. Mag. (V) 46, 82, 1898.
 36. Millikan R. A., Phys. Rev. 7, 18, 1916.
 37. Wilson H. A., Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. Ser. A 197, 429, 1901; A 202, 258, 1903.—Phil. Mag. 24, 1196, 1912.
 38. Richardson O. W., Jb. Radio Aktivitat. 1, 302, 1904—Phil. Mag. 23, 601, 619, 1912; 24, 740, 1912.
 39. Herrman G. and Wagener P. S., The Oxide Coated Cathode, v. II, London, Chapman-Hall 1951.
 40. Nichols M. H., Phys. Rev. 57, 297, 1940.
 41. Langmuir I. and Kingdon K. H., Phys. Rev. 23, 112, 1924.
 42. Becker J. A., Phys. Rev. 28, 341, 1926.
 43. Langmuir I. and Taylor J. P., Phys. Rev. 44, 423, 1933.
 44. Boer J. H., Electron Emission and Absorption Phenomena, Cambridge, Press 1935.
 45. Langmuir I., Phys. Rev. 22, 357, 1923.
 46. Linford L. B., Rev. Mod. Phys. 5, 47, 1933.
 47. Fowler R. H., Phys. Rev. 38, 45, 1931.
 48. Zisman W. A., Rev. Sci. Instrum. 3, 367, 1932.
 49. Compton K. T., Phil. Mag. 23, 574, 1912.
 50. Vollrath R. E., Phys. Rev. 42, 298, 1932.
 51. Kunkel W. B., J. Appl. Phys. 21, 829, 1950.
 52. Bowden F. P. and Tabok D. Friction and Lubrication of Solids, Oxford, Clarendon Press 1954.
 53. Harper W. R., Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A 205, 83, 1951.

Глава 3

54. Elster J. and Geitel H., Wien, Ber. 94, 1890.
 55. Фрумкин А. Н., Z. Phys. Chem., 109, 34, 1924; 111, 190, 1924; 116, 485, 1925.
 56. Chalmers J. A. and Posquill F., Phil. Mag. 23, 88, 1937.
 57. Coehn A. und Raydt U., Ann. d. Phys. 30, 777, 1909.—Coehn A. and Mozer H., Ann. d. Phys. 43, 1048, 1914.—Coehn A. und Lotz, Phys. Z. 21, 327, 1920.
 58. McTaggart H. A., Phil. Mag. 27, 297; 28, 367, 1914; 44, 386, 1922.
 59. Alty T., Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A 106, 316, 1924; A 112, 235, 1926; A 122, 622, 1929.
 60. Chapman, Seville, Phys. Rev. 52, 184, 1937; 54, 520, 528, 1938.
 61. Harper W. R., Brit. J. Appl. Phys. Suppl. 2, 19, 1953.

