

Boxoft Image To PDF Demo. Purchase from
www.Boxoft.com to remove the watermark

Ш. А. АБЛЯЕВ
С. В. СТАРОДУБЦЕВ

РАДИАЦИОННЫЕ
ЭФФЕКТЫ
НА ПОВЕРХНОСТЯХ
ГЕЛЕЙ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
МОСКВА, 1992

РАДИАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ



ЎЗБЕКИСТОН ССР ФАНЛАР АКАДЕМИЯСИ
ФИЗИКА-ТЕХНИКА ИНСТИТУТИ

Ш. А. АБЛЯЕВ, С. В. СТАРОДУБЦЕВ

ГЕЛЛАР СИРТИДАГИ
РАДИАЦИЯ ЭФФЕКТЛАРИ

ЎЗБЕКИСТОН ССР „ФАН“ НАШРИЁТИ

ТОШКЕНТ • 1964

АКАДЕМИЯ НАУК УЗБЕКСКОЙ ССР
ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

Ш. А. АБЛЯЕВ, С. В. СТАРОДУБЦЕВ

РАДИАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ НА ПОВЕРХНОСТЯХ ГЕЛЕЙ

ИЗДАТЕЛЬСТВО „НАУКА“ УЗБЕКСКОЙ ССР

ТАШКЕНТ-1964

В монографии приведены результаты экспериментальных исследований радиационных эффектов, возникающих на поверхностях силикагелей и синтетических цеолитов при воздействии на них потоков гамма-лучей или медленных электронов. Рассмотрен вопрос о влиянии света на поверхностные свойства полупроводников и диэлектриков.

Книга рассчитана на научных сотрудников, работающих в области радиационной физики и радиационной химии, преподавателей, аспирантов и студентов старших курсов вузов.

ПРЕДИСЛОВИЕ

В настоящее время большое внимание уделяется изучению действия ядерных излучений на физические и физико-химические свойства твердых тел. С одной стороны, это вызвано тем, что облучение дает возможность видоизменять вещества, улучшать определенные свойства, необходимые для практики, с другой — изучение взаимодействия проникающих излучений с веществом позволяет глубже исследовать внутреннюю структуру последнего.

Как ядерные излучения, так и световые кванты, падая на поверхность твердого тела и проходя через него, изменяют некоторые его физические и химические свойства, причем не только внутри твердого тела. Под действием излучений изменяются также некоторые основные свойства поверхности тел.

В обычных твердых кристаллических или аморфных телах роль поверхностного эффекта мала, поскольку доля атомов, находящихся на поверхности, меньше, чем в объеме. Однако для гелей это соотношение изменяется в пользу поверхностных атомов.

Можно ожидать, что гели, имея сильно развитую внешнюю и внутреннюю поверхность, при действии на них ядерными излучениями или световыми квантами больших энергий будут давать значительную величину поверхностного радиационного эффекта. Такие радиационные эффекты внешне будут проявляться прежде всего в изменении некоторых структурно-чувствительных свойств гелей, которые полностью характеризуют состояние поверхности. К указанным свойствам гелей относятся их адсорбционные и электрические параметры. Исследование изменения этих свойств гелей позволяет сделать определенные заключения о процес-

сах, происходящих на поверхности под действием облучения.

Исходя из вышесказанного, мы провели цикл исследований поверхностных радиационных эффектов на гелях. В качестве структурно-чувствительного свойства гелей была выбрана их адсорбционная способность. Изучение поверхностных радиационных эффектов на гелях имеет и большой практический интерес, поскольку в силу их очень развитой поверхности следует заранее ожидать значительной величины эффекта и, следовательно, существенного изменения показателя поверхностных эффектов адсорбционной способности гелей.

Детальное изучение возникающих поверхностных эффектов весьма важно для установления природы активных центров, возникающих под действием разного рода излучений. Представляется также существенным выяснение роли поверхностных и объемных дефектов, вызываемых влиянием внешних условий на новые адсорбционные центры.

Имеется небольшое количество работ экспериментального или теоретического характера, посвященных изучению указанного явления. В большей части их рассматривается действие света на поверхность диэлектриков и полупроводников.

Было обнаружено, что под влиянием света у некоторых полупроводниковых тел изменяются адсорбционные свойства. Как показали результаты экспериментов, в одних условиях при этом наблюдается увеличение, а в других — уменьшение адсорбционной способности тел. На основании электронной теории эти вопросы были детально теоретически рассмотрены. Поверхностные радиационные эффекты на гелях еще очень мало изучены. Исследование этих явлений на гелях при воздействии гамма-лучей или высокочастотных разрядов впервые было проведено в лаборатории радиационной физики Физико-технического института АН УзССР, где и получены основные закономерности. В настоящее время этими вопросами занимаются и другие ученые, однако общее количество работ по радиационной физике гелей еще очень мало.

В настоящей монографии сделана попытка систематизировать весь имеющийся экспериментальный материал и рассмотреть его с единой точки зрения.

Монография имеет три главы. Первая глава (обзорная), включает сведения о действии обычного света на поверхностные свойства полупроводников и диэлектриков. Вторая и третья главы состоят в основном из оригинальных данных.

Во второй главе приведены результаты экспериментального исследования действия гамма-облучения на поверхность гелей по изменению их адсорбционной способности. Третья глава содержит материалы изучения влияния высокочастотных разрядов на поверхность гелей.

В экспериментальном выполнении работ принимали участие научные сотрудники лаборатории С. Азизов, Е. К. Васильева, Т. С. Винокурова, С. Ерматов, У. У. Пулатов, У. Х. Расулев, В. П. Чирва.

Глава I

ФОТОАДСОРБЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ

I. ИЗМЕНЕНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ ТЕЛ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СВЕТА

Кванты света, падая на поверхностный слой твердых тел, в зависимости от величины своей энергии могут вызывать возбуждение и ионизацию атомов и молекул, разрывы связей отдельных молекул, в результате которых возможны фотохимические процессы, фотолюминесценция и изменение электропроводности данного твердого тела.

Наряду с указанными эффектами должны наблюдаться и изменения чисто поверхностных свойств. Световые кванты на поверхности твердого тела в определенных условиях могут разрывать валентные связи внутри самой решетки, приводя этим к обогащению поверхности тела свободными валентностями, т. е. к увеличению адсорбционной способности (фотоадсорбции); при других условиях эти же кванты могут разрывать связи между твердым телом и адсорбированной на нем молекулой, результатом чего будет десорбция молекулы (фотодесорбция).

Таким образом, под влиянием облучения светом поверхности твердых тел в одном случае будет иметь место увеличение адсорбционной способности, в другом — уменьшение ее.

Эффекты изменения адсорбционной способности твердых тел под действием света назовем фотоадсорбционными эффектами. Фотоадсорбционные эффекты наблюдались многими авторами и были подробно исследованы на ряде адсорбентов, для различных адсорбатов и в разных интервалах частот.

Согласно многочисленным исследованиям фотоадсорбционно активными, как правило, оказываются как раз те частоты, которые фотоэлектрически активны. А. Н. Теренин [1] впервые обнаружил и Л. Н. Курбатов [2] подробно изучил

действие света на иодистый таллий. Было установлено, что при освещении этого полупроводящего тела определенным участком спектра видимого света его адсорбционная способность увеличивается по отношению к парам ртути. При этом выяснилось, что эффективней была та часть видимого спектра, которая вызывала фотопроводимость в иодистом таллии. Одним из выдвинутых тогда объяснений было предположение, что происходит конденсация молекул йода, появляющихся в результате фотодиссоциации молекул йода.

Луикс, Бодар и Ренс [3] показали, что при освещении интенсивной линией ртути 2537 Å поверхности катализатора окиси тория происходит увеличение адсорбционной способности этой поверхности по отношению к водороду. Это явление авторы объясняли не фотоадсорбцией водорода освещаемой поверхностью окиси тория, а прочной сорбцией стенками сосуда атомов водорода, образующихся в результате диссоциации водорода на атомы, фотосенсибилизированные парами ртути. Однако более детальный анализ работы [3] показал, что в опыте, по-видимому, отсутствовали эффекты, обусловленные непосредственным действием освещения на адсорбент — окись тория. Адсорбат представлял собой смесь водорода и паров ртути. В этих опытах, вероятно, происходила диссоциация молекул водорода, фотосенсибилизированных парами ртути.

А. К. Вишневский [4] наблюдал увеличение адсорбционной способности калия, содержащего центры окрашивания, по отношению к йоду при освещении фотоэлектрически активными частотами, т. е. частотами, поглощаемыми центрами окрашивания и вызывающими фотопроводимость.

Хэдвелл и Норди [5] обнаружили увеличение адсорбционной способности красной модификации серной ртути при ее освещении. И здесь максимум адсорбционной чувствительности совпадал со спектральным максимумом фотопроводимости.

В 1956 г. Кабайаси и Кавайи [6] наблюдали увеличение адсорбционной способности кристаллофосфора сернистого цинка, активированного медью, при освещении его светом с частотой, находящейся в собственной полосе поглощения. Кристалл при этом помещался в атмосферу кислорода и наблюдаемый эффект увеличивался при росте давления кислорода и понижении температуры.

И. А. Мясников и С. Я. Пшежецкий [7] показали, что освещение твердого тела — полупроводника приводит не только к положительному эффекту, т. е. фотоадсорбции, но

в некоторых случаях и к отрицательному — фотодесорбции. Например, при освещении поверхности окиси цинка светом с частотой, лежащей в полосе собственного поглощения, имела место фотодесорбция кислорода с поверхности окиси цинка. Вследствие того, что в данном случае освещение производилось фотоэлектрически неактивным светом, наблюдаемый фотодесорбционный эффект можно объяснить экситонным механизмом.

Фотодесорбцию кислорода с поверхности окиси цинка отмечали также Д. А. Мельник [8], Ю. П. Солоницын [9] и другие.

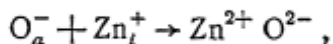
Е. В. Алексеевский и А. И. Августиник [10] наблюдали повышение адсорбционной способности силикагеля по отношению к парам бензола после освещения силикагеля длинноволновой ультрафиолетовой радиацией. В силу того, что такую радиацию чистый силикагель не поглощает, появление фотоадсорбционного эффекта авторы [10] объясняют присутствием в силикагеле всяких органических примесей, окисляющихся при освещении с образованием карбонильных групп, способствующих адсорбции.

Ю. П. Солоницын [11] изучал увеличение адсорбционной способности кремнезема SiO_2 по отношению к кислороду. Механизм наблюдаемого явления автор представлял в следующем виде. Под действием световых квантов, по-видимому, происходят разрыв связи $\text{Si}-\text{OH}$ и десорбция гидроксильной группы, покрывающей поверхность кремнезема. В результате на поверхности образуются свободные валентности, служащие центрами адсорбции и принимающие на себя дополнительные молекулы кислорода.

Кван и Фуйита [12] исследовали адсорбцию кислорода на поверхности окиси цинка. Они наблюдали как фотоадсорбцию, так и фотодесорбцию. Как показали опыты, знак эффекта зависит от способа приготовления образца. Фотодесорбция имела место на восстановленных, а фотоадсорбция — на окисленных образцах окиси цинка.

Ромеро-Росси и Стон [13] изучали адсорбцию кислорода на окиси цинка при комнатной температуре и при малых давлениях кислорода. Они наблюдали фотоадсорбцию, которая, однако, при повышении давления сменялась фотодесорбцией. Те же авторы на той же системе при 400°C получили противоположный результат: фотодесорбция, наблюдавшаяся при малых давлениях, при повышении давлений сменялась адсорбцией. Заметим, что адсорбция кислорода на окиси цинка при 400°C имеет необратимый характер. Стон и другие исследователи [14] объясняют это превращением адсорбиро-

ванных ионов O^- в ионы O^{2-} в результате выхода на поверхность междоузельных ионов Zn^+ по реакции



где O_a^- — адсорбированный ион O_2 , а Zn_i — междоузельный ион цинка. Эта реакция становится заметной лишь при достаточно высокой температуре ($> 200^\circ C$), при которой обеспечивается диффузия междоузельных ионов из объема полупроводника к его поверхности под влиянием электрического поля, создаваемого хемосорбированными ионами O_a^- . Согласно этой точке зрения, адсорбция кислорода на окиси цинка при высоких температурах представляет собой не что иное, как рост кристалла, сопровождаемый уменьшением содержания в нем сверхстехиометрического цинка. Бэрри [15] исследовал влияние предварительной обработки окиси цинка на знак фотоадсорбционного эффекта: сначала образцы находились в атмосфере кислорода, затем их охлаждали до комнатной температуры, при которой и проводили адсорбцию. На необработанных образцах имела место фотодесорбция, на образцах, обработанных указанным способом, — фотоадсорбция.

Резюмируя результаты всех экспериментальных работ, можно утверждать, что при освещении поверхности твердого тела светом, поглощаемым адсорбентом, адсорбционная способность поверхности в некоторых случаях увеличивается, а в некоторых уменьшается. Изменение адсорбционной способности твердых тел под влиянием освещения в настоящее время может рассматриваться как экспериментально установленный факт. Указанное явление не могло быть правильно объяснено в рамках классической теории адсорбции и катализа. Это удалось сделать с появлением электронной теории хемосорбции [16—18].

Согласно электронной теории, для молекулы данного сорта на данном адсорбенте возможны различные формы адсорбции, отличающиеся характером связи адсорбированной частицы с решеткой адсорбента [21]. Среди общего числа частиц, адсорбированных на единице поверхности, часть находится в заряженном состоянии, а часть — в нейтральном. Равновесие с газовой фазой поддерживается лишь за счет частиц, находящихся на поверхности в состоянии „слабой“ хемосорбции; заряженные же частицы на поверхности не принимают участия в обмене с газовой фазой.

Следуя Ф. Ф. Волькенштейну и И. В. Карпенко [18], рассмотрим фотоадсорбционный эффект с точки зрения электронной теории. Известно [2], что появление на поверхности полупроводника хемосорбированных частиц, „прочно“ связанных с поверхностью, приводит к зарядению поверхности, которое, в свою очередь, влечет искривление энергетических зон внутри полупроводника. Если помимо поверхностных состояний, обусловленных хемосорбированными частицами, полупроводник обладает еще поверхностными энергетическими зонами, структурными дефектами, поверхностными примесями, то поверхность может оставаться заряженной и при отсутствии хемосорбированных частиц. В этом случае появление хемосорбированных частиц приводит к изменению величины этого поверхностного заряда. Чем больше по абсолютной величине заряд, сосредоточенный на поверхности полупроводника, тем больше загиб зон.

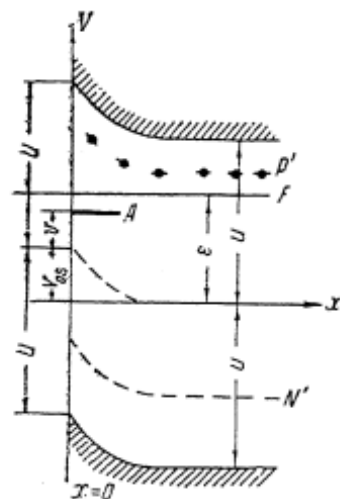


Рис. 1.

Облучение полупроводников светом приводит к изменению электронного состояния поверхности, которое может проявиться внешне в изменении их адсорбционных способностей. Влияние объема твердого тела на фотоадсорбционный процесс будет заключаться в том, что часть носителей тока диффундирует внутрь объема, так как величина коэффициента поверхностной рекомбинации носителей не является особенно высокой.

Рассмотрим общий случай, когда полупроводник содержит акцепторные и донорные примеси с концентрациями N' и P' (рис. 1). Положим, что полупространство $x \geq 0$ занято твердым телом, а полупространство $x < 0$ представляет собой газовую фазу. Предположим далее, что поверхность полупроводника $x = 0$ освещается светом в направлении положительных x -ов. Световые кванты, падая на поверхность, перебрасывают электроны из валентной зоны в зону проводимости.

Если концентрации свободных электронов и дырок в плоскости x (где $x \geq 0$) обозначить через $n(x)$ и $p(x)$, то после освещения полупроводника светом эти величины будут

иметь значения $n(x) + \Delta n(x)$ и $p(x) + \Delta p(x)$, где $\Delta n(x)$ и $\Delta p(x)$ — изменения концентрации свободных носителей под действием света.

Вследствие того, что на поверхности геля всегда находятся некоторое количество адсорбированных молекул газа и другие поверхностные дефекты, она будет всегда заряжена с некоторой плотностью. Эти заряды будут создавать около поверхности электрическое поле. Пусть $E_0(x)$ и $V_0(x)$ — напряженность этого электрического поля и потенциальная энергия электрона в плоскости x при отсутствии освещения. Освещение светом вызывает изменение концентрации поверхностных носителей тока, следовательно, изменится и E и V . Изменения этих величин под действием освещения обозначим через $\Delta E(x)$ и $\Delta V(x)$.

Очевидно, адсорбционная способность поверхности находится в прямой функциональной зависимости от концентрации носителей на поверхности. Всякое изменение величины этих концентраций будет вызывать соответствующие вариации адсорбционной способности поверхности. Освещение поверхности полупроводника светом вызывает изменение концентрации носителей на $\Delta n(x)$ и на $\Delta p(x)$, которое будет изменять адсорбционную способность поверхности на некоторую величину. Следовательно, для оценки изменения адсорбционной способности поверхности при освещении необходимо знать значение величин $\Delta n(x)$ и $\Delta p(x)$. Их можно будет определять из уравнений непрерывности для носителей и уравнения Пуассона. При использовании этих уравнений для всех значений x мы будем предполагать

$$|\Delta V(x)| \ll kT. \quad (1.1)$$

Уравнения непрерывности запишутся так:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dj_n}{dx} &= g - \frac{\Delta n}{\tau_n} - \frac{\Delta p}{\tau_p} \\ \frac{dj_p}{dx} &= g - \frac{\Delta n}{\tau_n} - \frac{\Delta p}{\tau_p} \end{aligned} \right\}, \quad (1.2)$$

где j_n и j_p — потоки электронов и дырок соответственно;
 g — число пар электрон — дырка, возбуждаемых светом в единице объема за единицу времени;
 τ_n и τ_p — времена жизни для электронов и дырок.

Плотности электронного и дырочного тока определяют из

следующих уравнений:

$$\left. \begin{aligned} j_n &= -D_n \left(\frac{d\Delta n}{dx} - \Delta n \frac{eE_0}{kT} + n_0 \frac{e\Delta E}{kT} \right) \\ j_p &= -D_p \left(\frac{d\Delta p}{dx} - \Delta p \frac{eE_0}{kT} - p_0 \frac{e\Delta E}{kT} \right) \end{aligned} \right\}, \quad (1.3)$$

а величину g находят из выражения

$$g = \eta \kappa I_0 e^{-\kappa x}. \quad (1.4)$$

В уравнениях (1.3) и (1.4) D_n и D_p — коэффициенты диффузии электронов и дырок, I_0 — интенсивность света в плоскости $x=0$; κ — коэффициент поглощения; η — квантовый выход ($\eta=1$).

Уравнение Пуассона может быть записано в виде

$$\frac{d\Delta E}{dx} = \frac{4\pi e}{\epsilon} [(1 + \delta p) \Delta p - (1 + \delta n) \Delta n], \quad (1.5)$$

здесь ϵ — диэлектрическая постоянная;

δp и δn — добавки, обусловленные наличием в полупроводниках соответственно донорных и акцепторных примесей.

Для упрощения задачи уравнения будем решать отдельно для областей $0 \leq x \leq x_0$ и $x_0 \leq x \leq \infty$, затем эти решения будут сшиты в плоскости $x = x_0$.

Начнем с решения уравнений непрерывности (1.2) в области $0 \leq x \leq x_0$. В этой области будем пренебрегать рекомбинационными членами $\frac{\Delta n}{\tau_n}$ и $\frac{\Delta p}{\tau_p}$. Кроме того, будем считать, что при всех x ($0 \leq x \leq x_0$) поле около поверхности геля достаточно сильное. Это значит, что

$$\left| \frac{\Delta E}{E_{os}} \right| \ll \frac{\Delta n}{n_0}; \frac{\Delta p}{p_0},$$

где E_{os} — значение напряженности поля при $x=0$. При этих условиях, согласно уравнению (1.3), будет

$$\left. \begin{aligned} j_n &= -D_n \left(\frac{d\Delta n}{dx} + \Delta n \frac{eE_{os}}{kT} \right) \\ j_p &= -D_p \left(\frac{d\Delta p}{dx} - \Delta p \frac{eE_{os}}{kT} \right) \end{aligned} \right\}. \quad (1.6)$$

Тогда уравнение непрерывности (1.2), согласно (1.4), примет такой вид:

$$\left. \begin{aligned} D_n \frac{d}{dx} \left(\frac{d\Delta n}{dx} + \Delta n \frac{eE_{os}}{kT} \right) &= -xI_0 e^{-xx} \\ D_p \frac{d}{dx} \left(\frac{d\Delta p}{dx} - \Delta p \frac{eE_{os}}{kT} \right) &= -xI_0 e^{-xx} \end{aligned} \right\}. \quad (1.7)$$

Первое интегрирование уравнений (1.7) дает

$$\begin{aligned} \frac{d\Delta n}{dx} - \Delta n \frac{eE_{os}}{kT} &= -\frac{1}{D_n} [I_0 (1 - e^{-xx}) + j_s], \\ \frac{d\Delta p}{dx} - \Delta p \frac{eE_{os}}{kT} &= -\frac{1}{D_p} [I_0 (1 - e^{-xx}) + j_s], \end{aligned}$$

где

$$j_s = j_p(0) = j_n(0).$$

После повторного интегрирования уравнения (1.7) имеем

$$\left. \begin{aligned} \Delta n(x) &= A_1 e^{-\frac{V_0(x)}{kT}} + \frac{\eta I_0 e^{-xx}}{D_n \left(\frac{eE_{os}}{kT} - x \right)} - \frac{kT(I_0 + j_s)}{eE_{os} \cdot D_n} \\ \Delta p(x) &= A_2 e^{-\frac{V_0(x)}{kT}} - \frac{\eta I_0 e^{-xx}}{D_p \left(\frac{eE_{os}}{kT} + x \right)} + \frac{kT(I_0 + j_s)}{eE_{os} \cdot D_p} \end{aligned} \right\}; \quad (1.8)$$

здесь A_1 и A_2 — постоянные интегрирования.

Мы получили общее выражение с неопределенными коэффициентами для количества свободных носителей, создаваемых на поверхности полупроводников освещением.

Таким образом, мы решили задачу для области $0 \leq x \leq x_0$. Сделав так, мы пренебрегли влиянием объема геля на его поверхность и считаем, что взаимодействие света с полупроводником происходит в очень тонком приповерхностном слое, толщиной x_0 .

Теперь решим задачу для второй области: $x_0 \leq x \leq \infty$. В этой области, согласно уравнению (1.3), плотность носителей тока будет иметь следующие значения:

$$\left. \begin{aligned} j_n &= -D_n \left(\frac{d\Delta n}{dx} + n_0 \frac{e\Delta E}{kT} \right) \\ j_p &= -D_p \left(\frac{d\Delta p}{dx} - p_0 \frac{e\Delta E}{kT} \right) \end{aligned} \right\}. \quad (1.9)$$

Вторые слагаемые в первой части уравнения (1.3) приравнены к нулю, так как среднее значение электрического поля

пространственных зарядов, создаваемых светом внутри объема гелей, будет $E = 0$.

Так как коэффициент поглощения света имеет значительную величину, членом g можно будет пренебречь. Учитывая это и считая, что в рассматриваемой области $n_0 = \text{const}$, $p_0 = \text{const}$, уравнения непрерывности (1.2) можно записать так:

$$\left. \begin{aligned} \frac{d^2 \Delta n}{dx^2} + \frac{n_0 e}{kT} \frac{d \Delta E}{dx} &= \frac{\Delta n}{\tau_n D_n} + \frac{\Delta p}{\tau_p D_p} \\ \frac{d^2 \Delta p}{dx^2} - \frac{p_0 e}{kT} \frac{d \Delta E}{dx} &= \frac{\Delta n}{\tau_n D_p} + \frac{\Delta p}{\tau_p D_p} \end{aligned} \right\} \quad (1.10)$$

Подставляя сюда уравнения (1.5), получим

$$\left. \begin{aligned} \frac{d^2 \Delta n}{dx^2} - \left[\frac{4\pi n_0 e^2}{\epsilon kT} (1 + \delta n) + \frac{1}{\tau_n D_n} \right] \Delta n &= \\ &= \frac{\Delta p}{\tau_p D_p} - \frac{4\pi n_0 e^2}{\epsilon kT} (1 + \delta p) \Delta p \\ \frac{d^2 \Delta p}{dx^2} - \left[\frac{4\pi p_0 e^2}{\epsilon kT} (1 + \delta p) + \frac{1}{\tau_p D_p} \right] \Delta p &= \\ &= \frac{\Delta n}{\tau_n D_p} - \frac{4\pi p_0 e^2}{\epsilon kT} (1 + \delta n) \Delta n \end{aligned} \right\} \quad (1.11)$$

Для упрощения дальнейших вычислений и анализа результатов предположим, что $p_0 = n_0 = n$. Тогда, введя следующие обозначения:

$$\begin{aligned} \frac{4\pi n e^2}{\epsilon kT} (1 + \delta n) &= \alpha_n; \quad \frac{1}{\tau_n D_n} = t_{nn}; \quad \frac{1}{\tau_n D_p} = t_{np}, \\ \frac{4\pi n e^2}{\epsilon kT} (1 + \delta p) &= \alpha_p; \quad \frac{1}{\tau_p D_n} = t_{pn}; \quad \frac{1}{\tau_p D_p} = t_{pp}, \end{aligned}$$

из уравнений (1.11) будем иметь

$$\left. \begin{aligned} \frac{d^2 \Delta n}{dx^2} - (\alpha_n + t_{nn}) \Delta n &= (t_{pn} - \alpha_p) \Delta p \\ \frac{d^2 \Delta p}{dx^2} - (\alpha_p + t_{pp}) \Delta p &= (t_{np} - \alpha_n) \Delta n \end{aligned} \right\} \quad (1.12)$$

Решение системы уравнений (1.12) имеет вид

$$\left. \begin{aligned} \Delta n(x) &= C_1 \sqrt{\frac{t_{pn} - \alpha_p}{t_{pp} - \alpha_n}} e^{-k_1 x} + C_2 \sqrt{\frac{t_{pn} - \alpha_p}{t_{nn} - \alpha_p}} e^{-k_2 x} \\ \Delta p(x) &= C_1 \sqrt{\frac{t_{np} - \alpha_n}{t_{nn} - \alpha_p}} e^{-k_1 x} + C_2 \sqrt{\frac{t_{np} - \alpha_n}{t_{pp} - \alpha_n}} e^{-k_2 x} \end{aligned} \right\} \quad (1.13)$$

где

$$k_1 = \sqrt{t_{nn} + t_{pp}}; \quad k_2 = \sqrt{\alpha_n + \alpha_p}.$$

Входящие в полученные уравнения константы интегрирования A_1 , A_2 и C_1 и C_2 определяются из условий, обеспечивающих непрерывность решений в плоскости $x = x_0$,

$$\left. \begin{aligned} j_n^I(x_0) &= j_n^{II}(x_0); & \Delta n^I(x_0) &= \Delta n^{II}(x_0) \\ j_p^I(x_0) &= j_p^{II}(x_0); & \Delta p^I(x_0) &= \Delta p^{II}(x_0) \end{aligned} \right\} \quad (1.14)$$

Индекс I относится к области $0 \leq x \leq x_0$, а индекс II — к области $x_0 \leq x \leq \infty$. В левые части этих равенств мы подставим значения j_n , j_p , Δn и Δp из уравнений (1.6) и (1.8), а в правые части — значения этих же величин из уравнений (1.9) и (1.13). В случае p -полупроводника, вырожденного в области $x \geq x_0$, полагая $x = x_0$, получаем следующие значения Δn и Δp :

$$\begin{aligned} \Delta n_s &= \left(\sqrt{\frac{\tau_n}{D_n} + \frac{kT}{eE_{os}D_n}} \right) (I_0 + j_s) e^{-\frac{V_0}{kT}} - \\ &\quad - \frac{kT}{eE_{os}D_n} \left(\frac{I_0}{1 - \frac{eE_{os}}{\alpha kT}} + j_s \right), \\ \Delta p_s &= \left(\sqrt{\frac{\tau_p}{D_p} - \frac{kT}{eE_{os}D_p}} \right) (I_0 + j_s) e^{-\frac{V_0}{kT}} + \\ &\quad + \frac{kT}{eE_{os}D_p} \left(\frac{I_0}{1 + \frac{eE_{os}}{\alpha kT}} + j_s \right). \end{aligned}$$

Образованные на поверхности свободные заряды Δn_s и Δp_s в основном будут являться теми центрами, на которых происходит дополнительная адсорбция газов при освещении. Знак же эффекта будет определяться положением уровня Ферми внутри кристалла и степенью приповерхностного загиба зон.

Не всегда освещение приводит к изменению концентрации электронов и дырок в кристалле. Бывают случаи, когда концентрации носителей тока при освещении не меняются,

а изменение адсорбционной способности поверхности кристалла происходит. В этом случае наблюдаемый эффект можно объяснить экситонным механизмом.

При первичном поглощении света вместо свободных электронов и дырок образуются экситоны. Перемещаясь по кристаллу, они могут встретиться с дефектами решетки и на них распасться. Энергия, выделяемая при таком распаде экситона, может привести к ионизации дефекта. Если таким дефектом является чужеродная хемосорбированная частица на поверхности кристалла, то результат распада экситона у такого дефекта приведет к изменению характера связи этой частицы с поверхностью кристалла, другими словами — к изменению адсорбционной способности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Теренин А. Н. ЖФХ, № 6, 189 (1935).
2. Курбатов Л. Н. ЖХФ, № 14, 1049 (1940).
3. Luysckx A., Vodart J., Rens G. J. de Chim. phys., 39, 139 (1942).
4. Теренин А. Н. Выделение адсорбированных газов с металлов и полупроводников и их адсорбция под действием света, в сб. „Проблемы кинетики и катализа“, М., АН СССР, 8, 25 (1955).
5. Hedvall J. A. и Nord S. Zs. Electrochem., 49, 467 (1943).
6. Kabayashi, A. а. Kawaji S. J. Phys. Soc. Jap., 10, 270 (1955), 11, 369 (1956).
7. Мясников И. А., Пшежецкий С. Я. Десорбция кислорода с окиси цинка под действием света и влияние ее на фотопроводимость, в сб. „Проблемы кинетики и катализа“, 8, 34, (1955).
8. Melnick D. A. J. Chem. Phys., 26, 1136 (1957).
9. Соляницын Ю. П. ЖФХ, 32, 2142 (1958).
10. Алексеевский Е. В., Августиник А. И. ЖРХО, 61, 138 (1929).
11. Соляницын Ю. П. ЖФХ, 30, 1308 (1956).
12. Kwan T. а. Fujita Y. J. of the Research Inst. f. catalysis Hokkaido univers., 7, 24 (1959).
13. Romero-Rossi F., Stone F. S. Deuxième Congrès international de Catalyse, Paris (1960).
14. Barry T. J., Stone F. S. Proc. Roy. Soc. A., 255, 124 (1960).
15. Barry T. J. Deuxième Congrès international de Catalyse, Paris, (1960).
16. Волькенштейн Ф. Ф. Электронная теория катализа на полупроводниках, М., Физматгиз (1960).
17. Волькенштейн Ф. Ф. и Коган Ш. М. Катализ в высшей школе, т. 1, М., МГУ, 125 (1962).
18. Волькенштейн Ф. Ф., Карпенко И. В. „Кинетика и катализ“, III, 1, 72 (1962).
19. Волькенштейн Ф. Ф. ЖФХ, 27, 159 (1953).
20. Волькенштейн Ф. Ф. УФН, 50, 253 (1953).
21. Волькенштейн Ф. Ф. ЖФХ, 28, 422 (1954).

