

К РАЗРАБОТКЕ ФИЗИКО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ОСНОВ ОБРАБОТКИ ТЕЛ С ИОННЫМИ СВЯЗЯМИ

А. А. ВОРОБЬЕВ

§ 1. Введение

При разработке новых материалов с заданными свойствами важно иметь для руководства общий научный физико-химический подход. Для этого необходимо знать зависимость свойств различных типов химических соединений от их химического состава. Такая задача отрабатывается на соединениях несложного, известного состава и структуры с последующим переносом найденных закономерностей на материалы сложного состава, используемые в производстве.

Классическая теория ионных решеток удовлетворительно объяснила и дала практически применимые формулы для определения коэффициента всестороннего сжатия, поляризуемости, диэлектрической проницаемости, распространения волн и спектр собственных колебаний ионов и прочее.

Квантовая теория объяснила природу гомеопольярной связи, уточнила формулы теории решетки, теории теплоемкости.

Несмотря на успехи теоретического описания некоторых физических свойств ионных кристаллов, пока нет единой теории, объясняющей зависимость от химического состава термических, механических, оптических и электрических свойств твердого тела с единой позиции.

Теоретически удовлетворительно объясняются свойства кристаллов, не связанные с нарушением их сплошности.

В предыдущем периоде теории твердого тела разрабатывались теории отдельных свойств, как правило, вне связи друг с другом, например, теория теплоемкости или теория электрического пробоя, как и теории других свойств кристаллов, и вне связи с химическим составом тела. Такие свойства твердого тела или явления, как электронная и ионная электропроводности, потери, пробой, диффузия и прочее были вне круга вопросов, относящихся к теории твердого тела.

Сопоставление свойств кристаллов и установление между ними связи и зависимости свойств от химического состава является необходимым этапом в разработке единой теории твердого тела.

Ниже устанавливается связь между различными свойствами ионных кристаллов.

Н. С. Курнаков [1] рекомендовал оценивать динамику изменения свойств вещества, наблюдая изменение, по крайней мере, двух каких-либо его параметров. Одно свойство может оказываться нечувствительным к рассматриваемому воздействию в данных условиях.

Для органических соединений и полимеров установлены простые корреляции между составом и структурой соединения и его физическими свойствами [2, 3, 4].

Энергия взаимодействия между частицами, образующими твердое тело, от которой зависят его физические свойства, определяется положением элементов-компонент, входящих в соединение, в системе Д. И. Менделеева.

Представляет интерес исследовать зависимость физических свойств простейших ионных кристаллов от положения компонент в системе Д. И. Менделеева, их атомного веса и номера. Связь между частицами в кристаллах наиболее полно выражается величиной энергии, которую необходимо затратить для того, чтобы развести ионы на бесконечно большое расстояние друг от друга. Эта величина называется энергией кристаллической решетки.

В нашей методике исследования было обращено необходимое внимание на получение чистых препаратов и измерения свойств в ряду соединений при замещении или катиона, или аниона, или того и другого при образовании твердых растворов.

Располагая данными по изменению изучаемого свойства в неизменных внешних условиях, при замещении аниона или катиона на примере галоидных соединений металлов первой и второй группы и оксидов металлов второй группы оказалось возможным сформулировать положение об изменении свойств соединений в зависимости от их химического состава.

Сопоставление результатов, полученных разными авторами, в частности, по кинетике различных процессов в ионных соединениях, затруднялось также тем, что исследования обычно производились при одной и той же температуре для соединений различных химических составов, имеющих разную дебаевскую температуру. В таких случаях кристаллическая решетка разных соединений находится в относительно неодинаковых состояниях разрыхления и приближения к состоянию плавления. Вероятно, измерения свойств ионных соединений различного состава нужно производить при одинаковой дебаевской температуре или одинаковой относительной температуре. $T_{оп}/T_{пл}$, где $T_{оп}$ и $T_{пл}$ — температуры, при которых производится измерение и температура плавления соответственно.

Из определившихся научных тенденций в исследовании зависимости свойств ионных соединений от их состава можно отметить попытки научного обобщения и установления связи свойств ионных соединений с их химическим составом через энергию решетки, свободный объем, ионные радиусы, атомные номера атомов, входящих в соединение, и прочее.

Сопоставление свойств материалов и установление связи между ними является необходимым этапом развития теории материалов с заданными свойствами.

В предлагаемой работе сделана такая попытка для установления связи между различными свойствами ионных соединений. В качестве характеристики, связанной со свойствами ионных кристаллов, выбрана энергия решетки.

Эта термодинамическая характеристика является макроскопической. С другой стороны, в формуле Капустинского она выражается через ионные радиусы и заряды ионов и связана с микроскопической структурой и составом соединения.

Практически структура и состав монокристаллов всегда отличаются от идеального. Было сделано предположение, что дефекты реального кристалла, их концентрация закономерно связаны с величиной энергии решетки [5].

Ионные структуры имеют плотную упаковку, поэтому движение ионов в кристалле возможно только путем перескоков в соседний вакантный узел. Движение иона в одном направлении путем перескоков сопровождается перемещением вакансии иона этого знака в противоположном. Существенной

Величина энергии активационных процессов смещения ионов из одного положения равновесия в другое, является энергия активации для перемещения вакансий ионов.

В табл. 1 приведены величины энергии активации для перемещения вакансий ионов в решетке щелочногалоидных солей, определенные из температурной зависимости электропроводности, а для вакансий иона брома и калия также из измерений по диффузии, а в табл. 2 для окислов металлов второй группы.

Величина энергии активации повышается с ростом радиуса иона, исключение составляет ион калия в сильвине, для перемещения которого энергия активации получается очень малой [5].

С уменьшением энергии решетки понижается энергия активации, необходимая для перемещения вакансии катиона из одного положения в соседнее.

Этот вывод позволяет сделать заключение о соответствии макроскопического описания процессов через энергию решетки и микроскопического через энергию активации процессов перемещения ионов и их вакансий в твердом теле.

§ 2. Растворение щелочногалоидных соединений

При взаимодействии щелочногалоидных соединений с водой или насыщенным водным раствором возможны диффузионное или диффузионно-кинетическое растворение, образование гидратов, диссоциации и обратный процесс кристаллизации из раствора. Вероятность и интенсивность каждого из этих процессов зависят от энергии связи в растворяемом химическом соединении, природы растворителя и условий растворения.

При растворении кристалла и переходе системы от упорядоченного состояния к неупорядоченному растет энергия системы. Упорядоченное

Таблица 1

Энергия активации для перемещения вакансий ионов в решетке щелочногалоидных солей

Соединение	Вакансия	Энергия активации, эв	Энергия решетки на пару ионов, эв
NaCl	Na ⁺	0,85	7,93
NaCl	Cl ⁻	1,68	7,93
NaBr	Na ⁺	0,8	7,55
NaBr	Br ⁻	1,18	7,55
KCl	K ⁺	0,68	7,23
LiF	Li ⁺	0,65	10,56
LiCl	Li ⁺	0,41	8,6
LiBr	Li ⁺	0,39	8,05
LiI	Li ⁺	0,38	7,51

Таблица 2

Энергия активации в эв, вычисленная из температурного хода электропроводности для окислов металлов второй группы, по данным А. П. Находной, и энергия решетки

Название окисла	Энергия решетки на пару ионов, эв	Энергия активации в эв при электропроводности	
		высокотемпературная	низкотемпературная
BeO	47,52	2,143	0,480
MgO	41,36	1,954	0,235
CaO	37,53	1,724	0,356
SrO	34,80	1,502	0,146
BaO	32,86	1,379	0,460
ZnO	42,68	1,597	0,297

состояние частиц в кристалле соответствует минимуму потенциальной энергии.

Теплота растворения $Q_{\text{раств}}$ складывается из теплоты, которая расходуется на разрушение кристаллической структуры и равна энергии решетки U , и теплоты взаимодействия растворенного вещества с растворителем $\Delta H < 0$, которая выделяется при растворении. Таким образом, приближенно

$$Q_{\text{раств}} = \Delta H - U. \quad (1)$$

При растворении в воде и образовании гидратов величина ΔH называется теплотой гидратации. В зависимости от величины слагаемых ΔH и U теплота растворения $Q_{\text{раств}}$ может иметь различные знаки. Так как величина $Q_{\text{раств}}$ невелика и составляет несколько ккал/моль, то можно приближенно принять

$$\Delta H \simeq U. \quad (2)$$

Это условие может быть использовано для приближенного определения величины энергии решетки соединения. Из (2) следует, что теплота гидратации линейно растет с увеличением энергии решетки. На рис. 1 представлена зависимость теплоты гидратации щелочногалоидных соединений, взятой как суммы теплот гидратации ионов, от энергии решетки. Как видно из рис. 1, ожидаемая линейная зависимость (2) удовлетворительно подтверждается экспериментальными данными.

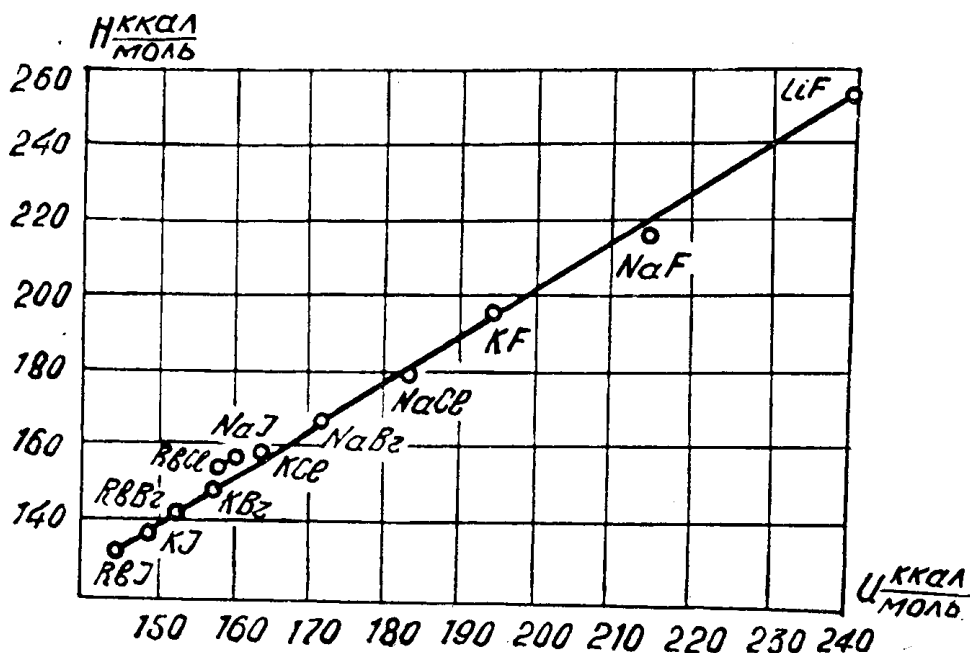


Рис. 1. Зависимость теплоты гидратации щелочногалоидных соединений, взятой как сумма теплот гидратации ионов от энергии решетки

С увеличением энергии решетки растет химическая стойкость ионных соединений [6].

А. Е. Ферсман полагал [7], что энергия решетки определяет также растворимость ионных соединений. В табл. 3 приведены величины растворимости в воде, энергии решетки и энтальпии растворения, т. е. теплового эффекта растворения в воде щелочногалоидных соединений, кристаллизующихся в системе типа NaCl, по данным А. А. Воробьева [6].

Монотонный ход растворимости и теплового эффекта в табл. 1 нарушается в случаях образования соединениями с водой гидратов: $\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaJ} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiJ} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Таблица 3
Растворимость щелочногалоидных соединений в воде [8]

Соединение	Энергия решетки на пару ионов в эв	Растворимость при 20°C в кг вещества на 1 кг воды	Энтальпия растворения $\Delta H \cdot 10^{-3}$, ккал/кмоль; 1 кмоль вещества растворялся в 400 кмоль воды
LiF	10,56	0,003	0,9
LiCl	8,50	0,785	— 8,5
LiBr	8,05	1,770	—11,5
LiI	7,51	1,650	—14,9
NaF	9,46	0,042	0,4
NaCl	7,93	0,360	1,2
NaBr	7,55	0,905	0,6
NaI	7,07	1,780	— 1,5
KF	8,37	0,950	— 3,9
KCl	7,23	0,340	4,5
KBr	6,96	0,658	5,2
KI	6,55	1,440	5,2
RbCl	6,95	0,912	4,4
RbBr	6,71	1,520	—

Если при растворении солей не образуются соединения с водой и растворение происходит с поглощением тепла, т. е. $\Delta H > 0$, то растворимость соединений уменьшается с увеличением энергии решетки, как это показано на рис. 2, построенном А. Ф. Наумовым. Для соединений, образующих кристаллогидраты, тепловой эффект при растворении растет с увеличением энергии решетки (табл. 1).