62. Coehn A., Wied. Ann. **54**, 217; 1898. — Coehn A. und Raydt U, Ann. d. Phys. **30**, 777, 1909.
63. De Broglie M., Ann. Chim. et Phys., **16**, 50, 1909.
64. Blanchard D. C., Nature, Lond. **175**, 334, 1955.
65. Büsse W., Ann. d. Phys. **76**, 495, 1925.
66. Aselman E., Ann. d. Phys. **19**, 960, 1906.
67. Lenard P., Ann. d. Phys. **47**, 463, 1915.
68. Chapman, Seville, Thunderstorm Electricity, H. Byers, Editor, Chap. IX, 209ff, Univ. of Chicago Press, 1953.
69. Obolensky W., Ann. d. Phys. **39**, 971, 1912
70. Blackwood O., Phys. Rev. **16**, 85, 1920.
71. Erickson H. A., Phys. Rev. **17**, 400, 1921; **18**, 400, 1921; **19**, 275, 1922.
72. McBain J. W. and Swain R. C., Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **154**, 608, 1936.
73. Jonhonnot E. S., Phil. Mag. **47**, 501, 1899.—Phys. Rev. **20**, 388, 1905.
74. Bernal J. and Fowler R. H., J. Chem. Phys. **1**, 515, 1933.
75. Munson R. J., Tyndall A. M., David H. G. and Hoselitz K., Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **172**, 28, 139, 1940; A **177**, 183, 1941.
76. Vassails G., Диссертация, Paris, Masson and Cie, 1948.
77. Kunkel W. B., J. Appl. Phys. **21**, 833, 1950.
78. Loeb L. B., Basic Processes of Gaseous Electronics, Chap. I, Sec. 13, 171, Univ. Calif. Press 1955.
79. Chapman, Seville, Physics (J. Appl. Phys.), **5**, 150, 1934.
80. Dyk C., Phys. Rev. **31**, 913, 1928.
81. Hopper V. D. and Laby T. H., Proc. Roy. Soc. Lond. Ser. A **178**, 243, 1941.
82. Hansen J. W., Phys. Rev. **72**, 741, 1947.—Hansen J. W. and Kunkel W. B., Rev. Sci. Instrum. **31**, 308, 1950.
- 82a. Whytlan-Gray, R. and Whittaker H., Proc. Leeds Phil Soc **1**, 97, 1926.
83. Margenau H. and Murphy G., Mathematics of Physics and Chemistry, 422—424, New York, D. van Nostrand Co. Inc, 1934.
84. Натансон Г. Л., Zhur. Fiz. Khim. **23**, 304, 1949.
85. Bateman H., Phil. Mag **21**, 745, 1911.
86. Леонтович М. А., ДАН СССР, **53**, 111, 1946.
87. Натансон Г. Л., ДАН СССР, **53**, 119, 1946.
88. Zeleny J., Phys. Rev. **16**, 102, 1920.—Macky W. A., Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **133**, 565, 1931.—English W. N., Phys. Rev. **74**, 479, 1948.
89. Woodcock A. H., Amer. Soc. Test. Mat. **50**, 1151, 1950.—J. Meteorology **9**, 200, 1952; **10**, 362, 1953.
90. Woodcock A. H., Kientzler C. F., Arons A. B. and Blanchard D. C., Nature, Lond. **172**, 1144, 1953.—Tellus **5**, 1954
91. Blanchard D. C., J. Coll. Sci. **9**, 321, 1954.
92. Stuhlman O., Physics (Jour. Appl. Phys.), **2**, 457, 1932.
93. Blanchard D. C., Nature, Lond. **175**, 334, 1955,