Глава II

ГАММА-АДСОРБЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ

В результате исследований, проведенных в последние годы [1—8], установлено, что адсорбционные свойства поверхности твердых тел изменяются не только под действием света, но и при облучении мощными потоками гамма-лучей. Такие адсорбционные эффекты мы будем называть гамма-адсорбционными. Особенно заметной величины достигают эти эффекты у гелей, обладающих очень сильно развитой поверхностью в отличие от других твердых тел. Рассмотрим результаты, полученные при изучении гамма-адсорбционных эффектов на различных гелях.

1. ИЗМЕНЕНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ СПОСОБНОСТЕЙ ГЕЛЕЙ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ГАММА-ОБЛУЧЕНИЯ

Световые кванты обладают относительно небольшими энергиями, поэтому они не могут глубоко проникать внутрь твердого тела и создавать на поверхности заметное количество дефектов.

Другая картина наблюдается при действии гамма-лучей Co^{60} . Обладая огромной энергией — порядка, 1,2 Мэв, они пронизывают толщу твердых тел, гелей. Структурные дефекты, возбужденные участки и другие нарушения образуются при этом не только на наружной поверхности, но и во всем объеме, на всех внутренних поверхностях гелей. Вследствие этого величина поверхностного радиационного эффекта, вызываемого гамма-лучами, будет намного больше величины поверхностных эффектов, вызываемых световыми квантами. Поверхностный радиационный эффект, который получается при облучении различных гелей гамма-

лучами, может быть исследован по изменению адсорбционных способностей гелей.

Исследование обычно проводят в замкнутых стеклянных или металлических ампулах, в которые помещают рассматриваемые образцы гелей.

При облучении гелей гамма-лучевому воздействию подвергаются не только гели, но и вся система—оболочка и газ над гелем. При этом определенные изменения свойств будут иметь место во всех трех элементах системы. Поэтому прежде чем перейти к непосредственному изучению гамма-адсорбционных эффектов, покажем, что наблюдаемый радиационный эффект—изменение адсорбционной способности—своим происхождением обязан только облученному гелю. Для подтверждения этого мы поставили контрольные опыты.

Были изготовлены две одинаковые стеклянные ампулы, для контроля давления газа снабженные манометрическими лампами. В одну из ампул (рис. 2) ввели некоторое количество геля (силикагель или синтетический цеолит). Обе ампулы подвергали совершенно одинаковой термической обработке под вакуумом и отпаивали от вакуумной установки при одинаковом значении давления

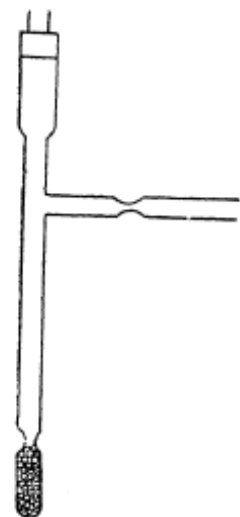


Рис. 2. Адсорбционная ампула.

газа в них. Затем на ампулы воздействовали гамма-лучами интегральной дозой—2 млн. р. Измерения степени разрежения газа в ампулах показали, что в ампуле с адсорбентом значительно уменьшилось давление газа (на 1,5—2 порядка при объеме ампулы $\approx 300 \text{ см}^3$, количестве геля 5 г и давлении газа—воздуха до облучения порядка 10^{-2} — 10^{-3} мм рт. ст.), во второй ампуле изменения давления газа манометрической лампой обнаружить не удалось.

Результаты опыта показали, что под действием гамма-облучения появляются структурные нарушения как на поверхности геля, так и на внутренней поверхности стеклянной оболочки. Но вследствие того, что полная поверхность геля намного больше внутренней поверхности ампулы, эффект от стенок ампулы был незначительным и величина его выходила за пределы чувствительности манометрических ламп, показавших поэтому нулевой эффект.

Гамма-адсорбционный эффект нельзя также объяснить

активацией газовых молекул. Это хорошо видно из результатов следующего опыта. Изготовили три совершенно одинаковых стеклянных прибора (рис. 3). Шар *A*, предварительно наполненный до определенного давления тем или иным газом, отделяли от остальной части прибора тонкой стеклянной перегородкой, которую можно было разбить в нужный момент бойком *B*. В каждый прибор поместили одинаковые количества геля *C*. Затем эти приборы подвергали одина-

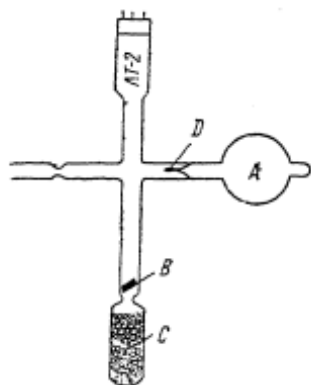


Рис. 3. Адсорбционный прибор:

A—объем с исследуемым газом; *B*—бойок; *C*—гель; *D*—тонкая перегородка.

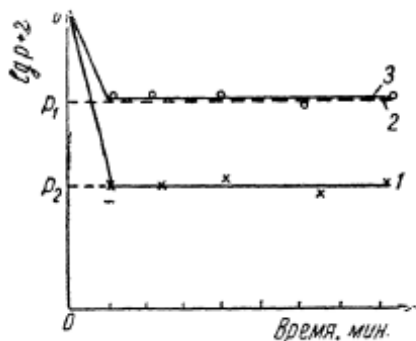


Рис. 4. Изменение давления воздуха в отпаянных приборах с гелем:

1—облучению подвергался только гель-адсорбент; 2—облучению подвергался газ-адсорбент; 3—прибор не облучался.

вой термической обработке под вакуумом и отпаявали от вакуумной установки при разрежении газа в них выше 10^{-5} мм рт. ст.

У одного прибора облучали только ту часть ампулы, где находился адсорбент (гель), остальные части были защищены от гамма-лучей; у второго прибора был облучен шар *A* с газом, остальные части были защищены; третий прибор вообще не облучали.

В одном варианте опыта тонкую стеклянную перегородку, отделяющую шар с газом от остальной части прибора, сразу же после облучения разбивали бойком. В другом варианте опыта это совершали через сутки после облучения. При этом газ в шаре контактировался с гелем и начинался процесс адсорбции. Изменение давления газа в приборах после введения газа показано на рис. 4. По оси абсцисс отложено время наблюдения, по оси ординат — величина давления газа в приборах. Как видно из графика, после введения газа в приборах до начала процесса адсорбции

давление газа имеет значение p_0 , затем происходит адсорбция. В необлученном приборе (линия 3) и в том, у которого был облучен только газ-адсорбат (линия 2), давление уменьшается до значения p_1 , а в приборе с облученным адсорбентом оно уменьшается значительно больше p_2 , чем во втором и третьем случаях (линия 1).

Полученные результаты убедительно показали, что происходящие под действием гамма-облучения изменения давления в приборах можно объяснить только изменениями, вызванными облучением на поверхности геля.

Экспериментальная установка для изучения гамма-адсорбционного эффекта в основном состояла из двух самостоятельных частей.

Первая часть — источники гамма-облучения. В данной работе был использован гамма-источник из Co^{60} с водяной защитой активностью около 2500 кюри. Он состоял из нескольких патронов из нержавеющей стали, смонтированных в виде «беличьего колеса». В каждый патрон поместили по два стандартных цилиндра радиоактивного изотопа Co^{60} . Такая конструкция создавала внутри «беличьего колеса» почти однородное гамма-поле с мощностью дозы около 1 млн. $r/\text{час}$. Кроме внутреннего поля, для целей облучения использовали и внешнее поле. Для этого имелась специальная цилиндрическая латунная камера со множеством карманов-трубок, расположенных по окружности. Во время облучения образцов ее надевали на «белижье колесо». Камера позволяла облучать образцы с мощностью дозы 100—350 тыс. $r/\text{час}$.

При проведении ряда экспериментов, требующих контроля за температурой образцов и давлением газов в моменты облучения, пользоваться подводным источником было неудобно из-за больших экспериментальных трудностей. В этих случаях облучение образцов производили на установке ГУТ-Со-400. Величину дозы облучения определяли расчетным образом и контролировали методами химической дозиметрии (ферросульфатный, углеводный).

Вторая часть экспериментальной установки предназначалась для исследования изменений адсорбционных способностей гелей, происходящих под действием гамма-облучения. Были использованы обычные методы изучения адсорбционных явлений. Из всех существующих методов наиболее подходящим оказался объемный: его точность была вполне достаточной для задач настоящего исследования. Методы определения величины адсорбции с помощью пружинных микровесов Мак-Бена или коромысловых адсорбционных

весов, возможно, дали бы более точные результаты, но мы их не могли использовать: по условиям эксперимента они всегда подвергались бы резким движениям, в результате чего могли испортиться. Кроме того, весы Мак-Бена были неприменимы и потому, что кварц под действием гамма-облучения меняет свои линейные размеры и упругие константы [9].

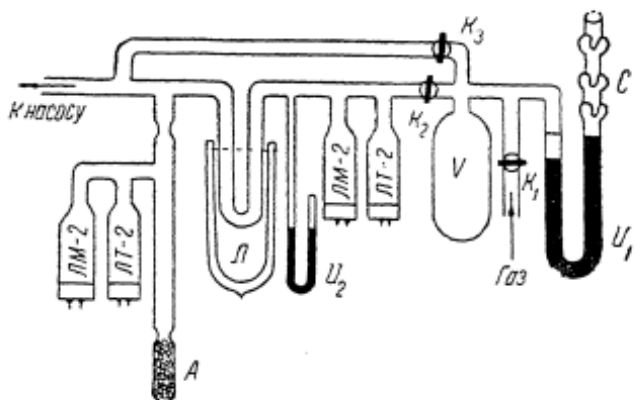


Рис. 5. Схематический вид адсорбционной установки.

При исследованиях по объемному методу образец, адсорбционные свойства которого подлежали изучению, помещают в вакуированный сосуд, объем которого хорошо известен. Затем в этот объем вводят газ. В результате адсорбции газа на поверхности геля часть газа переходит из объемной фазы на поверхность геля и давление газа в сосуде, измеряемое манометрическими лампами, уменьшается. Зная количество введенного газа, объем сосуда, установившееся равновесное давление и температуру, нетрудно вычислить количество адсорбированного гелем газа. Схематически общий вид этой части экспериментальной установки приведен на рис. 5. Она состоит из стеклянной ампулы *A* с исследуемым гелем, манометрических ламп, объема *V* для хранения газа, ловушек *Л* для предохранения гелей от паров масел, воды и других видов загрязнений, а также приспособления *С*, служащего для промывки и заполнения объема тем или иным газом. Адсорбционные ампулы, использованные в большинстве опытов, были следующей конструкции: ампула с гелем и манометрическими лампами имела несколько боковых отростков, к ним были припаяны определенной величины объемы, содержащие известные количества газа. Эти объемы отделялись от остального тонкими стеклян-

ыми перегородками, которые в нужных случаях могли быть разбиты бойком (рис. 6). Ампулы этого вида использовали в опытах по определению изотерм и изостер адсорбции.

Перед работой эти ампулы мы подвергали предварительной термообработке. Объем V после многократного промывания наполняли газом, адсорбцию которого предстояло исследовать. Ампулу с гелем также несколько раз промывали этим газом. После получения требуемого разрежения газа ампулу с манометрическими лампами отпаявали от вакуумной установки. Отпаянный прибор выдерживали при комнатной температуре до установления равновесного давления.

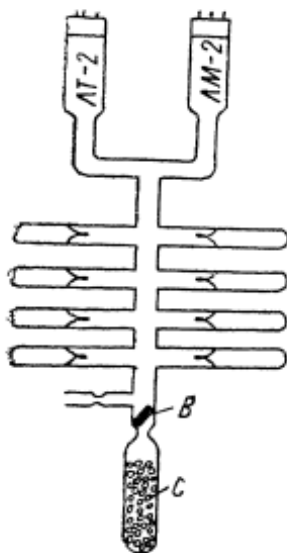


Рис. 6. Схематический вид прибора, предназначенного для исследования индуцированной адсорбции:

B —бойк; C —гель.

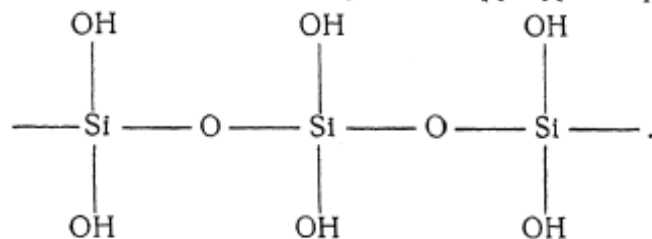
2. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБРАБОТКА

Опыты проводили с крупно- и мелкопористыми силикагелями марки КСК и КСМ заводского изготовления и различными синтетическими цеолитами.

Силикагели представляют собой частично обезвоженные гели кремневой кислоты. По своей химической

природе гель кремневой кислоты является двуокисью кремния различной степени оводнения. Гели кремнезема — высокопористые тела, состоящие из сросшихся или соприкасающихся непористых сферических частиц силиказоля, размеры которых зависят от их генезиса. Частицы силиказоля шаровидной формы, состоят из неправильно упакованных кремнекислородных тетраэдров, размеры их колеблются от 20 до 150 Å [10]. Поры, имеющиеся в большом количестве во всех типах силикагелей, представляют собой пустые пространства между этими частицами. Размеры и формы пор зависят от размеров и от координации первичных частиц скелета. Скелет тонкопористых силикагелей с большой поверхностью состоит из мелких частиц, упакованных более плотно, скелет же крупнопористых силикагелей с малой поверхностью — из крупных частиц, упакованных рыхло [11].

Высушенный и прогретый в вакууме силикагель содержит обычно до 6% «структурной» воды. Было показано [10], что в действительности здесь мы имеем дело не с водой, а с гидроксилами, остающимися на поверхности частиц при конденсации ортокремневой кислоты. Наличие на поверхности свободных гидроксильных групп было также установлено А. Н. Терениным и Н. Г. Ярославским [12, 13] в результате спектроскопических исследований. Предполагают [10], что эти гидроксилы расположены на внешних углах и ребрах кремнекислородных тетраэдров поверхности частиц силиказоля. Адсорбционные свойства силикагелей, а также алюмосиликатов вследствие этого зависят от количества гидроксильных групп на их поверхности, т. е. от степени ее гидратации или дегидратации. Гель кремневой кислоты — силикагель мы можем представить в виде следующей структурной формулы:



Перед употреблением силикагелей для увеличения адсорбционной емкости поверхность их частично освобождают от находящихся там гидроксильных групп, т. е. ее подвергают дегидратации. Простейшим способом дегидратации силикагеля является его прогрев. При относительно невысоких температурах прогрева порядка до 450°C происходит отрыв гидроксильных групп от поверхности, обеднение единицы поверхности гидроксильными группами и образование на месте ушедших гидроксильных групп свободных валентностей. Такая обработка ведет к увеличению количества свободных валентностей на поверхности, следовательно, к увеличению величины адсорбционной емкости. При более высоких температурах обработки — порядка температуры спекания силикагеля — происходит сокращение поверхности в результате срастания противоположных стенок пор. Это уменьшает величину адсорбционной емкости. Химический состав использованных силикагелей был следующим (%):

Состав	КСК	КСК-2,5	КСМ-6	КСС-№ 3	КСМ-5
SiO ₂	98,9	98,25	98,1	98,15	97,56
Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃	0,6	1,42	1,9	0,90	1,80
CaO	0,3	0,16	Следы	0,73	0,5
SO ₃	0,2	0,17	0,53	0,22	0,14

Удельная поверхность, полученная по данным низкотемпературной адсорбции паров азота, составляет: у КСК — 320 м²/г, КСМ-6 — 700, КСК-2,2 — 376, КСС-№ 3 — 522, КСМ-5 — 631. Максимальный диаметр пор, определенный по адсорбции воды: у КСК — 105 Å, у КСМ-6 — 9,8, КСК-2,2 — 51,6, КСС-№ 3 — 35,4, КСМ-5 — 15,0.

Синтетические цеолиты в современной технике получают все более широкое применение как селективные и высокоэффективные адсорбенты. Синтетические цеолиты — кристаллические алюмосиликаты натрия или кальция, в которых атомы натрия или кальция играют роль ионообменного катиона.

Кристаллы обладают прочным алюмосиликатным скелетом и приобретают простую структуру в результате термической дегидратации, не сопровождающейся существенным изменением рентгеноструктурных параметров [15—16]. Пористая структура кристаллов цеолитов характеризуется наличием полостей с размерами порядка молекулярных, входы в которых ограничены более узкими отверстиями, или «окнами», строго определенных размеров для каждого типа цеолита. Цеолиты хорошо адсорбируют вещества, молекулы которых способны проникать через окна в полости. По отношению же к другим веществам, размеры молекул которых больше размеров окон цеолита, адсорбционная их способность намного меньше. Поэтому цеолиты называют молекулярными ситами.

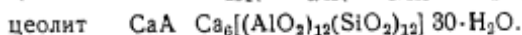
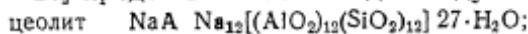
В качестве промышленных адсорбентов используются два типа синтетических цеолитов — А и X. Каждый из них употребляется в натриевой или кальциевой ионообменных формах. Эти цеолиты обычно применяют в виде гранул, таблеток или шариков, состоящих из кристаллических порошков цеолитов и добавок связующих веществ алюмосиликатной природы (10—15%). Гранулы представляют собой вторичные образования, состоящие из контактирующих кристалликов, зазоры или промежутки между которыми образуют вторичную пористую структуру гранул. Если адсорбция в первичной пористой структуре гранул очень селективна из-за молекулярно-ситового действия, то адсорбция на внешней поверхности кристаллов цеолитов, т. е. во вторичной пористой структуре, не является селективной. Удельная поверхность вторичных пор обычно не превышает 10 м²/г.

Основное структурное различие между цеолитами типа А и X заключается в размерах окон больших полостей. У цеолитов типа А выходы в большие полости, имеющие сферическую форму диаметром 11,4 Å, ограничены образо-

ванными ионами кислорода восьмиугольными окнами со средним диаметром, по рентгеноструктурным данным, равным 4,2 Å. У цеолитов типа X большие полости сообщаются через образованные ионами кислорода двенадцатичленные окна со средним диаметром 8—9 Å [17—18].

Синтетические цеолиты NaA и NaX (так называемые молекулярные сита Линде 4A и 13X) получают путем непосредственной кристаллизации из щелочных силикаалюмогелей в условиях низкотемпературного синтеза. Оба цеолита кристаллизуются в одной и той же области температур (70—150°C), но из разных по составу гелей, каждый в своем поле кристаллизации. Цеолит NaA кристаллизуется из гелей, где $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 2$, цеолит NaX — из гелей, в которых данное отношение может изменяться от 2 до 15. При этом изменение состава силикаалюмогелей почти не сказывается на составе цеолита A, в разных образцах которого $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 1 : 2$. У цеолита X, в отличие от A, постоянным является лишь отношение $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3$, в то время как отношение $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ может изменяться от 2,2 до 3,5, в зависимости от состава исходных гелей.

Химический состав элементарных ячеек полностью гидратированных цеолитов типа A в натриевой или кальциевой формах [19—20] представляется в виде следующих формул:



В настоящей работе были использованы следующие типы синтетических цеолитов: 4A(NaX) — горьковский, CaA5A — горьковский, 13X(NaX) — горьковский; 4A(NaX) — грозненский; CaA5A — грозненский.

С целью дегидратации мы во всех опытах подвергли силикагели термической обработке в вакууме 10^{-2} мм рт. ст. в течение 2 час. при температуре 300°C, затем в течение двух часов при температуре 400°C в вакууме 10^{-5} мм рт. ст.

Синтетические цеолиты проходили тщательную термообработку в течение 14 суток при температуре 600—620°C в вакууме 10^{-2} мм рт. ст. и затем в течение 3—4 час. под вакуумом 10^{-4} — 10^{-5} мм рт. ст. при температуре 400°C.

3. ВЛИЯНИЕ ДОЗЫ И МОЩНОСТИ ДОЗЫ ОБЛУЧЕНИЯ НА ВЕЛИЧИНУ ГАММА-АДСОРБЦИОННОГО ЭФФЕКТА

Были изготовлены серии стеклянных приборов, подобных показанному на рис. 6. Объем каждого такого прибора был 300—325 см³. В каждый из них помещалось 5 г того или

инного геля. Приготовленные таким способом приборы подвергали соответствующей термовакуумной обработке и после заполнения их соответствующим газом-адсорбентом определенного давления, отпайвали от вакуумной установки. До установления равновесного давления газа их выдерживали при комнатной температуре. Равновесные давления газов в одной группе приборов подбирали порядка 10^{-1} мм рт. ст., в другой — порядка 10^{-4} мм рт. ст. Часть приборов затем ставили в гамма-источник и облучали гамма-лучами с различными мощностями дозы облучения — от 50 до 350 тыс. *p/час*. Все приборы были облучены интегральной дозой 2,5 млн. *p*.

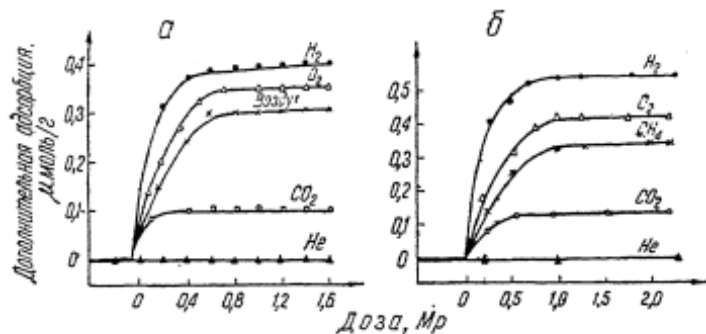


Рис. 7. Влияние дозы облучения на величину индуцированной адсорбции различных газов на поверхности адсорбентов: а—силикагеля КСК; б—цеолита 13Х (NaX).

Результаты показали, что как для синтетических цеолитов, так и для крупно- и мелкопористых силикагелей в интервале от 50 до 350 тыс. *p/час* величина наблюдаемого поверхностного радиационного эффекта от величины мощности дозы не зависит. Что же касается дозы облучения, то она заметно влияет на наблюдаемый эффект. На рис. 7 показано действие дозы облучения на величину гамма-адсорбционного эффекта синтетического цеолита 13Х (NaX) и крупнопористого силикагеля (КСК) для различных адсорбатов при комнатной температуре.

Как видно из приводимых графиков, величина гамма-адсорбционного эффекта для всех гелей до определенного предела растет с увеличением дозы облучения. При дозе облучения порядка 0,8—0,9 млн. *p* скорость роста величины эффекта от дозы резко уменьшается и при дозе порядка 1,2—1,5 млн. *p* достигает степени насыщения. Дальнейшее повышение дозы облучения уже почти не вызывает роста величины эффекта.

Из тех же графиков видно, что при заполнении трубок различными газами-адсорбатами мы получаем неодинаковые изменения давления газов в них. Одни газы поглощаются очень хорошо, другие почти не поглощаются. Из этого следует, что величина гамма-адсорбционного эффекта у данного геля неодинакова для разных газов. У одних газов — водорода, кислорода, азота и т. д. — величина эффекта имеет значение от десятых долей до нескольких десятков микролей на 1 г геля, у других (гелий, аргон) эффект почти равен нулю.

Сравнивая кривые для силикагелей КСК и КСМ-6, замечаем, что у мелкопористого силикагеля КСМ-6-гамма-адсорбционный эффект значительно больше, чем у крупнопористого силикагеля КСК.

У синтетических цеолитов при гамма-облучении заметно увеличиваются адсорбционные способности. Это изменение адсорбционной способности неодинаково для разных типов цеолитов и зависит от способа их приготовления. На рис. 8 показано влияние гамма-облучения на адсорбционные способности различных синтетических цеолитов (адсорбат — воздух, температура 20°C). График иллюстрирует, что у синтетических цеолитов типа 13X(NaX) и CaA5Å горьковские под действием гамма-облучения значительно изменяются адсорбционные способности.

У остальных цеолитов адсорбционная способность под действием гамма-облучения увеличивается незначительно.

4. ОБРАЗОВАНИЕ ДЕФЕКТОВ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ГАММА-ОБЛУЧЕНИЯ

Изменение свойств твердых тел под действием излучений объясняют образованием повреждений структуры, вызываемых облучением. Всякое нарушение в периодической структуре решетки будем называть дефектом. Среди дефектов,

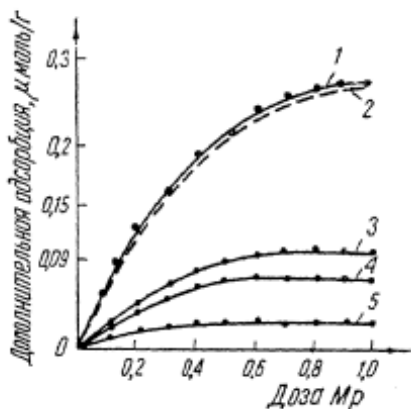


Рис. 8. Изменение адсорбционной способности синтетических цеолитов в зависимости от дозы облучения

- 1—цеолит 13X (NaX) — горьковский; 2—цеолит CaA5Å — горьковский; 3—цеолит CaA5Å — грозненский; 4—цеолит 4A (NaX) — горьковский; 5—цеолит 4A (NaX) — грозненский.

присутствующих в реальной решетке, следует различать макроскопические и микроскопические дефекты. К макроскопическим относятся различные микротрещины, макроскопические вкрапления, грани и ребра кристалла. Микроскопические дефекты — такие структурные нарушения, которые по своим размерам имеют тот же порядок величины, что и отдельная кристаллическая ячейка. Встречаются следующие типы микродефектов:

а) пустой узел (вакансия), образованный в результате удаления из идеальной решетки атома или иона;

б) атом или ион решетки, расположенный в междоузлии;

в) чужеродный атом, помещенный в междоузлие;

г) чужеродный атом, помещенный в узел.

При прохождении проникающей радиации через твердое тело происходят нарушение структуры и образование всякого рода микродефектов.

Взаимодействие излучения с твердым телом — явление сложное. В нем различают первичные и вторичные процессы. Первичные эффекты состоят в смещении электронов (ионизации), возбуждении атомов и молекул, в смещении атомов из узлов решетки. При облучении гамма-лучами важным первичным эффектом является только ионизация. Имеются, однако, некоторые доказательства смещения атомов под действием гамма-лучей, но эффективность таких процессов невелика. В самом деле, при упругом рассеянии гамма-кванта с энергией $E_\gamma = h\nu$ на ядре массы M ядро получает определенную энергию E_a , которую можно определить на основании законов сохранения энергии и импульса [21]

$$E_a = \frac{E_\gamma^2}{Mc^2} (1 - \cos \theta); \quad (4.1)$$

здесь θ — угол рассеяния.

Если для смещения атома из узла решетки в междоузлие требуется энергия E_d , то выбитыми окажутся атомы, получающие энергию $E_a \geq E_d$, т. е. те, для которых угол рассеяния больше или равен $\theta_{\min} \leq \theta$. Эффективное сечение рассеяния гамма-лучей на ядре, вызывающее смещение атома, вычисляется по формуле Томсона

$$\sigma_{\text{расс}} = \varphi_0 \frac{3}{8} Z^4 \left(\frac{m}{M}\right)^2 \left(\frac{4}{3} + \cos \theta_{\min} + \frac{1}{3} \cos^3 \theta_{\min}\right), \quad (4.2)$$

где

$$\varphi_0 = \frac{8\pi}{3} \frac{e^4}{m^2 c^4}.$$

Из этой формулы видно, что вероятность смещения атома при упругом рассеянии гамма-лучей на ядре очень мала [21]

$$\sigma_{\text{расс}} \approx 3 \cdot 10^{-32} Z^2 \text{ см}^2.$$

Вторичные эффекты взаимодействия гамма-лучей с твердым телом состоят в дальнейшем возбуждении атомов и нарушении структуры тела частицами, выбитыми из своих мест в результате первичного взаимодействия гамма-квантов.

Для гамма-квантов с энергией до 1,5 Мэв характерны три основных вида взаимодействия с веществом: фотоэлектрический эффект, эффект Комптона и образование пар. Для заданного вещества каждый из этих видов взаимодействия преобладает в определенном интервале энергии. При малых энергиях, как правило, преимущественно наблюдается фотоэлектрический эффект. Для больших энергий существенное значение имеет образование пар. При промежуточных же значениях энергии превалирует эффект Комптона.

Для данной энергии гамма-лучей поперечное сечение каждого процесса зависит только от атомного номера Z поглощающего вещества.

В случае поглощения гамма-излучения элементами, атомный номер которых находится в интервале от 10 до 35, обычно можно ограничиваться учетом только эффекта Комптона. Преобладание того или иного механизма взаимодействия гамма-квантов с веществами с разными атомными номерами и в различных интервалах энергий наглядно видно из диаграммы Эванса [22], приведенной на рис. 9. Здесь по оси абсцисс отложена энергия гамма-квантов в мэгаэлектронвольтах, а по оси ординат — атомные номера элементов. На диаграмме разделяющие линии проведены так, что вдоль этих линий эффективные сечения одинаковы для соседних процессов. Как видно из рисунка, для гамма-лучей Co^{60} (средняя энергия квантов 1,2 Мэв), которые обычно применяются для облучения тел, эффект Комптона имеет наибольшее поперечное сечение за исключением веществ с очень большим атомным номером Z .

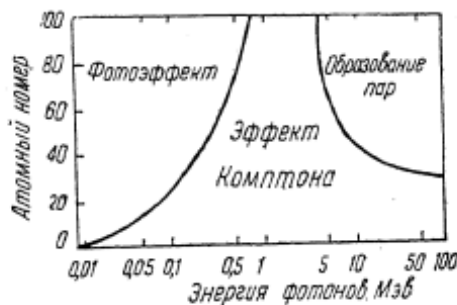


Рис. 9. Диаграммы Эванса.

Изменения в твердом теле, произведенные первичными эффектами взаимодействия гамма-квантов, заканчивающимися освобождением быстрых электронов, невелики. Расчеты показывают, что при облучении дозами даже в сотни миллионов рентген смещение атомов за счет первичных процессов произойдет примерно у одной десятиллионной части атомов.

Наиболее существенное значение в образовании наблюдаемых объемных и поверхностных радиационных эффектов имеют вторичные эффекты. Быстрые электроны, образованные при процессах комптон- и фотоэффекта, проходя через вещество и растрчивая свою энергию, извлекают на своем пути все новые и новые электроны, которые, в свою очередь, точно так же ионизируют атомы. В результате этих вторичных взаимодействий появляется большое количество медленных электронов, положительные ионы и центры возбуждения.

Под действием упругих столкновений быстрых комптон- и фотоэлектронов иногда могут образовываться смещенные атомы. Количество таких атомов можно определить, зная распределение комптон- и фотоэлектронов по энергиям и потерю энергии электроном на 1 см пути в веществе на ионизацию и возбуждение.

Для определения количества атомов, смещенных в 1 см³ в 1 сек., полученных в результате столкновения с комптон-электронами, пользуются формулой [23]

$$N_{\text{компт}} = \varphi_{\gamma} \cdot n_0^2 \int_0^{E_{\text{max}}} dE \cdot \sigma_d(E) \cdot \left(-\frac{dE}{dx}\right)^{-1} \int_E^{E_{\text{max}}} \sigma_c(E') dE', \quad (4.3)$$

где φ_{γ} — поток гамма-квантов, *квант/см²·сек*;
 n_0 — число атомов в 1 см³;
 E_{max} — максимальная энергия, которую электрон может получить от фотонов с энергией E ;
 $\left(-\frac{dE}{dx}\right)$ — потеря энергии электроном на 1 см пути на ионизацию и возбуждение; она определяется по формуле [24]

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right) = \frac{2\pi AZe^4}{mc^2\beta^2} \left[\ln \frac{mc^2\beta^2 E}{2(1-\beta^2)J^2 Z^2} + (1-\beta^2) \right]; \quad (4.4)$$

здесь J — ионизационный потенциал.