По [9] для водных растворов солей, если функция $\Delta H > 0$, то и $T \cdot \Delta S > 0$, где ΔS — приращение энтропии системы в процессе растворения.

Поглощенное тепло при растворении таких соединений и условия $T \cdot \Delta S > \Delta H$ автоматически регулирует растворение. Большое увеличение энтропии системы при растворении кристалла обуславливает уменьшение термодинамического потенциала системы, следовательно, и возможность протекания процесса растворения. Приращение энтропии ΔS при растворении в воде щелочногалоидных кристаллов, не образующих гидратов, будет тем меньше, чем больше энергия решетки. Данные по ΔS взяты из работ С. А. Щукарева, Л. С. Лилич и других; сравнение с энергией решетки наше. Этим А. Ф. Наумов объясняет уменьшение растворимости кристаллов, представленное на рис. 1.

Щелочногалоидные кристаллы могут растворяться в воде и водных растворах в диффузионном режиме, когда скорость растворения определяется только диффузией, и в диффузионно-кинетическом режиме, зависящем от структуры кристалла [10, 11, 12].

Различный механизм растворения кристаллов по различным кристаллографическим направлениям приводит к анизотропии скорости растворения. Скорость растворения кристалла в слабых растворителях, рекомендуемых для травления, вероятно, ограничивается в большей степени интенсивностью процесса выхода частиц из кристалла в раствор, чем скоростью перемещения частиц в глубину раствора [13]. По указанным причинам растворение кристаллов в водных растворах, близких к насыщенным, можно считать диффузионно-кинетическим процессом.

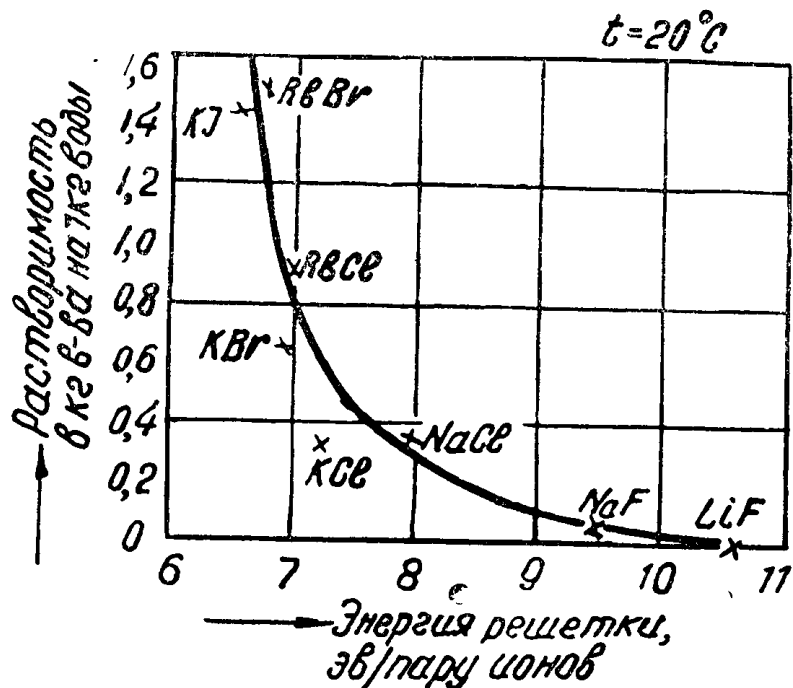


Рис. 2. Связь растворимости щелочногалогидных кристаллов типа NaCl в воде при 20°C с энергией их кристаллических решеток

По данным А. Ф. Наумова при диффузионно-кинетическом режиме скорость растворения кристалла становится анизотропной величиной. При комнатной температуре наибольшая скорость растворения щелочногалогидных кристаллов наблюдается на грани (110) и наименьшая на грани (100).

В табл. 4 представлена плотность распределения ионов на различных гранях кристаллов, по данным Д. И. Вайсбурда.

С уменьшением относительного недонасыщения раствора $\sigma = \frac{C_0 - C}{C_0}$

где C_0 — концентрация равновесного раствора над кристаллом, C — концентрация раствора, с увеличением W — скорости струи растворителя — при нормальном ее падении отношение скоростей V (110) к V (100) растет.

Скорость растворения тем больше, чем меньше плотность ионов на грани кристалла и чем меньше энергия связи между ионами.

А. Ф. Наумовым получена наименьшая скорость растворения на грани (100), которой соответствует наибольшая плотность ионов. Связь между ионами на грани (100) наибольшая. Скорость растворения в данном случае находится, таким образом, в удовлетворительной корреляции с энергией связи ионов. В плоскости (110) скорость растворения наибольшая, а плотность размещения ионов меньше, чем на (100),

связь же между соседними ионами в плоскости (110) меньше, чем в (100). Следовательно, в этом случае опять имеется удовлетворительная корреляция скорости растворения и энергии связи между частицами.

Таблица 4

Плотность распределения ионов по различным кристаллографическим плоскостям, по данным Д. И. Вайсбурда

Химический состав	Площадь поперечного сечения междоузлия в Å ² при сечении плоскостью			Соразмерность поперечного сечения междоузлия и галлоидного атома в направлении		
	100	110	111	100	110	111
LiF	0,472	1,625	2,8	0,366	1,26	2,17
LiCl	0,084	3,520	5,61	0,032	1,35	2,17
LiBr	—	4,240	6,7	—	1,04	1,64
LiJ	—	5,560	8,55	—	0,956	1,47
NaF	1,09	1,671	2,6	0,845	1,30	2,02
NaCl	0,634	3,080	5,3	0,244	1,18	2,04
NaBr	0,53	3,800	6,32	0,130	0,932	1,55
NaJ	0,254	5,070	7,25	0,044	0,873	1,42
KF	1,21	0,950	2,22	0,940	0,736	1,72
KCl	1,46	2,490	4,75	0,561	0,959	1,83
KBr	1,45	3,140	5,8	0,355	0,770	1,42
KJ	1,40	4,300	7,55	0,241	0,740	1,3
RbF	1,34	0,817	2,06	1,040	0,633	1,6
RbCl	1,78	2,270	4,60	0,685	0,873	1,77
RbBr	1,85	2,90	5,55	0,453	0,710	1,36
RbJ	1,84	3,940	7,25	0,316	0,679	1,25

Анизотропия растворения щелочногаллоидных кристаллов растет с увеличением поверхностной энергии и энергии решетки.

По П. А. Савинцеву скорости контактного плавления соответствующих граней кристаллов находятся в таком же соотношении друг с другом, как и скорости растворения этих граней, т. е. скорость плавления кристаллов при контакте по грани (110) самая большая и самая маленькая при контакте по грани (100).

В водных растворах, далеких от состояния насыщения, при малой скорости перемешивания растворителя процесс растворения представляется диффузионным, а скорость растворения является изотропной величиной.

По данным А. Ф. Наумова, структурно-чувствительный режим растворения наступает при интенсивном перемешивании и уменьшении недонасыщения раствора. Этот переход для кристаллов с более высокой энергией решетки происходит при менее интенсивном перемешивании раствора и большем его недонасыщении. Такой вывод следует из табл. 5, полученной А. Ф. Наумовым.

Как видно, отношение скоростей $V(110)/V(100)$ при одинаковом недонасыщении σ растет с увеличением энергии кристаллической решетки. Следовательно, переход к диффузионно-кинетическому механизму растворения для кристаллов с большей энергией решетки совершается при

меньших концентрациях их водных растворов, применявшихся в качестве растворителей.

При растворении в дважды дистиллированной воде анизотропия скорости растворения $V(110)/V(100)$ растет с увеличением энергии решетки и интенсивности перемешивания раствора.

Т а б л и ц а 5

Соединение	Энергия решетки на пару ионов в эв	$v_{(110)}/v_{(100)}$		
		$\sigma = 1$	$\sigma = 0,05$	$\sigma = 0,002$
KI	6,55	1,02	1,18	2,05
KBr	6,94	1,03	1,34	2,63
NaCl	7,93	1,07	1,77	3,20
LiF	10,56	2,80	—	—

Для радиационно-химической технологии и радиационной химии представляет интерес исследование режимов растворения облучаемых или облученных материалов. А. Ф. Наумов нашел, что после облучения дозой, приведенной ниже, растворимость облученных кристаллов не изменяется.

Нарушение структуры облученного кристалла приводит к увеличению плотности центров растворения на грани (100) и увеличению скорости растворения при некоторых условиях. Для сопоставления избранных грани (100) и (110), содержащие ионы обоих знаков. Плоскость (111) состоит только из ионов одного знака.

Расстояние между ионами на грани (110) больше в $\sqrt{2}$ раз, чем на грани (100), а энергия связи меньше. Плотность дефектов на гранях с меньшей энергией связи будет больше. Вследствие меньшей энергии связи и большей дефектности скорость растворения граней (110) больше, чем грани (100) [14].

А. Ф. Наумов измерял линейную скорость растворения кристаллов NaCl, KCl, KBr, KI и LiF после их облучения рентгеновыми лучами с энергией 8 кэв дозой $2 \cdot 10^6$ рад, протонами с энергией 4,5 мэв и дозой до 10^{19} протонов, нейтронами с энергией 4,5 мэв дозой 10^{14} нейтрон/см².

В. Д. Кузнецов [15] показал, что вследствие разной величины энергии связи на гранях кристалла практически скалывание кристалла всегда идет по плоскости спайности (100), энергия связи которой меньше остальных вследствие ослабленной большим расстоянием энергии связи между ионами, находящимися в соседних плоскостях (100).

В табл. 6 приведены данные по измерению линейной скорости растворения граней (100) и (110) кристалла NaCl в водном растворе NaCl после облучения рентгеновыми лучами с энергией 8 кэв. Относительное насыщение раствора составляло $\sigma = 3,6 \cdot 10^{-3}$. Растворение кристаллов проводилось в струе недонасыщенного раствора, падавшей на исследуемую грань кристалла по нормали со скоростью $\omega = 7$ м/сек. Линейная скорость растворения кристаллов по граням (100) и (110) в зависимости от дозы рентгеновского облучения с энергией 8 кэв (по А. Ф. Наумову) дана в табл. 6.

Из табл. 6 следует, что облучение кристалла мягкими рентгеновыми лучами, поглощаемыми в тонком слое, увеличивает линейную скорость растворения на грани (100) и не изменяет этой величины на более дефектной грани (110).

Аналогичные результаты получены и при исследовании кристаллов KCl, KBr, KJ и LiF. Оказалось, что при заданной скорости падения струи растворителя на растворяемую грань для кристалла каждого состава существует пороговая величина недонасыщения σ_0 растворителя.

Т а б л и ц а 6

Доза облучения $Q \cdot 10^{-5}, \text{ рад.}$	$v_{(100)} \cdot 10^3,$ м/сек	$v_{(110)} \cdot 10^3,$ м/сек
0	2,01	6,12
0,5	2,54	6,10
1,0	2,91	6,22
1,5	3,23	6,05
2,0	3,35	6,09
2,5	3,48	6,14
3,0	3,49	6,03
3,5	3,37	6,16
4,0	3,40	6,11

Только при относительном недонасыщении, меньшем σ_0 , линейная скорость растворения кристалла на грани (100) зависит от облучения (табл. 7).

Как видно из табл. 7, величина σ_0 растет с увеличением энергии решетки. Эти закономерности определяются величиной энергии химической связи. С увеличением энергии решетки растворимого соединения уменьшается скорость растворения.

Для сохранения малой скорости растворения, при которой она еще зависит от дозы предварительного облучения, необходимо уменьшать степень недонасыщения растворителя с уменьшением энергии химической связи.

По этим результатам можно сделать общий вывод, что линейная скорость растворения будет струк-

турно-чувствительной величиной при малых скоростях растворения и малом недонасыщении раствора.

На рис. 3 представлены изменения отношения линейной скорости растворения облученной грани (100) V_0 к скорости растворения V_n — необлученной грани (100) при разной величине относительного недонасыщения σ для кристаллов разного химического состава после облучения рентгеновыми лучами с энергией 8 кэв дозой 10^5 рад. Облучение и растворение производилось при комнатной температуре.