94. Mealey J. A., Brit. J. Appl. Phys. Suppl. 2, 29, 1953.
95. Debeau D., Phys. Rev. 66, 9, 1944.
96. Gill E. W. B., Phys. Rev. 74, 842, 1948.
97. Peterson J. W., Phys. Rev. 76, 1882, 1949.
98. Kunkel W. B., J. Appl. Phys. 19, 1056, 1948.
99. Kunkel W. B., J. Appl. Phys. 19, 1053, 1948.
100. Guest P. A., Static Electricity in Nature and Industry, U. S. Bureau Mines Bull. 36 B, Washington, D. C., 1933.
101. Runge W. A. O., Phil. Mag. 24, 852, 1912; 25, 481, 1913.
102. Beyersdorfer P., Z. Ver. dtsh. Zuckerind. 72, 475, 1922.
103. Blactin S. C. and Robinson H., Safety Mines Research Paper 71, London 1931.
104. Walther R. und Franke W., Braunkohle. 28, 789, 1929.
105. Böning P., Z. techn. Phys. 8, 385, 1927.
106. Hoag J. B., Ann. Petrol. Inst. Bull. 9, 181, 1928
107. Thomas D. G. A., Brit. J. Appl. Phys. Suppl. 2, 55, 1953.
108. Peterson J. W., J. Appl. Phys. 25, 907, 1954.
109. Wagner P. E., J. Appl. Phys. 27, 1301, 1956.
110. Finch G. I., Nature, Lond, 138, 1010, 1936.
111. Leise K. H., Z. Physik 124, 258, 1948.
112. Harper W. R., Proc. Roy. Soc. Lond. Ser. A 231, 388, 1955.
113. Loeb L. B., Thunderstorm Electricity, H. Byers Editor, Chap. VII, p. 150, Univ. Chicago Press, 1953.
114. Simpson G. C. and Scrase F. J., Proc. Roy. Soc. Lond. Ser. A 177, 281, 1937.
115. Pearce D. C. and Currie W. B., Canad. J. Res. 27, 1, 1949.
116. Chalmers J. A., Atmos. a. Terr. Phys. 2, 337, 1952.
117. Norinder H. and Siskna R., Tellus. 5, 260, 1953.— Ark. Geofysik. 3, 59, 1954.
118. Thompson J., Proc. Roy. Soc. 11, 473, 1861.
119. Henry P. S. H., Brit. J. Appl. Phys. Suppl., 2, 31, 1953.
120. Shaw P. E. and Jex C. S., Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A 111, 339, 1926.
121. Henry P. S. H., Brit. J. Appl. Phys. Suppl. 2, 9, 1953.
122. Peterson J. W., Phys. Rev. 76, 1882, 1949.
123. Rinde C. H., Masters Thesis in Physics, Univ. California, Berkeley, 1926.
124. Loeb L. B., Encyclopedia Britainica, XVI Edit. Chicago, Conduction Electricity in Gases, Sect. 14, 1948.
125. Loeb L. B., Encyclopedia of Physics, v. 22, Sect. VII, 506 ff., Berlin, Springer 1956.
126. Bulgin D., Brit. J. Appl. Phys. Suppl. 2, 83, 1953.
127. Medley J. A., Brit. J. Appl. Phys. Suppl., 2, 23, 1953.
128. Forrest J. C., Brit. J. Appl. Phys. Suppl. 2, 78, 1953.
129. Henry P. S. H., Brit. J. Appl. Phys. Suppl. 2, 78, 1953.
130. Chapman, Seville, Cornell Aeronautical Laboratory, Report C A L. 68, March. 1956; Bennett W. H., Electrical Engineering, Oct. 1948.

131. Loeb L. B., Thunderstorms and Lightning Strokes, Modern Physics for the Engineer, Edit by L. N. Ridenour, Chap. 13, 331, New York, McGraw-Hill, 1954.

132. Статьи Loeb L. B., Gunn, Ross, Kuettner: «К 250-летию со дня рождения Бенджамина Франклина», *Acar. Arts and. Sci.*, Cambridge, Mass., Jan. 1956 (подготавливается к изданию под названием «Исследования атмосферы», John Wiley and Sons, New York, 1958).

133. Thunderstorm Electricity, H. Byers, Editor (см. выше). Chap. XVI, 335.

134. Schonland B. F. J., *Proc. Roy. Soc. Lond. Ser. A* 235, 433, 1956.

135. Boring P., Ранние работы см. в *Arch. Elektrochem.*, начиная с 1928 г. и позднее. Книга *Elektrische Isolierstoffe* (об адсорбции ионов на внутренних пограничных поверхностях), *Vicweg and Sohn*, Braunschweig, 1938; *Kolloid-Z.*, 92, 136, 1940; 94, 31, 1941. О возникновении электрических зарядов в потоках диэлектрических жидкостей через волокнистые материалы. Диссертация. Braunschweig, 1926. Заряжение пыли, *Z. Techn. Phys.* 8, 385, 1927. Теория явления электризации пыли, бумаги и текстильных изделий, *Elektrotechn. Z.*, A 73, № 20, 1952. Универсальное значение явления ионоадсорбции изоляционных материалов, *Z. angew. Phys.* 8, 516—520, 1956.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие переводчика	3
Предисловие	6
Введение	13
Глава первая. Электролитические процессы как источник статической электризации	19
А. Гальванические явления на поверхности металла	19
В. Природа систем, обуславливающих процесс разделения зарядов, и факторы, ограничивающие этот процесс	27
1. Системы, обеспечивающие электризацию в потоке жидкости	28
2. Ограниченное контактное заряджение	29
С. О возможности существования поверхностных водных пленок, ответственных за электролитическое заряджение	30
D. Более ранние исследования процесса электролитического заряджения	36
1. Электризация в потоке электролита	37
2. Электролитическое заряджение жидкости при ударе струи о поверхность	38
3. Электролитические процессы при контактном заряджении	42
E. Электрический эндосмос, потенциал потока и катафорез	43
1. Электрический эндосмос	45
2. Потенциал потока	47
3. Катафорез	48
F. Теория двойного слоя с учетом ионов обоих знаков	51
G. Потенциал замерзания Вормана — Рейнольдса	59
H. Заключение и выводы	72
Глава вторая. Контактная разность потенциалов или потенциалы Вольта	73
А. Введение	73
В. Зоны энергии электрона в металле, распределение Ферми и основные принципы	74
С. Энергетическая структура поверхности, работа выхода и уровень Ферми	86
D. Условия, влияющие на работу выхода	90
E. Контактная разность потенциалов	93
F. Измерение контактной разности потенциалов и работы выхода	101
1. Термоэлектронная эмиссия	101