Комптоново поперечное сечение σ_c атома вычисляется по формуле Бете — Ашкина [25]

$$\sigma_c(E) = \sigma_0 \left\{ \frac{1}{1-\varepsilon} + 1 - \varepsilon + \frac{\varepsilon}{\gamma^2(1-\varepsilon)} \left[\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} - 2\gamma \right] \right\}, \quad (4.5)$$

в которой

$$\varepsilon = \frac{E}{E_\gamma}; \quad \gamma = \frac{E_\gamma}{mc^2};$$

$$\sigma_0 = \pi r_0^2 Z_r \frac{mc^2}{E_\gamma^2},$$

где $r_0 = \frac{e^2}{mc^2}$ — классический радиус электрона; e — заряд электрона; m — его масса; Z_r — атомный номер облучаемого вещества.

Как видно из приведенных формул, с увеличением Z_r растет и $\sigma_c(E)$. Для гамма-лучей с энергией порядка 1 Мэв или меньше число смещенных атомов при комптон-эффекте максимально для очень легких элементов и быстро падает с увеличением атомного номера.

При пороге смещения 25 эв и энергии гамма-лучей 1 Мэв количество смещенных атомов в результате столкновения с комптон-электронами ($N_{\text{компт}}$) становится равным нулю для веществ с атомным весом около 125 [23].

Смещенные атомы могут образовываться также под действием фотоэлектронов.

Полное число смещенных атомов в 1 см³, которое образуется фотоэлектронами, определяется выражением [21]

$$N_{\text{фот}} = n_\phi A \sum_i \sigma_i \Delta x_i; \quad (4.6)$$

здесь n_ϕ — число поглощенных при фотоэффекте гамма-квантов, которое равно

$$n_\phi = \frac{I_0 (1 - e^{-\mu_\phi l})}{l}, \quad (4.7)$$

где I_0 — число падающих на 1 см² гамма-квантов;

l — толщина кристалла;

μ_ϕ — линейный коэффициент поглощения гамма-лучей при фотоэффекте;

Δx_i — длина пути электрона в кристалле, на протяжении которого средняя энергия электрона уменьшается на ΔE ;

Δx_i — может быть определена из формулы для средних потерь энергии электрона [26].

Кроме рассмотренного выше механизма образования радиационных дефектов вторичными электронами путем упругих соударений, может существовать и другой механизм [27]. Сущность его заключается в следующем. При энергиях комптон-электронов, превышающих ионизационный потенциал данной атомной оболочки более чем в два раза, имеется достаточно высокая вероятность ионизации K -оболочек атомов. Благодаря ионизационным флуктуациям, при этом возможны случаи почти одновременной ионизации K -оболочек двух рядом расположенных атомов, которая приводит к каскаду оже-переходов, в результате чего атом становится кратно заряженным. Если такой дополнительный заряд приобретают остовы двух ближайших атомов в валентном кристалле, электростатическая энергия отталкивания резко возрастает и атомы оказываются в активированном состоянии, облегчающем переход в междоузлие. Сечение смещения атомов по данному механизму имеет значение

$$\Sigma = \frac{1}{2} \frac{\tau}{T} N_0 \sigma_K a (1 - \eta_K), \quad (4.8)$$

где τ — время жизни многократно ионизованного состояния;
 T — период атомных колебаний в кристалле;
 N_0 — экзemplярная плотность атомов;
 a — величина, складывающаяся из размеров атома и межатомного расстояния;
 η_K — выход флюоресценции в K -серии рентгеноспектра;
 σ_K — сечение ионизации K -оболочки; оно равно

$$\sigma_K(\xi) = \frac{\pi e^4}{4E_K} \frac{E_K + \epsilon_K}{E_K^2} \left(\frac{2}{\xi_K} \right)^{0,783} \frac{\lg \xi_K}{\lg 2}. \quad (4.9)$$

В этой формуле E_K — энергия ионизации K -оболочки; ϵ_K — кинетическая энергия орбитального движения K -электрона; $\xi_K = \frac{E_0}{E_K}$, где E_0 — энергия ионизирующего электрона.

Таким образом, при прохождении гамма-лучей через твердые тела в объеме и на поверхности тел могут образовываться смещенные атомы в результате:

а) рассеяния гамма-квантов на ядрах; количество таких смещений в единице объема и в единицу времени при данной интенсивности гамма-лучей I_0 обозначим через $N_{\text{расс}}$;

б) упругих столкновений комптон-электронов с атомами твердого тела; количество таких смещений $N_{\text{компт}}$;

в) образования кратно заряженных атомов вследствие ионизации K -оболочек атомов $N_{\text{кз}}$.

Общее количество атомов, смещенных в результате перечисленных процессов, будет равняться

$$N = N_{\text{расс}} + N_{\text{компт}} + N_{\text{кз}}.$$

Появившиеся дефекты, встречаясь друг с другом, могут образовать ансамбли, которые ведут себя как новые дефекты, обладающие, вообще говоря, другими свойствами. К таким ансамблям относятся различные центры окраски, которые представляют собой электроны или дырки, локализованные на дефектах решетки. Центры окраски разделяются на электронные и дырочные центры. К электронным относятся F , F' , R_1 , R_2 , M и N -центры, к дырочным V_1 , V_2 , V_3 , V_4 и H -центры. Чаще всего создаются F и F' -центры. Общепринятой моделью F -центра является модель Де-Бура, согласно которой этот центр представляет собой электрон, захваченный анионной вакансией.

В первом приближении атомная вакансия может рассматриваться как единичный положительный заряд, находящийся в однородном диэлектрике.

Электронные центры поглощения при известных условиях могут отдать избыточный электрон, поэтому они являются донорами электронов, а дырочные центры — акцепторами.

Механизм преобразования одних центров в другие или может ограничиваться только электронными процессами, или он предполагает перемещение ионных вакансий.

Примером чисто электронных преобразований служит превращение F -полосы в F' -полосу. Электрон, освобожденный из одного F -центра, переходит через зону к другому F -центру, на котором благодаря локализации образуется F' -центр.

5. ДЕФЕКТЫ ПОВЕРХНОСТИ ГЕЛЕЙ КАК АДСОРБЦИОННЫЕ ЦЕНТРЫ.

УРАВНЕНИЕ ИЗОТЕРМЫ ИНДУЦИРОВАННОЙ АДСОРБЦИИ

Выше мы показали, что при прохождении гамма-лучей через твердые тела благодаря первичным и вторичным процессам в объеме и на поверхности тела создаются различные структурные дефекты, аналогичные описанным выше и

которые, как было показано в работах [28 — 32], выступают на поверхности в роли адсорбционных центров.

Реальная поверхность гелей отличается от идеальной наличием разных дефектов, нарушающих строго периодическую структуру поверхности. Образование дефектов на поверхности гелей является результатом технологической обработки материала и действия температуры. Количество дефектов, созданное при первичном образовании поверхности тела, является некоторой постоянной величиной, а количество дефектов, создаваемое вследствие действия температуры, не остается постоянным: при изменении температуры число их так же меняется. Повышение температуры тела всегда приводит к росту количества таких дефектов.

Таким образом, при обычных условиях на поверхности гелей существует определенное количество дефектов, которое зависит от температуры. Часть этих дефектов выступает в роли адсорбционных центров. Для исследования явления адсорбции конкретная природа этих дефектов несущественна.

При нагревании общее количество дефектов на поверхности увеличивается. Число дефектов определенного сорта может при этом уменьшаться, но общее количество их всегда возрастает. Это обусловлено тем, что при нагревании происходит постепенное разрушение решетки, т. е. рождение новых дефектов.

Идеальная поверхность кристалла вследствие отсутствия там дефектов вообще не адсорбирует. Адсорбция может происходить только на поверхностях, имеющих те или иные микродефекты.

Адсорбционная способность поверхности определяется степенью отклонения этой реальной поверхности от идеальной. Поэтому адсорбционная способность кристаллической поверхности, как и многие другие свойства кристаллов, принадлежит, с этой точки зрения, к категории структурно-чувствительных свойств.

Когда гели подвергаются действию гамма-облучения, то на поверхности их, кроме обычных, создаются еще новые дефекты. При рассмотрении этого явления мы не будем подразделять обычные дефекты на два сорта. В отличие от дефектов, которые создаются гамма-лучами, обычно существующие на поверхности температурные и биографические дефекты назовем нерадиационными дефектами.

При облучении гамма-лучами на поверхности гелей создаются новые активные адсорбционные центры, на которых

происходит дополнительная адсорбция газовых молекул. Как мы видели выше, чем больше доза облучения, тем больше увеличивается адсорбционная способность поверхности геля. Это значит, что до определенного значения дозы облучения с ростом дозы должно увеличиваться количество новых адсорбционных центров, следовательно, и количество новых дефектов поверхности.

При дозе облучения 1,2—1,5 млн. p наступает насыщение, дальнейшее увеличение дозы не вызывает повышения адсорбционной способности. Это означает, что на поверхности гелей, подвергаемых действию гамма-облучения, одновременно действует два механизма: по одному происходит образование новых центров, по другому — исчезновение их. Чем больше доза облучения, тем больше доля, вносимая вторым механизмом. При дозе 1,2—2 млн. p количество вновь создающихся активных центров будет равно числу центров, исчезающих вследствие действия второго механизма.

Будем считать, что каждый адсорбционный центр может принять на себя одну и только одну газовую молекулу. Адсорбционный центр, на котором осела газовая молекула, не способен к дальнейшей адсорбции.

Обозначим через n_1 концентрацию радиационных дефектов, на которых осели адсорбированные газовые молекулы, n_2 — концентрацию свободных радиационных центров, n_3 — концентрацию газовых молекул в газовой фазе. Процесс адсорбции газовой молекулы на поверхности геля можно рассматривать как реакцию соединения газовой молекулы со свободным радиационным дефектом.

Десорбция представляет собой обратную реакцию. Если обозначить свободные центры через A , занятые — через B , а газовые молекулы — через C , то процессы адсорбции и десорбции можно изобразить следующей схемой:



Применяя закон действующих масс к случаю равновесия, получаем

$$\frac{n_1 \cdot n_3}{n_2} = \alpha_0 e^{-\frac{Q}{kT}}; \quad (5.2)$$

здесь Q — теплота реакции.

Если давление газа над поверхностью геля p , то

$$n_3 = \frac{p}{kT}. \quad (5.3)$$

Общее число адсорбционных радиационных центров составляет

$$n = n_1 + n_2'. \quad (5.4)$$

Тогда

$$\frac{(n - n_2') n_3}{n_2'} = \alpha_0 e^{-\frac{Q}{kT}} = \alpha. \quad (5.5)$$

Вычисление n_2' — количества адсорбированных молекул на радиационных центрах — представляет весьма сложную и не совсем определенную задачу. Необходимо знать не только общее количество дефектов (смещенные атомы, возбужденные центры и т. п.), но и вероятности образования активных адсорбционных центров при действии радиации. Кроме того, при этом нужно принять во внимание процесс температурного и радиационного отжига гамма-адсорбционного эффекта при данной температуре и данном значении дозы облучения. Надо учесть и тот факт, что активные центры возникают как под действием непосредственного удара электронов, так и при распаде экситонов, которые также создаются в кристалле при облучении гамма-лучами.

Как было показано выше, при облучении гелей одновременно происходит два противоположных процесса: генерация новых адсорбционных центров и их исчезновение (отжиг). Если через n_0 мы обозначим число дефектов, исчезающих в единицу времени с единицы поверхности геля вследствие отжига радиационного эффекта, тогда количество молекул газа, адсорбированных на новых радиационных центрах, на единице площади будет равно

$$n_2 = \frac{np}{\alpha kT + p} - n_0. \quad (5.6)$$

Полученное уравнение позволяет определять количество молекул, адсорбированных на единице поверхности геля. Входящие в это уравнение величины — общее число дефектов n , количество дефектов n_0 , исчезающих вследствие отжига радиационного эффекта, — очевидно, являются некоторыми функциями дозы облучения. При раскрытии вида этой функциональной зависимости в формулы везде будет входить интенсивность гамма-излучения. При экспериментальном же исследовании гамма-адсорбционных эффектов всегда приходится иметь дело с дозой облучения. Поэтому в получающихся ниже формулах мы должны интенсивность излучения заменять дозой облучения.

Известно, что интенсивность гамма-излучения, прошедшего через слой вещества толщиной l , равна

$$I = I_0 e^{-\mu l}.$$

Нас интересует только поглощенная, т. е. переданная электронам энергия

$$(I_0 - I_0 e^{-\mu l}) \frac{\sigma_a + \tau}{\mu}; \quad (5.6a)$$

здесь σ_a — относительное ослабление интенсивности за счет передачи энергии электрону;
 τ — коэффициент фотоэлектрического поглощения;
 μ — линейный коэффициент ослабления гамма-лучей.
 При $d = 1$ выражение (5.6a) характеризует величину поглощенной энергии в единице объема за единицу времени. Она численно равна мощности дозы P . Таким образом,

$$P = I_0 (1 - e^{-\mu}) \frac{\sigma_a + \tau}{\mu};$$

так как для гелей коэффициенты σ_a и τ очень малы, то величину

$$e^{-\mu} = e^{-(\sigma_a + \tau)}$$

можно разложить в ряд и ограничиться первыми двумя членами

$$e^{-\mu} = 1 - \mu.$$

Следовательно,

$$P = \frac{D}{t} = I_0 (\sigma_a + \tau),$$

т. е.

$$D = I_0 (\sigma_a + \tau) t. \quad (5.7)$$

Если энергия излучения превышает 300 кэв, то можно пренебречь коэффициентом фотоэлектрического поглощения в воздухе. В этом случае

$$D = I_0 \sigma_a t. \quad (5.8)$$

Для монохроматического излучения имеем

$$I_0 = N_0 E_\gamma, \quad (5.9)$$

где N_0 — число фотонов, падающих в 1 сек. на площадь в 1 см^2 ;

$E_\gamma = h\nu$ — энергия фотонов.

Если σ_c и τ_c — поперечные сечения образования комптон- и фотоэлектронов с энергиями E , достаточными для смещения атома, то общее число таких электронов будет

$$N_{kf} = N_0 (\sigma_c + \tau_c), \quad (5.10)$$

а число смещенных атомов, образованных этими электронами путем упругих столкновений и по механизму, описанному в статье [27], —

$$N = N_0 (\tau_c + \sigma_c) \sigma_d + N_1, \quad (5.11)$$

где σ_d — поперечное сечение процесса смещения атома электроном с энергией E .

Введем в формулу (5.11) вместо интенсивности дозу облучения из (5.8), (5.9)

$$N_0 = \frac{D}{\sigma_a t E_\gamma},$$

тогда (5.11) будет иметь вид

$$N = \frac{D}{\sigma_a E_\gamma t} (\sigma_c + \tau_c) \sigma_d + N_1. \quad (5.12)$$

Мы определили общее количество смещенных атомов в единице объема геля при дозе облучения D . Из этого числа образованных дефектов только часть их находится на поверхности гелей и участвует в процессе адсорбции. Пусть x — часть общего количества радиационных дефектов, созданных в единице объема геля, находящихся на поверхности. Тогда число радиационных дефектов, образующихся на поверхности за время t , будет:

$$N_p = \frac{x D}{\sigma_a E_\gamma t} (\sigma_c + \tau_c) \sigma_d + x N_1. \quad (5.13)$$

Кроме указанных дефектов, на поверхности гелей могут образовываться и другие: разорванные химические связи, микротрещины, свободные заряды и т. п. Такие дефекты также будут являться адсорбционными центрами и количество их будет находиться в некоторой функциональной зависимости

от величины дозы облучения. Общее их количество на единице поверхности обозначим через N_g . Тогда общее число дефектов (радиационных), образованных на поверхности геля под действием гамма-лучей, будет

$$n = N_p + N_g. \quad (5.14)$$

Следовательно, для количества адсорбированных на радиационных дефектах газовых молекул мы можем написать выражение

$$n_2 = \frac{p}{\alpha kT + p} \left[\frac{\chi D}{\sigma_a \cdot E_\gamma} (\sigma_c + \tau_c) \sigma_d + \chi N_1 + N_g \right] - n_0. \quad (5.15)$$

Выше было показано, что при больших энергиях гамма-кванта фотоэлектрическим поглощением можно пренебречь. Для гамма-лучей Co^{60} (энергия квантов 1,2 Мэв) мы будем иметь

$$n_2 = \frac{p}{\alpha kT + p} \left[\frac{\chi D}{\sigma_a E_\gamma} \sigma_c \sigma_d + \chi N_1 + N_g \right] - n_0. \quad (5.16)$$

Это выражение представляет собой уравнение изотермы индуцированной адсорбции в наиболее общем виде. В этом выражении σ_a — сечение истинного поглощения при комптоновском рассеянии — вычисляется при помощи формулы Клейна—Нишины [34]

$$\begin{aligned} \sigma_a = \frac{Z}{A} (\sigma_e)_a N_A \cdot \rho = 0,30 \frac{Z}{A} \rho \left[\frac{2(1+\alpha)^2}{\alpha^2(1+2\alpha)} - \frac{1+3\alpha}{(1+2\alpha)^2} + \right. \\ \left. + \frac{(1+\alpha)(1+2\alpha-2\alpha^2)}{\alpha^2(1+2\alpha)^2} - \frac{4\alpha^2}{3(1+2\alpha)^3} - \left(\frac{1+\alpha}{\alpha^3} - \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{1}{2\alpha} + \frac{1}{2\alpha^3} \right) \ln(1+2\alpha) \right], \quad (5.17) \end{aligned}$$

где

$$\alpha = \frac{0,02427}{\lambda}.$$

Согласно вычислениям Бинкса, для гамма-лучей Co^{60} численное значение $(\sigma_e)_a \cdot N_A$ будет равно 0,053.

Если гамма-адсорбционный процесс исследуется при низких температурах, например при температуре жидкого азота, то мы можем считать, что отжига радиационного эффек-

та при этом не будет. Тогда уравнение изотермы (5.16) принимает вид

$$n_2 = \frac{\beta p}{1 + \beta p} A_i, \quad (5.18)$$

где

$$A_i = \frac{\alpha D}{E_{\gamma} \cdot \sigma_a} \sigma_c \sigma_d + \alpha N_1 + N_g,$$

$$\beta = \frac{1}{\alpha k T}.$$

Ввиду того что величина гамма-адсорбционного эффекта незначительна, исследования его ведут в области очень малых давлений, т. е. в области мономолекулярной классической адсорбции. При малых давлениях $\beta p \ll 1$, тогда

$$n_2 = K_1(T, D) p, \quad (5.19)$$

где

$$K_1(T, D) = \beta A_i.$$

Для данного источника гамма-излучения Co^{60} при $T = \text{const}$ и $D = \text{const}$ гамма-адсорбционный эффект пропорционален давлению газа (область Генри).

Линейность изотермы индуцированной адсорбции может нарушиться, если исследуемая поверхность геля неоднородна, а теплота адсорбции на различных участках поверхности имеет различные значения. В этом случае величина α будет переменной.

Установлено, что поверхности силикагелей и цеолитов неоднородны, поэтому изотермы адсорбции газов на них при низких температурах не будут прямыми.

В уравнения (5.18) и (5.19) входят некоторые постоянные. Их значения могут быть определены из экспериментальных результатов. При постоянной дозе облучения определяют величину индуцированной адсорбции n_2 при $p = p_1$ и $p = p_2$.

Для каждого значения давления пишется уравнение изотермы, из которого затем определяются неизвестные коэффициенты:

$$\beta = \frac{n_2' - n_2''}{n_2' p_2 - n_2'' p_1}, \quad (5.20)$$

$$A_i = \frac{p_2' - p_1}{n_2' - n_2''}, \quad (5.21)$$

где n_2' и n_2'' — величины индуцированной адсорбции при $p = p_1$ и $p = p_2$.

При больших дозах облучения (больше 1,5 — 2 Mr) наступает насыщение эффекта. Повышение дозы почти не вызывает дальнейшего возрастания величины гамма-адсорбционного эффекта.

Если обозначить максимальное значение эффекта, соответствующее большим дозам, через N_n , то уравнение (5.16) запишем в виде

$$N_n = \frac{\beta p}{1 + \beta p} A_{in} - n_0; \quad (5.22)$$

здесь A_{in} — значение величины A_i , соответствующее случаю насыщения.

Входящие в это уравнение неопределенные коэффициенты также могут быть определены из экспериментальных результатов. Что касается члена n_0 , учитывающего отжиг радиационного эффекта, то для определения вида функциональной зависимости его от времени, температуры и т. д. необходимо знать механизм, по которому происходит исчезновение радиационных дефектов на поверхности. Этот вопрос более подробно рассматривается в разделе 8.

6. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИЗОТЕРМЫ ИНДУЦИРОВАННОЙ АДСОРБЦИИ

Для оценки адсорбционной способности того или иного адсорбента важное значение имеют изотермы адсорбции различных газов на поверхности этого адсорбента. Поэтому важно и интересно изучить изотермы дополнительной адсорбции (индуцированная адсорбция), появляющейся у гелей под действием гамма-лучевого воздействия. Экспериментально это было осуществлено в стеклянных ампулах с дополнительными объемами, подобных изображенному на рис. 6. В каждый такой прибор вводили 5 г того или иного геля, припаивали к вакуумной установке и в течение 4—5 час. подвергали вакуумной термической обработке при температуре 350—450°C. По достижении в них разрежения газа порядка 10^{-6} мм рт. ст. отпаивали от вакуумной установки. Затем половину из общего количества приготовленных приборов облучали гамма-лучами интегральной дозой до 2 млн. p. Оставшуюся половину приборов не облучали. После облучения каждую пару таких приборов (облученный — необлу-

ченный) помещали в термостат, настроенный на вполне определенную температуру. После наступления теплового равновесия бойком разбивали одну из перегородок между объемом с газом и основным объемом, где находится гель. Таким образом с гелем контактировалось известное количество исследуемого газа-адсорбата. После установления равновесного давления его фиксировали и разбивали следующую перегородку, в основной объем вводили новую порцию газа и т. д. Так, точка за точкой, снимали кривую изотермы адсорбции того или иного газа на поверхности геля.

При построении кривых изотермы адсорбции необходимо было определить количество адсорбированного газа по данным эксперимента. Это рассчитывали следующим образом.

Пусть g — вес геля в приборе, г;

v_0 — объем основного прибора, включая манометрическую лампу без дополнительных объемов, $см^3$;

p_0 — равновесное остаточное давление газа в приборе после отпайки от вакуумной установки, *мм рт. ст.*;

ν_0 — число молей газа, оставшегося в основном объеме прибора;

v_i — объем дополнительной ампулы i с газом, $см^3$;

p_i — давление газа в ампуле с объемом v_i , *мм рт. ст.*;

ν_i — число молей газа в ампуле;

p_i' — равновесное давление газа в приборе и ампуле после разбивания разделяющей i -ю ампулу перегородки;

p' — давление в объеме v_0 и во всех объемах после разбивания всех перегородок (в предположении, что в объеме адсорбента нет);

ν_i' — число молей газа, оставшегося в рассматриваемых объемах после контакта газа с адсорбентом и установления равновесного давления;

T — температура опыта.

Поскольку давление газа в приборе значительно меньше нормального атмосферного давления, в расчетах с достаточной точностью можно использовать законы идеальных газов.

Применяем формулу Клапейрона—Менделеева:

а) к газу, находящемуся в объеме v_0 до начала адсорбции

$$p_0 v_0 = \nu_0 RT; \quad (6.1)$$

б) к газу, находящемуся в объемах v_0 и в i -ампулах после разбивания их перегородок, с учетом действия адсор-

бента

$$p'_i (v_0 + \sum_i v_i) = (v_0 + \sum_i v'_i) RT; \quad (6.2)$$

в) к газу в объеме ампулы v_i до разбивания перегородки

$$p_i v_i = v_i RT; \quad (6.3)$$

г) к газу, находящемуся в основном объеме v и в i -ампулах, без учета действия адсорбента

$$p' (v_0 + \sum_i v_i) = (v_0 + \sum_i v_i) RT. \quad (6.4)$$

Число молей газа, адсорбированное q граммами адсорбента, будет

$$v = \sum_i v_i - \sum_i v'_i;$$

из уравнения (6.2) и (6.4) находим

$$\sum_i v'_i = \frac{p'_i (v_0 + \sum_i v_i) - v_0 RT}{RT};$$

$$\sum_i v_i = \frac{p' (v_0 + \sum_i v_i) - v_0 RT}{R};$$

$$p' = \frac{(\sum_i v_i + v_0) RT}{v_0 + \sum_i v_i}.$$

Следовательно,

$$v = \frac{1}{RT} \left[p_0 v_0 + \sum_i p_i v_i - p'_i (v_0 + \sum_i v_i) \right]$$

или

$$v = 5,3 \cdot 10^{-8} \left[p_0 v_0 + \sum_i p_i v_i - p'_i (v_0 + \sum_i v_i) \right] \text{ молей.} \quad (6.5)$$

В формуле (6.5) давление выражено в миллиметрах ртутного столба, а объем — в кубических сантиметрах. Если количество адсорбированного газа измерять в нормальных

кубических сантиметрах, то оно будет

$$m = 1,19 \cdot 10^{-3} \left[p_0 v_0 + \sum_i p_i v_i - p'_i \left(v_0 + \sum_i v_i \right) \right] \text{ см}^2 \frac{\text{норм.}}{\text{норм.}} \quad (6.6)$$

Как мы видели выше, при гамма-облучении гелей на их поверхности создаются дефекты — новые центры адсорбции. Опыты показали, что количество новых радиационных центров адсорбции составляет небольшой процент от общего количества таких центров, находящихся на их поверхности.

Для наблюдения гамма-адсорбционного эффекта наиболее благоприятна та область давлений, в которой полное число молекул в газовом объеме соизмеримо с числом активных центров, образуемых радиацией, т. е. область давлений $10^{-1} - 10^{-5}$ мм рт. ст. Во всех опытах по исследованию гамма-адсорбционного эффекта мы ограничились интервалом давлений $10^{-1} - 10^{-6}$ мм рт. ст., где изменения давления газа, вызываемые индуцированной адсорбцией, значительны.

Ввиду того что исследование индуцированной адсорбции проводилось в области низких давлений, мы всегда имели дело с небольшими степенями заполнения поверхностей гелей. Согласно теории Лангмюра (мы считаем, что адсорбция на использованных нами гелях и в области малых давлений подчиняется этому закону), при малых величинах адсорбции количество адсорбированного вещества в первом приближении должно линейно зависеть от давления газа над гелем.

Что же показали результаты экспериментов?

Цеолиты. На рис. 10, приведены изотермы адсорбции сухого воздуха на поверхности синтетического цеолита 13X (NaX) в интервале давлений 10^{-6} и 10^{-3} мм рт. ст. при температуре жидкого азота и при 20°C . Как видно из них, величина дополнительной адсорбции незначительна: она соответствует покрытию молекулами адсорбата лишь небольшой доли общей поверхности цеолита. Изотермы являются нелинейными.

Как известно, в области малых давлений и заполнений уравнение изотермы Лангмюра превращается в следующее уравнение [35, 36]:

$$v = v_m b p;$$

здесь

$$b = \frac{B}{\sqrt{MT}} e^{Q/RT};$$

Q — теплота адсорбции;
 B — некоторая постоянная.

Это уравнение дает линейную зависимость количества адсорбированного вещества от давления только при условии, что величина b действительно сохраняет постоянное значение во всей изученной области. Как видно из явного выражения для b , это справедливо только в том случае, если теплота адсорбции Q является величиной постоянной.

Однако существуют два факта, которые могут вызвать изменение Q . Величина Q может увеличиваться или уменьшаться в зависимости от существования притяжения или отталкивания между молекулами.

При физической адсорбции взаимодействие между адсорбированными молекулами трактуют как взаимодействие между параллельно ориентированными диполями. Момент каждого отдельного диполя определяется не только природой решетки и природой адсорбированной молекулы, но и взаимодействием данного диполя со всеми остальными диполями.

В случае хемосорбции, в отличие от физической адсорбции, имеют место взаимодействия между частицами, находящимися в состоянии как „прочной“, так и „слабой“ связи с поверхностью. Кроме того, для частиц, находящихся в состоянии „слабой“ связи с поверхностью, при достаточном их сближении возникает еще один тип взаи-

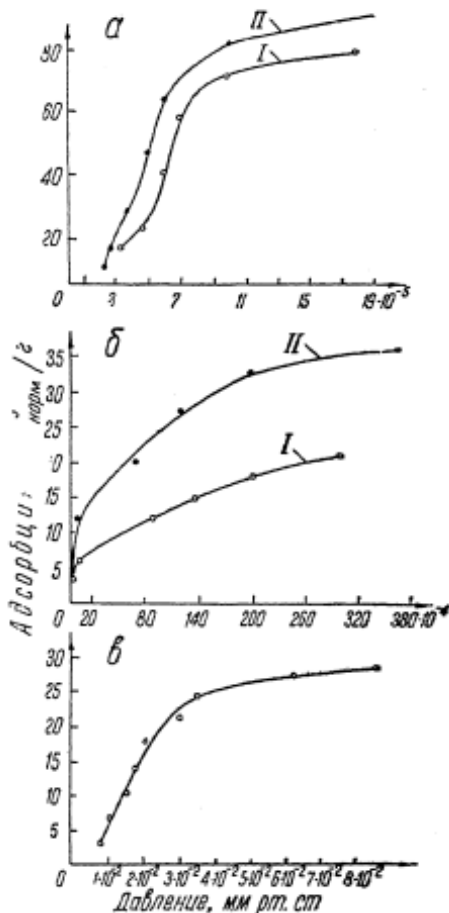


Рис. 10. Изотерма адсорбции воздуха на поверхности цеолита 13X (NaX) при:

- а — $p_0 = 4 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст., $T = -196^\circ\text{C}$;
- б — $p_0 = 6 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст., $T = +20^\circ\text{C}$;
- в — $p_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст., $T = -196^\circ\text{C}$;
- I — неосвещенный; II — освещенный.

модействий, причем не непосредственно между двумя адсорбированными частицами, а через решетку кристалла. Электронное облако одной из адсорбированных частиц, размазанное в некоторой области внутри решетки, взаимодействует с электронным облаком другого атома; вследствие этого появляется обменное взаимодействие.

В нашем случае взаимодействие между частицами вряд ли имеет существенное значение, так как покрыта лишь небольшая часть поверхности. Адсорбированные молекулы находятся на очень больших расстояниях одна от другой и поэтому не могут взаимодействовать. Изменение теплоты адсорбции может быть вызвано неоднородностью поверхности, т. е. тем обстоятельством, что поверхность содержит различные адсорбционные центры, характеризующиеся неодинаковыми теплотами адсорбции. Искривление изотерм, вероятно, свидетельствует о том, что величина Q имеет различные значения для разных участков поверхности. Так как адсорбция в первую очередь происходит на участках поверхности с наибольшим значением Q , изменение величины Q , обусловленное неоднородностью поверхности, должно всегда вызывать искривление изотермы по отношению к оси давления.

Отклонения экспериментально наблюдаемых закономерностей адсорбции от тех, которые предсказываются классической теорией адсорбции Лангмюра, могут вызываться не только нарушением двух перечисленных исходных предположений, на которых строится эта теория. Согласно Лангмюру, кроме вышеуказанных, имеется два следующих предположения:

а) число адсорбционных центров на поверхности является постоянной, заданной величиной, и общее количество центров не меняется с температурой и не зависит от степени заполнения;

б) каждый данный адсорбционный центр может связываться с каждой данной молекулой лишь определенным образом, так что энергия связи является однозначной характеристикой данного центра.