Наиболее сильная возрастающая зависимость наблюдается при наименьшей величине относительного недонасыщения $\sigma = 0,003$ и, сле-

Т а б л и ц а 7

Величина относительного недонасыщения растворителя σ_0 , ниже которой линейная скорость растворителя $v_{(100)}$ зависит от дозы предварительного облучения

Соединение	Энергия решетки на пару ионов в эв	Величина относительного недонасыщения σ_0
KI	6,55	0,008
KBr	6,94	0,012
KCl	7,23	0,025
LiF	10,56	1,000
NaCl	7,93	0,030

довательно, малых скоростях растворения. Наибольшее увеличение скорости растворения наблюдается у облученных кристаллов с большей энергией решетки. Этот результат хорошо согласуется с предположением, что радиационные дефекты, вызывающие возрастание скорости растворения, лучше сохраняются в решетке соединений с большей химической связью [16].

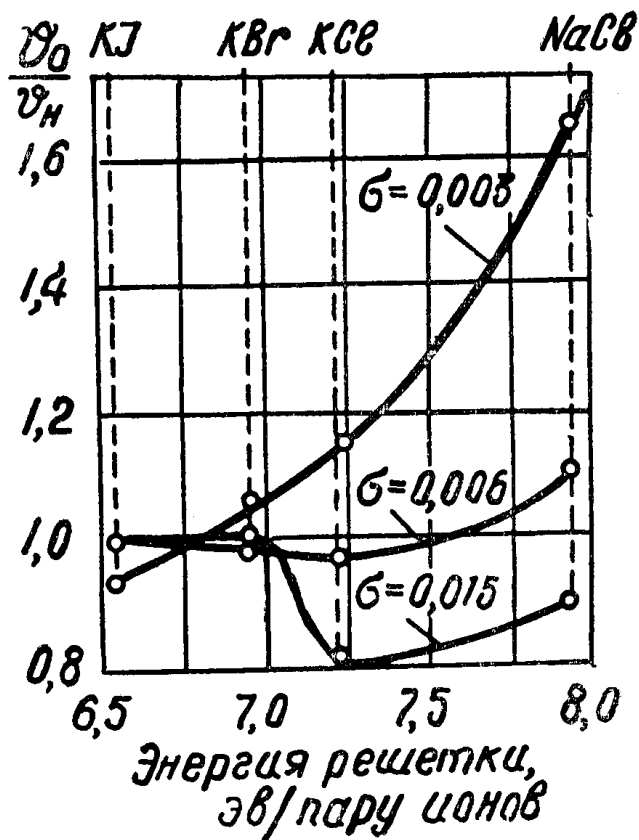


Рис. 3. Изменение отношения линейной скорости растворения облученной грани (100) v_0 к скорости v_n — необлученной грани (100) при различной величине относительного донасыщения σ для кристаллов разного химического состава после облучения рентгеновыми лучами с энергией 8 кэв дозой 10^5 рад

Отступление от общей закономерности возрастания отношения V_0/V_n с увеличением энергии решетки для кристаллов KJ и KBr при $\sigma \geq 0,006$ объясняется переходом при этих условиях от диффузионно-кинетического режима растворения кристаллов к диффузионному. При диффузионном режиме растворения линейная скорость растворения становится структурно-нечувствительной величиной.

Результаты исследования растворения ионных кристаллов различного химического состава позволяют сделать общий вывод, что для каждого ионного соединения могут быть подобраны условия растворения и растворители, когда некоторые величины, характеризующие процесс растворения, например скорость растворения, будут чувствительны к внешнему воздействию, например облучению.

Таким образом, величина линейной скорости растворения в определенных условиях явится относительной характеристикой радиационной стойкости ионного соединения.

Облучение увеличивает плотность дефектов в веществе, ослабляет его и увеличивает скорость растворения веществ.

Эти эффекты сильнее проявляются в соединениях с большей энергией химической связи, так как последние имеют лучшую радиационную память. Вещества с меньшей энергией связи меньше изменяют свои свойства после облучения вследствие быстрого отжига радиационных дефектов. Можно предполагать, что в процессе облучения в соединениях с меньшей энергией связи плотность радиационных дефектов будет больше и их свойства будут изменяться относительно сильнее, чем свойства соединений с большей энергией решетки.

В связи с указанным представляет интерес изучение режима растворения и характеристик процесса при облучении растворяемого тела.

§ 3. Электронно-дырочные свойства ионных кристаллов и их химический состав

Электронные свойства кристаллов и их характеристики находятся в закономерной зависимости от энергии решетки. Электронные свойства можно рассмотреть, представляя кристалл как систему взаимодействующих ионов, или с точки зрения коллективизированных электронов. При этом основная заполненная полоса уровней энергии и зона проводимости связываются с определенным состоянием ионов, образующих кристалл. Для определения электронных уровней в изолированных атомах примем энергию покоя свободного электрона в вакууме равной нулю. Самый нижний свободный уровень свободного иона Na^+ , соответствующий $3s$ состоянию, расположен ниже нулевого уровня на величину, равную энергии ионизации — $5,12 \text{ эв}$. Наивысший заполненный уровень для иона Cl^- есть $3p$, расположенный ниже вакуума на величину энергии сродства электрона к атому Cl^0 , равную 4 эв .

Следовательно, свободный $3s$ уровень лежит ниже занятого $3p$ электронного уровня на величину $1,12 \text{ эв}$. По мере сближения свободных ионов Na^+ и Cl^- и увеличения доли энергии кулоновского взаимодействия в химической связи при некотором расстоянии между ионами происходит изменение взаимного расположения электронных уровней. При дальнейшем уменьшении расстояния между ионами занятые верхние уровни $3p$ иона Cl^- располагаются ниже, чем свободные $3s$ уровни Na^+ .

Когда расстояние между ионами достигает величины, равной периоду решетки, при котором волновые функции соседних ионов одинакового знака перекрываются, тогда дискретные электронные уровни анионов расширяются в зоны. Период решетки определяет состояние между зонами и ширину зон. Уровни, соответствующие парам одноименных ионов, перекрываются, образуя зону энергий. Таким образом, схема энергетических уровней для электронов в кристаллах оказывается связанной с периодом решетки, ее энергетической структурой, с одной стороны, и с другой — с электронной структурой и уровнями атома. Например, нижняя заполненная зона кристалла NaCl связана с верхними заполненными $3p$ уровнями Cl^- , а свободная верхняя зона энергий кристалла соответствует нижним незанятым $3s$ уровням ионов Na^+ (рис. 4).

Взаимодействие между атомами твердого тела сильнее всего сказывается на энергетических условиях внешних электронов атомов, обладающих наибольшей энергией уровней определяемой влиянием соседних атомов, расстояние между которыми равно a .

Энергетические уровни внутренних электронов при $r < a$ либо совсем не расщепляются ($1s$), либо расщепляются очень мало ($2s$). С этой точки зрения кристалл представляет большую молекулу, состоящую из

множества атомов, имеющих приведенную систему энергетических уровней. Внутренние электроны этих атомов ведут себя практически, как в изолированных атомах, а внешние электроны принадлежат всему кристаллу — молекуле. Энергия электронов может находиться в пределах заштрихованных на рис. 4 областей, представляющих собой энергетические зоны.

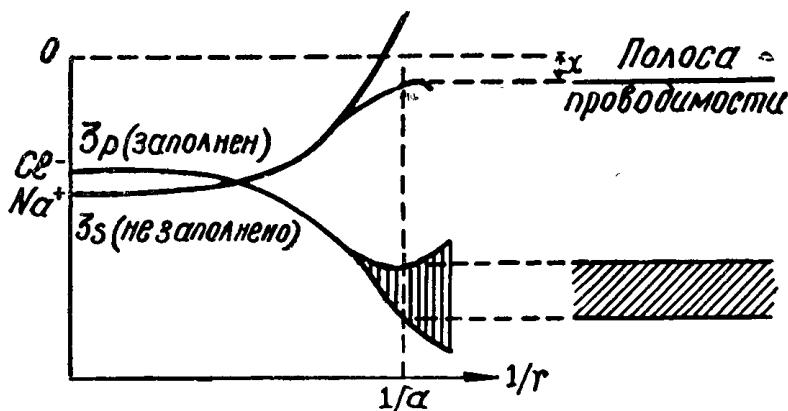


Рис. 4. Расщепление различных атомных уровней под влиянием полей соседних атомов, расстояние между которыми равно $1/a$

Валентные электроны в атомах имеют несколько дозволенных уровней, поэтому в кристалле образуется, вообще говоря, несколько зон разрешенных состояний энергий электронов. Ширина запрещенных зон энергий соизмерима с шириной разрешенных зон. С увеличением энергии (рис. 4) ширина разрешенных энергетических зон растет, а запрещенных зон уменьшается.

Энергетические зоны заполняются электронами при условии выполнения принципа запрета Паули и соблюдении наименьшей энергии системы, и пары электронов заполняют нижние уровни нижней разрешенной зоны энергий.

В реальных кристаллах число атомов N в см^3 составляет 10^{22} — 10^{23} . Такой же порядок имеет число уровней в зоне. Общая ширина зоны составляет несколько электронвольт, а расстояние между соседними уровнями достигает приблизительно 10^{-22} эв.

Вследствие указанного наблюдаются экспериментальные закономерности, описывающие связь электронно-дырочных переходов в щелочно-галогенидных кристаллах с их свойствами и энергетикой ионной решетки вообще, энергией решетки и, следовательно, с химическим составом соединения.

С уменьшением энергии кристаллической решетки уменьшается ширина запретного промежутка энергий для электронов в кристалле ΔE , возрастает диэлектрическая проницаемость ϵ кристалла. Для щелочногалогенидных кристаллов с F -центрами приблизительно выполняется формула Мотта $\epsilon^{-2} \approx \Delta E$, предложенная им для примесных полупроводников.

Систематическое увеличение ϵ с уменьшением энергии решетки является следствием возрастания поляризуемости анионов при переходе от фторидов к иодидам и катионов при переходе от лития к цезию, а также ослабления кулоновских связей в структуре и увеличения ван-дер-ваальсовых составляющих химических связей в этих соединениях.

При переходе от фтористого лития к иодистому цезию и увеличению ионной составляющей в химической связи диэлектрические свойства и устойчивость соединений ухудшаются.

С увеличением энергии решетки уменьшается показатель преломления света, коэффициент поглощения в широком диапазоне энергий излучения. Положение коротковолнового края полосы собственного поглощения, максимумов собственного и добавочного поглощений в инфракрасной, видимой и ультрафиолетовой частях спектра в кристаллах, активированных примесями, смещается в коротковолновую часть спектра при переходе в данном ряду соединений с неизменным катионом к кристаллам с большей энергией решетки.

Некоторые физические процессы в кристаллах не связаны прямо с энергией кристаллической решетки. Например, рассеяние фотонов, фононов и частиц высоких энергий на атомах, входящих в состав кристалла.

Эти процессы определяются величиной поперечного сечения центров рассеяния, величиной ионного радиуса, числом электронов и прочее. С ростом радиусов ионов, входящих в соединение, уменьшается энергия кристаллической решетки и одновременно возрастает рассеяние частиц, фононов и фотонов. Таким образом, с уменьшением энергии решетки наблюдается рост поглощения излучений и фононов, уменьшение теплопроводности и скорости звука в кристаллах.

Указанная корреляция позволяет распространить и на эти свойства возможность классификации свойств ионных структур с помощью одной характеристики — энергии кристаллической решетки.

Свойства структур с другими типами химической связи также можно классифицировать с помощью энергетической характеристики. Например, для полупроводников с ковалентной связью наблюдается корреляция многих свойств с величиной энергии атомизации или теплотой образования соединения.

В основу классификации свойств некоторых полимеров, как и для кристаллов, можно принять величину сил связи между структурными единицами, образующими полимер, на которые он разлагается при разрушении.

Увеличение энергии связи между структурными элементами в стеклах сопровождается возрастанием температуры и теплоты стеклования, термической, механической и химической устойчивости стекла и уменьшением угла потерь, электропроводности, смещением области аномальной дисперсии диэлектрической проницаемости и потерь в области более высоких температур.

Радиационная устойчивость твердых тел изменяется с изменением типа химической связи. По степени устойчивости против действия ионизирующих излучений химические связи располагаются в следующем порядке: металлическая, ионная, ковалентная и наиболее неустойчивая молекулярная.

При замещении галоида в ряде щелочногалоидных соединений при переходе от фтора к иоду уменьшается кулоновская составляющая и растет ван-дер-ваальсова составляющая энергии решетки. Накопленный экспериментальный материал дает возможность правильно оценивать изменение свойств соединений при изменении их химического состава и подойти к рассмотрению закономерностей, определяющих влияние химической связи в твердом теле на его свойства, что является одной из центральных задач химии твердого тела в настоящее время.