2. Калориметрическое измерение работы выхода	102
3. Фотозлектрические исследования	103
4. Измерение контактной разности потенциалов	107
G. Обсуждение и выводы	115
Глава третья. Статическая электризация при разбрызгивании жидкостей	121
A. Введение	121
B. Существование двойного электрического слоя на границе раздела газ — жидкость	124
1. Свойства двойных слоев Кёна, образующихся на границе двух сред, обладающих разной диэлектрической проницаемостью	124
2. Двойной электрический слой при катафорезе	132
3. Катафорез и истинная природа двойного слоя	133
4. Общая разность потенциалов на поверхности раздела вода — воздух	146
C. Влияние поверхностного натяжения на потенциал двойного слоя	146
D. Явление электризации при разбрызгивании жидкостей	157
1. Работы Ленарда и его школы	157
2. Исследования Чэпмена	164
E. Электризация воды разбрызгиванием в процессах, связанных с возникновением атмосферных зарядов	179
F. Однородное или симметричное зарядение капель жидкости при дисперсии	182
1. Распылитель Хансена — Кункеля для электризации, капель и твердых частиц. Метод Хоппера — Лэби	185
2. Эксперименты Додда с каплями	196
3. Значение опытов Додда	207
G. Несимметричное распределение заряда капель диаметром порядка микрона при разрыве мелких воздушных пузырей в концентрированных растворах	213
H. Выводы	219
Глава четвертая. Механизм электризации при контакте двух твердых тел	223
A. Введение	223
B. Техника количественных измерений и влияние электрических полей	226
1. Основная методика	226
2. Влияние внешних полей на процесс зарядения	229
C. Первые исследования электризации при контакте металла с неорганическим диэлектриком	242
D. Электризация порошков при их распылении и ударе о поверхность	246
1. Экспериментальная методика	246
2. Результаты измерений	252
E. Контактная электризация, наблюдаемая при качении шаров из неорганического диэлектрика по поверхности металла	268
F. Развитие исследований Петерсона в работах Вагнера	296
1. Экспериментальная методика	296
2. Некоторые теоретические предпосылки	299

3. Экспериментальные результаты	303
4. Интерпретация результатов	321
С Заряжение при контакте льда со льдом	344
И Другие возможные механизмы перехода зарядов	348
1. Несимметричное трение — истинная трибоэлектризация	348
2. Модель заряжения при контакте двух твердых тел, обладающих общими ионами (по Генри)	351
3. Заряжение твердых тел при разрушении поверхностных диполей	358
4. Свечение, наблюдаемое в процессах контактной электризации	363
Глава пятая. Образование статических зарядов в процессах, связанных с ионизацией газов	365
А. Введение	365
В. Электронные процессы в газах	368
1. Фотоэлектрическая и термоэлектронная эмиссия носителей	368
2. Униполярный коронный разряд	373
3. Использование плазмы дугового и тлеющего разрядов для статической электризации	376
С Методы устранения статических зарядов	376
1. Введение	376
2. Снижение статической электризации изоляторов за счет повышения их проводимости	377
3. Использование электростатических разрядников	382
Д. Грозовой разряд [Л. 131]	389
Е. Защита от ударов молнии	391
Литература	401