Данные предположения тоже могут быть подвергнуты пересмотру.

Если экспериментальные результаты изображать в координатах $(p, p/v)$ (рис. 11), то неприменимость теории Лангмюра к данному случаю становится еще более заметной. Если бы адсорбция подчинялась уравнению Лангмюра, то в таком изображении мы должны были бы иметь прямую линию. На самом же деле, вместо прямой, получаем линию,

состоящую из нескольких прямолинейных участков. Графики (p , p/v) для облученных и необлученных цеолитов в первом приближении похожи. Это значит, что облучение вообще изменяет общее количество дефектов на поверхности, но, видимо, не вызывает сильных нарушений ее структуры.

После облучения цеолита его адсорбционная способность по отношению к водороду сильно растет и становится приблизительно того же порядка, что и адсорбция кислорода на цеолите. Относительное изменение адсорбционных способностей цеолитов по отношению к азоту и кислороду не особенно велико — значительно меньше, чем у водорода.

Из приведенных изотерм видно далее, что разница между облученными и необлученными цеолитами особенно заметна для области давлений в интервале $10^{-3} - 10^{-1}$ мм рт. ст.

При переходе к областям высокого вакуума ($10^{-4} - 10^{-6}$ мм рт. ст.) и относительно больших давлений (выше 10^{-1} мм рт. ст.) величина гамма-адсорбционного эффекта уменьшается.

Значение гамма-адсорбционного эффекта не одинаково для разных газов. Для благородных газов (He, Ar) оно близко к нулю.

Ниже приводятся величины гамма-адсорбционного эффекта для цеолита 13X (NaX) при температуре -196°C в области $10^{-1} - 10^{-3}$ мм рт. ст.:

Газ-адсорбат	Гамма-адсорбционный эффект, $\text{см}^3_{\text{норм}}$
Кислород	0,60
Азот	0,47
Воздух	0,40

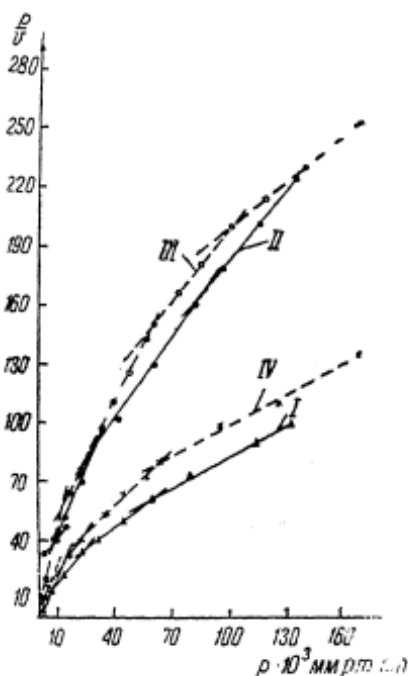


Рис. 11. Проверка применимости уравнения изотермы Лангмюра:

I, II — необлученный силикагель;
III, IV — облученный.

Водород	0,80
Гелий	0,00
Метан	0,50

Силикагели. Были сняты изотермы для двух типов силикагелей: крупнопористого КСК и мелкопористого КСМ-6. Полученные изотермы силикагелей КСМ и КСМ-6 приведены на рис. 12. Как видно, изотермы для всех газов нелинейны. Эта нелинейность проявляется более выпукло при переходе от крупнопористого КСК (с большими порами и относительно небольшой удельной поверхностью), к мелкопористому КСМ-6 (с малыми порами и большой удельной поверхностью). Нелинейность изотерм адсорбции силикагелей свидетельствует о том, что и в этом случае индуцированная адсорбция не согласуется с теорией Лангмюра. Нелангмюровская изотерма получилась потому, что адсорбция происходила или на неоднородной поверхности, или вообще по законам, отличным от известных.

Необлученные силикагели, как и цеолиты, незначительно адсорбируют водород. Облучение силикагелей заметно активизирует их поверхность по отношению к водороду, и количество адсорбированного водорода становится сравнимым с количеством адсорбированного кислорода и азота.

Приводим значения гамма-адсорбционного эффекта для силикагелей КСК и КСМ-6 и разных адсорбатов в области давлений $10^{-1} - 10^{-3}$ мм рт. ст. и при температуре — 196°С:

Газ-адсорбат	Гамма-адсорбционный эффект, $с.м.^3_{\text{норм}}$	
	КСК	КСМ-6
Воздух	0,20	0,40
Водород	0,35	0,70
Кислород	0,30	0,58
Азот	0,20	0,35
Метан	0,23	0,40

7. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ГАММА-АДСОРБЦИОННОГО ЭФФЕКТА

Как и в случае обычной, классической адсорбции газов, на величину индуцированной адсорбции заметно влияет температура системы адсорбент — адсорбат. Повышение температуры вызывает уменьшение величины наблюдаемого эффекта, а понижение ее — рост эффекта.

Экспериментальные исследования температурной зависимости индуцированной адсорбции осуществляли следующим образом.

В одной серии опытов образцы исследуемых гелей были помещены в криостат, установленный непосредственно у

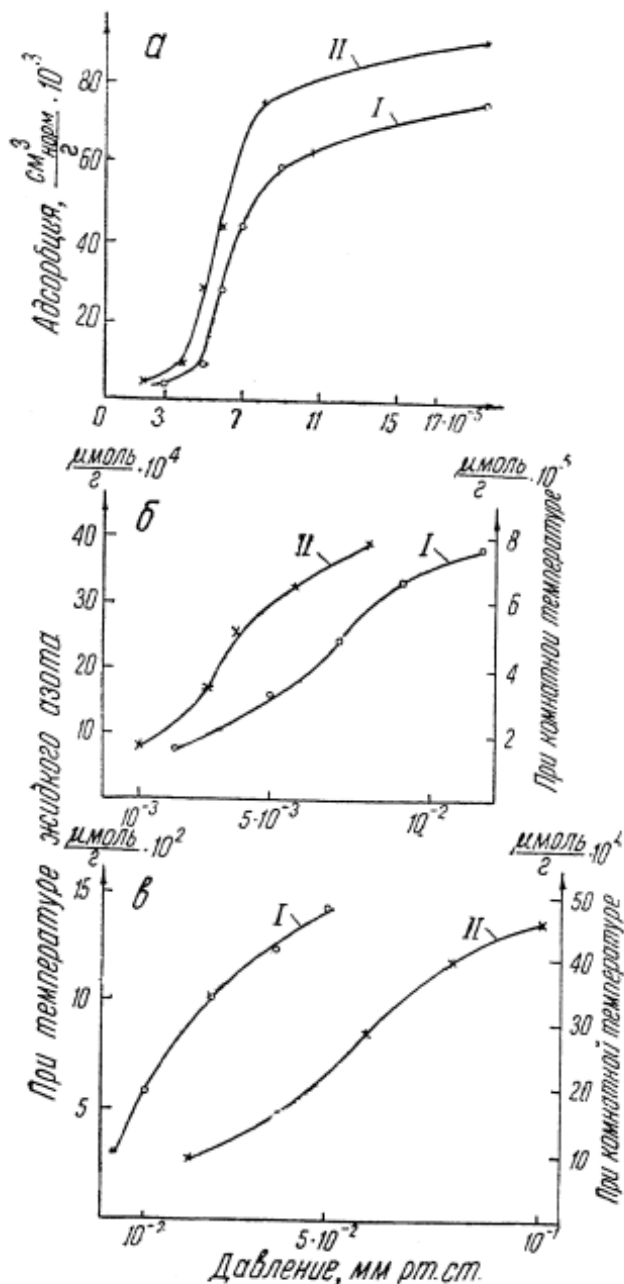


Рис. 12. Изотерма адсорбции газа на поверхности силикагеля:

а — КСМ-6 при $p_0 = 7 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст., $T = -196^\circ\text{C}$, воздух; I — необлученный; II — облученный; б — КСК, облученного при $T = -196^\circ\text{C}$ (I) и $T = +20^\circ\text{C}$ (II), водород; в — КСК, облученного при $T = -196^\circ\text{C}$ (I) и $T = +20^\circ\text{C}$ (II), кислород.

источника гамма-облучения. Криостат позволял поддерживать различную температуру образцов в момент облучения — от 0°C до -130°C (рис. 13). В другой серии опытов образцы облучали при комнатной температуре. После облучения

перед проведением измерений, температуру облученных ампул понижали до соответствующей температуры криостата.

Результаты исследований показали следующее.

1. Величина наблюдаемого гамма-адсорбционного эффекта не зависит от того, при какой температуре производится облучение: при комнатной или при более низких, порядка -100 , -130°C . Следовательно, новые адсорбционные центры, которые создаются на поверхности гелей под действием гамма-облучения, — образования довольно устойчивые и при повышении температуры от -130°C до комнатной или еще выше не исчезают.

2. При понижении температуры гелей их адсорбционная способность возрастает и без облучения.

Однако у необлученных гелей адсорбционная способность изменяется меньше, чем у облученных. Кроме того, адсорбированные газовые молекулы на необлученных гелях оседают менее прочно, чем на облученных.

При повышении температуры до комнатной имеющиеся на поверхности необлученных гелей газовые молекулы почти полностью отрываются, в то время как с облученной поверхностью гелей молекулы связаны довольно крепко и начинают отрываться только при более высоких температурах. Гамма-адсорбционный эффект полностью исчезает лишь при температурах гелей порядка 200 — 300°C . Другими словами, при этих температурах происходит полный отжиг радиационного эффекта.

3. Повторным облучением полностью отожженных гелей восстанавливается гамма-адсорбционный эффект, причем прежнего своего значения он достигает при меньшем значении дозы облучения. Каждая процедура «повторный отжиг — облучение» снижает величину дозы, необходимую для полу-

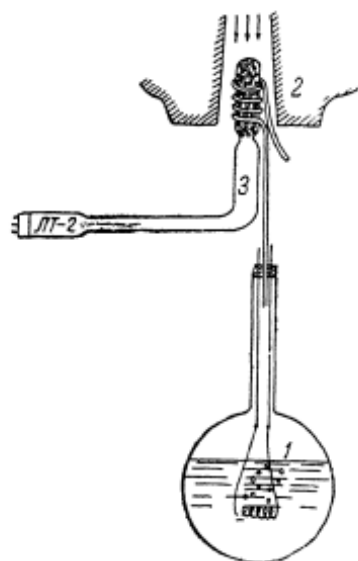


Рис. 13. Криостат:

1—сосуд Дьюара; 2—гамма-источник; 3—адсорбционная ампула.

чения определенного значения гамма-адсорбционного эффекта (рис. 14), т. е. при каждой процедуре облучение — отжиг происходит своеобразная «формовка» — активация поверхности геля — явление, аналогичное тому, которое имеет место при формовке электродов аккумуляторов.

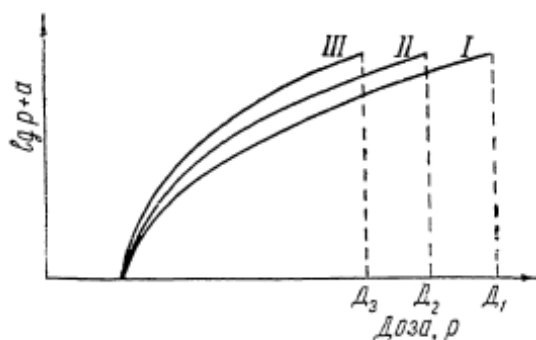


Рис. 14. Влияние повторных отжигов на ход индуцированной адсорбции.

При температурах до $+60^{\circ}\text{C}$ заметного отжига наблюдаемого эффекта не происходило. Образцы облученных силикагелей в откачанных стеклянных и металлических ампулах хранились в лаборатории в течение нескольких месяцев при комнатной температуре. За это время в ампулах не обнаружено заметного изменения давления газа. Так же ведут себя и синтетические цеолиты. У контрольных облученных ампул с цеолитами 13X (NaX) и CaA5 Å за 2 месяца хранения при температурах до 40°C изменения давления, контролируемого манометрической лампой, не отмечено.

8. ОТЖИГ ПОВЕРХНОСТНОГО РАДИАЦИОННОГО ЭФФЕКТА (ДЕСОРБЦИЯ ГАЗОВ)

Образовавшиеся при облучении дефекты — вакансии и внедренные атомы — остаются неизменными лишь в том случае, если облучение и исследование ведутся при достаточно низких температурах, когда подвижность дефектов сильно ограничена. Однако температура, при которой возникает подвижность дефектов, всегда намного ниже той, которая требуется для явлений диффузии, так как энергия активации для миграции дефектов всегда составляет какую-то долю от энергии активации самодиффузии. Если температура достаточно велика для обеспечения подвижности дефектов

в кристаллической решетке, то они, как правило, испытывают ряд превращений. Во-первых, вакансии и внедренные атомы при встрече могут взаимно уничтожаться (аннигиляция). Большинство исследователей считают, что наиболее вероятным местом частичной аннигиляции дефектов являются дислокации, постоянно присутствующие в кристаллах. Адсорбция дефектов дислокациями приводит к закреплению последних.

Таким образом, повышение температуры адсорбентов-гелей всегда приводит к интенсификации процесса исчезновения дефектов вследствие их аннигиляции. Другими словами, происходит процесс отжига поверхностного радиационного эффекта. Поскольку дефекты на поверхности играют роль адсорбционных центров, с повышением температуры происходит уменьшение адсорбционной способности гелей. Газовые молекулы, ранее находившиеся на дефектах, при аннигиляции освобождаются и выделяются в объем — происходит десорбция адсорбированных газов.

Флетчер и Браун [37] указали, что если нарушения, подвергающиеся отжигу, состоят из вакансий и внедренных атомов, то возможны три типа восстановления. Предлагая эти типы отжига, они предполагают, что вакансии являются более подвижными дефектами и применяют уравнение диффузии для исследования процесса беспорядочной миграции вакансий к сферическим «ловушкам», представляющим собой внедренные атомы.

Первый тип отжига, по Флетчеру и Брауну, — когда внедренный атом и вакансия находятся на близком расстоянии друг от друга и рекомбинируют при достаточном повышении температуры. Этот процесс происходит по типу химических мономолекулярных реакций или в результате наложения нескольких таких процессов.

При втором типе отжига внедренные атомы и вакансии достаточно удалены друг от друга, так что имеется конечная вероятность выхода этих дефектов из области возможного влияния. Здесь соответствующая функция захвата более сложна. Задачу перемещения дефектов в данном случае можно решить на основе теории диффузии. На этой стадии подвижной дефект либо рекомбинирует с соседней ловушкой, либо диффундирует на такое расстояние, что уже не может возвратиться.

Если $n(0)$ вакансий начинает двигаться на расстоянии b от такой ловушки с радиусом a в бесконечной изотропной трехмерной среде, то число $n(t)$ вакансий, сохраняющихся к моменту времени t , определяется уравнением

$$n(t) = n(0) \left\{ 1 - \frac{a}{b} + \frac{a}{b} \Phi \left(\frac{b-a}{2(Dt)^{1/2}} \right) \right\}, \quad (8.1)$$

где D — коэффициент диффузии вакансий. Для поверхностных дефектов, у которых диффузия возможна только в двух направлениях, сферическая ловушка, используемая при решении трехмерной задачи, заменяется двумерной круглой ловушкой. Решение имеет вид [36]

$$n(t) = n(0) \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{e^{-y^2 Dt}}{y} \left\{ \frac{Y_0(by) I_0(ay) - Y_0(ay) I_0(by)}{I_0^2(ay) + Y_0^2(ay)} \right\} dy; \quad (8.2)$$

здесь I_0 и Y_0 — функция Бесселя нулевого порядка.

Последний механизм, по Флетчеру и Брауну, представляется в таком виде. Вакансии, удаляющиеся от соответствующих им внедренных атомов, диффундируют и рекомбинируют с другими внедренными атомами. На третьей стадии те дефекты, которые удалились от своих первоначальных партнеров, диффундируют в различных направлениях до тех пор, пока не рекомбинируют с более удаленными дефектами. Предполагается, что эта стадия подчиняется просто кинетике реакции второго порядка, а именно

$$\frac{dn}{dt} = cn^2 e^{-\epsilon/kT}, \quad (8.3)$$

где ϵ — энергия активации миграции внедренных атомов. Энергию активации миграции экспериментально обычно определяют, измеряя время, необходимое для уменьшения концентрации дефектов в процессе отжига при температуре T_1 , до некоторого заданного значения n [38]. Пусть это время t_1 ; кроме того, измеряется время t_2 , необходимое для уменьшения концентрации дефектов до того же значения n в идентичном образце во время отжига при другой температуре T_2 . Поскольку можно считать, что Kt — независимая переменная уравнения

$$-\frac{dn}{dt} = Kf(n),$$

легко видеть, что

$$\frac{K(T_1)}{K(T_2)} = \frac{t_2}{t_1}. \quad (8.4)$$

Из этого соотношения, используя выражение $K(T) = K_0 e^{-\epsilon/kT}$,

можно определить ε :

$$\frac{K_0 e^{-\varepsilon/kT_1}}{K_0 e^{-\varepsilon/kT_2}} = \frac{t_2}{t_1},$$

отсюда

$$\varepsilon = \frac{K}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} \ln \frac{t_2}{t_1}. \quad (8.5)$$

Прежде чем перейти к экспериментальным результатам исследования явления отжига радиационного эффекта (десорбция газа), сделаем еще одно замечание.

В случае обычной классической адсорбции газов на поверхности гелей повышение температуры последних всегда приводит к уменьшению величины адсорбции и росту процесса десорбции (если нет активированной адсорбции). При хемосорбции в известном интервале повышение температуры вызывает рост величины адсорбции, но при достаточно высоких температурах величина адсорбции начинает уменьшаться с ростом температуры; одновременно растет десорбция газа.

Если не принимать во внимание небольшие гистерезисные явления, то кривые адсорбции и десорбции при повышении и понижении температуры совпадают. Это значит, что количество адсорбционных центров на поверхности гелей при каждой температуре имеет вполне определенное значение.

Газовые молекулы, десорбированные при повышении температуры, будут снова адсорбированы той же поверхностью при понижении температуры до прежнего значения.

Другую картину мы наблюдали при индуцированной адсорбции. Здесь повышение температуры всегда сопровождается уменьшением величины адсорбции и ростом десорбции. (В случае адсорбции и десорбции газовых смесей наблюдаются некоторые отклонения от этого правила, об этом речь будет идти в следующем параграфе). Однако при понижении температуры до прежнего значения мы не наблюдаем адсорбции газовых молекул, которые были десорбированы и которые до процесса десорбции были дополнительно адсорбированы после облучения геля гамма-лучами. Отсюда можно утверждать, что, по-видимому, адсорбционные центры, возникающие на поверхности при облучении, отличаются от обычных, нерадиационных адсорбционных центров. Как показали результаты изучения адсорбции и десорбции газов, радиационные адсорбционные центры при повышении температуры исчезают совершенно, в то время как обычные,

нерадиационные центры, от температуры не исчезают. Если даже и происходит их исчезновение, то они при соответствующих условиях снова появляются.

Десорбция газовых молекул в случае классической адсорбции происходит вследствие увеличения колебательной энергии молекул при повышении температуры. При достижении необходимого значения колебательной энергии молекулы отрываются от адсорбционных центров, но сами адсорбционные центры при этом не исчезают: наоборот, их число с увеличением температуры даже возрастает.

Иначе ведут себя радиационные центры адсорбции. Здесь при повышении температуры газов, во-первых, молекулы начинают отрываться от поверхности вследствие увеличения колебательной энергии молекул и, во-вторых, сами адсорбционные центры исчезают, в результате чего молекулы, находящиеся на этих центрах, выделяются в объем.

Для экспериментального изучения отжига радиационного эффекта проводили две серии опытов. В одной серии изучали зависимость отжига (десорбцию элементарных газов) от температуры, в другой — временную зависимость отжига (десорбции) при какой-то определенной, достаточно высокой температуре.

В первой серии опытов облученный образец геля в запаянной ампуле, снабженной манометрической лампой, нагревали до определенной температуры, затем охлаждали до комнатной и фиксировали показание манометрической лампы. После этого температуру образца повышали до следующей, более высокой, и снова фиксировали значения установившегося равновесного давления при охлаждении до комнатной температуры и т. д. до полного выделения адсорбированного при облучении газа. Опыты показали, что гамма-адсорбционный эффект полностью исчезает на всех гелях при температуре 200—300°C.

Во втором опыте температуру ампулы с образцом поднимали возможно быстрее до определенной температуры выше 150°C. Затем наблюдали десорбцию газа при этой температуре в зависимости от времени.

При отжиге радиационного эффекта исчезновение радиационных адсорбционных центров происходит по закону или бимолекулярной, или мономолекулярной реакции. В большинстве случаев центры исчезают по закону бимолекулярной реакции, т. е.

$$\frac{dn}{dt} = Kn^2 e^{-\epsilon/kT}, \quad (8.6)$$

где ϵ — энергия активации.

При исследовании отжига в замкнутом объеме число исчезающих центров будет характеризоваться давлением выделяющегося при этом газа. В этом случае решение уравнения (8.6) может быть представлено в таком виде (при $T = \text{const}$):

$$p_t = A_0 + k'_0 t; \quad (8.7)$$

здесь A_0 и K'_0 — некоторые константы;

p_t — давление выделившегося газа в ампуле к моменту времени t .

В случае исчезновения активных центров по этому закону экспериментальные результаты должны находиться на прямой линии (8.7). Если произвести такое графическое построение, то полученные нами экспериментальные точки, неплохо укладываются на прямой линии, свидетельствующей о наличии в основном бимолекулярного закона исчезновения радиационных центров на силикагеле при отжиге. В разделе 5 при определении количества адсорбированных на радиационных дефектах газовых молекул в расчетные формулы был введен член n_0 , учитывающий отжиг поверхностного радиационного эффекта. После более детального рассмотрения этого процесса мы можем дать аналитическое выражение для указанного члена. Из формулы (8.6) можно определить n_t — число радиационных адсорбционных центров, оставшихся на поверхности гелей к моменту времени t , при данной температуре T геля. Количество адсорбционных центров, исчезающих вследствие отжига, тогда будет равно

$$n_0 = n - n_t = \frac{K_0 n^2 t + 2n}{1 + K_0 n t}. \quad (8.8)$$

Таким образом, мы нашли аналитическое выражение для члена, входящего в формулы раздела 5.

Формула (5.22) после подстановки значения n_0 будет иметь вид

$$N_n = \frac{\beta p}{1 + \beta p} A_{in} - \frac{K_0 A_{in}^2 + 2A_{in}}{1 + K_0 A_{in}}. \quad (8.9)$$

9. РАДИАЦИОННЫЙ ВЫХОД АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ

Для характеристики выхода продуктов реакций, протекающих под воздействием излучений и затраты энергии, в радиационной химии вводится особая величина — радиационно-химический выход, которую принято обозначать буквой

G. Под этой величиной понимают число молекул, ионов, атомов, свободных радикалов и т. п., образующихся при поглощении системой 100 эв энергии ионизирующего излучения.

В случае гамма-адсорбционных эффектов мы имеем дело с процессами, похожими на процессы, рассматриваемые в радиационной химии. Под действием гамма-облучения на поверхности гелей происходит образование смещенных атомов, вакансий и свободных радикалов вследствие разрыва химических связей и других радиационных дефектов. Эти дефекты могут являться адсорбционными центрами. При контакте поверхности, имеющей радиационные дефекты, с тем или иным газом молекулы последнего садятся на эти дефекты — происходит дополнительная, вызванная облучением адсорбция. Мы будем считать, что при этом на каждый радиационный дефект может осесть только одна газовая молекула или атом. В первом приближении поэтому можно считать, что количество газовых частиц, адсорбированных на поверхности, будет равняться количеству образованных под действием облучения радиационных дефектов.

В отличие от радиационной химии в нашем случае большая часть образованных дефектов в процессе адсорбции не участвует, а энергия на их образование расходуется. Под действием облучения дефекты — активные центры — образуются не только на поверхности гелей, но и во всем их объеме. Дефекты, расположенные внутри объема, адсорбционного эффекта не дают.

С целью количественной энергетической характеристики процесса образования дефектов — активных центров на поверхности гелей, по аналогии с радиационной химией введем величину, которую назовем радиационным выходом активных центров. Под этой величиной будем понимать количество адсорбционных центров — радиационных дефектов, образованных на поверхности геля при поглощении всем его объемом 100 эв энергии гамма-излучения.

В силу того, что зависимость выхода дефектов от величины поглощенной дозы не является линейной, радиационный выход для разных доз будет иметь различные значения. Ниже приведем значение этой величины G , соответствующее величине дозы, приводящей к началу насыщения эффекта.

При определении количества поглощенной гелем энергии будем считать, что дозиметрия в гомогенных средах эквивалентна дозиметрии в гетерогенных средах. Это не совсем правильно, но в первом приближении можно будет с этим согласиться. Для одних и тех же гамма-лучей значение дозы первичного излучения в любом другом веществе с атомным

номером Z за то же время, в том же месте, в тех же единицах будет

$$D_Z = D \frac{\gamma_Z}{\gamma} = D \frac{\rho_Z}{\rho} \frac{(\gamma_m)_Z}{\gamma_m},$$

где γ_Z и γ — истинные коэффициенты поглощения гамма-лучей;

$(\gamma_m)_Z$ и γ_m — те же коэффициенты, отнесенные к единице массы вещества с атомным номером Z и воздуха;

ρ_Z и ρ — соответствующие плотности этих веществ;

$\rho_Z(\gamma_m)_Z = \gamma_Z$ — линейный коэффициент электронного преобразования гамма-лучей в рассматриваемой среде.

Если поглощающее вещество по своему эффективному атомному номеру мало отличается от воздуха, т. е.

$$(Z_{эф})_Z \approx Z_{эф. \text{возд}},$$

то

$$(\gamma_m)_Z = \gamma_m,$$

и, следовательно,

$$D_Z = \frac{\rho_Z}{\rho} D. \quad (9.1)$$

Для гамма-лучей с энергией > 1 Мэв почти все электронные преобразования происходят через рассеяние. В этом случае

$$\frac{\gamma_Z}{\gamma} = f \left(\frac{\rho_Z}{\rho} \right),$$

так что формула (9.1) становится справедливой для вещества с любым Z . Поэтому при определении количества энергии гамма-лучей, поглощенных гелем, мы будем пользоваться формулой (9.1). Энергетический эквивалент рентгена в воздухе составляет 0,11 эрг в 1 см³ воздуха при нормальных условиях (1,293 · 10⁻³ г воздуха).

Энергетический же эквивалент рентгена в гелях, согласно формуле (9.1), приближенно равен

$$D_{гель} = 0,11 \cdot \frac{0,42}{129 \cdot 10^{-5}} = 320 \text{ эрг.}$$

Из данных наших экспериментов следует, что при облуче-

нии 1 г силикагеля КСК гамма-лучами дозой 0,8 Mr на его поверхности дополнительно адсорбируется:

водорода	$15,6 \cdot 10^{-6}$	молей, или $9,4 \cdot 10^{18}$ молекул;
кислорода	$13 \cdot 10^{-6}$	молей, или $7,83 \cdot 10^{18}$ молекул;
азота	$8,9 \cdot 10^{-6}$	молей, или $5,36 \cdot 10^{18}$ молекул;
метана	$10,2 \cdot 10^{-6}$	молей, или $6,1 \cdot 10^{18}$ молекул;

при облучении 1 г цеолита 13X (NaX) той же дозой дополнительно адсорбируется:

водорода	$35,6 \cdot 10^{-6}$	молей, или $21,5 \cdot 10^{18}$ молекул;
кислорода	$26,7 \cdot 10^{-6}$	молей, или $16 \cdot 10^{18}$ молекул;
азота	$21 \cdot 10^{-6}$	молей, или $12 \cdot 10^{18}$ молекул.

Облучение дозой 0,8 Mr 1 см³ ($\rho = 0,42$) силикагеля приводит к поглощению $2,56 \cdot 10^8$ эрг = $1,59 \cdot 10^{20}$ эв энергии. Следовательно, радиационные выходы активных центров на поверхности силикагеля КСК составляют для:

водорода

$$G_{H_2} = \frac{9,4 \cdot 10^{18} \cdot 100}{3,8 \cdot 10^{20}} = 2,47 \frac{\text{активных центров}}{100 \text{ эв}};$$

кислорода

$$G_{O_2} = \frac{7,83 \cdot 10^{18} \cdot 100}{3,8 \cdot 10^{20}} = 2,06 \frac{\text{активных центров}}{100 \text{ эв}};$$

азота

$$G_{N_2} = \frac{5,36 \cdot 10^{18} \cdot 100}{3,8 \cdot 10^{20}} = 1,4 \frac{\text{активных центров}}{100 \text{ эв}}.$$

Радиационные выходы активных адсорбционных центров на поверхности цеолита 13X (NaX) равны для

водорода

$$G_{H_2} = \frac{24,5 \cdot 10^{18} \cdot 100}{2,4 \cdot 10^{20}} = 9,0 \frac{\text{активных центров}}{100 \text{ эв}};$$

кислорода

$$G_{O_2} = \frac{16 \cdot 10^{18} \cdot 100}{2,4 \cdot 10^{20}} = 6,6 \frac{\text{активных центров}}{100 \text{ эв}};$$

азота

$$G_{N_2} = \frac{12,6 \cdot 10^{18} \cdot 100}{2,4 \cdot 10^{20}} = 5,2 \frac{\text{активных центров}}{100 \text{ эв}}.$$

Следует отметить, что величина гамма-адсорбционного эффекта очень сильно зависит от характера предварительной термовакuumной обработки геля.

10. МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОБЛУЧЕНИЯ НА ПРОЦЕССЫ АДСОРБЦИИ И ДЕСОРБЦИИ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

Выше было показано, что облучение поверхности гелей гамма-лучами приводит к созданию на поверхности их новых адсорбционных центров, отличных от обычных центров. Облучение изменяет не только характер адсорбции, но и десорбционный процесс. Газовые молекулы, адсорбированные на радиационных адсорбционных центрах, связаны с поверхностью более прочной связью и поэтому десорбция таких молекул происходит при более высокой температуре, чем десорбция молекул, осевших на обычных центрах. Таким образом, под действием облучения интервал температур с максимумом выделения элементарных газов сдвигается в сторону более высоких температур. Представляет существенный интерес исследовать влияние облучения на процессы адсорбции и десорбции газовых смесей.

С указанными процессами на практике приходится сталкиваться очень часто. В большинстве технических приложений адсорбционных процессов имеют дело скорее со смесями газов, чем с отдельными газами. В основном адсорбция происходит из смесей и даже в тех случаях, когда мы говорим об адсорбции индивидуальных газов, в действительности обычно наблюдается всего лишь резкое преобладание адсорбции одного газа.

Если адсорбция газовых смесей в области больших покрытий и капиллярной конденсации на сегодняшний день достаточно хорошо изучена, то этого нельзя сказать об адсорбции смесей газов на гелях при общем заполнении, составляющем доли монослоя.

Что же касается влияния облучения на адсорбцию и десорбцию газовых смесей, то это пока совершенно неисследованная область. Детальное изучение процессов адсорбции и десорбции газовых смесей нельзя проводить на обычных адсорбционных установках. Для этого требуется масс-спектрометрическая установка.

Применение масс-спектрометрического анализа позволяет уточнить данные о природе компонентов газовой фазы, десорбирующихся с поверхности адсорбентов при нагревании.