Приведенные закономерности показывают, что с уменьшением ионности связи и увеличением доли ван-дер-ваальсовой энергии происходит изменение свойств щелочногалоидных соединений. Представляет интерес более детальное исследование изменения физических свойств других ионных соединений, в которых кулоновская связь является не преобладающей. Для гетеродесмических ионных структур также возможно уста-

новить полезные корреляции между химической связью и свойствами твердого тела.

Классификация соединений на основе химической связи может дать сведения о направлении поисков новых диэлектриков и определения их свойств. Рассмотрение свойств диэлектриков, исходя из химической связи, может быть менее сложно, чем расчеты на основе зонных представлений.

§ 4. Изменение свойств стекол различного химического состава при их облучении

Оптическое поглощение ионных кристаллов связано с энергией решетки. Положение соответствующих максимумов в спектрах поглощения чистых ионных кристаллов, содержащих центры окраски, смещается в сторону коротких длин волн при переходе к кристаллам с большей энергией решетки [17—21]. Длинноволновый край собственного основного поглощения ионных кристаллов и коротковолновая граница в инфракрасной области спектра смещаются в сторону больших длин волн при переходе в ряду к соединениям с меньшей энергией решетки [17].

Эти закономерности наблюдаются для монокристаллов и тонких слоев из ионных соединений, например, окислов, сульфидов, селенидов и теллуридов бария и стронция, полученных путем распыления [22, 23].

Последнее позволяет ожидать, что и в стеклах, окрашенных в поле излучения, состав и энергия связи между частицами могут влиять на оптическое поглощение. Структура стекла представлена веществом, атомы и ионы которого находятся в междуузлиях. Элементарным структурным элементом стекла—стеклоном—является пеканитный полиэдр стекла, образующего окислы, в котором катион решетки окружен атомами, расположенными от него на разных расстояниях и под разными углами. Смещение атомов и ионов в междуузлия, не изменяя характера химических связей, ослабляет некоторые из них и изменяет ковалентность (С. М. Бреховских, [24]). В стеклах вещество со структурой идеального кристалла является примесью, а основное вещество (стеклон) представлено вакансиями и атомами или ионами в междуузлиях.

По С. М. Бреховских [24] элементарным структурным элементом многокомпонентных силикатных стекол является стеклон Si—O—M , где M — металл. Такие стекла могут быть образованы при частичном замещении атома кремния атомом, принадлежащим к одной и той же или соседним подгруппам таблицы Д. И. Менделеева (Ge , Sn , Pb , P , As , Sb , Bi , V , Al , Ga , In , Te). Возможно образование стекла путем внедрения, когда катионы малого заряда и большого объема располагаются вне тетраэдров, образуя со стеклом более слабые ионные связи.

Структура реальных стекол представляет собой гомогенный квазитвердый раствор стеклонов и правильных полиэдров.

Чувствительным методом определения структуры стекла является изучение кинетики образования и разрушения центров окраски, парамагнитных центров и центров свечения в облученных стеклах [25].

Окраска стекла при облучении наступает вследствие образования в них центров окраски [26, 27]. В облученных стеклах состава SiO_2 — Na_2O M_xO_y присутствуют полосы поглощения F -, R - и V -типа. По данным [28] положение максимумов соответствующих полос поглощения в облученных кристаллах NaCl и стеклах совпадает.

Природа F -центров, образующихся в стеклах простого химического состава при их облучении рентгеновскими лучами, описана Екота [28, 29]. В плавленном кварце под действием облучения могут образоваться кислородные вакансии, которые, захватывая один или два электрона,

образуют электронные центры окраски. Все виды излучений приводят к образованию в стекле свободных электронов и возбужденных атомов. Окрашивание стекла может произойти также за счет того, что ловушки электронов связывают ионы в нейтральные атомы, вследствие чего могут образоваться коллоидальные частицы. Возможно также протекание окислительных и восстановительных процессов при обмене электронами между ионами [30].

При наличии в стекле ионов, способных менять свою валентность [31], изменение окраски стекла может быть связано с присоединением или отдачей электронов.

Предполагается также [28], что в структуре облученного силикатного стекла F -центры представляют собой квазионы $Me^{n+} + e^-$, состоящие из межузельных катионов, захвативших свободные электроны, а V -центры — дырки, локализованные на межузельных ионах кислорода. Межузельные катионы обладают избыточным положительным зарядом и могут локализовать около себя свободные электроны. Ионы кислорода в межузельных благодаря избытку отрицательного заряда локализуют на себе дырки.

Тождественность структуры центров окраски в облученных щелочногалоидных кристаллах и стеклах доказывается также ходом процесса их разрушения. Интенсивное разрушение центров окраски происходит в первый период после облучения стекла и замедленное уменьшение интенсивности свечения в последующее время.

Исследование механизма образования и разрушения центров окраски и парамагнитных центров позволило установить наличие в структуре стекла вакансий и межузельных атомов. Они обуславливают неравномерное распределение по структуре величины химического потенциала. Анализ кривых термического высвечивания показывает, что энергетический потенциал по своей величине распределен по структуре также неравномерно [28].

Температурный коэффициент линейного расширения стекла связан с его химическим составом. Коэффициенты линейного расширения зависят от энергии связи между окислами в стекле и состава образующихся в них соединений.

На рис. 5 представлена зависимость коэффициентов линейного расширения стекол трех двойных силикатных систем Li_2O-SiO_2 ; Na_2O-SiO_2 ; K_2O-SiO_2 в интервалах температур 100—200°C, 200—300° и 300—400°C по [15]. Более сильные связи в литиевой системе обуславливают меньшее расширение.

Наибольший коэффициент расширения имеют окислы щелочных металлов. Его величина тем больше, чем больше атомный вес металла и чем меньше энергия решетки окисла.

С увеличением атомного номера металла и уменьшением энергии решетки окисла металла растет коэффициент линейного расширения.

Для щелочноборных стекол, окрашенных действием α - и β -излучений, определено [14] положение максимумов поглощения при следующих длинах волн:

$Li_2B_4O_7$ — 360 мкм

$Na_2B_4O_7$ — 545 „

$K_2B_4O_7$ — 620 „

$Rb_2B_4O_7$ — 667 „

Замещение в боросиликатных стеклах иона щелочного металла другим, большего радиуса, сопровождается смещением максимума полосы поглощения в сторону больших длин.

Екота [10, 11] исследовал спектры поглощения в области от 1 до 4,5 эв для стекол молярного состава: $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$; $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$; $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$; $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ и смешанных стекол $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-x) \text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$, где x изменяется от 0 до 1 и натриевых стекол, от 1,4 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ до 0,7 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$.

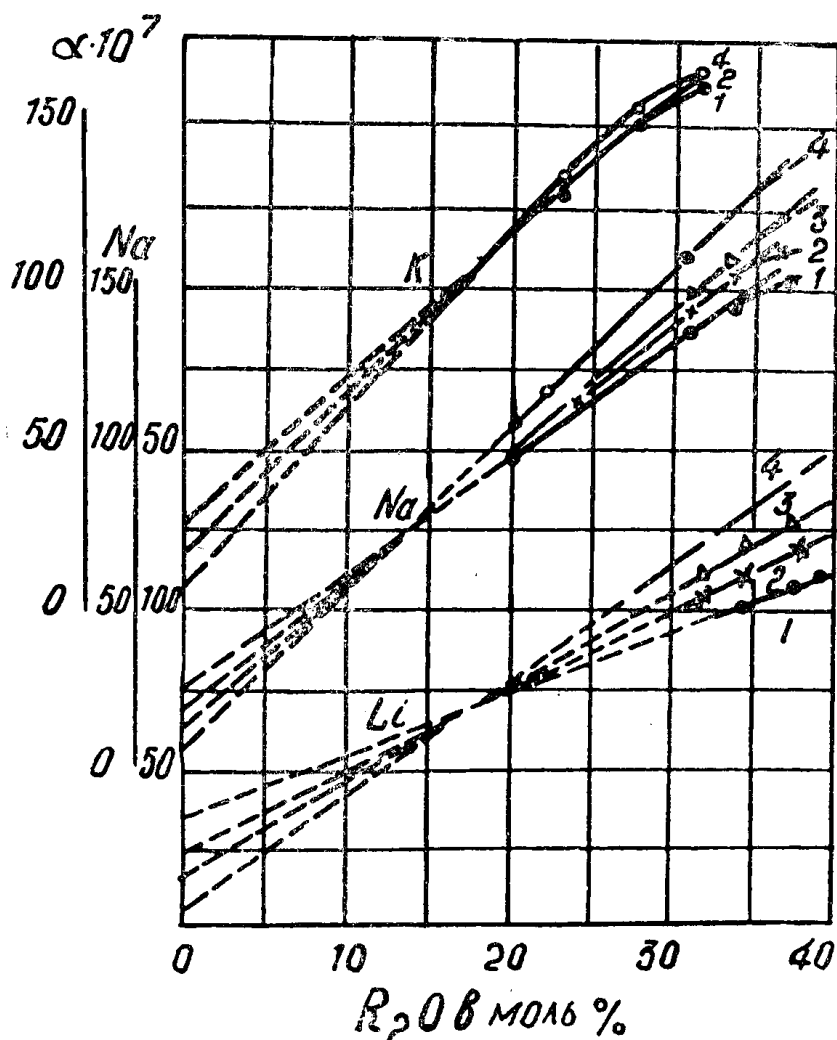


Рис. 5. Зависимость коэффициента термического расширения стекол трех двойных силикатных систем: К—калиевая система, Na—натриевая, Li—литиевая.
1—комнатная температура—100°C, 2—100—200°C, 3—200—300°C и 4—300—400°C

На рис. 7 представлены спектры поглощения для щелочносиликатных стекол молярного состава после их облучения при комнатной температуре.

На рис. 6 представлена зависимость температурного коэффициента линейного расширения для окислов металлов от атомного номера металла. На рис. 7 и 8 отложено отношение коэффициента поглощения к его величине в максимуме поглощения. Замещение в силикатных стеклах лития натрием, калием и рубидием, т. е. ионами с большим ионным радиусом, сопровождается смещением положения максимума F -полосы в длинноволновую область, как это было описано [32, 21] для кристаллов щелочногалоидных солей. В спектре поглощения борных стекол

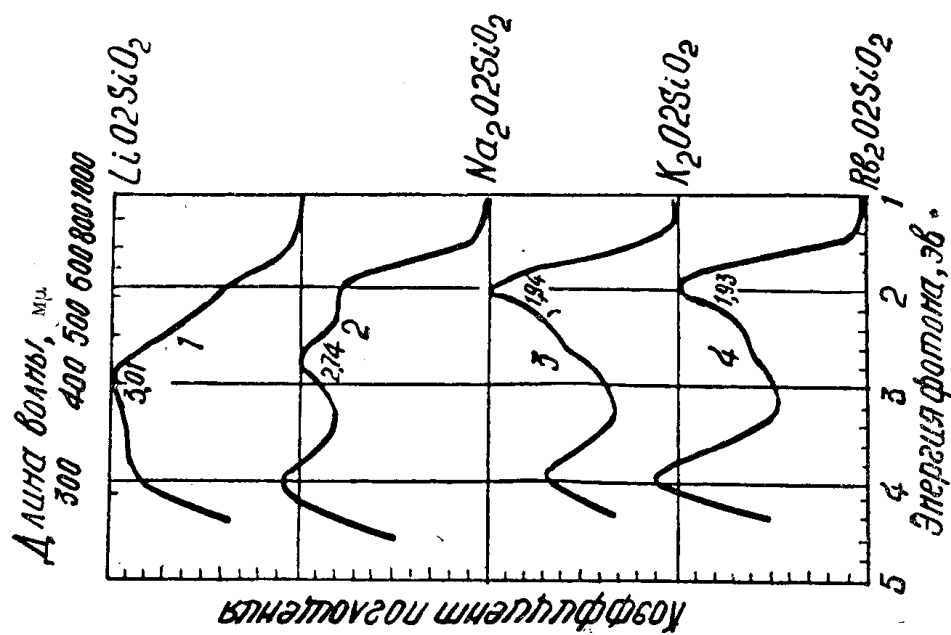


Рис. 6. Температурная зависимость коэффициента термического расширения окислов в стекле от атомного номера металла в интервале 20—420°C