Для изучения процессов адсорбции и десорбции смесей и влияния на это облучения мы использовали масс-спектрометр МХ-1302. Была исследована адсорбция и десорбция бинарной и тройной смеси газов (азот, водород, кислород) на поверхности цеолитов и силикагелей. Газ-адсорбат вво-

дили в камеру анализатора не через обычную, общепринятую систему напуска: ампула напуска — промежуточный объем — баллон напуска — камера анализатора, а через специальный отросток на масс-спектрометре без промежуточного объема, связанный через запорный вентиль с камерой анализатора. К этому отростку припаивали систему с образцом-гелем.

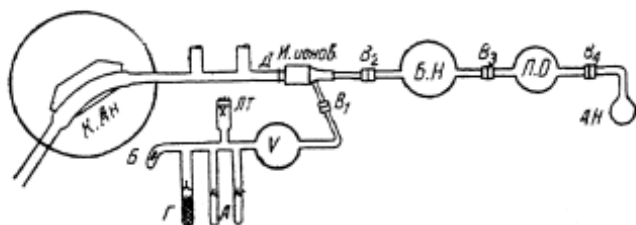


Рис. 15. Схема масс-спектрометрической установки:

КА — камера анализатора, Д — диафрагма, БН — баллон напуска; ПО — промежуточный объем; АН — ампула напуска; V_1 , V_2 , V_3 и V_4 — запорные вентили; V — стеклянный шар — дополнительный объем для уменьшения влияния откачки; ЛТ — манометрическая лампа; Г — ампула с гелем; А — ампула с газом; Б — боек.

На рис. 15 схематически представлена система с образцом-гелем, соединенная с масс-спектрометром. Общий объем системы около 1250 см^3 . Систему с образцом откачивали до разрежения порядка $10^{-4} \text{ мм рт. ст.}$, после чего через обычную систему напуска в нее вводили исследуемую смесь газов. Суммарное давление контролировали манометрической лампой. По достижении необходимого давления запирали вентиль V_2 и количественный и качественный состав смеси исследовали масс-спектрометром. Затем, отсоединив вентилем V_1 систему с образцом от масс-спектрометра, бойком Б разбивали стеклянную тонкую перегородку и приводили в контакт адсорбат с адсорбентом-гелем.

Ампулу Г с гелем перед припайкой к системе масс-спектрометра подвергали термовакуумной обработке при температуре $350\text{--}400^\circ\text{C}$ в течение нескольких часов. Отплавляли ее от вакуумной установки при давлении газов порядка $10^{-5} \text{ мм рт. ст.}$

Для соблюдения одинакового режима подготовки образцы готовили попарно. Один из образцов после обработки и отпайки от вакуумной установки облучали нужной дозой гамма-лучей.

Исследуемая область давлений в опытах по десорбции была $1 \cdot 10^{-1}\text{--}10^{-2} \text{ мм рт. ст.}$ Парциальные давления ком-

понентов бинарной смеси менялись в пределах от 20 до 80% от общего суммарного давления.

Адсорбцию изучали при температуре -196°C . При постепенном повышении температуры происходила десорбция. При каждой температуре гель выдерживали в течение 40—45 мин.,

что, как показали опыты, вполне достаточно для достижения адсорбционного равновесия. Десорбцию бинарной смеси (кислород, азот) изучали в пределах от температуры жидкого азота до 400°C . Каждое измерение вызывало уменьшение давления в системе из-за откачки.

На получение каждой экспериментальной точки десорбционной кривой требовалось около 3—5 мин. И если взять за среднюю скорость вытекания газа, из объема 10^{-4} л·мк/сек, то влияние откачки при каждом измерении будет составлять около 1% и в общей сложности для всей кривой десорбции — 8—15% в зависимости от количества измерений.

Цеолиты. Сначала мы изучали кинетику процесса адсорбции бинарной смеси на поверхности синтетического цеолита CaA5A при температуре 20°C . На рис. 16 приведены кинетические кривые адсорбции кислорода и азота на поверхности облученного и необлученного цеолита.

На этом графике по оси ординат отложено давление газа над гелем, выраженное в единицах ионного тока, по оси абсцисс — время адсорбции в минутах. Из графиков видно, что и величина, и скорость адсорбции азота на поверхности необлученного цеолита больше, чем кислорода. Основная масса как кислорода, так и азота адсорбируется в течение первой минуты контакта адсорбата с адсорбентом. Равновесное давление в обоих случаях устанавливается через 35—40 мин.

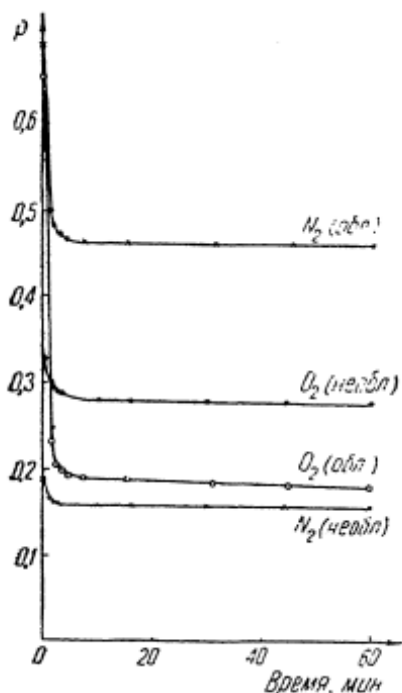


Рис. 16. Кинетика процесса адсорбции кислорода и азота на поверхности облученного и необлученного цеолита.

Облучение вызывает активацию поверхности особенно сильно для кислорода. Адсорбционная способность поверхности цеолита под действием облучения увеличивается в отношении как кислорода, так и азота. Если до облучения азот адсорбировался лучше кислорода, то после облучения лучше адсорбируется кислород.

Таблица 1

Образец	$\Delta p/p_0$	
	кислород	азот
Облученный	0,375	0,27
Необлученный	0,13	0,18
Облученный	0,59	0,40
Необлученный	0,16	0,23
Облученный	0,30	0,25
Необлученный	0,13	0,16
Облученный	0,74	0,27
Необлученный	0,70	0,33

Сказанное хорошо иллюстрируется данными табл. 1. За меру адсорбции принято отношение $\frac{\Delta p}{p_0} = \frac{p_0 - p_t}{p_0}$, где p_0 — начальное парциальное давление газа, p_t — парциальное давление такого же газа после установления адсорбционного равновесия.

Из табл. 1 далее следует, что если для необлученного цеолита $(\Delta p/p_0)_{O_2}/(\Delta p/p_0)_{N_2} = 0,7$, то для облученных образцов это отношение порядка 1,5—2,5.

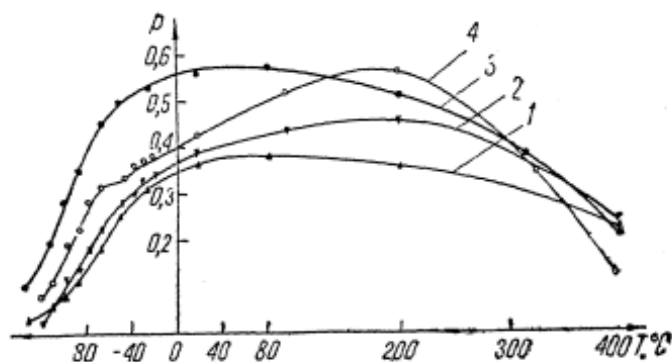


Рис. 17. Зависимость десорбции азота и кислорода с поверхности облученного и необлученного цеолита от температуры:

десорбция азота: 1—с необлученного цеолита; 2—с облученного; 3—кислорода с необлученного цеолита; 4—с облученного.

Далее была исследована десорбция азота и кислорода с поверхности облученного и необлученного цеолита. На рис. 17 приведены кривые десорбции. По оси ординат отложено давление над адсорбентом в единицах ионного тока, по оси абсцисс — температура в градусах Цельсия.

Рис. 18 иллюстрирует зависимость удельной десорбции ($\Delta p/\Delta T$) от температуры цеолита. На рис. 18 пунктирные кривые относятся к десорбции с поверхности необлученных образцов.

Из кривых десорбции рис. 18 видно, что кислород с поверхности необлученного цеолита начинает десорбироваться

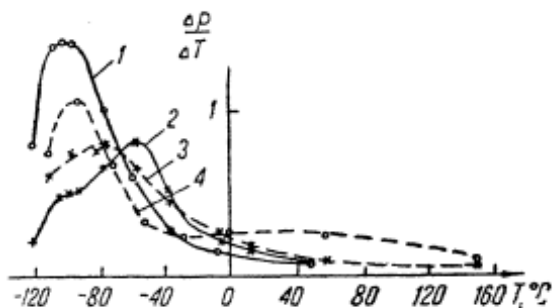


Рис. 18. Зависимость удельной десорбции ($\Delta p/\Delta T$) азота и кислорода от температуры цеолита:

удельная десорбция: 1—кислорода на необлученном цеолите; 2—азота на необлученном цеолите; 3—на облученном; 4—кислорода на облученном цеолите.

раньше (при более низкой температуре), чем азот, и его удельная десорбция $\Delta p/\Delta T$ достигает максимума при температуре $-110, -100^\circ\text{C}$, постепенно убывая в области более высоких температур. При положительных температурах удельная десорбция кислорода очень мала.

Азот начинает десорбироваться при более высокой температуре, чем кислород, независимо от соотношения их парциальных давлений. Максимум удельной десорбции азота лежит в области -60°C . Кроме этого большого максимума удельной десорбции, имеется еще едва заметный максимум при -100°C .

В области положительных температур наблюдается очень небольшая, но отличная от нуля десорбция. Из этих результатов эксперимента следует, что молекулы азота связаны с поверхностью, по-видимому, более прочной связью. Наличие на кривой удельной десорбции двух максимумов показывает, что центры, на которых адсорбируются молекулы азота, неодинаковы.

С поверхности облученного цеолита при более низких температурах кислород начинает десорбироваться раньше азота. Удельная десорбция его максимальна в области -100°C .

При более высоких температурах кислород ведет себя иначе, чем на облученном цеолите. В отличие от необлученного (где в области температур от -60°C и выше десорбция кислорода была уже незначительной) в облученном цеолите в области от -50° до $150-170^{\circ}\text{C}$ идет значительная десорбция кислорода. Едва заметный у необлученного цеолита

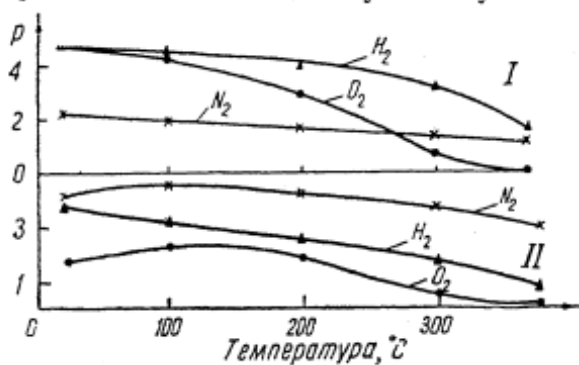


Рис. 19. Зависимость десорбции тройной газовой смеси от температуры:

I—необлученный цеолит; II—облученный цеолит.

максимум на кривой удельной десорбции азота при -100°C при облучении становится более заметным и сдвигается в область более высоких температур (-80°C), второй максимум в области -60°C сильно уменьшается. При положительных температурах удельная десорбция выше, чем у необлученного, но меньше, чем у кислорода.

В области высоких положительных температур как для облученных, так и для необлученных образцов наблюдалось значительное уменьшение количества кислорода вплоть до полного его исчезновения. Такое исчезновение кислорода, по-видимому, связано с химическими реакциями на поверхности цеолита (хемосорбция). Эта хемосорбция начинается при температуре около 150°C и достигает значительной величины в области $250-350^{\circ}\text{C}$. На рис. 19 показана кривая десорбции и хемосорбции кислорода в области положительных температур.

В процессе работы было замечено, что образцы цеолитов, прошедшие термовакуумную обработку при температуре 350°C , в десорбционных опытах при нагревании их немного выше этой температуры выделяют значительное количество окиси углерода и небольшое — углекислого газа. Если же образцы обрабатывать при 400°C , то при нагревании их выше

температуры обработки они выделяют большое количество углекислого газа и незначительное окиси углерода. В образовании на поверхности цеолитов этих соединений основную роль, возможно, играет кислород, который, как мы видели, при больших температурах очень интенсивно адсорбируется.

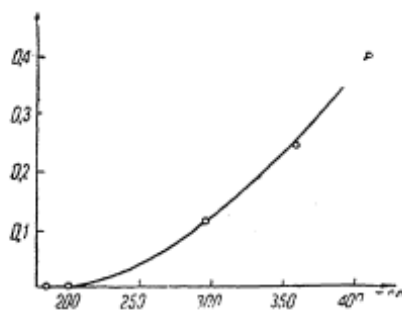


Рис. 20. Зависимость десорбции углекислого газа от температуры.

Таблица 2

Образцы	$\Delta p/p_0$		
	кислород	азот	водород
Необлученные	{0,14 0,135}	0,17 0,18	0,055 0,07
Облученные	{0,62 0,99}	0,38 0,60	0,50 0,82

По-видимому, этот кислород окисляет те органические соединения, которые всегда имеются на поверхности адсорбентов. Однако одним этим процессом нельзя объяснить происхождение большого количества CO_2 , десорбирующегося при высоких температурах. Вторым источником его, по нашему мнению, является адсорбированный при низких температурах CO_2 . Опыты показали, что цеолиты очень хорошо адсорбируют как окись углерода, так и углекислый газ при температурах ниже 100°C . Эти газы начинают заметно десорбироваться только при 300°C и максимум их выделения лежит в области $400\text{—}450^\circ\text{C}$ (рис. 20).

Далее были изучены адсорбция и десорбция тройной смеси (азот, водород и кислород) на поверхности облученного и необлученного цеолита.

Из табл. 2, где приведены значения величин $\frac{\Delta p}{p_0}$ для кислорода, азота и водорода при температуре 20°C , видно, что адсорбционная способность поверхности необлученного цеолита в отношении водорода очень мала, а адсорбция азота лучше, чем кислорода. Гамма-облучение цеолита вызывает значительное изменение поверхностных свойств.

После облучения происходит заметное увеличение адсорбционной способности поверхности по отношению к кислороду и особенно водороду. Из-за незначительности величины адсорбции водорода на поверхности необлученного цеолита почти незаметно его влияние на величину адсорбции кисло-

рода и азота и наоборот, влияние последних двух газов на адсорбцию водорода.

Как показали результаты опытов, присутствие молекул водорода на поверхности цеолита вызывает увеличение ее адсорбционной способности по отношению к кислороду и азоту.

Было установлено, что при наличии в адсорбционном объеме водорода величина адсорбции кислорода увеличивается на 10—20% и азота — на 4—6%. Обратного влияния азота и кислорода на адсорбцию водорода не обнаружено.

Исследования десорбции смеси газов с поверхности облученного и необлученного цеолитов показали, что в области отрицательных температур кривые десорбции кислорода и азота подобны кривым десорбции в случае бинарной газовой смеси с несколько меньшей десорбцией с облученного цеолита (см. рис. 19).

В области положительных температур у необлученного цеолита было обнаружено уменьшение количества газа над адсорбентом по мере повышения температуры. Это особенно заметно у кислорода. Для водорода и азота хотя и наблюдается подобное явление, но в значительно меньшей степени, чем у кислорода.

У облученного цеолита с повышением температуры возникает частичная (10—15% адсорбированного газа) десорбция водорода, кислорода и азота. По-видимому, при положительных температурах на поверхностях цеолитов происходят химические реакции с участием исследуемых газов, в результате чего отмечается общее уменьшение их количества в адсорбционном объеме (хемосорбция).

Силикагели. Далее были исследованы десорбция и адсорбция смеси газов на поверхности крупнопористого силикагеля КСК.

В температурном интервале —197, +100°C адсорбция водорода из тройной смеси (водород, азот, кислород) протекает так же, как в водороде без примесей газов.

Как и у цеолитов, присутствие молекул водорода в адсорбционном объеме вызывает повышенную адсорбцию молекул кислорода и азота. Дополнительная адсорбция кислорода и азота, вызванная присутствием молекул водорода на поверхности силикагеля, зависит от парциальных давлений не кислорода и азота, а только водорода. На рис. 21 показана зависимость дополнительной, вызванной водородом, адсорбции кислорода и азота от парциального давления водорода при комнатной температуре [46]. Здесь по оси ординат отложено количество адсорбированного газа, по оси

абсцисс — парциальное давление водорода в смеси в миллиметрах ртутного столба.

Как видно из графика, дополнительная адсорбция, вызванная водородом, растет с повышением парциального давления водорода только до определенного его значения.

Таблица 3

Равновесное давление газа, мм рт. ст.	Адсорбция кислорода, $\mu\text{моль/г}$	
	без водорода	в присутствии водорода
$5 \cdot 10^{-3}$	0,44	0,8
$1 \cdot 10^{-2}$	0,57	0,9
$3 \cdot 10^{-2}$	0,60	1,0
$6 \cdot 10^{-2}$	0,70	1,1
$9 \cdot 10^{-2}$	0,90	1,3

В нашем случае при значении давления водорода порядка 10^{-2} мм рт. ст. она достигает степени насыщения. Дальнейшая добавка водорода в адсорбционный объем уже не вызывает дополнительной адсорбции.

В табл. 3 приведены данные, показывающие влияние водорода на адсорбцию кислорода при постоянном значении парциального давления водорода 10^{-2} мм рт. ст. Так же, как и в случае цеолитов, гамма-облучение силикагеля вызывает изменение величины как адсорбции, так и десорбции отдельных компонент тройной газовой смеси (H_2 , N_2 , O_2).

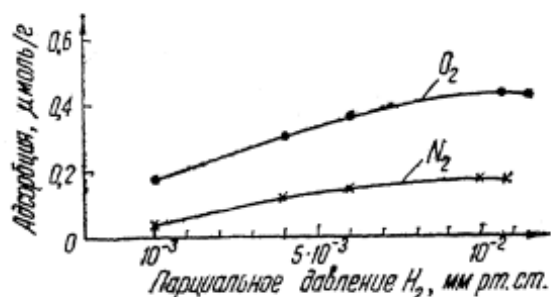


Рис. 21. Зависимость дополнительной, вызванной водородом, адсорбции кислорода и азота от парциального давления водорода.

На рис. 22 показаны кривые адсорбции и десорбции водорода, кислорода и азота (совместно адсорбированные на поверхности облученного и необлученного силикагеля КСК) в области температур от -196 до $+60^\circ\text{C}$. Из этих графиков следует, что на поверхности необлученного силикагеля адсорбция водорода в интервале температур от комнатной до -120 , 130°C едва заметна. При температуре ниже -130° происходит резкое возрастание (около 10 раз) адсорбции.

Кислород при комнатной температуре адсорбируется значительно лучше водорода (в 4—5 раз). При температуре ниже -20 , -30° начинается рост адсорбции, продолжаю-

щийся до $+100^{\circ}\text{C}$. В этом случае величина адсорбции почти в два раза больше, чем при комнатной температуре.

Адсорбция азота незначительна и ее величина почти не зависит от температуры.

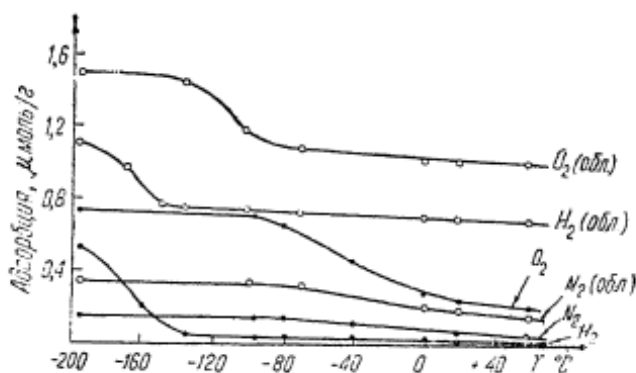


Рис. 22. Влияние гамма-облучения на процессы адсорбции — десорбции тройной газовой смеси.

Десорбция рассматриваемых газов происходит по этим же кривым (рис. 22). Гамма-облучение довольно значительно активизирует поверхность силикагеля по отношению к водороду и кислороду. Адсорбция и десорбция водорода увеличиваются примерно в 10—12 раз, а кислорода — в 2,5—3 раза.

Ход кривых адсорбции — десорбции подобен ходу соответствующих кривых для необлученного силикагеля с той лишь разницей, что облучение вызывает сдвиг границы низкотемпературного скачка величин адсорбции и десорбции в сторону более низких температур.

При повышении температуры раньше всех компонентов смеси выделяется водород. На необлученном силикагеле основная его масса десорбируется до -130 — -120°C , на облученном часть водорода десорбируется при температурах ниже -130° , однако значительное количество его остается на поверхности и начинает десорбироваться при положительных температурах.

Кислород и азот почти полностью десорбируются с поверхности необлученного силикагеля при низких температурах. С поверхности облученного силикагеля значительное количество кислорода и азота начинает десорбироваться при положительных температурах.

11. КИНЕТИКА ИНДУЦИРОВАННОЙ АДСОРБЦИИ

Рассматривая адсорбцию и десорбцию газовых смесей, мы показали, что процесс адсорбции происходит весьма быстро, основная масса газовой смеси адсорбируется в течение первых нескольких десятков секунд.

В случае смеси газов на скорость адсорбции отдельных компонентов заметное влияние оказывает состав смеси и последовательность введения газов в адсорбционный объем.

При рассмотрении кинетики адсорбции индивидуальных газов, исходя из газокинетической теории, следует ожидать, что и здесь в первые моменты должны быть очень большие скорости адсорбции, так как скорость адсорбции в основном зависит от количества молекул, падающих на поверхность в единицу времени, и от величины коэффициентов аккомодации. На скорость адсорбции значительное влияние должны оказывать неоднородности поверхности. Если в адсорбенте имеются длинные и очень тонкие поры и молекулы газа должны диффундировать в них, то адсорбция происходит в течение довольно долгого времени.

Кинетика адсорбции газов на свободной поверхности впервые была рассмотрена Лангмюром [39]. Он исходил из того, что скорость адсорбционного процесса, измеренная экспериментально, является разностью между скоростью, с которой молекулы конденсируются на поверхности, и скоростью, с которой они покидают эту поверхность. При установлении равновесия между этими процессами и постоянстве давления скорость адсорбции определяется из уравнения

$$\frac{d\theta}{dt} = K_1(1 - \theta) - K_2\theta; \quad (11.1)$$

здесь K_1 и K_2 — некоторые константы, причем $K_1 = K_1(p)$. Интегрирование этого уравнения дает

$$v = v_m (1 - e^{-Kt}), \quad (11.2)$$

где

$$K = K_1 + K_2, \quad v_m = \frac{K_1}{K_1 + K_2} v'_m.$$

Мы провели экспериментальное изучение кинетики адсорбции кислорода, азота и воздуха на поверхности облученных и необлученных цеолитов. В ампулу с цеолитом

(4 г) объемом 280—300 см³, которую предварительно подвергли термовакuumной обработке и откачали до 10⁻⁴ мм рт. ст., вводили из стеклянного шара исследуемый газ объемом 500 см³ и давлением 580 мм рт. ст. С момента введения начинался процесс адсорбции газа на геле и производилось наблюдение за давлением газа в ампуле.

На рис. 23 показаны графики изменения давления в замкнутом объеме с адсорбентом после введения дополнительного количества газа. По оси абсцисс отложено время наблюдения в минутах, по оси ординат — давление газа в объеме в миллиметрах ртутного столба. Ввиду того, что в первые минуты адсорбции скорость ее огромна, на рисунке не показан этот участок адсорбции.

Таблица 4

Адсорбция кислорода, азота и воздуха на поверхности облученного цеолита 13X(NaX) в зависимости от времени наблюдения, см³ норм

Время наблюдения, мин.	Кислород	Азот	Воздух
2	235	275	295
4	312	335	358
6	336	338	370
8	340	342	375

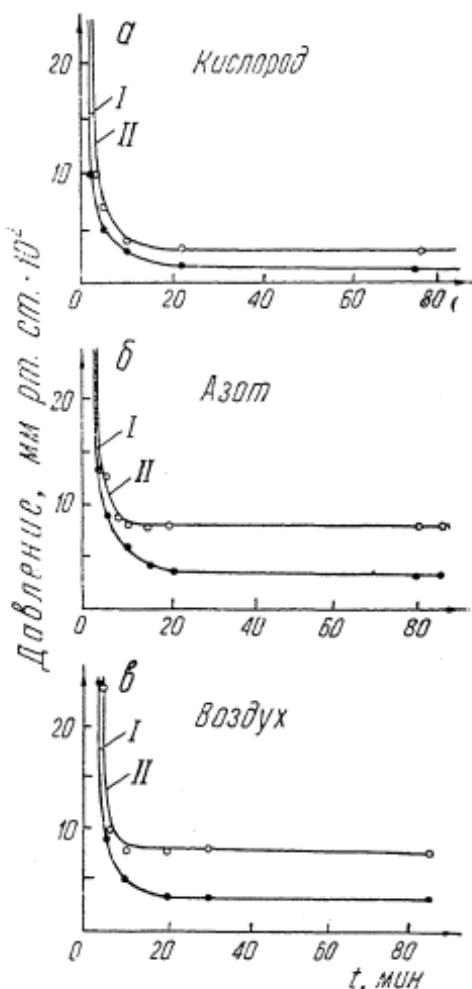


Рис. 23. Кинетика адсорбции на поверхности облученного и необлученного цеолита 13X(NaX):

а — кислорода; б — азота; в — воздуха; I — облученный; II — необлученный.

Данные об адсорбции в первые моменты контакта адсорбата с облученным адсорбентом приведены в табл. 4.

Как видно из рис. 23 и таблицы, облучение вызывает значительное увеличение скорости адсорбции. В первом приближении количество газа, адсорбированное на поверхности цеолита в первые минуты с момента начала адсорбции, аппроксимируется эмпирической зависимостью вида

$$v = v_m (1 - e^{-Kt}), \quad (11.3)$$

где v — количество газа, адсорбированное на поверхности цеолита к моменту времени t ;

v_m — количество первоначально введенного в адсорбционный объем газа;

K — константа, зависящая от природы адсорбата.

В нашем случае мы имеем:

$$\text{Кислород } K = 9,7 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{Азот } K = 1,4 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{Воздух } K = 14,6 \cdot 10^{-3}.$$

Через 8—10 мин. с момента начала адсорбции 98—99% введенного газа адсорбируется. Далее скорость адсорбции заметно уменьшается и величину адсорбции для этой области уже нельзя вычислять по формуле (11.3). Здесь, по-видимому, действуют другие количественные закономерности.

12. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ГАММА-АДСОРБЦИОННЫХ ЭФФЕКТОВ

В последние годы исследования электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в твердых телах приобрели большое значение в связи с тем, что ЭПР открывает новые возможности для изучения вещества.

Метод ЭПР — один из видов спектроскопии — связан с наличием парамагнетизма в исследуемых образцах. Наблюдаемое в методе ЭПР явление состоит в поглощении энергии, испускаемой источником сверхвысокой частоты, когда исследуемые радикалы и другие радиационные дефекты помещены в сильное магнитное поле. Неспаренные электроны, имеющиеся в парамагнитных центрах, характеризуются спиновым моментом количества движения и магнитным моментом. При помещении образца с такими центрами во внешнее магнитное поле спины и магнитные моменты электронов ориентируются либо параллельно, либо антипараллельно приложенному полю. Следовательно, при наложении внешнего магнитного поля электроны разделяются на две груп-

ны с различными энергиями. При этом часть электронов с нижнего уровня энергии перейдет на верхний, поглотив при этом энергию переменного поля. Если изменением магнитного поля сделать это расщепление равным кванту микроволнового излучения, то произойдет резонансное поглощение энергии этого излучения и тогда.

$$h\nu = g^2 H; \quad (12.1)$$

здесь g — так называемый „фактор спектроскопического расщепления“, равный 2,0023 для свободного электрона;

β — магнетон Бора;

H — напряженность магнитного поля.

Любой спектр ЭПР характеризуется четырьмя основными параметрами: 1) g -фактором — фактором спектроскопического расщепления, 2) величиной расщепления электронных уровней, 3) величиной сверхтонкого расщепления, 4) шириной линии поглощения.

Фактор спектроскопического расщепления в случае парамагнитных атомов может меняться в широком интервале — от 1 до 6 или более. Это обуславливается примесью орбитального момента к спиновому за счет спин-орбитального взаимодействия. Как правило, значение g -фактора тем ближе 2,0, чем больше расщепление между орбитальными уровнями системы. Этим объясняется тот факт, что g -фактор почти всех свободных радикалов очень близок g -фактору свободного электрона.

Электронное расщепление имеет место в спектрах атомов или молекул, в которых число неспаренных электронов больше одного. За исключением бирадикалов и триплетных состояний, в спектрах свободных радикалов электронное расщепление не наблюдается.

Сверхтонкое расщепление линии электронного резонанса обусловлено взаимодействием магнитного момента неспаренного электрона и магнитных моментов ядер, охватываемых молекулярной орбитой электрона.

Ширина линии электронного резонанса зависит от следующих трех видов взаимодействия: 1) дипольное спин-спиновое взаимодействие, 2) спин-решеточное взаимодействие, 3) обменное взаимодействие.

Спин-спиновое взаимодействие приводит к уширению энергетических уровней вследствие влияния парамагнитных ионов друг на друга. Каждый ион можно рассматривать как магнитный диполь, прецессирующий вокруг направле-

ния внешнего поля. Проекция магнитного момента на направлении внешнего поля будет иметь постоянную величину. Эта составляющая магнитного момента создает дополнительное магнитное поле в месте расположения соседнего парамагнитного иона и, следовательно, несколько изменяет значения напряженности магнитного поля, действующего на ион, что приводит к сдвигу уровней.

В первом приближении спин-спиновое взаимодействие не зависит от напряженности магнитного поля и температуры.

Уменьшить уширение линий, связанное со спин-спиновым взаимодействием, можно путем увеличения расстояния между парамагнитным ионом посредством разведения исследуемого вещества диамагнитной солью.

Спин-решеточным взаимодействием называют любой процесс, при котором спины передают избыток своей энергии твердому телу, вместо того, чтобы распределить ее между другими спинами. Уширение здесь возникает вследствие взаимодействия парамагнитного иона с тепловыми колебаниями решетки. Тепловые колебания атомов в кристаллической решетке несколько изменяют электрические поля в кристалле, что приводит, в свою очередь, к некоторому возмущению системы электрических уровней парамагнитных ионов. Уменьшить влияние спин-решеточного взаимодействия на ширину линии можно посредством понижения температуры до температур жидкого азота или еще ниже.

Следующим типом основного взаимодействия, влияющего на ширину линии парамагнитного резонанса свободных радикалов, является обменное взаимодействие. Это взаимодействие обусловлено тем, что электроны способны менять ориентации своих спинов при обмене между различными атомами или молекулярными орбитами. Если обмен происходит между электронами в идентичных энергетических состояниях, что обычно встречается у свободных радикалов, то в этом случае происходит усреднение дипольного уширения и сужение линии.

Особенно широкое применение нашел метод ЭПР в радиационной физике и химии для исследования свободных радикалов и различных парамагнитных центров, образующихся в изучаемом веществе во время действия ионизирующих излучений. Электронный резонанс в облученных веществах возникает за счет электронов, захваченных вакансиями или нарушениями структуры, образующимися при облучении кристалла или аморфного вещества.

Спектры ЭПР могут быть использованы как для получения качественных сведений о структуре нарушений в кри-

сталле, так и для количественного определения числа дефектов.

В последние годы появилось несколько работ, посвященных исследованию влияния ионизирующих излучений на поверхностные свойства твердых тел. В частности, методом ЭПР были изучены свойства дефектов, образующихся при облучении силикагеля [43, 44].

В работе [43] был использован силикагель КСК с удельной поверхностью 200 м^2 , который содержал меньше 0,1% примесей железа и алюминия. Облучение производили в одном случае при температуре жидкого азота, в другом — при комнатной. Интегральная доза — 5—10 *Мрад*. Спектры ЭПР были сняты на спектрометре с высокочастотной модуляцией магнитного поля.