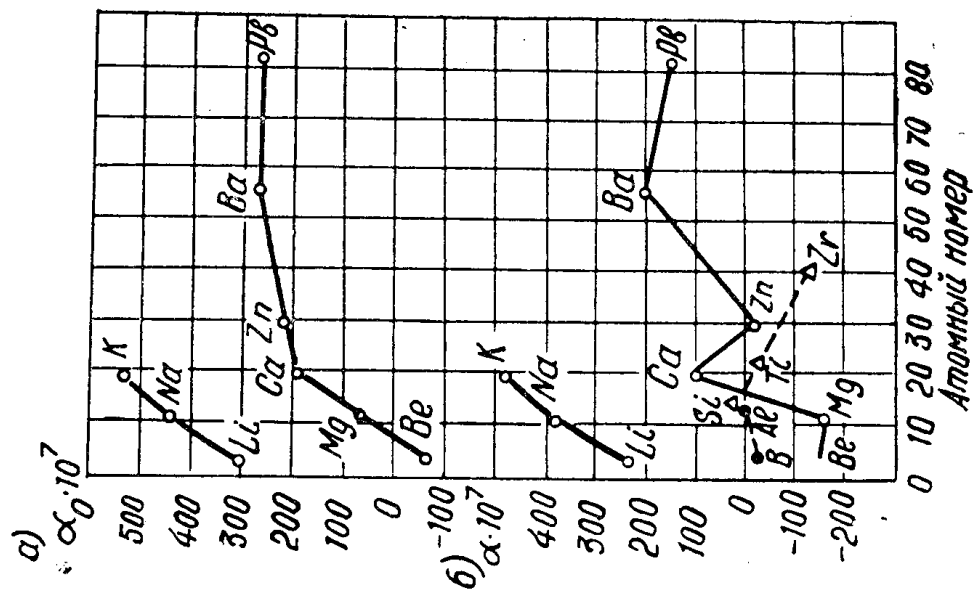


Рис. 7. Спектры поглощения в щелочно-силикатных стеклах после их окраски рентгеновыми лучами (по Екота)

максимум полосы поглощения смещается в сторону меньших длин волн относительно положения максимума поглощения в силикатных стеклах. Замещение кремния на бор, ионный радиус которого в два раза меньше, вероятно, сопровождается увеличением энергии взаимодействия частиц.

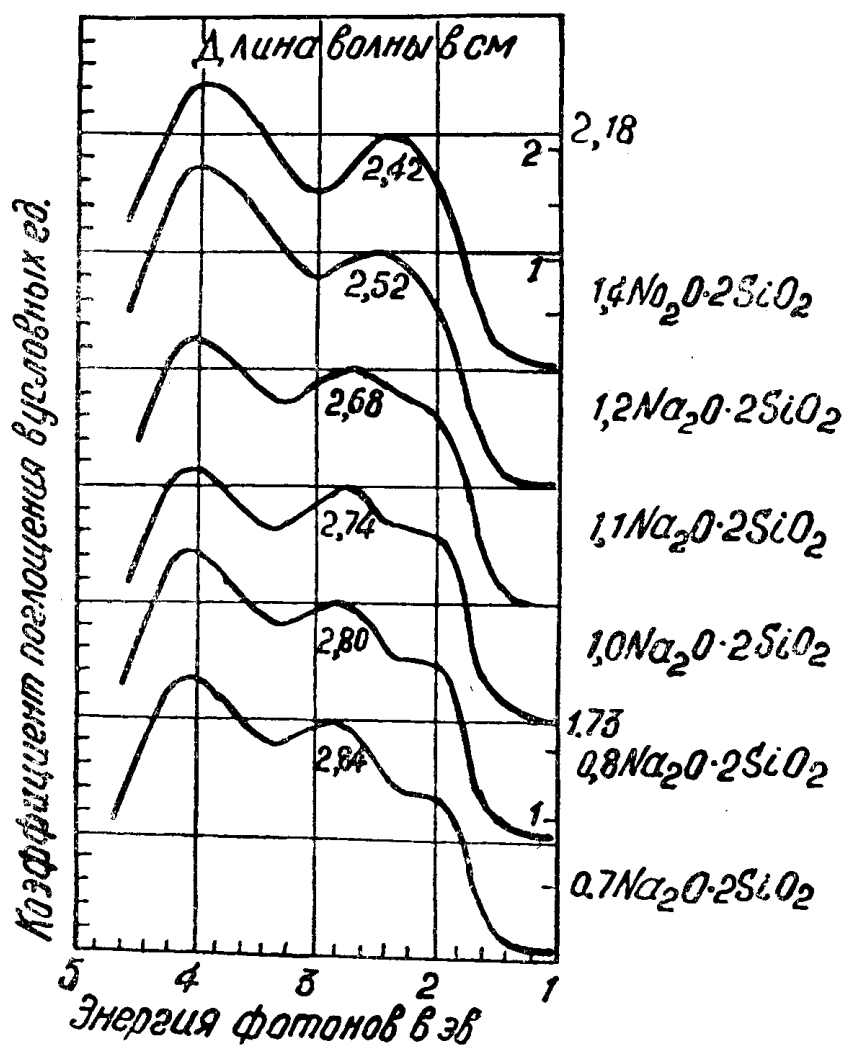


Рис. 8. Спектры поглощения в натрово-силикатных стеклах Na₂O—SiO₂ после окраски рентгеновыми лучами (по Екоте)

На рис. 8 представлены спектры поглощения в Na₂O—SiO₂ стеклах после их облучения рентгеновскими лучами. Из рис. 8 следует, что положение двух длинноволновых максимумов поглощения закономерно смещается с изменением состава стекол. Уменьшение содержания Na₂O в стекле сопровождается смещением положения максимума поглощения в коротковолновую часть спектра.

Ионный радиус натрия в два раза больше ионного радиуса кремния. Уменьшение содержания Na₂O, вероятно, соответствует увеличению взаимодействия в решетке. Предполагается, что полосы поглощения для стекол в видимой области определяются центрами окраски, представляющими собой электрон, локализованный на кислородной вакансии, расположенной вблизи щелочного металла. Положение полосы поглощения в ультрафиолетовой области является постоянным и не зависит от состава стекол. Оно определяется положительными дырками, локализованными у вакансии иона щелочного металла, расположенного

вблизи иона кислорода. С увеличением энергии связи между отдельными структурными элементами стекла, сопровождающейся увеличением теплоты стеклообразования, уменьшаются диэлектрические потери [34]. Замещение в стеклах ионов большего радиуса на ионы с меньшим радиусом сопровождается уменьшением коэффициента линейного расширения, теплоты стеклообразования и смещением положения максимумов полос поглощения для стекол, содержащих центры окраски, в сторону коротких длин волн.

Для каждого состава стекла имеется доза, при которой начинается заметное потемнение и уменьшение прозрачности стекла. При замене в стекле катиона с большим ионным радиусом на катион с меньшим ионным радиусом потемнение стекла начинается при большей дозе облучения, т. е. радиационная устойчивость стекла возрастает [33].

Изменяя химический состав, можно регулировать физические процессы, приводящие к образованию центров окраски, и повышать устойчивость стекла против действия облучения или других внешних воздействий.

Многовалентные ионы, содержащиеся в стеклах, при действии облучения теряют электроны и происходит изменение их валентности. На это расходуется энергия бомбардирующих частиц. Устойчивость стекол против облучения увеличивается также вследствие возрастания связи многовалентного иона в структуре, особенно при малой величине ионного радиуса компонентов. Повышают устойчивость стекла против действия облучения примеси ионов: Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{4+} , As^{5+} , Sb^{5+} и прочие [33].

Устойчивость против действия γ -облучения защитных тяжелых стекол, содержащих большой процент окиси свинца, повышается при введении в них мышьяка и сурьмы.

Замена соединений, содержащих ионы больших радиусов, например SiO_2 на P_2O_5 и B_2O_3 или K_2O и Na_2O на Li_2O и MgO , повышает устойчивость стекол против действия γ -излучения.

Устойчивость стекла против действия γ -излучения повышается за счет добавки 0,5—1,5 вес. % серы [33]. В таком стекле, вероятно, происходит улавливание серой электронов, освобождающихся при действии излучения, и образование полисульфидных соединений.

Коезит — двуокись кремния, полученная при высоких давлениях и температуре, имеет более высокую плотность, равную $3,01 \text{ г/см}^3$, и упаковку, чем любая другая природная модификация двуокиси кремния, и большую стойкость против внешних воздействий.

После облучения коезита при температуре около 100°C интегральной дозой $2,10^{20}$ б. нейтрон/см² не наблюдалось расширения решетки больше 0,1 % или других признаков нарушения структуры. Облучение кварца, тридимита или кристобалита такой же дозой приводит к полному разупрочнению их структуры.

Высокая устойчивость коезита при облучении нейтронами связывается с большой плотностью коезита, что препятствует внедрению атомов при бомбардировке нейтронами.

§ 5. Возможная роль экситонного возбуждения при разрушении соединений с ионным типом связи¹⁾

Под действием излучения в твердых телах с ионными связями возникают дефекты структуры, сопровождающиеся изменением физических

¹⁾ Автор благодарен Ю. А. Захарову за плодотворное обсуждение приведенных материалов и полезные советы, что способствовало разработке и уточнению затронутых вопросов.

и химических свойств, могут происходить также химические превращения, приводящие к образованию молекул нового химического состава или частиц новой твердой фазы, как следствие процессов радиационного химического разложения — радиолитиза.

Радиационная химическая стойкость имеет удовлетворительную корреляцию с энергией решетки [35—37]. Например, радиационно-химическая устойчивость нитратов металлов второй группы растет с увеличением энергии решетки, уменьшением свободного объема элементарной ячейки в кристалле на ион NO_3^- , уменьшением радиуса катиона, ослаблением его силового поля.

Радиационно-химическую устойчивость ионных состояний можно повысить или понизить введением ионовалентных ионов в зависимости от того, каков механизм разрыва химических связей при радиолитизе. Когда разрыв химических связей происходит за счет перехода электрона от аниона к катиону, то введение двухвалентных ионов, например, кадмия в аксалат серебра повышает радиационную стойкость этого соединения [38—39].

Если распад происходит в результате разрыва внутрикатионной или анионной составляющей решетки, например, при введении кадмия в карбонат серебра, то радиационная стойкость понижается [40]. Реакция термического разложения ионных соединений, например, азидов на атомы, вероятно, происходит за счет перехода электрона от аниона к катиону. Начальным актом этой реакции является нейтрализация аниона, а затем разрушение решетки тепловыми флуктуациями.

Устойчивость азидов щелочных металлов при их термическом разложении возрастает при переходе от азидов лития к азиду цезия, т. е. при переходе от соединения с большей энергией к соединению с меньшей энергией решетки [41—42].

При расщеплении азидов на ионы, например, в водных растворах, стойкость этих соединений растет с увеличением энергии решетки.

Считается возможной, по Варли, следующая гипотеза многостадийного разрушения соединения с ионными химическими связями:

1. Под действием кванта излучения или частиц высокой энергии анион теряет электрон, который переходит к катиону. Ионная химическая связь аниона в соединении нарушается.

2. Действием тепловых флуктуаций анион, ставший атомом, выталкивается из своего узла в решетке. Связь между атомами нарушается. Тело теряет механическую прочность под действием тепловых флуктуаций. Следовательно, принимается активационный процесс разрушения тела, при котором атомы, потерявшие химическую связь, выходят из состава молекулы под влиянием тепловых флуктуаций.

3. Разброс частиц тела, потерявших связь друг с другом, а в предельном случае разложения тела, — разброс атомов происходит под действием энергии системы, выделяющейся при экзотермической реакции, например, при детонации ВВ.

Реакция термического разложения и разрыв химических связей с ионным типом связи происходит за счет перехода электрона от аниона к катиону. Такой же физический процесс происходит при фотохимических реакциях, когда поглощение фотонов на крае полосы собственного фундаментального поглощения вызывает переход электрона от аниона к катиону или образование экситона.

Таким образом, оптическое возбуждение электрона, связанное с экситонным поглощением, в ионных соединениях имеет в основе те же физические процессы перехода электрона от аниона к катиону, что и при реакции термического разложения вещества с ионным типом связи.

Одним из физически возможных способов радиационного повреждения является нейтрализация аниона в кристаллической решетке и последующий захват электрона либо анионной вакансией, либо какой-либо другой ловушкой электронов.

В результате анионом теряется химическая связь и тепловое движение выталкивает его из узла.

Процесс радиационного повреждения структуры начинается с потери химической связи и кончается под действием тепловых колебаний или их флуктуаций. Начало реакций термического разложения соединения, термолиза, радиационного разрушения и фотолиза может быть одинаковым.