Спектр силикагеля, облученного в вакууме при температуре -196° , показан на рис. 24а. Он состоит из центрального сигнала, соответствующего радиационным дефектам на силикагеле, и компонентов дублетов атомов водорода, расположенных по обеим сторонам от центрального сигнала. Расщепление — 507 *эрстед*, ширина компонент дублета в вакууме — 1 *эрстед*.

Авторы [43] делают предположение, что атомы водорода, проявляющиеся на спектре ЭПР, образуются или при радиолитизе воды, адсорбированной на поверхности, или при диссоциации поверхностных гидроксильных групп. Однако с этой точки зрения не совсем понятен рост интенсивности сигнала атомов водорода при повышении температуры предварительной обработки, поскольку при повышенных температурах число гидроксильных групп уменьшается.

Как видно из результатов работы [43], при повышении температур до $-150, -120^\circ\text{C}$ наблюдается рекомбинация атомов водорода, причем спад интенсивности сигнала во времени подчиняется уравнению первого порядка. Энергия активации отжига равна 2 *ккал/моль*.

Был изучен также отжиг при повышенных температурах в атмосфере этилена и кислорода. Оказалось, что при $-150, -120^\circ\text{C}$ скорость отжига в присутствии этих газов возрастает в несколько раз, а кинетический закон спада интенсивности сигнала во времени изменяется. Это объясняют тем, что в присутствии этилена и кислорода, кроме реакции рекомбинации, происходит также химическая реакция атомов водорода с данными газами, в результате чего скорость их гибели возрастает.

Изучая влияние кислорода на ширину и время спин-решеточной релаксации сигнала атомов водорода, авторы [43]

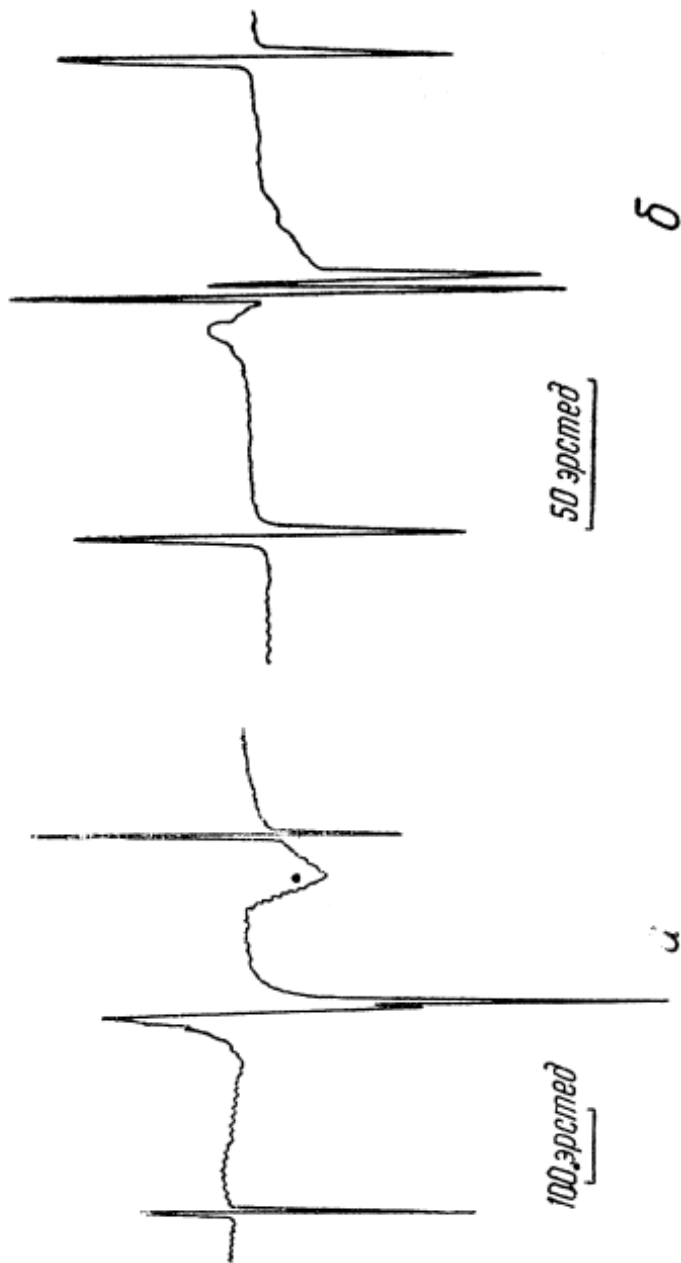


Рис. 24. Спектры адсорбированных атомов водорода (а) и дейтерия (б).

получили сведения о характере распределения атомов водорода на поверхности силикагеля. Оказалось, что в присутствии кислорода ширина компонентов сигнала возрастает от 1 до 3,5 *эрстед*, а время спин-решеточной релаксации уменьшается с 10^{-4} до 10^{-5} сек. Оба эти явления связаны с магнитным взаимодействием парамагнитных молекул кислорода с адсорбированными на поверхности атомами водорода. Исходя из величины времени спин-решеточной релаксации атомов водорода и наблюдавшейся ширины компонентов сигнала в присутствии кислорода, авторы [43] рассчитали расстояние между атомом водорода и молекулой кислорода, адсорбированной на поверхности. Оно оказалось равным 10 Å.

Атомы водорода, по-видимому, находятся не непосредственно на поверхности силикагеля, а в глубоких порах или микротрещинах, не доступных для молекул кислорода.

Спектр ЭПР дейтерия, облученного при комнатной температуре, содержит слабый квинтет с биномиальным распределением интенсивности между компонентами.

Величина *g*-фактора сигнала совпадает с величиной *g*-фактора дифенилпикрилгидразила, расщепление между компонентами — 22 *эрстед*. При впуске в ампулу воздуха мгновенно происходит изменение сигнала, по-видимому, свидетельствующее о том, что являющийся источником сигнала радикал находится на поверхности силикагеля. Спектр ЭПР и в этом случае зависит от температуры обработки. При обработке образца при температуре 500°C наблюдается узкая интенсивная легко насыщающаяся при комнатной температуре линия с *g*-фактором, равным $2,0006 \pm 0,0004$. Следует отметить, что величина *g*-фактора совпадает с величиной *g*-фактора *F*-центров в облученном кварце [45]. Наблюдаемый сигнал, по-видимому, обусловлен объемными, а не поверхностными дефектами. Это следует также из того факта, что при впуске в ампулу воздуха сигнал практически не расширяется, а насыщение его сверхвысокочастотной мощностью практически не снимается. Предполагают, что центры, вызывающие сигнал ЭПР, образуются при захвате электронов на вакансиях кислородов решетки.

Следующая работа [44] является продолжением предыдущей. В ней проводится детальный анализ спектров, свободных радикалов, адсорбированных на поверхности силикагеля с целью изучения природы и геометрии их связи с поверхностью, а также характера движения в адсорбированном состоянии.

Для исследования были использованы силикагель КСК-1, тщательно отмытый от примеси железа и алюминия соляной кислотой, силикагель, приготовленный действием серной кислоты на раствор силиката натрия, и силикагель марки К-5. Вследствие того, что ширина линий в спектрах адсорбированных радикалов зависит от содержания парамагнитных примесей в силикагеле, в измерениях в основном был использован силикагель К-5, который содержал минимальное количество парамагнитных примесей.

Силикагели были обработаны при температуре 400°C . Стабилизированные на поверхности атомы водорода получались облучением откачанных образцов силикагеля при температуре -196°C . Адсорбированные атомы дейтерия получались путем замещения протонов поверхностных гидроксильных групп, а метильные радикалы — фотолизом молекул йодистого метила, адсорбированных на поверхности силикагеля в монослое, этильные радикалы — радиоллизом адсорбированных в монослое молекул этана.

Спектры ЭПР снимали на спектрометре с $\lambda = 3,2$ см с высокочастотной модуляцией (ЭПР-2). Резонансные величины магнитного поля в спектрах определяли с помощью датчика протонного резонанса. Точность измерения составляла $\pm 0,1$ эрстед.

Снятый спектр адсорбированных на поверхности силикагеля атомов водорода представляет собой широкую центральную линию, обусловленную радиационными дефектами в облученном силикагеле; по обеим сторонам этой линии расположены компоненты дублета. Расщепление между компонентами дублета составляет 506 эрстед, ширина линии — 1 эрстед. Особенность данного спектра заключается в том, что вычисленная по формуле Брейта—Раби константа сверхтонкого расщепления оказалась немного меньше соответствующей величины для свободного атома водорода. Компоненты спектра заметно асимметричны, причем высокополевые компоненты являются зеркальным отражением низкополевых, что свидетельствует о связи этого эффекта с анизотропией сверхтонкой структуры. Оба эти эффекта могут быть объяснены, если учесть взаимодействия атомов водорода с поверхностью адсорбента. Можно представить себе, что при образовании связи атома водорода с поверхностью происходит деформация электронного облака, приводящая к оттягиванию электрона от ядра и уменьшению постоянной сверхтонкого взаимодействия.

Произведенный в работе (44) полуколичественный анализ спектра ЭПР адсорбированного атома водорода пока-

зал, что наблюдаемые отличия этого спектра от спектра свободного атома водорода действительно могут быть обусловлены очень слабой (порядка 1 ккал/моль) связью атома с поверхностью.

Спектр адсорбированных на поверхности силикагеля атомов дейтерия показан на рис. 24б. Он состоит из трех компонентов с расщеплением 156 эрстед между крайними компонентами. Линии спектра симметричны и амплитуда крайних компонентов меньше амплитуды среднего. Такая форма спектра объясняется тем, что поскольку магнитный момент ядра дейтерия в 3,25 раза меньше магнитного момента протона, анизотропия сверхтонкой структуры должна быть также в 3,25 раза меньше анизотропии атома водорода. Поэтому вклад анизотропии в ширину крайних компонентов уменьшается, что обуславливает их симметричную форму.

На рис. 25А представлен спектр ЭПР адсорбированных на поверхности силикагеля метильных радикалов. Он состоит из четырех линий сверхтонкой структуры шириной 1—2 эрстед, с расщеплением между ними $23,1 \pm 0,1$ эрстед. Ширина компонентов спектра очень мала (всего 1—2 эрстед), однако распределение амплитуд не подчиняется биномиальному закону (1:8,5:13:2,5 вместо 1:3:3:1). Этот результат можно объяснить, если учесть, что при адсорбции CH_3 на поверхности теряется часть степеней свободы вращательных движений. Действительно, если метильный радикал связан с поверхностью одноэлектронной связью за счет затягивания неспаренного электрона в адсорбент, происходит потеря двух вращательных степеней свободы и остается лишь одна ось вращения вокруг облака неспаренного P -электрона. Такое вращение приводит к неполному усреднению анизотропных сверхтонкого и спин-орбитального взаимодействий, в результате чего спектр принимает «кошью» вид с отличным от биномиального распределением интенсивности компонентов.

На рис. 25Б,а приведен спектр этильного радикала, адсорбированного на поверхности силикагеля. Дополнительные линии в центральной части спектра обусловлены радиационными дефектами в облученном силикагеле. На рис. 25Б,б для сравнения приведен спектр этильного радикала в облученном этане. Оба спектра состоят из 12 компонентов и могут быть расшифрованы как квадруплет линий, возникающих при сверхтонком взаимодействии неспаренного электрона с протонами группы CH_3 , каждая из которых расщеплена на триплет в результате сверхтонкого взаимодействия с протонами группы CH_2 . Вид спектра адсорбиро-

ванного C_2H_5 свидетельствует о том, что протоны группы CH_3 магнитно эквивалентны и, следовательно, имеет место усредняющее вращение, или крутильные колебания, с достаточной амплитудой группы CH_3 относительно группы CH_2 .

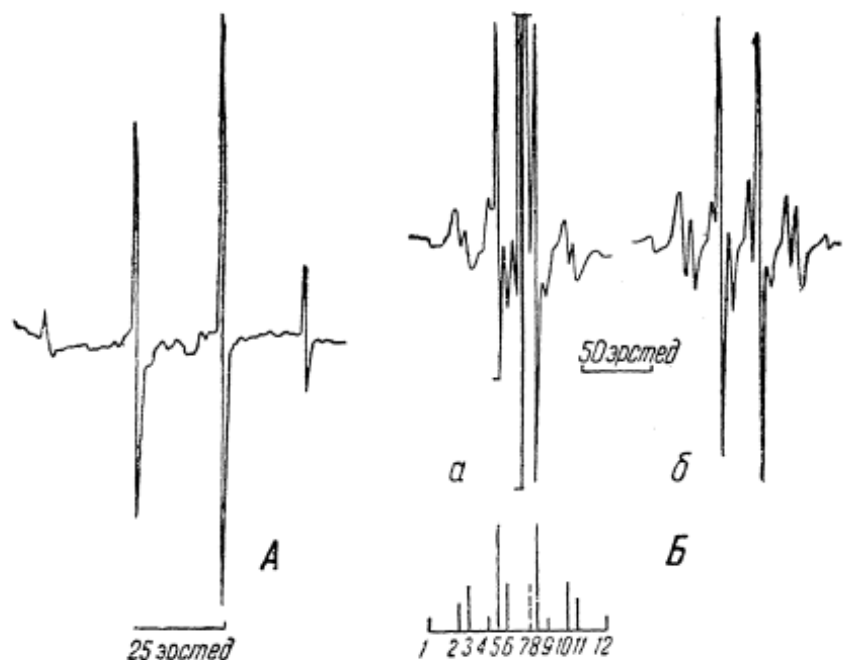


Рис. 25. Спектр ЭПР, адсорбированных на поверхности силикагеля:

А—метильных радикалов; Б—этильных радикалов.

Малая ширина линий спектра и отличающееся от биномиального распределение амплитуд в триplete также свидетельствуют о том, что протоны группы CH_2 в адсорбированном радикале магнитно эквивалентны.

В работе рассматриваются следующие возможные модели геометрического расположения этильного радикала на поверхности (рис. 26). По схеме 1 группа CH_2 должна иметь при вращении три равновесных положения, что маловероятно. Маловероятной представляется и схема 2, поскольку она не объясняет причин, выделяющих одно равновесное положение группы CH_2 .

Экспериментальные результаты наиболее согласуются с положением этильного радикала на поверхности адсорбента „на боку“, как это показано на схеме 3. Группа CH_2 ориен-

тирована при этом параллельно поверхности адсорбента. В отличие от других разобранных случаев в рамках этой схемы легко понять существование только одной равновесной ориентации метиленовой группы. Магнитная эквивалентность

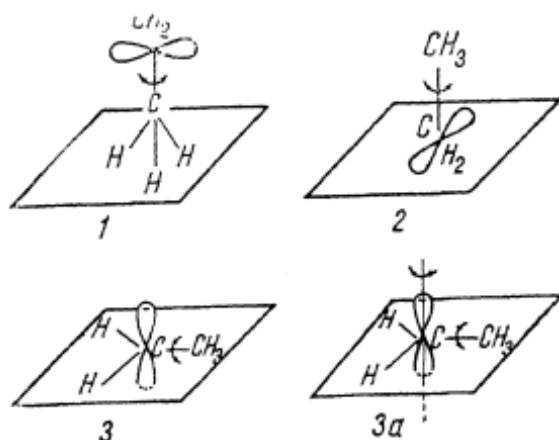


Рис. 26. Схемы адсорбции этильного радикала.

протонов группы CH_2 свидетельствует об их взаимных переходах, которые могут быть как надбарьерными, так и туннельными.

Другим объяснением характера движения этильного радикала, приводящего к магнитной эквивалентности α - и β -протонов, может явиться схема 3а, согласно которой адсорбированный радикал участвует в двух связанных вращательных движениях.

На рис. 27а представлен спектр радикала, полученный при взаимодействии адсорбированных на поверхности силикагеля атомов водорода с этиленом при $T = -196^\circ\text{C}$. Он состоит из шести широких плохо разрешенных компонентов с расщеплением между ними 25 эрстед. Дополнительная узкая линия связана с сигналом облученного силикагеля. Этот сигнал совершенно не похож на описанный выше спектр адсорбированных этильных радикалов. По мнению авторов, он обусловлен радикалом, образующимся при реакции атомов водорода с атомами этилена, адсорбированными полимерными радикалами следующего строения: $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2) - \text{CH}_2 - \text{CH}_2$. Спектр может быть расшифрован как квадруплет линий сверхтонкой структуры от взаимодействия неспаренного электрона радикала с двумя α - и одним β -протоном с примерно одинаковыми величинами расщеплений

≈ 25 эрстед. Каждый из компонентов квадруплета расщеплен на дублет из-за взаимодействия со вторым β -протоном. Величина расщепления на этом β -протоне примерно в 2 раза больше, чем на протонах первой группы. В результате получается спектр из шести равноотстоящих друг от друга линий с распределением их амплитуд, отличающимся от биномиального.

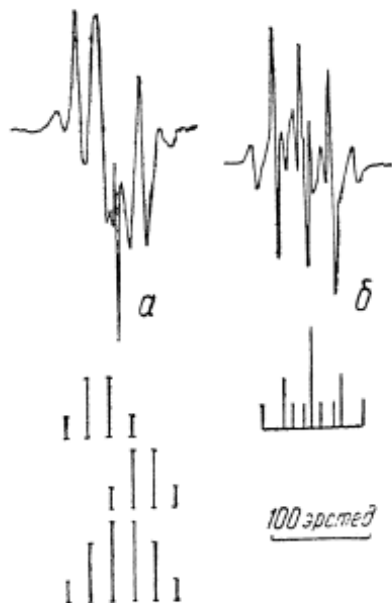


Рис. 27. Спектр радикала, полученного при взаимодействии адсорбированных на поверхности силикагеля атомов водорода с этиленом.

При возрастании температуры выше -150°C вид спектра существенно изменяется (рис. 27б). Его линии сужаются, меняется их число, и наблюдающийся спектр может быть расшифрован как триплет сверхтонкого расщепления на α -протонах, расщепленный на триплет от взаимодействия с β -протонами. Эффект изменения спектра с температурой обратим.

Приведенный в работе [44] анализ спектров поверхности показал, что они заметно отличаются от спектров ЭПР свободных радикалов и радикалов, стабилизированных в твердых поликристаллических матрицах. Влияние поверхности может проявляться двояко; прежде всего, при взаимодействии неспаренного электрона с поверхностью твердого тела происходит уменьшение постоянной сверхтонкого расщепления в адсорбированных радикалах. С другой стороны, при адсорбции радикалов на поверхности изменяется характер их движений.

Из вышеизложенного видно, что применение метода электронного парамагнитного резонанса для исследования поверхностных радиационных эффектов дает очень ценные информации об элементарных процессах, происходящих на поверхностях гелей. К сожалению, таких работ еще очень мало и сделать из их результатов какие-либо обобщающие заключения пока нельзя.

Методом ЭПР мы провели исследование зависимости гамма-адсорбционного эффекта на силикагелях от величины

дозы облучения и температуры. Был взят мелкопористый силикагель марки КСМ-6. Основные параметры использованного силикагеля следующие: химический состав — SiO_2 — 98,1%, $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ — 1,9%, CaO — следы, SO_3 — 0,53%. Удельная поверхность, по данным низкотемпературной адсорбции паров азота, — $700 \text{ м}^2/\text{г}$, максимальный диаметр пор, определенный по адсорбции воды, $9,8 \text{ \AA}$.

Силикагель КСМ-6 не подвергали специальной химической обработке с целью уменьшения содержания парамагнитных примесей. Перед облучением проводили термическую обработку силикагеля в вакууме при температуре 350° в течение 8 час. Для одной серии опытов ампулы с адсорбентом отпаивали от вакуумной установки при давлении воздуха порядка $10^{-2} \text{ мм рт. ст.}$, для другой — при давлении $10^{-5} \text{ мм рт. ст.}$ После этого часть ампул ставили на гамма-облучение с мощностью дозы $5 \cdot 10^5 \text{ р/час}$.

Спектры ЭПР снимали при комнатной температуре на радиоспектрометре (РЭ-1301) с высокочастотной модуляцией (частота модуляции 1 Мгц), работающем на длине волны $3,2 \text{ см}$.

Так как после облучения стекло давало очень интенсивные сигналы ЭПР, перед измерениями отжигали стекло ампулы, нагревая его мягким пламенем горелки. При этом силикагель пересыпали в один конец ампулы, а другой отжигали до исчезновения окраски стекла, вызванной облучением.

Ввиду того что линии силикагеля легко насыщаются, спектры снимали на малых уровнях мощности СВЧ-энергии. Полученные результаты показывают, что структура линии ЭПР и величина пика существенным образом зависят от величины дозы облучения температуры образца, а также давления газа в ампулах с силикагелем.

На рис. 28 показано влияние дозы облучения и температуры отжига на вид спектра ЭПР силикагеля, находящегося в ампулах с равновесным давлением воздуха $10^{-2} \text{ мм рт. ст.}$ и $10^{-5} \text{ мм рт. ст.}$ Как видно из этого рисунка, необлученный силикагель в обоих случаях давал еле заметную картину парамагнитного поглощения, которое, по-видимому, происходит за счет примесных парамагнитных центров.

Своей целью мы ставили выяснить зависимость между дозой облучения, температурой отжига и концентрацией парамагнитных центров, создающихся на поверхности силикагеля и внутри его под воздействием гамма-лучей.

По спектрам ЭПР нельзя сразу получить данные о концентрации центров. Для определения концентрации пара-

магнитных центров при каждом заданном значении дозы облучения и температуры необходимо вначале произвести графическое интегрирование полученных кривых ЭПР (первые производные), затем определить величину площадей

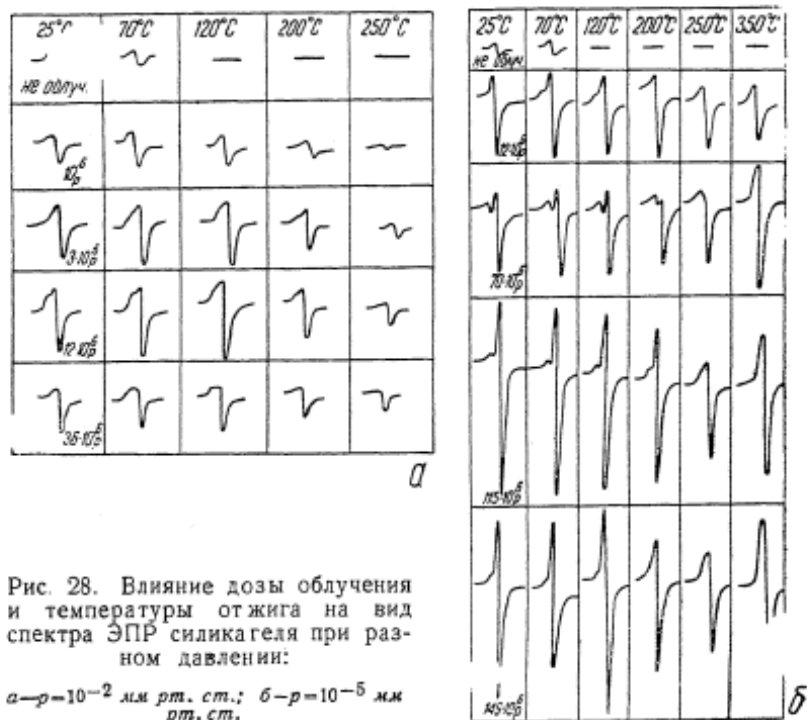


Рис. 28. Влияние дозы облучения и температуры отжига на вид спектра ЭПР силикагеля при разном давлении:

a — $p = 10^{-2}$ мм рт. ст.; *б* — $p = 10^{-5}$ мм рт. ст.

под интегральной кривой. Однако в некоторых случаях этого можно и не делать. Как видно из рис. 28, при различных дозах линии ЭПР в первом приближении остаются подобными, вследствие чего их амплитуды будут пропорциональны концентрациям центров. Поэтому при построении графика зависимости концентрации центров от дозы облучения вместо значения площадей, ограниченных интегральными кривыми, можно брать амплитуды первой производной от линии поглощения. Так были построены кривые, показанные на рис. 29. Здесь по оси абсцисс отложены значения дозы облучения в мегарентгенах, а по оси ординат — амплитуды линий ЭПР, пропорциональные концентрации дефектов. Кривая *I* соответствует случаю, когда давление воздуха в ампуле составляет 10^{-2} мм рт. ст., кривая *II* — 10^{-5} мм рт. ст.

Как видно из рисунка, концентрация парамагнитных дефектов сначала растет линейно с увеличением дозы облучения. При давлении газа в трубке 10^{-2} мм рт. ст. такой рост продолжается до значения дозы порядка 7–8 Mr, после чего наступает насыщение. Насыщение эффекта при давлении газа 10^{-5} мм рт. ст. наблюдается при более высоких значениях дозы облучения, 15–17 Mr. Концентрация дефектов в состоянии насыщения во втором случае значительно больше.

Наступление насыщения эффекта означает, что под действием облучения на поверхности силикагеля и в его объеме одновременно происходит несколько процессов в противоположных направлениях. С одной стороны, гамма-кванты создают новые центры — дефекты, с другой — часть дефектов исчезает вследствие их рекомбинации и радиационного отжига. При некоторых значениях дозы облучения отмечается равновесие между первым и последним процессами — наступает насыщение. Дальнейшее увеличение дозы облучения уже не нарушает этого равновесия. Как отмечалось выше, насыщение эффекта индуцированной адсорбции наблюдается при дозах порядка 1,5–2 Mr.

Разница в пороговых значениях наступления насыщения индуцированной адсорбции и образования парамагнитных дефектов объясняется тем, что при исследованиях действия гамма-облучения на силикагель методом ЭПР принимаются во внимание не только поверхностные дефекты, вызывающие дополнительную адсорбцию газов, но и дефекты, создаваемые во всем объеме. Как видно из рис. 29, концентрация дефектов, соответствующая состоянию насыщения в ампулах с давлением воздуха 10^{-2} мм рт. ст., заметно меньше концентрации дефектов, соответствующей давлению 10^{-5} мм рт. ст.

Под действием гамма-облучения в обоих случаях на силикагеле и в его объеме появляются одинаковые количества дефектов. Однако в первом случае, когда давление газа 10^{-2} мм рт. ст., на часть поверхностных радиационных дефектов садятся молекулы из газовой фазы, вызывающие

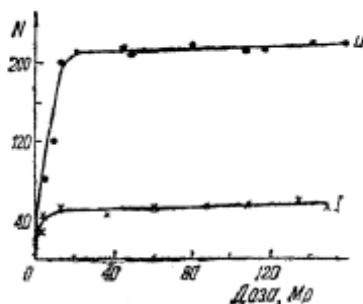


Рис. 29. Влияние давления газа и дозы облучения на концентрацию дефектов:

I — $p = 10^{-2}$ мм рт. ст.; II — $p = 10^{-5}$ мм рт. ст.

уменьшение их концентрации. Так же объясняется факт резкого изменения структуры пика и уменьшение его амплитуды при введении в ампулу с облученным силикагелем дополнительного количества газа (рис. 30).

Представляет также интерес изучение влияния температурной обработки облученного силикагеля на изменение структуры линии ЭПР.

На рис. 28 показано действие температуры обработки на вид спектра ЭПР. Каждая картина спектра, приведенная на этих снимках, была снята после 10-минутного нагрева силикагеля при соответствующей температуре с последующим понижением ее до комнатной. Из рисунка видно, что повышение температуры вызывает постепенное уменьшение величины амплитуды пиков. Полное исчезновение дефектов при давлении газа в ампулах 10^{-2} мм рт. ст. наступает после обработки облученного силикагеля при $250-260^{\circ}\text{C}$ в течение 10 мин.

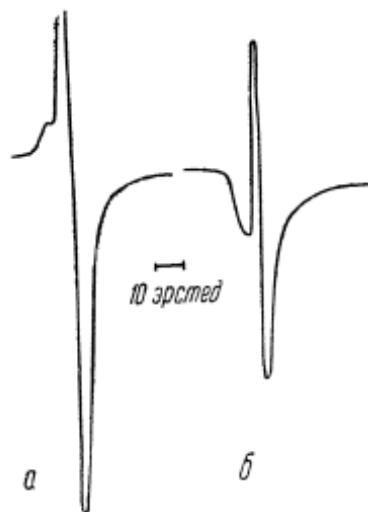


Рис. 30. Влияние дополнительно введенного газа на вид спектра ЭПР силикагеля:

а—спектр ЭПР до введения газа;
б—спектр ЭПР после введения газа.

Для образцов облученного силикагеля, находящихся в вакууме 10^{-5} мм рт. ст., картина отжига радиационных дефектов носит немного иной характер: не наблюдается регулярного хода уменьшения амплитуды пиков. Десятиминутный прогрев облученных образцов даже при температурах $400-450^{\circ}\text{C}$ не приводит к исчезновению картины парамагнитного поглощения.

При описанных температурных воздействиях линии ЭПР становятся более симметричными и амплитуды пиков растут. По-видимому, наряду с исчезновением радиационных дефектов с повышением температуры начинают появляться чисто температурные дефекты, которые, вероятно, в основном располагаются на поверхности силикагеля. Это подтверждается тем экспериментальным фактом, что при напуске воздуха на подвергнутый температурному воздействию силикагель (420°C в течение 30 мин.) происходит полное исчезновение

картины спектра, соответствующей радиационным и температурным дефектам (рис. 31). После 4-часового прогрева облученных образцов при температуре 400°C полностью исчезает картина парамагнитного поглощения, что свидетельствует об исчезновении радиационных дефектов.

13. ВОЗМОЖНОЕ ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ГАММА-АДСОРБЦИОННОГО ЭФФЕКТА

В вакуумной технике в течение последних лет много внимания уделяли явлениям адсорбции, так как несмотря на высокое техническое совершенство насосов замкнутые объемы не удается эвакуировать в достаточной мере только путем долгой откачки при обыкновенной температуре. Так, при оттаивании сосудов от насоса давление в них повышается: происходит это потому, что слой газа, адсорбированный на поверхности стекла и постоянно пополняемый изнутри, вследствие повышения температур переходит в объем сосуда.

В электровakuумных приборах содержащиеся в них металлические части всегда являются носителями большого количества газа. Необходимо поэтому обезгаживать стеклянные и металлические части, чего легче всего достигнуть с помощью нагревания при откачке. Обезгаженные металлы получают также с помощью плавления в вакууме. Особенные трудности в этом отношении представляет водяной пар, находящийся как на поверхности, так и внутри стекла.

Из экономических соображений прежний метод обезгаживания и удаления паров воды долговременной откачкой при нагревании был заменен более скорым: с помощью перегонки или другим путем в эвакуируемый сосуд вводят геттер, поглощающий остатки газа.

Наши результаты показывают, что и у силикагелей и у синтетических цеолитов под действием гамма-лучей значи-

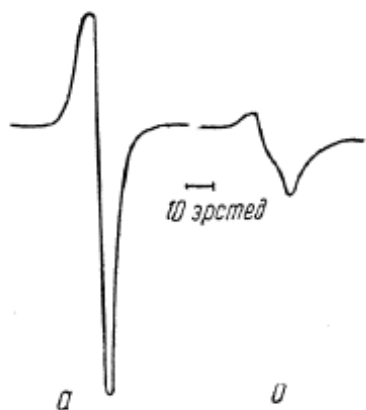


Рис. 31. Влияние воздуха на вид спектра ЭПР силикагеля: а—спектр ЭПР силикагеля, подвергнутого температурному воздействию; б—спектр того же образца после напуска воздуха.

тельно увеличиваются адсорбционные способности. Такое свойство можно было бы использовать во многих случаях вакуумной техники, в частности для конструирования несложного адсорбционного насоса. Насос представлял бы некоторую герметизированную металлическую оболочку соответствующей формы, содержащую некоторое количество силикагеля или цеолита и снабженную трубками для откачки и контакта с другим объемом.