Два вида нарушения химической связи разрушения вещества — радиационное и термическое, имеющие в основе физические процессы ионизации аниона, — протекают с разной скоростью, в реакции термического разложения участвуют в пределе все молекулы вещества. В случае радиационного разрушения тела при доступной мощности дозы в реакцию вступает очень малая доля молекул тела. При сильных радиационных повреждениях их концентрация не превышает 10^{19} повреждений в см^3 , т. е. меньше, чем одна молекула на 10^5 .

Таким образом, радиационные повреждения с точки зрения физических процессов представляют регулируемый замедленный взрыв. Изучение кинетики радиационных повреждений представляет собой масштабное копирование детонации ВВ и имеет большие возможности для изучения его протекания.

Радиационная физика твердого тела с этой точки зрения представляет физику замедленной детонации.

Можно допустить, что при большой плотности потока нейтронов, осколков деления и гамма-излучения нейтрализации подвергнутся все анионы в теле, находящиеся на пути потока излучения из области ядерного взрыва. В результате нейтрализации анионов тела или экситонного возбуждения его электронов теряется ионная химическая связь и тело разрушается путем тепловых флуктуаций. Происходит взрыв облученного тела без экзотермической реакции. Таким образом, кроме обычно описываемого действия ядерного взрыва на тело, следует еще учесть возможность его полного распада на атомы под действием потока ионизирующих излучений большой интенсивности.

Реакция разложения произойдет за счет ионизирующего действия излучения и потери химической связи в молекуле.

Коэффициент поглощения радиации телом растет с увеличением суммы атомных номеров элементов, входящих в состав химического соединения. При таком замещении химических элементов уменьшается прочность связи, что облегчит разрушающее действие за счет энергии, запасенной телом в поле излучения. Описанное явление возможно только при кратковременном действии излучения.

При длительной экспозиции запасенная в радиационных повреждениях энергия рассеивается вследствие слабой кулоновской связи между частицами.

Источником потока ионного излучения, способного вызвать экситонное возбуждение в каждой молекуле и разрушить ионные химические связи, является электрический разряд соответствующих параметров.

Из приведенных рассуждений следует, что устойчивость соединений при термическом разложении (термолиз) следует сопоставлять с радиационно-физической стойкостью и фотолизом, а не радиационно-химической стойкостью (радиолизом). Этот тезис находится в согласии с наблюдаемым явлением, когда радиационно-химическая стойкость

растет в ряду соединений с уменьшением энергии решетки, а термостойкость уменьшается.

Существенные трудности представляет объяснение большой скорости протекания реакции термического разложения на основе молекулярных процессов. В связи с рассматриваемым экситонным механизмом возбуждения реакции термического разложения, возможно объяснение нейтрализации анионов с помощью ультрафиолетового и мягкого рентгеновского излучения из области детонации ионизирующего вещества. Затем, когда начинается реакция разложения в самом веществе, излучение из этой области вызывает экситонное возбуждение на значительное расстояние по радиусу от центра излучения.

В таком случае экситонное возбуждение будет распространяться со скоростью распространения электромагнитного излучения в среде. Гипотеза о фотонном возбуждении реакции термического разложения высказывалась и ранее (Б. В. Ерофеевым, Дашкевичем, Р. Ф. Васильевым, Н. Н. Семеновым, Зенгером и др.).

Гипотеза о фотонном возбуждении реакции термолиза и ее частный вид — экситонное возбуждение находятся в согласии с опытами (Деб, Эванс, Иоффе и др.) по увеличению скорости детонации азидов серебра при введении в решетку радиоактивного изотопа Ag^{110} .

Кроме экситонного механизма, возможен также и ионизационный механизм поглощения излучения, который будет сопровождаться фототоком. Экситонный и ионизационный механизм поглощения фотонов в веществе могут объяснить большую скорость распространения реакции разложения.

Характерным для детонации являются кратковременность процесса и большая скорость протекания реакции. Если бы энергия реакции выделилась за более длительное время, то результатом реакции были бы другие превращения вещества, например, его нагревание или плавление. Экситонная гипотеза детонации находится в согласии с большой скоростью реакции.

Экситонное возбуждение вещества является началом реакции. По этой причине изучение экситонного возбуждения, законов распространения экситонов, времени их жизни в разных условиях представляет научный и практический интерес. Зная энергию кристаллической решетки, можно описать направление процессов в ряду однотипных ионных соединений, т. е. предсказать, какие соединения будут менее термически стойкими, а какие более стойкими, разложение каких соединений сопровождается выделением большей энергии.

Взаимодействие экситона с вакансиями можно применить для целей определения концентрации вакансий и других точечных дефектов в кристалле, для целей дефектоскопии тел.

В связи с указанным, представляется интересным разработать методы генерирования экситонов и построить экситонные генераторы.

§ 6. О физических основах электронной, ионной и радиационной технологии твердых тел с ионным типом химической связи

Падение на поверхность тела пучка частиц вызывает следующие физические явления в нем:

1. Нагревание поверхности.
2. Распыление поверхности; эрозию; травление.
3. Давление пучка создает наклеп и поверхностное упрочнение тела.
4. Образуются дефекты решетки и центры окраски. Представляет практический интерес упрочнение поверхности после сосредоточенной

обработки потоком частиц, развивающих весьма высокие давления и концентрацию энергии.

Поглощенная кристаллами энергия при их механической, термической обработке или облучении расходуется на нагревание и образование различного типа нарушений кристаллической решетки, что увеличивает внутреннюю энергию кристалла и энергию упругой деформации. В частности, после облучения кристалл обладает дополнительной сверхравновесной энергией, которую называют скрытой, запасенной или энергией Вигарда. Величина запасенной энергии, связанная с радиационными нарушениями, служит мерой их числа, определяет изменение физических и химических свойств тел.

Устойчивость кристаллов против внешних воздействий растет с увеличением энергии решетки [45]. Для производства одинаковых микронарушений решетки, например, смещения иона из узла, требуется затратить больше энергии в кристаллах с большей энергией решетки. С другой стороны, в кристаллах с малой энергией решетки микронарушения при данных условиях менее устойчивы, чем в кристаллах с большей энергией, в которых радиационные дефекты заживают хуже, чем в кристаллах с меньшей энергией решетки.

Кристаллы с меньшей энергией решетки образованы соединениями с большим эффективным атомным номером. При изодозном облучении они поглощают больше энергии, чем кристаллы с большей энергией решетки, образованные соединениями с меньшим эффективным атомным номером.

Вследствие более быстрого отжига дефектов в кристаллах с меньшей энергией решетки при комнатных температурах, величина запасенной энергии в них будет меньше, чем в кристаллах с большей энергией решетки.

Если известна энергия образования дефекта, то, измерив общую запасенную энергию, можно определить число дефектов. Зная число дефектов, можно определить энергию образования одного дефекта. Если облучение проводится при низкой температуре, когда отжиг дефектов замедлен, то запасенная энергия представляет собой энергию образования данного количества дефектов. Если при отжиге произошло образование агрегатов дефектов или их отжиг, то запасенную энергию уже нельзя интерпретировать таким простым образом. Радиационные нарушения тел в некотором отношении аналогичны действию пластической деформации и вызывают такое же изменение их свойств. В отличие от наклепа радиационные нарушения материалов: 1) различаются типом микроповреждений решетки; 2) радиационный наклеп меньше, чем после пластической деформации; 3) радиационные повреждения возникают в микрообъеме и кристаллографически не ориентированы [46].

Закономерности изменения физических свойств кристаллов при деформации и облучении дают основание для предположения о наличии общих черт в остаточных нарушениях после механической нагрузки или облучения [47].

Кристаллы LiF, NaCl, KCl, AgCl исследовались после облучения нейтронами, рентгеновыми лучами или деформировались. После больших доз или деформаций монокристаллы разбиваются на отдельные блоки, слегка повернутые один по отношению к другому. Максимальная резориентировка блоков в кристаллах LiF достигала 7°. При большой пластической деформации блоки поворачивались по отношению к исходной структуре на несколько десятков градусов. С увеличением дозы или деформации число блоков растет, а размеры их уменьшаются. Б. В. Будылин наблюдал, что после большой интегральной дозы нейтронного облучения кристаллы раскалывались. Минимальная доза облучения, при

которой становится заметным разделение кристаллов на блоки, растет с увеличением прочности кристаллов, т. е. в энергии решетки. Для кварца эта доза достигала $1 \cdot 10^{19}$ нейтрон/см², а для фтористого лития $8 \cdot 10^{17}$ нейтрон/см².

Изменение структуры монокристаллов после облучения нейтронами или после пластической деформации можно объяснить появлением точечных микродефектов и последующим соединением их в агрегаты [48, 49].

Энергия, запасенная в каменной соли после относительной пластической деформации сжатия при комнатной температуре на 6,64% и максимальном напряжении 1,02 кг/мм², составила 0,4 дж/г. Меньше 10% этой энергии запасается в точечных дефектах [50].

Для накопления энергии $\simeq 1$ кал/г, т. е. порядка запасенной при облучении каменной соли, потребовалось бы задать относительную пластическую деформацию этих кристаллов при комнатной температуре $\sim 66\%$. Заметим, что кристалл разрушается при относительной деформации 8—10% на участке почти линейной зависимости величины запасенной энергии от величины деформации.

При низких температурах в процессе деформации металлов запасается в образце почти вся поглощенная энергия [51]. Запасенная при пластической деформации энергии увеличивает свободную энергию и ослабляет сцепление в решетке. Поэтому дебаевские температуры, вычисленные по рентгеновским данным, в недеформированных кристаллах каменной соли равны 260—290°C, а в деформированных 150—170°C. Решетка в полосе скольжения характеризуется большим числом смещенных атомов и сильно ослаблена [52].

С увеличением концентрации F-центров от $2,5 \cdot 10^{17}$ до $6,5 \cdot 10^{17}$ см⁻³ после облучения рентгеновыми лучами наблюдали линейное увеличение величины запасенной энергии [53].

При отжиге кристаллов NaCl, содержащих стабильные комплексы вакансий, на кривой выделения тепла в зависимости от температуры наблюдалось четыре максимума, соответствующие аннигиляции подвижных дефектов при низких температурах и распаду комплексов вакансий при высоких температурах [54].

Величина запасенной энергии после облучения в потоке протонов и γ -лучей была определена в кристаллах NaCl [55, 56, 57]. Измерения, описанные в литературе и приведенные выше, были выполнены авторами различными методами на образцах, приготовленных не в одинаковых условиях, что ограничивало возможности их трактовки.

Е. К. Завадовская, А. В. Кузьмина, Е. М. Головчанский, Н. М. Тимошенко, В. А. Хоплер получили систематические данные по измерению запасенной энергии в ионных кристаллах [55, 58—59].

При одинаковых условиях кристаллы подвергались облучению протонами с энергией 4,3 Мэв в потоке $1,5 \cdot 10^{14}$ протон/см², рентгеновыми лучами, γ -лучами Co⁶⁰ с интенсивностью около 500 р/сек. Измерялась запасенная энергия в монокристаллах CaF₂, SrF₂, BaF₂, LiF, NaCl, KCl, KBr, KJ и твердых растворах системы KCl—KBr. Измерение производилось при отжиге, а для щелочногалогенидных кристаллов, кроме LiF, как при отжиге, так и при растворении в воде.

На рис. 9 приведена скорость выделения тепла от температуры при нагревании кристаллов NaCl, облученных указанной дозой γ -лучами Co⁶⁰. С увеличением дозы растет запасенная в кристалле энергия и повышается низкотемпературный первый максимум.