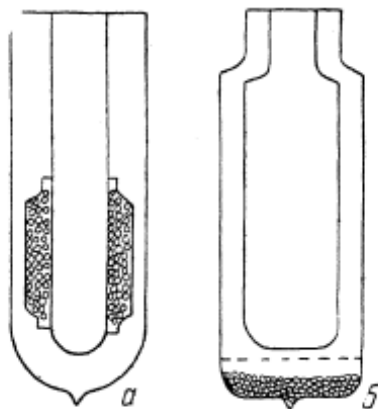


Рис. 32. Вакуумные сосуды:
а—Дьюара; б—термос.

Если такой контейнер облучить гамма-лучами, то он будет обладать той же адсорбционной емкостью, что и контейнер с таким же количеством адсорбента, охлажденного до температуры жидкого азота.

Мы попытались использовать гамма-адсорбционные эффекты для улучшения качества вакуума в дьюаровых сосудах и термосах. Были изготовлены два типа вакуумных

сосудов. В одном адсорбент-гель специальным держателем удерживался у внутренней стенки (сосуд Дьюара, рис. 32а), в другом гель находился в нижней части колбочки, в специальном отсеке, не контактирующем со стаканом сосуда (термос, рис. 32б). Сосуды Дьюара предварительно были проградуированы по скорости испарения жидкого азота. После продолжительной термической обработки сосуды отпайвали от вакуумной установки и после наступления равновесного давления по скорости испарения жидкого азота определяли величину остаточного давления газа в сосуде. Затем сосуды подвергали гамма-лучевому воздействию мощностью дозы 57 р/сек общей дозой 2,5—3,0 млн. р. При последующих измерениях отмечалось уменьшение скорости испарения, что указывало на улучшение качества вакуума в межстенном пространстве (рис. 33).

Были испытаны и термосы, причем выбрали второй тип сосудов с гелем в отдельном отсеке. Опытную партию таких сосудов изготовили на стекольном комбинате. Качество термосов в заводских условиях проверяют, заливая их водой при температуре 98°C. Через 20 час. замеряют температуру

воды в колбе. При этом у хороших термосов температура должна быть не меньше 56—58°C.

Оказалось, что если сосуды с введенным в межстенное пространство гелем подвергать гамма-облучению, то их качество значительно улучшается. При аналогичном измерении температуры через 20 час. температура воды в облученных термосах была на 5—8°C выше, чем в необлученных.

Здесь уместно заметить, что металлические дьюары, изготовленные в заводских условиях и снабженные силикагелем, нельзя обрабатывать гамма-лучами, так как в межстенном пространстве их имеются войлочные прокладки, которые при действии гамма-лучей подвергаются сильной деструкции и вследствие этого выделяют значительное количество газообразных продуктов. Вакуумные качества таких дьюаров можно было бы улучшить заменой органических прокладок на относительно радиационно устойчивые неорганические с последующим гамма-облучением.

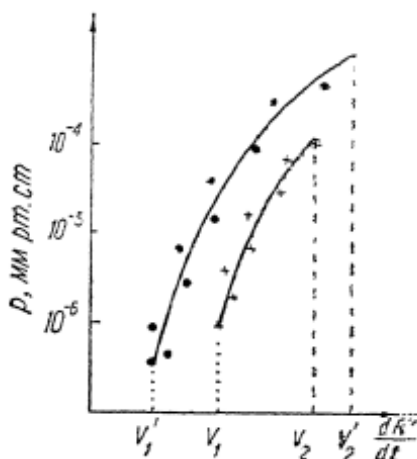


Рис. 33. Влияние введенного в полость силикагеля на качество вакуума в межстенном пространстве сосудов Дьюара:

$$V_1 = 2,37 \text{ мм/мин}; V_2 = 2,75; V_1' = 1,5; \\ V_2' = 3,25.$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Стародубцев С. В., Абляев Ш. А., Ерматов С. ДАН СССР, 129, 72 (1959).
2. Абляев Ш. А., Ерматов С., Стародубцев С. В. «Изв. АН УзССР», серия физ.-мат. наук, 6, 93 (1960).
3. Стародубцев С. В., Абляев Ш. А., Ерматов С. Изменение адсорбционных свойств силикагеля под действием гамма-облучения, Труды Ташкентской конференции по мирному использованию атомной энергии, т. 1, Ташкент, АН УзССР, 174 (1961).
4. Стародубцев С. В., Абляев Ш. А., Ерматов С. Воздействие γ -лучей на адсорбционные свойства вакуумных материалов, Труды Всесоюзного совещания по действию ядерных излучений на материалы, М., 366 (1962).
5. Стародубцев С. В., Абляев Ш. А., Васильева Е. К., Ерматов С. Влияние γ -излучения на адсорбционные свойства силикагелей, Труды II Всесоюзного совещания по радиационной химии, М., АН СССР, 689 (1962).

6. Стародубцев С. В., Абляев Ш. А., Ерматов С., Азизов С. Влияние гамма-облучения на адсорбционные свойства синтетических цеолитов, В сб. «Радиационные эффекты в твердых телах», Ташкент, АН УзССР (1963).
7. Kohn H. W., Taylor E. H. 2 Congrès international de catalyse, Paris, 659 (1960).
8. Kohn H. W., Taylor E. H. J. Phys. chem., 63, 966 (1959).
9. Стародубцев С. В., Азизов С. А., Доморяд И. А., Пешиков Е. В., Хизниченко Л. П. Изменение технических характеристик некоторых твердых тел, подвергнутых воздействию γ -радиации, Труды Всесоюзного совещания по действию ядерных излучений на материалы, М., АН СССР, 347, (1962).
10. Киселев А. В. «Колл. ж.», № 2, 17 (1963).
11. Киселев А. В. Химическое строение силикагеля и его адсорбционные свойства, В сб. «Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции», М., МГУ (1957).
12. Теренин А. Н., Ярославский Н. Г. ДАН СССР, 66, 885 (1949).
13. Ярославский Н. Г. ЖФХ, 24, 68 (1950).
14. Ярославский Н. Г. ЖОХ, 24, 68 (1950).
15. Barrer R. M. Brit. Chem. Engng. Mag., 1 (1959).
16. Дубинин М. М., Вишнякова М. М. [и др.]. «Изв. АН СССР», Отд. хим. наук, 3, 396 (1961).
17. Barrer R. M., Bultitude F. W., Sutherland J. W. Trans. Faraday Soc., 53, 1111 (1957).
18. Синтетические цеолиты, Сб. статей, М., АН СССР (1962).
19. Read T. B., Breck D. W. J. Am. Chem. Soc., 78, 5972 (1956).
20. Barrer R. M., Meier W. M. Trans. Faraday Soc., 54, 1072 (1958).
21. Голованов В. В. ФТТ, 1, № 3, 432 (1959).
22. Evans R. D. The Atomic Nucleus, New York (1955).
23. Динс Д. Ж., Виниард Дж. Радиационные эффекты в твердых телах, М., ИЛ, 65 (1962).
24. Стародубцев С. В., Романов А. М. Прохождение заряженных частиц через вещество, Ташкент, АН УзССР (1962).
25. Вете К. А., Ашкин Д. Экспериментальная ядерная физика, т. 1, М., ИЛ, 41 (1955).
26. Bloch F. Z. Zs. phys., 81, 363 (1933).
27. Стародубцев С. В., Кив А. Е. «Изв. АН УзССР», серия физ.-мат. наук, № 2, 41 (1963).
28. Волькенштейн Ф. Ф. Электронная теория катализа на полупроводниках, М., Физматгиз (1960).
29. Коган Ш. М. Влияние дисперсности на адсорбционную способность полупроводника, В сб. «Проблемы кинетики и катализа», М., 10, 52 (1960).
30. Коган Ш. М. и Сандомирский В. Б. ДАН СССР, 127, 377 (1959).
31. Бонч-Бруевич В. Л. ЖФХ, 27, 662 (1953).
32. Hauffe K. Bull. Soc. Chim. Belg., 67, 417 (1958).
33. Волькенштейн Ф. Ф. ЖФХ, 27, 167 (1953).
34. Klein O., Nishina Y. Zs. f. Phys., 52, 853 (1929).
35. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров, М., ИЛ (1948).
36. Киселев А. В. «Вестник АН СССР», № 10 (1957); «Успехи химии», 15, 456 (1946).
37. Fletcher R. C., Brown W. L. Phys. Rev., 92, 585 (1953).

38. Parkins W. E., Dienes G. J., Brown F. W. *Jour. Appl. Phys.*, 22, 1012 (1951).
 39. Langmuir J. J. *Am. Chem. Soc.*, 40, 1361 (1918).
 40. Волькенштейн Ф. Ф. и Коган Ш. М. О влиянии освещения на адсорбционную способность и каталитическую активность полупроводника, В. кн. „Катализ в высшей школе“, М., МГУ, 1, 125 (1962).
 41. Волькенштейн Ф. Ф., Карпенко И. В. *Кинетика и катализ*, III, 1, 72 (1962).
 42. Инграм Д. Электронный парамагнитный резонанс в свободных радикалах, М., ИЛ (1961).
 43. Казанский В. Б., Парийский Г. Б., Воеводский В. В. Изучение методом ЭПР свойств атомов водорода в дефектах, образующихся при облучении силикагеля, Труды Второго Всесоюзного совещания по радиационной химии, М., АН СССР, 656 (1962).
 44. Казанский В. Б., Парийский Г. Б., Александров И. В., Жидлмиров Г. М. *ФТТ*, 5, 649 (1963).
 45. Молин Ю. Н., Воеводский В. В. *ЖТФ*, 28, 143 (1958).
 46. Стародубцев С. В., Васильева Е. К. «*Изв. АН УзССР*», серия физ.-мат. наук, 4, 44 (1963).
-

Глава III

КАТОДО-АДСОРБЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ

В предыдущей главе было показано, что при прохождении гамма-лучей через твердые тела происходит целый ряд элементарных процессов — ионизация, возбуждение атомов и молекул, разрыв связей в молекулах и т. п., которые внешне проявляются в изменении основных физических и химических свойств.

Как известно, такие изменения основных свойств под действием гамма-излучения носят название радиационных эффектов. Величины этих радиационных эффектов в большинстве случаев весьма незначительны. Для создания радиационных эффектов в количествах, поддающихся измерению чувствительными приборами, необходимо подвергать вещество гамма-облучению дозами в десятки и сотни миллионов рентген. Только в небольшом числе случаев приходится иметь дело с сильными радиационными эффектами. Можно показать, что частицами, непосредственно вызывающими радиационные эффекты при облучении твердых тел проникающей радиацией, являются в основном медленные электроны с энергиями порядка нескольких десятков электронвольт. Изменения же, производимые в веществах быстрыми первичными фото- и комптон-электронами, невелики. Расчет показывает, что при облучении даже очень большими дозами радиационные эффекты за счет первичных электронов составляют весьма небольшую часть наблюдаемых эффектов.

Таким образом, поскольку в создании радиационных эффектов главную роль играют медленные электроны, эти эффекты можно будет также наблюдать, если подвергнуть вещество действию потоков медленных электронов.

В отличие от действия гамма-облучения, при котором процессы происходят во всей толще вещества, следовательно,

радиационные дефекты создаются во всем объеме, в случае действия на тело потока медленных электронов из-за малости их пробегов будут протекать только процессы, происходящие в тонком приповерхностном слое тела. Следовательно, при действии медленных электронов мы будем иметь дело в основном с поверхностными радиационными эффектами. Величина таких поверхностных эффектов будет тем больше, чем больше непосредственно взаимодействующая с электронами поверхность. Для наблюдения и исследования таких явлений необходимо выбирать твердые тела с сильно развитой поверхностью. К ним относятся прежде всего различные гели.

Поверхностные радиационные эффекты будут вносить соответствующие изменения в основные поверхностные свойства данного тела. Одним из таких свойств, характеризующих поверхность, являются адсорбционные свойства.

Всякие изменения свойства поверхности прежде всего вызывают соответствующие изменения адсорбционной способности. Исследуя изменения адсорбционной способности, мы можем сделать определенные заключения относительно характера радиационных изменений.

Возможность создания радиационных эффектов при помощи потоков медленных электронов представляет большую ценность для радиационной физики и химии. Этот метод дает возможность с помощью небольших и простых установок получать эквивалентные источники, которые по своим действиям (поверхностным) равносильны самым мощным гамма-облучательным установкам.

По результатам работ [1—3] мы установили, что при облучении гелей потоками медленных электронов происходит довольно значительное увеличение их адсорбционной способности. Ниже приводим данные детальных исследований этого нового явления — изменения адсорбционных способностей гелей под действием электронных потоков. В отличие от предыдущих эффектов мы будем называть его катодо-адсорбционным эффектом.

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве источника медленных электронов мы выбрали безэлектродные высокочастотные разряды.

Замена потоков медленных электронов электрическими разрядами не вносит существенных изменений в исследуемые эффекты, так как образующиеся в разрядной зоне, на-

ряду с электронами, положительные ионы из-за своей большой массы и малой скорости не могут создать заметных радиационных эффектов.

Источником высокочастотного тока служила установка ЛГЕ-3Б для нагрева диэлектриков.

Электрическая схема этой установки в основе своей является схемой коротковолнового самовозбуждающегося генератора номинальной колебательной мощностью 2 кВт, рабочей частотой 25—30 Мгц (рис. 34).

Адсорбционные свойства гелей, подвергнутых действию высокочастотных разрядов, исследовали, как и гамма-адсорбционные эффекты, объемным методом. Использовали силикагели мелкой, средней и крупной пористости и синтетические цеолиты типа 13X (NaX) и CaA5Å. Так же была применена предварительная термовакuumная обработка в стеклянных ампулах, как и при изучении гамма-лучевых воздействий (см. рис. 6).

При помещении ампул с гелем с соответствующим давлением газа в высокочастотное поле в них зажигается разряд. Энергия высокочастотного поля при этом тратится на нагревание стеклянных ампул и геля и на электрический разряд в газе. Часть энергии электрического

разряда идет на создание на поверхности гелей и стенках трубки дефектов — адсорбционных центров. В соответствии с этим энергию высокочастотного поля, идущую непосредственно на создание адсорбционных центров, определяли как разность энергии, идущей на нагревание ампулы с гелем и газом, и энергии, идущей на нагревание такой же ампулы без геля.

Мощность высокочастотного разряда измеряли методом амперметра и вольтметра. Силу высокочастотного тока измеряли фотоэлектрическим методом, который заключается в следующем. В цепь рабочего конденсатора генератора последовательно с одной из пластин включали специально изготовленную лампу с прямой нитью. Толщину нити подбира-

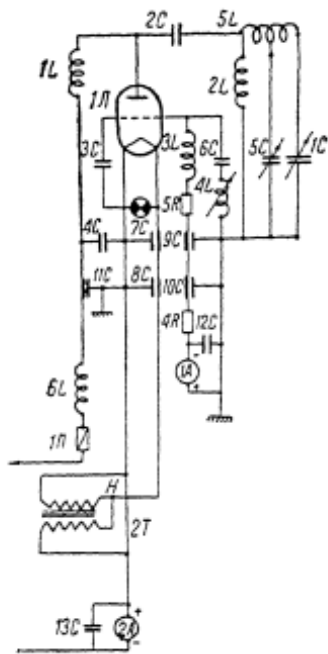


Рис. 34. Принципиальная схема высокочастотного генератора.

ли с таким расчетом, чтобы свести до минимума явления, связанные со скин-эффектом. Степень накала такой лампы при прохождении через нее высокочастотного тока контролировали при помощи фотоумножителя ФЭУ-2. Ток фотоумножителя подавался на электронно-мостовую схему. Степень нарушения равновесия моста служила мерилем протекающего через лампу тока. Вся измерительная схема предварительно была проградуирована постоянным током.

Разность потенциалов на обкладках рабочего конденсатора измеряли ламповым вольтметром ВЛУ-2, а сдвиг фазы между током и напряжением ($\cos \varphi$) — при помощи осциллографа УО-1м.

2. ИЗМЕНЕНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ СПОСОБНОСТЕЙ ГЕЛЕЙ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВЫСОКЧАСТОТНЫХ РАЗРЯДОВ

Результаты наших опытов показывают, что под действием высокочастотных разрядов так же, как и при гамма-облучении, довольно значительно увеличивается адсорбционная способность и силикагелей, и синтетических цеолитов.

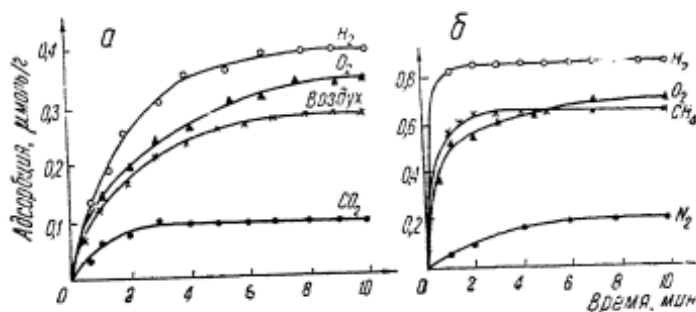


Рис. 35. Зависимость дополнительной адсорбции различных газов от продолжительности разряда:

а—на поверхности силикагеля КСК; б—на поверхности цеолита СаА5А.

На рис. 35 представлены кривые, показывающие влияние действия высокочастотных разрядов на адсорбционные способности силикагелей и цеолитов. По оси абсцисс отложена продолжительность действия разряда в минутах, по оси ординат — количество дополнительно адсорбированного газа в микромолях на 1 г адсорбента. Положение, соответствующее началу координат, характеризует состояние адсорбента до облучения. Сравнивая эти кривые с аналогичными кривыми, полученными под воздействием гамма-лучей (см. рис. 7), мы замечаем, что для получения определенного из-

менения адсорбционной активности при высокочастотных разрядах и небольшой мощности установки требуется в десятки и сотни раз меньше времени, чем в случае гамма-облучения источником в несколько тысяч кюри.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что изменение адсорбционной способности как силикагелей, так и цеолитов под действием высокочастотных разрядов различно для разных газов. Количество дополнительно адсорбированного газа колеблется от нуля (благородные газы) до нескольких десятков микромолей на 1 г геля.

Следует отметить тот факт, что величина катодо-адсорбционного эффекта почти равна величине гамма-адсорбционного эффекта. Происхождение такой большой величины катодо-адсорбционного эффекта не совсем ясно. Дело в том, что при высокочастотном разряде электроны не могут набирать большой энергии, достаточной для проникновения во внутренние области гелей.

Размеры самых крупных пор у силикагелей достигают нескольких десятков ангстрем. При тех напряженностях электрического поля, которые существуют в местах высокочастотного поля, куда помещали разрядную трубку с гелем, электроны в порах могут набрать лишь мизерную энергию, недостаточную даже для возбуждения атомов и молекул.

Таким образом, электроны высокочастотного разряда вследствие незначительной своей энергии могут воздействовать лишь на внешнюю видимую поверхность гелей и создавать там новые адсорбционные центры.

Как известно, внешняя, видимая поверхность гелей составляет лишь небольшую часть полной их поверхности. Поэтому при воздействии на поверхность гелей медленными электронами наблюдаемый эффект улучшения адсорбционной способности должен был быть меньше, чем в случае облучения геля гамма-лучами, при котором мы наблюдали активацию геля во всем объеме.

Если электроны разряда действуют лишь на внешнюю, видимую поверхность, а активация внутренних поверхностей происходит посредством другого механизма, то должна существовать прямая зависимость катодо-адсорбционного эффекта от степени измельчения гелей. Для экспериментальной проверки этого положения мы взяли пять одинаковых навесок силикагеля КСК с разной степенью измельчения (первый образец — диаметр частиц 3—5 м.м, второй — 1—2, третий—0,5, четвертый—0,25—0,5, пятый—0,15—0,2 м.м). Образцы поместили в одинаковые ампулы, подвергли одинаковой термической вакуумной обработке. От вакуум-

ной установки их отплавляли при давлении газа 10^{-2} мм рт. ст. Приготовленные таким способом ампулы с гелями помещали в высокочастотное поле и в них зажигались разряды. При этом во всех ампулах происходило уменьшение давления газа вследствие улучшения адсорбционной способности геля. Полученные результаты приведены в табл. 5 и на рис. 36.

Данные табл. 5 и кривые рис. 36 свидетельствуют о том, что существует прямая связь между видимой внешней поверхностью и величиной дополнительной, индуцированной адсорбции. Чем больше внешняя по-

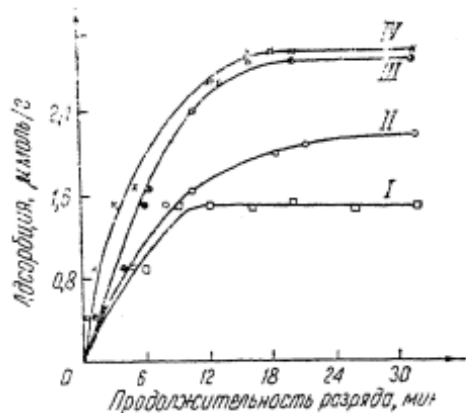


Рис. 36. Зависимость катодоадсорбционного эффекта от степени измельчения силикагеля КСК:

размер частиц, мм: I—3—5; II—1—2; III—0,5—1; IV—0,2—0,5.

Таблица 5

Продолжительность разряда, мин.	Количество дополнительно адсорбированного газа, см ³ норм · 10 ³	Суммарная внешняя поверхность образца (вес 0,5 г), см ²	
		8,6 шт.	5200 шт.

Размер частиц 3—5 мм

6	16	} 5,8	—
10	21		—
26	21		—

Размер частиц 0,3—0,5 мм

6	26	} 150	—
10	31		—
26	34		—
31	35		—
41	35		—

верхность, на которую непосредственно действуют электроны разряда, тем больше количество созданных на этой поверхности новых адсорбционных центров, следовательно, тем больше и величина индуцированной адсорбции.

Близость значений катодо-адсорбционного и гамма-радиационного эффектов нельзя объяснить только действием электронов. Как уже говорилось, они могут создавать активные центры только на внешней поверхности гелей. Следовательно, кроме механизма генерации адсорбционных центров непосредственно электронной бомбардиров-

кой, должен существовать какой-то другой механизм создания таких центров на внутренних поверхностях гелей.

Практика эксплуатации отпаянных электровакуумных приборов показала, что в этих приборах со временем в процессе их работы происходит улучшение, «жестчение» вакуума.

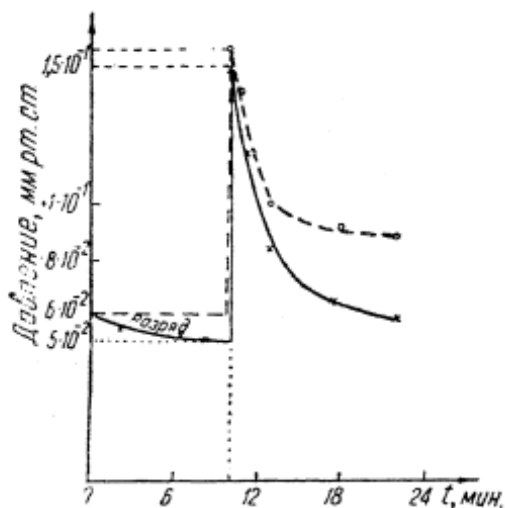


Рис. 37. Активация поверхности геля высокочастотным разрядом в инертном газе.

контрольные опыты. Изготовили два одинаковых прибора, подобных показанному на рис. 7. Боковую ампулу, в которую перед опытом вводили определенное количество газа, отделили от остальной части прибора тонкой перегородкой. Из основной части прибора воздух откачивали до 10^{-6} мм рт. ст., при этом одновременно производили термическую обработку геля в течение нескольких часов при температуре $350-400^{\circ}\text{C}$. Затем ампулу с гелем промывали несколько раз гелием или аргоном и отпаявали от вакуумной установки при давлении гелия в ней порядка 10^{-3} мм рт. ст. Из предыдущего известно, что под действием как гамма-лучей, так и высокочастотного разряда, адсорбционная способность гелей по отношению к гелию почти не увеличивается, индуцированная адсорбция имеет значение, близкое к нулю. В данном случае в одном из приборов проводился высокочастотный разряд в гелий. Вследствие того, что гелий почти не адсорбируется гелем, давление его в ампуле почти не изменялось (наблюдалось очень незначительное уменьшение давления). После этого у обоих приборов разбивали бойком

уама. До сих пор такое улучшение вакуума в электронике объяснялось активацией остатков газа вследствие ионизации и «закачиванием» этих ионов в стенки вакуумного прибора.

Может быть и в нашем случае улучшение вакуума происходит за счет активации разрядом только газа с последующим проникновением этого активного газа в стенки гелей.

Чтобы решить данный вопрос, мы поставили следующие

перегородку, разделяющую боковые ампулы. Газ (воздух) приходил в контакт с гелем и начинался процесс адсорбции. Результаты этого опыта графически показаны на рис. 37. Сплошные линии соответствуют изменению давления в ампуле, в которой происходит зажигание разряда, пунктирные — изменению давления в ампуле, которую не вводили в высокочастотное поле. Разряд в первом приборе горел от 0 до момента времени $t=8$ мин. При этом происходило небольшое уменьшение давления до $p=5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. По-видимому, имело место классическое поглощение газа вследствие его активации. Через 2 мин. разбивали перегородки у обоих приборов. Давление газа в них сразу повышалось; со временем оно начинало уменьшаться. Как видно из графиков, более значительное уменьшение давления наблюдалось в приборе, в котором гель был подвергнут действию высокочастотных разрядов. Давление в этом случае изменяется намного больше, чем при активации газа.

Таким образом, результаты этого контрольного опыта с несомненностью показывают, что под действием высокочастотных разрядов происходит дополнительная адсорбция, причём основная роль в этом явлении принадлежит поверхности геля, активированной разрядом, и очень незначительная — самому газу.

3. ЗОНДОВЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПАРАМЕТРОВ ВЫСОКОЧАСТОТНОЙ ПЛАЗМЫ

Практика экспериментального исследования катодо-адсорбционных эффектов показала, что не всякий высокочастотный разряд приводит к улучшению адсорбционных способностей поверхности гелей. Положительный адсорбционный эффект (улучшение адсорбционной способности) получается только в том случае, когда трубку с гелем помещают в дальние участки поля рассеяния рабочего конденсатора высокочастотного генератора. При этом в трубке с гелем получается очень слабый, совершенно холодный разряд.

При приближении трубки к конденсатору начинают усиливаться высокочастотное поле и яркость свечения разряда, трубка все больше нагревается. На некотором расстоянии от конденсатора при некоторых определенных значениях параметров высокочастотной плазмы положительный адсорбционный эффект сменяется отрицательным и вместо адсорбции наблюдается десорбция, ухудшение адсорбционных способностей. По-видимому, с отрицательным эффектом мы имеем дело тогда, когда гель в высокочастотном поле заметно нагревается.

Для того чтобы получить какой-то параметр, величина которого показывала бы, в каких случаях имеет место положительный и в каких отрицательный эффект, мы провели исследование основных параметров высокочастотной плазмы.

Как известно, плазма — равновесная или квазиравновесная газовая среда, состояние которой характеризуется не только концентрацией нейтральных частиц того или иного газа и средней скоростью их теплового движения, но также концентрацией и средней скоростью беспорядочного теплового движения ионов и электронов. К этим параметрам надо добавить распределение потенциала в плазме.

Вследствие постоянных столкновений с нейтральными частицами газа электроны и ионы в плазме совершают беспорядочное тепловое движение. Кроме того, их постоянно ускоряет электрическое поле разряда. Из-за своих малых масс электроны при каждом столкновении отдают нейтральным частицам газа лишь незначительную долю своей кинетической энергии. В результате средняя энергия одного электрона в равновесной плазме намного больше средней энергии нейтральной частицы. Благодаря этому температура электронов в плазме намного превышает температуру нейтрального газа.

Экспериментальное определение основных параметров производят методом зондовых характеристик, который был впервые разработан Лангмюром и Мотт-Смитом [4—5]. Это осуществляется путем снятия вольт-амперной характеристики $I=f(U)$ зонда. При максвелловском распределении электронов по скоростям и отрицательном потенциале на зонде вольт-амперная характеристика в своей средней части описывается уравнением

$$\ln I_e = \ln \left[en_e \sqrt{\frac{kT_e}{2\pi m_e}} \right] + \frac{e}{kT_e} U, \quad (3.1)$$

где n_e — концентрация электронов;

T_e — их температура.

В координатах $\ln I_e$ и U это уравнение будет изображаться прямой линией, по тангенсу угла наклона которой определяется электронная температура T_e . Вышеописанный метод одиночного зонда применяется для определения параметров электроразрядных плазм постоянного тока или переменного тока небольшой частоты.

При зондовых измерениях в разряде постоянного тока, как мы видели, потенциал зонда относят к потенциалу од-

ного из электродов. В высокочастотном разряде, ввиду того что на электродах имеется переменный высокочастотный потенциал, они не могут быть использованы в качестве опорных точек — противозондов.

В работах [6, 7] при исследовании газового разряда методом зондов применяли в качестве противозонда третий электрод, который имел потенциал земли. Потенциал зонда может быть отнесен к потенциалу противозонда лишь при условии, что потенциал пространства вокруг противозонда не зависит от тока на зонд. Это условие требует увеличения поверхности противозонда. Однако неизвестно, как будет влиять противозонд больших размеров на режим высокочастотного разряда. Учитывая это обстоятельство, Б. Биберман и Л. Панин [8] и несколько позднее Джонс и Малтер [9] предложили метод двух зондов, позволяющий определить электронную температуру и концентрацию заряженных частиц при предположении, что имеет место максвелловское распределение электронов и ионов по скоростям.

Двойной зонд представляет собой автономную систему, электрически не связанную ни с оболочкой, ни с прочими вспомогательными электродами, введенными в разряд. При измерении методом двойного зонда в разряд вводят два одинаковых электрода, имеющих электрический контакт с плазмой. Расстояние между электродами d должно быть намного больше диаметра зонда, т. е. таким, чтобы области возмущений каждого зонда не перекрывались. Расстояние между электродами не должно быть и очень большим, ибо измерения параметров локальные, поэтому зонды должны быть на минимальном расстоянии друг от друга. Методика измерений методом двойного зонда имеет некоторые особенности. Физические стороны происходящих при этом явлений можно представить следующим образом [10, 9]. Если поместить в плазму какое-нибудь незаряженное тело, тогда, предполагая $T_e \gg T_i$ (ионная температура), можно допустить, что это тело будет заряжено отрицательно относительно плазмы за счет $\bar{v}_e \gg \bar{v}_i$. Как следует из теории Лангмюра, электрическое поле, созданное таким путем, будет заэкранировано переходным слоем малой толщины, а величина потенциала, до которого будет заряжаться это тело, по порядку величины должна быть около $\frac{T_e}{e}$. При этом из плазмы на данное тело поступают электронные и ионные токи, сумма которых должна быть тождественно равна нулю.

Если теперь считать, что имеется два проводящих тела,

погруженных в однородную и изотропную плазму, то величины потенциалов каждого из тел будут равны. Соединив эти тела внешней цепью, получим систему двойного электрического зонда без источника э. д. с.

Допустим теперь, что между зондами включен источник внешней э. д. с., тогда равновесие будет сдвинуто. Один

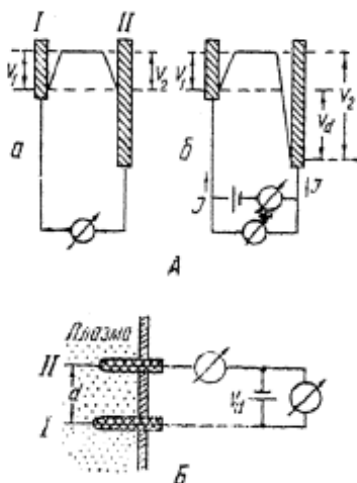


Рис. 38. Принцип действия двойного зонда.