Аналогичные зависимости наблюдаются для кристаллов с другим химическим составом и типом кристаллической решетки. На рис. 10 приведена скорость выделения тепла при нагревании кристалла CaF₂ после облучения γ -лучами, доза $5 \cdot 10^7$ рентген (верхняя кривая) и доза

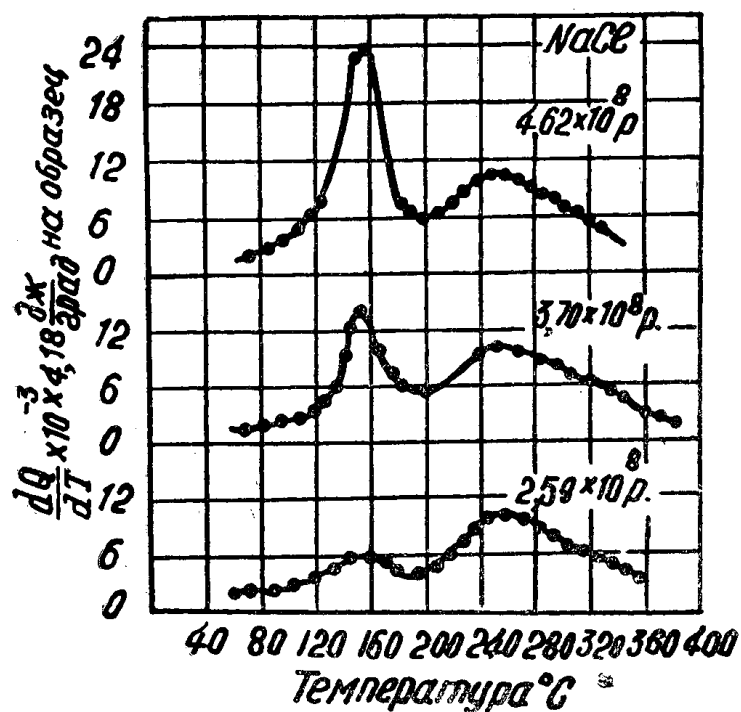


Рис. 9. Зависимость скорости выделения тепла от температуры при нагревании кристаллов NaCl, облученных γ -лучами

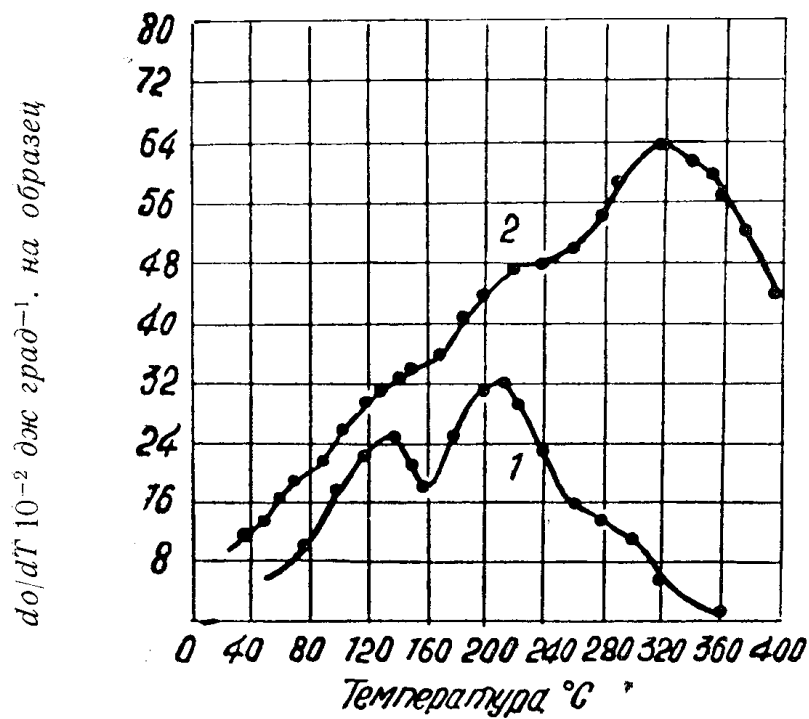


Рис. 10. Зависимость скорости выделения тепла от температуры при нагревании кристаллов CaF₂ после облучения γ -лучами и рентгеновыми лучами

Таблица 8

Энергия, запасаемая в различных ионных кристаллах после различных видов и экспозиционных доз облучения (по данным Е. К. Завадovской, А. В. Кузьминой, Е. М. Головчанского и И. П. Тимошенко)

Кристалл	Экспозиционная доза и вид облучения								Примечание	Энергия решетки, кдж/моль
	2,5 · 10 ³ p, рентгеновское		5 · 10 ⁷ p, гамма		5 · 10 ⁷ , гамма		9 · 10 ¹⁴ протон/см ² протона 4,3 Мэв			
	Запасенная энергия									
	дж/г	дж/моль	дж/г	дж/моль	дж/г	дж/моль	дж/г			
	дж/г	дж/моль	дж/г	дж/моль	дж/г	дж/моль	дж/моль			
CaF ₂	12,8	1630	28,0	2180	—	—	—	—	2540	
SrF ₂	4,4	585	5,2	406	—	—	—	—	2400	
LiF	45	1165	168	4350	1240	32000	—	—	1090	
NaCl	—	—	—	—	7,5	428	—	—	760	
KCl	—	—	—	—	2,6	201	—	—	690	
NaCl	—	—	—	—	9,22	540	10,0	584	760	
KCl	—	—	—	—	6,05	448	2,2	164	690	
KBr	—	—	—	—	3,54	390	1,6	175	660	
KI	—	—	—	—	2,78	462	0,7	116	620	
									Метод растворения	
									Метод отжига	

$2,5 \cdot 10^6$ рентген после облучения рентгеновыми лучами (нижняя кривая). Если в кристаллах, облученных рентгеновыми лучами, наблюдалось два максимума в выделении тепла, то после облучения γ -лучами оба максимума сливаются в один, сдвинутый в область более высоких температур. Аналогичная зависимость наблюдается для кристаллов SrF_2 .

В кристаллах BaF_2 , содержащих много примесей, форма кривой значительно изменяется при переходе от образца к образцу. Величина запасенной энергии в CaF_2 и SrF_2 после облучения рентгеновыми лучами имеет ту же величину, что в щелочногалогенидных кристаллах, получивших в сто раз большую экспозиционную дозу. При расчете в дж/г величина запасенной энергии в кристалле тем больше, чем больше энергия решетки.

В табл. 8 представлена величина запасенной энергии в ионных кристаллах различного состава после облучения рентгеновыми или γ -лучами в одинаковых условиях. При изменении химического состава величина запасенной энергии растет с увеличением энергии решетки.

Энергия, запасенная в радиационных повреждениях, растет с повышением энергии решетки, а отжиг радиационных дефектов происходит при более высоких температурах и дефекты имеют более высокую энергию активации. Запасенная энергия растет с увеличением экспозиционной дозы. При облучении рентгеновыми или γ -лучами в кристаллах с большей энергией решетки запасенная энергия накапливается быстрее, чем в кристаллах с меньшей энергией решетки.

Аналогичные зависимости наблюдаются и при облучении протонами, как это видно из рис. 11, где показана зависимость запасенной энергии от дозы для кристаллов разного состава. Величина запасенной энергии определялась при растворении в воде по разности теплот растворения облученного $Q_{\text{обл}}$ и не облученного $Q_{\text{необл}}$ образцов при их одновременном растворении в калориметре: $\Delta Q = Q_{\text{обл}} - Q_{\text{необл}}$.

В табл. 8 приведены величины запасенных энергий, полученные при растворении кристаллов после различных доз γ - и протонного облучения при комнатной температуре.

Разность ΔQ зависит от дозы γ -облучения, уменьшаясь, как это указано на рис. 12. Можно привести следующее возможное объяснение такой зависимости. Разность теплот растворения ΔQ разлагается на две составляющих: запасенная энергия — $\Delta Q_{\text{зап}}$ и $\Delta Q_{\text{хим}}$ — поправка, учитывающая продукты радиолиза. Поправка $\Delta Q_{\text{хим}}$ имеет знак, противоположный знаку запасенной энергии $\Delta Q_{\text{зап}}$. С ростом дозы происходит накопление продуктов радиолиза и рост величины $\Delta Q_{\text{хим}}$. Изменения знака запасенной энергии $\Delta Q_{\text{зап}}$ при растворении кристаллов, облученных протонами, не наблюдалось.

После облучения в щелочногалогенидных кристаллах запасается энергия в несколько раз больше, чем в меди, что вероятно, связано с рассеянием энергии свободными электронами [6]. Возможно, что это различие связано с характером радиационных повреждений при рентгеновском облучении в щелочногалогенидных кристаллах. В них дефекты образуются за счет ионизационных процессов, на которые тратится 99% поглощенной энергии. В меди радиационные повреждения происходят главным образом за счет упругих взаимодействий частиц с атомами вещества.

При облучении металлов почти вся поглощенная энергия переходит в кинетическую энергию ионов решетки и рассеивается в решетке. Энергия, запасенная в твердом теле при его облучении, составляет менее 0,01% поглощенной. Например, полная кинетическая энергия, сообщаемая металлу, при облучении быстрыми нейтронами при дозе порядка

10^{19} нейтрон/см³ достигает $4 \cdot 10^6$ дж/см³, а запасенная энергия достигает только около десяти кдж/моль. В ионных кристаллах с большой энергией решетки запасается относительно большая часть поглощенной энергии, чем в металлах.

Запасенная при облучении энергия, достигающая для NaCl 8 кдж/г, составляет около 7% энергии решетки.

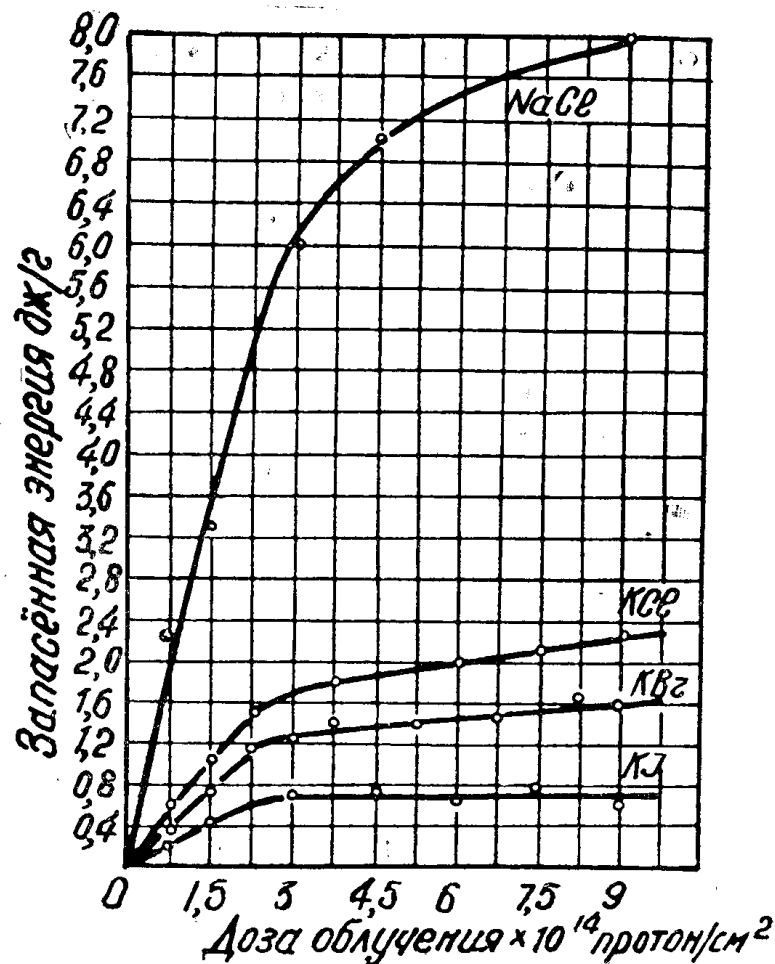


Рис. 11. Зависимость запасенной энергии от дозы для кристаллов разного химического состава

Энергия, запасенная в NaCl после облучения при комнатной температуре, в 200 раз превышает энергию, запасенную при пластической деформации. С понижением температуры величина запасаемой энергии растет. Таким образом, при одинаковых температурах облучение кристаллов является значительно более сильным средством воздействия, чем пластическая деформация их.

Измерение запасенной энергии при отжиге в кристаллах NaCl+Ca, облученных рентгеновыми лучами, показало, что запасенная энергия растет с увеличением содержания кальция. Положение максимума зависимости скорости выделения тепла от температуры смещается в сторону более низких температур при увеличении содержания примеси. Этот результат находится в согласии с гипотезой о меньшей энергии активации отжига радиационных дефектов в кристаллах с примесями [59].

На рис. 12 и табл. 9 приведена величина запасенной энергии и теплоты образования в зависимости от состава для монокристаллов твердых растворов системы KCl—KBr после облучения дозой $9 \cdot 10^{14}$ протон/см². Как видно, запасенная энергия после облучения

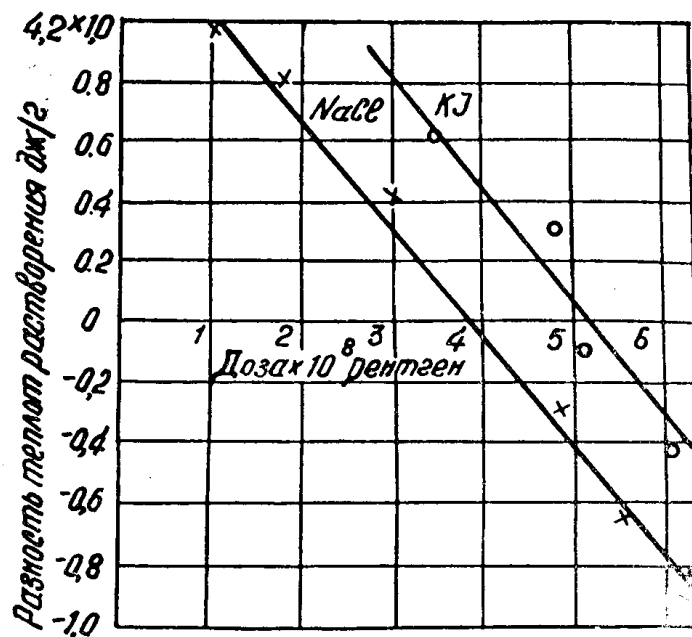


Рис. 12. Зависимость разности теплот растворения ΔQ от дозы γ -облучения для кристаллов NaCl и KJ

в твердых растворах в несколько раз меньше, чем в исходных чистых кристаллах. Следовательно, кристаллы твердых растворов будут более устойчивы к действию облучения, чем чистые кристаллы.

Таблица 9

Запасенная энергия и теплота образования
в твердых растворах системы KCl—KBr после
облучения экспозиционной дозой протонами
 $9 \cdot 10^{14}$ протон/см²

(по Е. К. Завадовской, Е. М. Головчанскому,
А. В. Кузьминой)

Состав твердого раствора в моль % в KCl, KBr	Запасенная энергия		Теплота образования	
	дж/г	дж/моль	дж/г	дж/моль
KCl	2,2	172	—	—
90	1,5	145	3,0	268
75	1,2	121	8,15	755
50	1,25	104	10,6	910
25	1,18	123	5,85	625
10	1,05	115	2,62	304
KBr	1,6	204	—	—

Из табл. 9 видно, что запасенная после облучения энергия меньше потери энергии при образовании твердого раствора, которая связана

с дефектностью кристалла твердого раствора. Кристаллы твердых растворов имеют максимальную дефектность при эквимольном составе, которой соответствует максимальная 10,6 дж/г. теплота образования и минимальная запасенная энергия 1,25 дж/г.

Запасенной энергии около 8 дж/г соответствует концентрация F -центров в NaCl, равная $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. В твердых растворах KCl—KBr при аналогичных условиях облучения концентрация F -центров достигается только 10^{17} см^{-3} . Следовательно, повышенная дефектность твердых растворов получается не за счет F -центров, т. е. вакансий галоидного иона, а за счет дефектов другого типа. Облучение протонами не может значительно увеличить концентрацию дефектов и запасенную энергию в кристаллах твердых растворов.

В табл. 10 приведена зависимость запасенной энергии от состава кристалла после облучения протонами дозой $1 \cdot 10^{14} \text{ протон/см}^2$, закалки при охлаждении от 300° до 0°C и пластической деформации.

Таблица 10

Сравнительная величина запасенной энергии при облучении, закалке и пластической деформации

Кристалл	Запасенная энергия					
	Облучение протонами $4,3 \text{ Мэв}$ $1 \cdot 10^{14} \text{ протон/см}^2$		Закалка		Пластическая*) деформация 6%	
	дж/г	дж/моль	дж/г	дж/моль	дж/г	дж/моль
NaCl	2,8	163	2,92	170	0,0418	2,4
KCl	0,8	59	0,50	37	—	—
KBr	0,5	54,5	0,27	29,5	—	—
KI	0,3	50,0	0,25	41,5	—	—

*) Величина запасенной энергии при относительной 6% деформации по данным Р. И. Гарбера.

Энергия, запасенная после облучения потоком протонов $1 \cdot 10^{14} \text{ протон/см}^2$ и закалки при охлаждении в ацетоне от температуры 300° до 0°C , близка по величине и тем больше, чем больше энергия решетки кристаллов в дж/г. Для кристаллов KCl, KBr и KI, имеющих близкую энергию решетки, запасенная энергия в дж/моль мало различается по величине.

Из приведенных данных следует, что энергетическое состояние системы больше всего изменяется при введении примесей (теплота образования). Запасенная энергия при облучении и термической обработке оказывается величиной одного порядка. Последнее обстоятельство является следствием того, что при термической обработке — закалке — фиксируются тепловые микродефекты типа вакансий и внедренных атомов, как и при облучении.

Возможность накопления свободной энергии в данной структуре определяется условиями опыта и химическим составом соединения. С увеличением энергии связи возрастает величина энергоемкости кристалла, величина свободной энергии. Отсюда следует, что вещества с высокой энергией решетки, способные сохранять энергию, накопленную при механической или термической обработке или после облучения, можно использовать как элементы памяти о внешних воздействиях, вызвавших в них запасание избыточной свободной энергии.

Из приведенных материалов следует, что энергетическое сравнение не позволяет сделать вывод о том, что облучение по своему воздействию на вещество может быть сравнимо с термической обработкой, оно оказывает менее сильное влияние, чем примеси. Энергия, запасенная при пластической деформации, предшествующей разрушению кристаллов, на два порядка ниже энергии, запасенной при закалке или облучении кристаллов.

Радиационные изменения свойств тел с ионными связями после облучения симбатны с запасенной энергией. Запасенная энергия после облучения меньшими дозами или при закалке имеет один порядок величины, как и при введении примесей и образовании твердых растворов.

Таким образом, химические процессы в твердых телах, характеристики которых имеют корреляцию со свободной энергией в соединениях с ионным типом связи, после действия облучения будут менять свое течение так же, как и после термической обработки.

Гипотеза о сильном влиянии последствий облучения на скорость протекания процессов, определяемых свободной энергией, и значительном изменении свойств тел с ионным типом связи не подтверждается приведенными результатами измерения свободной энергии и энергетическим анализом.

Изменения, происходящие в теле во время облучения, и его ослабление определяются поглощенной энергией, которая растет при переходе к кристаллам с меньшей энергией решетки. Соединение, имеющее меньшую энергию связи в поле облучения, поглощает энергии больше и ослабляется относительно сильнее, чем соединения с большей энергией решетки. Поглощенная энергия на два и более порядка превышает запасенную. Вследствие указанного радиационную технологию следует строить путем влияния на процессы во время облучения, а не после облучения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Курнаков. Сборник избранных работ. Т. 1—2, ОНТИ, М.—Л., 1938.
2. А. Е. Чичибабин. Основные начала органической химии. Т. 1, стр. 163, Госхимиздат, М.—Л., 1953.
3. В. М. Татевский. Изд-во МГУ, М., 1953.
4. Я. К. Сыркин, М. Е. Дяткина. Химическая связь и строение молекул. Госхимиздат, М.—Л., 1946.
5. А. А. Воробьев. Физические свойства ионных кристаллических диэлектриков. Кн. 1. Изд-во ТГУ, Томск, 1960.
6. А. А. Воробьев. Физические свойства ионных кристаллических диэлектриков. Кн. 1, изд-во ТГУ, Томск, 1960.
7. А. Е. Ферсман. Геохимия, т. 3, ОНТИ, М.—Л., 1937.
8. Краткий справочник химика. Госхимиздат, М., 1955.
9. С. А. Щукарев, Л. С. Лисич, В. И. Тимофеев. Термодинамика и строение растворов. Тр. Совещ. АН СССР, стр. 167—171, М., 1959.
10. А. Б. Здановский. Кинетика растворения природных солей в условиях вынужденной конвекции. Госхимиздат, Л., 1956.
11. П. А. Савинцев, А. Ф. Наумов. Физико-химический анализ. Тр. конф. СО АН СССР, стр. 179—184, Новосибирск, 1963.
12. А. Ф. Наумов. Межвуз. сб. Западн.-Сиб. совета по координации и планированию НИР по техн. и естеств. наукам, стр. 108—111, вып. 2, 1963.
13. P. R. Moran. J. Appl. Phys., 29, 1768, 1958.
14. Б. Хонигман. Рост и форма кристаллов, ИЛ., Москва, 1961.
15. В. Д. Кузнецов. Физика твердого тела, Изд-во Красное знамя, Томск, 1937.
16. А. А. Воробьев. Физика щелочногаллоидных кристаллов. Тр. Второго Всесоюзного Совещ., стр. 319, 284, Изд. ЛГУ, Рига, 1962.
17. А. А. Воробьев. ДАН СССР, 98, 573, 1954.
18. А. А. Воробьев. Изв. вузов, Физика, 1, 160, 1958.
19. А. А. Воробьев. Физические свойства ионных кристаллов. Изд-во ТГУ, Томск, 1960.
20. А. А. Воробьев. Оптика и спектроскопия (в печати).
21. А. А. Воробьев, Е. К. Завадовская. Электрическая прочность твердых диэлектриков, стр. 312, Гостехиздат, М., 1956.
22. А. А. Воробьев. УФН (в печати).

23. R. I. Zollweg. Phys. Rev., 111, 113, 1958.
24. С. М. Бреховских. Стекло и керамика, 12, 4, 1964.
25. С. М. Бреховских. Стекло и керамика, 10, 1957.
26. R. K. Sheline, D. E. Sharp, W. I. Agner. J. Chem. Phys., 19, 1422, 1951.
27. C. L. Rose. Phys. Rev., 26, 108, 1926.
28. С. М. Бреховских. Стекло и керамика, 12, 1, 1964.
29. R. Iokota. Phys. Rev., 95, 1145 (1954).
30. R. Iokota. J. Phys. Soc. Japan, 7, 1316 (1952).
31. А. И. Захаров. УФН, 57, 562 (1955).
32. С. С. Бацанов, Л. И. Горогоцкая. Изв. вузов, Химия и хим. техн., 2, 858 (1959).
33. R. W. Pohl. Phys. Z. S., 39, 36, 1938.
34. С. М. Бреховских. А. Э., 8, 37, 1960.
35. А. Н. Обливанцев. Диссертация, Томск, 1966.
36. Ю. А. Захаров, В. А. Невоструев. Настоящий сборник, стр. 60.
37. В. В. Болдырев, Л. Быстрых. У. Х. 31, 218, 1964.
38. Ю. А. Захаров, Г. Г. Савельев. Кинетика и катализ, 6, 611, 1965.
39. Ю. А. Захаров, В. В. Болдырев и др. ДАН СССР, 145, 122, 1962.
40. Ю. А. Захаров, В. В. Болдырев и др. Тр. конф. по действию ионизирующего излучения на материалы, Томск, 1963.
41. Ф. Боуден, А. Иоффе. Быстрые реакции в твердых телах, ИЛ, М., 1963.
42. P. Gray, T. C. Waddington. P.R.S., A235, 106, 1956.
43. И. В. Верещинский, А. К. Пикаев. Введение в радиационную химию, стр. 301, АН СССР, М., 1963.
44. В. В. Свиридов. Фотохимия и радиационная химия твердых неорганических веществ, ч. I, Изд-во Высшая школа, Минск, 1964.
45. А. А. Воробьев. Физические свойства, 1, Изд-во ТГУ, Томск, 1960.
46. Б. В. Будылин, А. А. Воробьев. Действие излучений на ионные структуры. Госатомиздат, 1962.
47. Е. В. Колонцова. Сб. Действие ядерных излучений на материалы, стр. 256, изд-во АН СССР, М., 1962.
48. K. Huang. Proc. Roy. Soc. A., 190, 1020, 1957.
49. М. А. Кривоглаз. ЖЭТФ, 34, 204, 1958.
50. Р. И. Гербер. ЖЭТФ, 6, 176, 1936.
51. В. П. Хоткевич, Э. Ф. Чайковский, В. В. Затквара. ДАН СССР, 46, 483, 1956.
52. В. И. Старцев, П. Н. Аронова. Кристаллография, 4, 85, 1959.
53. E. T. Phelps, E. Piarlstein. Phys. Rev., 128, 1575, 1962.
54. Suita Munoru. Repts. Univ. Electro-Commun. Sci. and Technol., 14, 59, 1962.
55. А. В. Кузьмина. Диссертация, Томск, ТПИ, 1964.
56. Е. К. Завадовская, А. В. Кузьмина. ФТТ, 6, 3348, 1964.
57. А. В. Кузьмина, В. А. Холлер. Сб. Действие излучения на свойства материалов, вып. 2, Новосибирск, 1963.
58. Е. К. Завадовская, А. В. Кузьмина, Е. М. Головчанский, Н. М. Тимошенко. Изв. вузов «Физика» (в печати).
59. I. Trnka. Czechosl. Journ. Phys., 8, 749, 1958.