из зондов будет более отрицательным, другой более положительным и в цепи потечет ток (рис. 38 А случай а, система двух электродов, не равных по величине, без внешней э. д. с.). В случае б (38 А) включена батарея с напряжением V_d . Потенциалы зондов относительно плазмы будут различны (V_1 и V_2). Один из зондов станет более отрицательным по отношению к плазме, в цепи зондов потечет ток (рис. 38 Б).

Очевидно, что $V_1 - V_2 + V_d = 0$, где V_d — внешнее напряжение, подаваемое на зонды. Ток в такой цепи равен

$$I = I_{eI} - I_{eII} = I_{iI} - I_{iII}, \quad (3.2)$$

где I_{eI} и I_{eII} — электронные токи на I и II зондах;

I_{iI} и I_{iII} — ионные токи на I и II зондах.

Если теперь увеличивать V_d , то более отрицательный зонд должен собирать, начиная с некоторого значения V_{d0} , ионный ток насыщения, но так как двойной зонд является замкнутой системой, то более положительный зонд должен собирать такой же по абсолютной величине электронный ток. Общий ход вольт-амперной характеристики будет иметь для этого случая (одинаковые зонды) следующий вид: при $V_d = 0$ ток в цепи отсутствует, при $V_d = V_{d0}$ ионный ток достигает насыщения и дальнейшее увеличение тока подчиняется закону $V^{3/2}$.

Величина ионного и электронного тока на каждый зонд определяется функцией распределения соответствующих частиц. Расчет показывает, что ионы вследствие их инертности при частоте 22,4 МГц и напряжении 750—1250 в [8]

приобретают энергию на два порядка меньше тепловой. Это позволяет принять для ионов максвелловское распределение с температурой, равной температуре газа. Тогда ионный ток на цилиндрический зонд с поверхностью S будет [11]

$$I_i = \frac{v_i N_i}{4} S = \frac{2}{9} \left(\frac{2e}{m_e} \right)^{1/2} \frac{V^{3/2}}{r_s \varphi_z}, \quad (3.3)$$

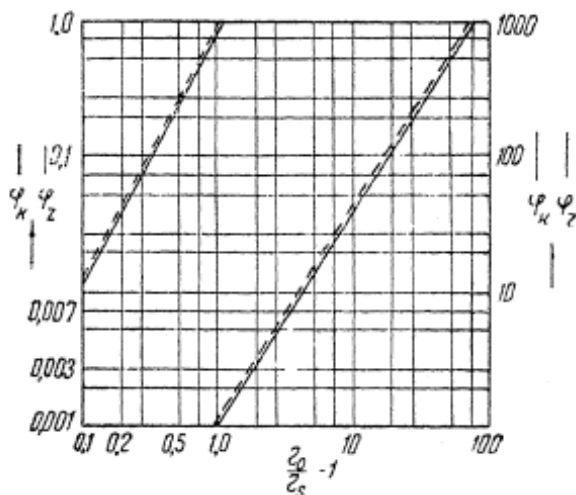


Рис. 39. Графическое определение значения функции φ_z .

где N_i — концентрации ионов;
 v_i — средняя скорость ионов;
 φ_z — функция, зависящая от отношения радиуса пространственного заряда (r_0) к радиусу зонда (r_s) и не могущая быть выражена аналитической зависимостью. Величину этой функции определяют из графика (рис. 39). Здесь по оси абсцисс отложены значения $\frac{r_0}{r_s} - 1$, вдоль ординат — значения φ_z .

Если для электронов принимается максвелловское распределение, то для случая цилиндрического зонда электронный ток на зонд будет иметь значение

$$I_e = \frac{e N_e \bar{v}_e}{4} S. \quad (3.4)$$

Согласно Больцману $N_e = N_0 e^{-\frac{eV}{kT_e}}$, средняя арифметическая скорость электронов будет $\bar{v}_e = \sqrt{\frac{8kT_e}{\pi m_e}}$. Подставляя эти значения в уравнение (3.4), получаем

$$I_e = eN_e \sqrt{\frac{kT_e}{9\pi m_e}} S e^{-\frac{eV}{kT_e}}; \quad (3.5)$$

здесь N_e — концентрация электронов;

S — действующая поверхность зонда;

e , m_e — заряд и масса электрона соответственно.

Из уравнений (3.3) и (3.5) видно, что ионный ток менее чувствителен к изменению внешнего напряжения, чем электронный, поэтому внешнее напряжение распределится между зондами неравномерно. На более отрицательный зонд, у которого ионный ток является преобладающим, будет приходиться большая часть внешнего напряжения, так что даже при сравнительно больших внешних напряжениях оба зонда остаются отрицательными относительно плазмы.

Для определения величины электронной температуры T_e поступают следующим образом. Из (3.2) получим

$$I = I_{eI} - I_{iI}, \quad (3.6)$$

$$I = I_{iII} - I_{eII}. \quad (3.7)$$

Сложив уравнения (3.6) и (3.7), имеем

$$I = \frac{I_{eI} - I_{eII}}{2} + \frac{I_{iII} - I_{iI}}{2}. \quad (3.8)$$

Подставляя в (3.8) значение I_{eI} и I_{eII} , находим

$$I = \frac{1}{2} C \left(e^{-\frac{eV_1}{kT_e}} - e^{-\frac{eV_2}{kT_e}} \right) + \frac{1}{2} I_i, \quad (3.9)$$

где

$$C = eN_e \sqrt{\frac{kT_e}{2\pi m_e}} S, \quad (3.10)$$

$$I_i = I_{iII} - I_{iI}. \quad (3.11)$$

Продифференцируем (3.9) по V при $V=0$ —

$$\left. \frac{dI}{dV} \right|_{V=0} = \left. \frac{dI}{dV_1} \cdot \frac{dV_1}{dV} - \frac{dI}{dV_2} \frac{dV_2}{dV} \right|_{V=0} = \frac{1}{2} C \frac{e}{kT_e} e^{-\frac{eV_1}{kT_e}} \Big|_{V=0} + \frac{1}{2} \left. \frac{dI_i}{dV} \right|_{V=0}$$

Так как $V = V_2 - V_1$, то $\frac{dV}{dV} = \frac{dV_2}{dV} - \frac{dV_1}{dV}$;

отсюда

$$\frac{dV_2}{dV} = 1 + \frac{dV_1}{dV}. \quad (3.12)$$

Окончательно получим

$$\frac{dI}{dV} \Big|_{V=0} = \frac{1}{2} e N_e \sqrt{\frac{kT_e}{2\pi m_e}} S \frac{c}{kT_e} e^{-\frac{eV_0}{kT_e}} + \frac{1}{2} \frac{dI_i}{dV}, \quad (3.13)$$

откуда

$$2 \frac{dI}{dV} \Big|_{V=0} = e N_e \sqrt{\frac{kT_e}{2\pi m_e}} S \frac{e}{kT_e} e^{-\frac{eV_0}{kT_e}} + \frac{dI_i}{dV}. \quad (3.14)$$

Но

$$e N_e \sqrt{\frac{kT_e}{2\pi m_e}} S e^{-\frac{eV_0}{kT_e}} = I_{e0} = I_{i0}, \quad (3.15)$$

где V_0 — потенциал изолированного зонда, а I_{e0} и I_{i0} — электронные и ионные токи на зонд в отсутствие внешнего напряжения, т. е. при $V_d = 0$. Из уравнения (3.14) следует

$$2 \frac{dI}{dV} = \frac{e I_{e0}}{kT_e} + \frac{dI_i}{dV}. \quad (3.16)$$

Решая (3.16) относительно T_e , найдем

$$T_e = \frac{e I_{e0}}{\left[\left(2 \frac{dI}{dV} \right) \Big|_{V=0} - \frac{dI_i}{dV} \right] k}. \quad (3.17)$$

При больших внешних напряжениях на более отрицательный зонд практически поступает только ионный ток. Поэтому наклон прямолинейной части зондовых характеристик при больших V дает $\frac{dI_i}{dV}$. Экстраполируя эту часть характеристики к оси ординат, получим I_{i0} . Значение производной $\frac{dI}{dV} \Big|_{V=0}$ находят из наклона характеристики в начале координат.

Таким образом, мы нашли аналитическое выражение для электронной температуры, которая позволяет по данным экспериментов определить численную величину T_e . Вторым основным параметром высокочастотной плазмы является концентрация электронов N_e .

Для нахождения N_e воспользуемся уравнением (3.3). Если внешнее напряжение велико, то оно почти целиком падает на более отрицательный зонд. Из уравнения (3.3) определяем

$$\varphi_z = \frac{2}{9} \left(\frac{2e}{m_i} \right)^{1/2} \frac{V^{3/2}}{r_s I_i}. \quad (3.18)$$

Зная φ_z , можно из графика (рис. 39) найти $\frac{r_0}{r_s} - 1$, так как r_s нам известен. Тогда легко определить r_0 , а значит, и величину действующей поверхности зонда S . Это позволяет из (3.3) найти N_i и равную ей концентрацию электронов N_e . При этих вычислениях предполагают, что температура ионов и газа совпадает.

Перейдем к экспериментальному определению методом двойного зонда одного из основных параметров плазмы —

электронной температуры. Для исследований мы изготовили специальную разрядную трубку с гелем и термомпарной лампой с двумя зондами (рис. 40). Зонды были сделаны из молибденовой проволоки диаметром 0,4 мм и длиной открытой части 5 мм и помещены на расстоянии 10 мм друг от друга.

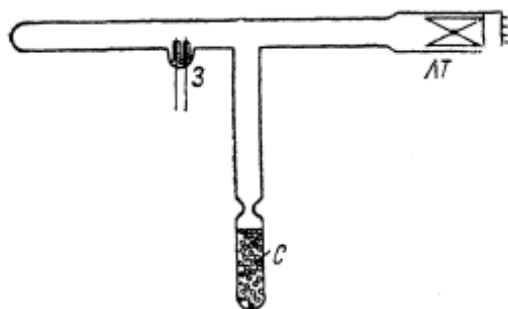


Рис. 40. Разрядная трубка с гелем.

При постоянном режиме работы генератора с помощью другой разрядной трубки с гелем и манометрической лампой, но без зондов предварительно были определены места в поле рассеяния рабочего конденсатора, при помещении в которые получались положительный или отрицательный катодо-адсорбционные эффекты. После этого трубку с двойным зондом устанавливали в том или ином месте поля и в этих положениях определяли параметр плазмы — электронную температуру.

Трубку с гелем предварительно подвергали соответствующей термовакуумной обработке. Вакуум в отпаянной от вакуумной установки трубки был 10^{-2} мм рт. ст. Гель в трубку вводили для поддержания постоянства давления

газа. Схема зондовых измерений изображена на рис. 41. Дроссели L и емкость C введены в измерительную цепь для уменьшения влияния высокочастотных колебаний. Ток в цепи зонда измеряли миллиамперметром М-82, разность потенциалов на пластинах ра-

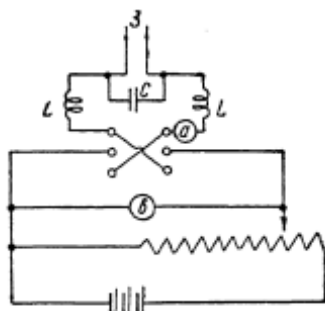


Рис. 41. Схема зондовых измерений параметров плазмы

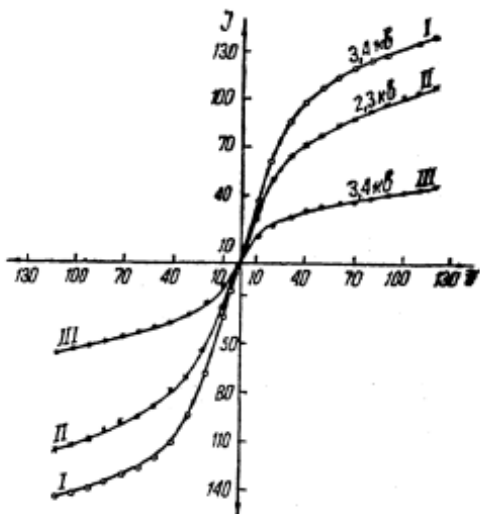


Рис. 42. Вольт-амперная характеристика.

бочего конденсатора генератора — ламповым вольтметром ВЛУ-2.

Были сняты вольт-амперные характеристики для двух значений разности потенциалов на рабочем конденсаторе

Таблица 6

Положение	U_i , кв	P , мм рт. ст.	I_{10} в дел. шкалы	$\frac{dI}{dV}$	$\frac{dI_t}{dV}$	T_e , °К	kT_e , эв	
B	{	2,3	$1 \cdot 10^{-2}$	53	2,4	0,56	$145 \cdot 10^3$	13
		3,4	$1 \cdot 10^{-2}$	90	3,0	0,35	$185 \cdot 10^3$	16
		3,4	$1 \cdot 10^{-2}$	100	3,2	0,43	$213 \cdot 10^3$	18
A	{	3,4	10^{-2}	32	1,75	0,3	$115 \cdot 10^3$	9
		3,4	10^{-2}	27,5	1,55	0,3	$115 \cdot 10^3$	9

$U_I = 2,3$ кв и $U_{II} = 3,4$ кв в нескольких точках поля. Полученная характеристика показана на рис. 42. Вычисление электронной температуры производили по обеим ветвям вольт-амперных характеристик.

Результаты измерений для двух точек поля даны в табл. 6. В точке А поля наблюдалась адсорбция, в точке В — десорбция.

В табл. 6 значение зондового тока приведено в делениях шкалы прибора. Цена деления прибора $4 \cdot 10^{-6}$ а.

Таким образом, определенная электронная температура в разрядных трубках, помещенных в места высокочастотного поля, где наблюдалось улучшение адсорбционных свойств, достигает 115 тыс. градусов Кельвина, соответствуя средней энергии электронов порядка 8—9 эв.

Десорбция вызывается при значении электронной температуры порядка 150—200 тыс. градусов Кельвина или при средней энергии электронов порядка 13—16 эв.

4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИЗОТЕРМЫ ИНДУЦИРОВАННОЙ АДСОРБЦИИ

Техника получения изотермы адсорбции различных газов совершенно аналогична той, которая была описана в разделе 6 гл. II. Поэтому, не останавливаясь на этой стороне вопроса, перейдем к изложению полученных результатов.

Как и в случае гамма-адсорбционного эффекта, для наблюдения катодо-адсорбционного эффекта наиболее благоприятной областью давлений считается та, в которой полное число молекул в газовом объеме соизмеримо с числом активных центров, образуемых электронами, и в которой наиболее легко получается зажигание высокочастотного безэлектродного разряда. Такой является область 10^{-1} — 10^{-3} мм рт. ст. Поэтому во всех опытах по исследованию катодо-адсорбционного эффекта мы ограничились интервалом давлений 10^{-1} — 10^{-3} мм рт. ст., внутри которого изменение давления газа, вызываемое электронным облучением, особенно заметно.

Ввиду того что исследование катодо-адсорбционного эффекта проводилось в области низких давлений, мы всегда имели дело с небольшими степенями заполнения поверхностей гелей. Поэтому предполагалось, что такая адсорбция должна описываться уравнением изотерм Лангмюра, т. е. количество адсорбированного вещества в первом приближении должно линейно зависеть от давления газа над гелем.

Синтетические цеолиты. На рис. 43 приведены изотермы адсорбции азота на поверхности цеолита CaA5A при температуре -115 и -75°C .

Из приводимых изотерм видно, что величина дополнительной адсорбции не особенно велика — она соответствует покрытию лишь небольшой доли общей поверхности цеолита.

Из сравнения данной изотермы с соответствующей изотермой для гамма-адсорбционного эффекта и из других изотерм следует, что величина катодо-адсорбционного эффекта во всех случаях получается немного меньше величины гамма-адсорбционного эффекта.

В отличие от изотерм адсорбции газов на цеолитах, подвергнутых действию гамма-лучей, большинство изотерм адсорбции при действии высокочастотных разрядов получаются в первом приближении в виде прямых линий. По-видимому, это происходит оттого, что высокочастотный разряд действует только на поверхность геля, в то время как гамма-лучи пронизывают весь его объем. Образованные внутри объема активные центры диффундируют на поверхность и вызывают там некоторое изменение величины адсорбции, которая, может быть, и вызывает искривление изотерм.

Из рассмотрения экспериментальных изотерм адсорбции следует, далее, что высокочастотные разряды особенно заметно влияют на адсорбционную способность цеолита по отношению к водороду. Как известно, адсорбция водорода на поверхности цеолита, не подверженного действию высокочастотного разряда, очень незначительна. Действие высокочастотных разрядов очень сильно активизирует поверхность цеолитов по отношению к водороду. После облучения цеолиты адсорбируют водород в 10—12 раз лучше, чем до облучения. Величина адсорбции водорода после облучения становится сравнимой с величиной адсорбции кислорода.

Относительные изменения величин адсорбции кислорода, азота и углекислого газа, вызываемые действием высокочастотных разрядов, не особенно велики, значительно меньше, чем у водорода.

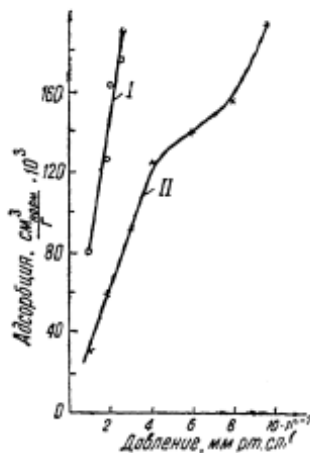


Рис. 43. Изотерма адсорбции азота на поверхности цеолита CaA5A при $T_I = 115^\circ\text{C}$, $T_{II} = -75^\circ\text{C}$.

Приводим величины катодо-адсорбционного эффекта для различных газов на поверхности цеолита 13X(NaX) при температуре -196°C и в области давлений $10^{-1} - 10^{-3}$ мм рт. ст.:

Газ-адсорбат	Катодо-адсорбционный эффект, $\text{см}^3_{\text{норм}}$
Азот	0,44
Водород	0,76
Воздух	0,38
Гелий	0,03
Кислород	0,59.

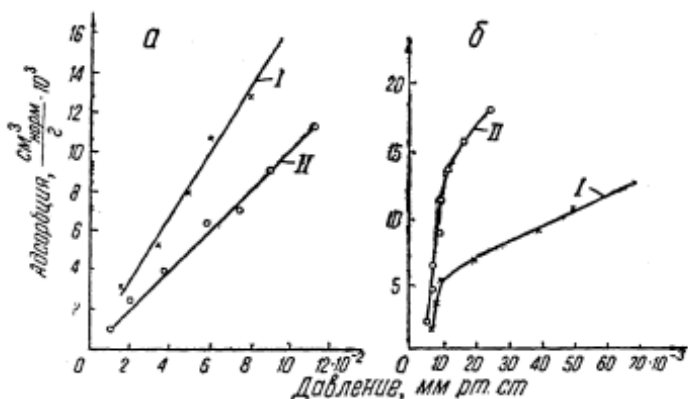


Рис. 44. Изотерма адсорбции газа на поверхности:
 а—силикагеля КСК, $T = -48^{\circ}\text{C}$, воздух; б—силикагеля КСК, $T = -196^{\circ}\text{C}$, воздух.

Силикагели. Были сняты изотермы адсорбции воздуха на поверхности силикагеля КСК для температур -196 , $-48,0$, $+60^{\circ}\text{C}$ (рис. 44).

Как и при гамма-лучевом воздействии, изотермы адсорбции воздуха нелинейны. Если сравнивать изотермы адсорбции газов на поверхности силикагелей с различными размерами пор, то, как показали результаты опытов, отклонения изотерм от нелинейности проявляются более заметно при переходе от крупнопористого к мелкопористым силикагелям. Простые пересчеты показали, далее, что количество адсорбированных газовых молекул на новых адсорбционных центрах, возникших на поверхности силикагелей под действием высокочастотных разрядов, отнесенное к 1 м^2 рабочей поверхности силикагелей, растет при переходе от мелкопористых к крупнопористым (рис. 45). Как и синтетические цеолиты, необлученный силикагель незначительно адсорби-

рует водород; воздействие высокочастотным разрядом заметно активирует поверхность по отношению к водороду.

Величина катодо-адсорбционного эффекта различна для

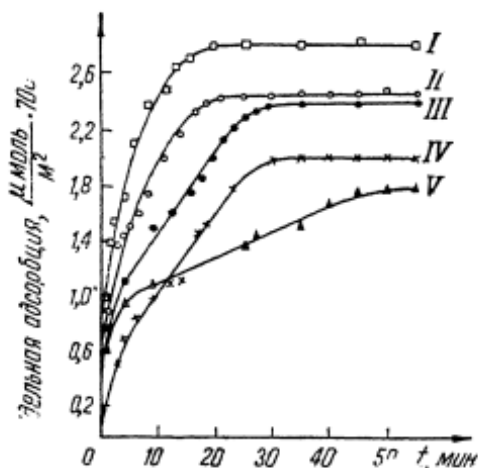


Рис. 45. Влияние размеров пор различных силикагелей на адсорбцию (отношенную на 1 м^2 рабочей поверхности) азота:

I—КСК; II—КСК-2,5; III—КСС-3; IV—КСМ-5;
V—КСМ-6.

разных газов. Приводим величины катодо-адсорбционного эффекта для силикагелей КСК и КСМ-6 при температуре -196°C в области давлений $10^{-2} - 10^{-3}$ мм рт. ст.:

Газ-адсорбат	Катодо-адсорбционный эффект, $\text{см}^3_{\text{норм}}$	
	КСК	КСМ-6
Воздух	0,18	0,39
Водород	0,29	0,68
Кислород	0,33	0,57
Азот	0,19	0,34
Метан	0,21	0,39

5. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КАТОДО-АДСОРБЦИОННОГО ЭФФЕКТА

Под действием высокочастотных разрядов на поверхности гелей, как и в случае гамма-лучевого воздействия, создаются дефекты решетки, которые играют роль новых адсорбционных центров. Эти центры являются подвижными обра-

зованиями, причем их подвижность увеличивается с ростом температуры. Лишь при очень низких температурах их можно считать неподвижными. Перемещаясь по поверхности в различных направлениях, они могут встречаться с другими дефектами — ловушками, обладающими другими свойствами. Попадая в эти ловушки, дефекты заканчивают свое существование. Чем выше температура, тем больше взаимодействие между дефектами, тем больше и количество аннигилирующихся дефектов.

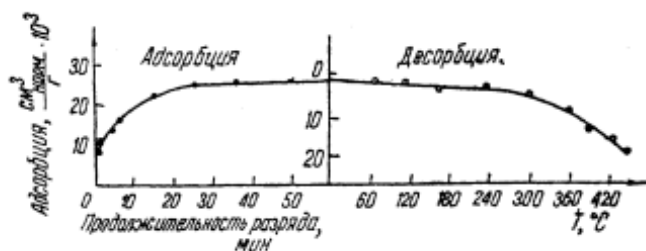


Рис. 46. Адсорбция азота на поверхности облученного цеолита и его десорбция при повышении температуры.

В соответствии с процессами аннигиляции дефектов происходит изменение адсорбционных способностей гелей. Повышение температуры всегда вызывает уменьшение величины дополнительной адсорбции.

Кроме новых адсорбционных центров, появившихся под действием высокочастотных разрядов, на поверхности гелей всегда имеются обычные температурные и биографические дефекты.

Как показывают результаты опытов, по сравнению с обычными новые центры являются более сильно действующими, газовые молекулы или атомы удерживаются на них прочнее.

Заметное увеличение десорбции газовых молекул, сидящих на новых центрах, начинается только при повышении температуры гелей выше 60—100°C.

Новые центры адсорбции отличаются от обычных не только более прочными связями с адсорбированными молекулами, но также тем, что адсорбция в первом случае необратима. При повышении температуры новые центры адсорбции исчезают совершенно. Они не появляются и при обратном понижении температуры, и поэтому десорбированные при повышении температуры газовые молекулы не адсорбируются снова при понижении температуры. Следует отметить, что различные газы, адсорбированные на новых

центрах поверхности гелей, при повышении температуры до 400°C (температура термической обработки) никогда полностью не уходят — часть газов всегда остается на поверхности. По-видимому, эта оставшаяся часть вступает в химическую связь с поверхностью.

На рис. 46 показаны кривые адсорбции азота на поверхности цеолита и его десорбция при повышении температуры.

6. КИНЕТИКА КАТОДО-АДСОРБЦИОННОГО ЭФФЕКТА

Кинетику адсорбции кислорода, азота и воздуха изучали на поверхности цеолита 13X(NaX), подвергавшегося действию высокочастотных разрядов. Экспериментальное изучение кинетики адсорбции производили совершенно так же, как это указано в гл. II.

На рис. 47 приведены графики изменения давления в замкнутом объеме с адсорбентом гелем после введения туда дополнительного количества газа. Для сравнения на рисунках даны также кинетические кривые для случая гамма-лучевого воздействия (кривые II). Из рисунка видно, что и при облучении, и без него в первые моменты контакта геля с газом скорость адсорбционного процесса огромна. Эту часть кинетических кривых мы не могли показать. Данные о скорости адсорбции в начальный момент приведены ниже.

Кинетические кривые и нижеприводимые данные свидетельствуют о том, что скорость адсорбции во всех трех случаях (без облучения, при гамма-облучении и высокочастотном разряде) различна. Самая большая — при действии на поверхность цеолита высокочастотным разрядом. Эта разница в скоростях адсорбции получилась, по-видимому, из-за влияния объемных дефектов на поверхность при гамма-адсорбционном эффекте. Приводим скорости адсорбции кислорода, азота и воздуха на поверхности цеолита 13X(NaX), подвергнутого и неподвергнутого действию гамма-лучей и высокочастотных разрядов при времени наблюдения 0—2 мин. ($см^3_{норм}/мин$):

Газ	Высокочастотный разряд	Без облучения	Гамма-лучи
Кислород	121	110	117
Азот	143	120	137
Воздух	155	140	147

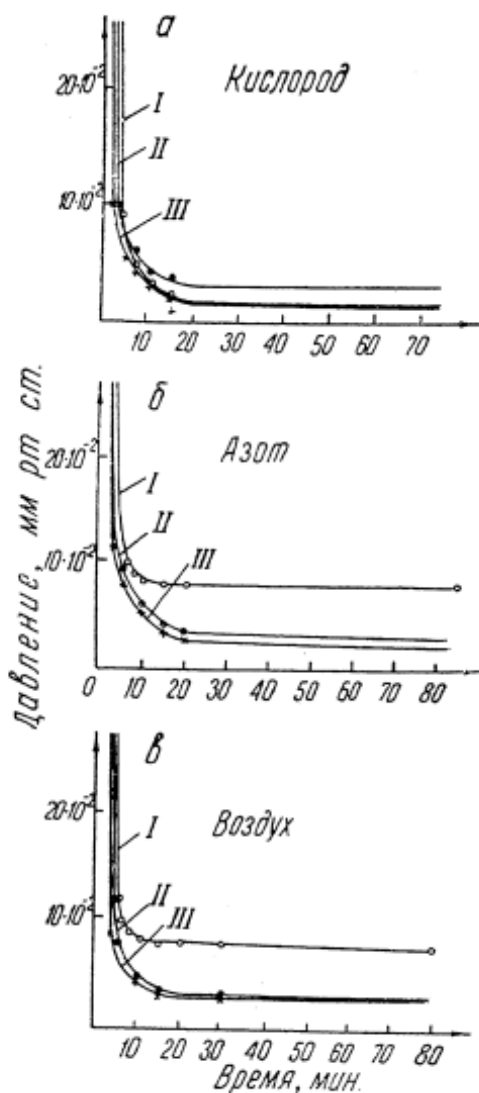


Рис. 47. Кинетика адсорбции кислорода (а), азота (б) и воздуха (в) на поверхности облученного высокочастотным разрядом цеолита 13X (NaX):

I — необлученный; II — гамма-облучение; III — высокочастотный разряд.

7. ЭКСИТОННЫЙ МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ

Выше мы неоднократно отмечали, что величина катодо-адсорбционного эффекта почти такая же (всегда немного меньше), как и у гамма-адсорбционного эффекта. Происхождение такой большой величины эффекта не совсем ясно.

При высокочастотном разряде электроны не могут набирать большой энергии, достаточной для проникновения во внутренние области гелей. Зондовые измерения показали, что средняя энергия электронов разряда не превосходит 10—12 эв. Следовательно, в отдельных порах гелей, самый большой размер которых около 120 \AA , электроны будут обладать совсем небольшими энергиями, недостаточными даже для возбуждения атомов и молекул. Поэтому дефекты поверхности могут образовываться только на тех местах, на которые непосредственно действуют электроны разряда, т. е. на внешней, видимой поверхности геля, и наблюдаемый эффект улучшения адсорбционной способности должен был быть немного меньше, чем при облучении геля гамма-лучами, что, однако, не подтверждается экспериментально. Следовательно, кроме механизма генерации активных центров под непосредственным действием электронов разряда должен быть какой-то другой механизм, по которому происходит образование активных центров на внутренних поверхностях гелей. Таким механизмом не может быть латеральная диффузия адсорбированных на внешней поверхности газовых молекул во внутренние области, так как тогда появилась бы сильная временная зависимость адсорбции, чего на практике не наблюдается.

По нашему мнению, рассматриваемый эффект может быть объяснен, если исходить из механизма образования и распада экситонов [12].

Мы предполагаем, что под действием электрического разряда на поверхности гелей образуются области электронного возбуждения — экситоны. Как известно, экситоны подвижны, они постоянно мигрируют в кристалле. Миграция их продолжается до тех пор, пока не встретится какое-нибудь нарушение решетки или поверхности. В этих местах экситоны захватываются и их энергия передается решетке. При распаде экситона может выделиться энергия до 10 эв, т. е. примерно такая же, как и средняя энергия электронов разряда, под непосредственным воздействием которых и образуются дефекты на внешних поверхностях гелей.

В результате распада экситонов появляются локальные

«горячие» области, в которых и происходит «выкипание» вакансий или внедренных атомов. Эти образованные дефекты и будут новыми адсорбционными центрами на внутренних поверхностях гелей, на которых наблюдается дополнительная адсорбция газовых молекул.

8. ОБ АНАЛОГИИ В РАДИАЦИОННОМ ДЕЙСТВИИ ЯДЕРНЫХ ИЗЛУЧЕНИЙ И ПОТОКОВ МЕДЛЕННЫХ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ НА ТВЕРДЫЕ ТЕЛА

Вопросы, связанные с изменением физических свойств различных тел при действии на них проникающей радиации, в настоящее время приобретают все большее значение. Не менее важны давно изучаемые в катодной электронике эффекты взаимодействия электронных и ионных пучков с электродами.

Пути исследования действия проникающих потоков (гамма-лучей, α -частиц, нейтронов, протонов и т. д.) и воздействия электронной бомбардировки, в основе которых лежат, несомненно, близкие явления, разошлись. Радиационная физика утверждает возникновение изменений структуры твердого тела под действием проникающих излучений, рассмотрение же взаимодействия поверхности твердого тела с ионными и электронными пучками проводится без учета радиационных нарушений.

Известно, что радиоактивное излучение — очень сильный фактор воздействия. Однако быстрые частицы, проникающие в вещество, действуют в основном не непосредственно. Воздействие на твердое тело при вхождении в него частицы, обладающей большой энергией, связано с появлением вторичных электронов и «горячих» атомов, которые «портят» структуру решетки. Число таких вторичных частиц на одну первичную может достигнуть десятков и сотен тысяч.

В твердом теле возникают радиационные нарушения — различные центры, клинья и дислокации, которые частично могут сбрасывать свое возбужденное состояние излучением квантов или переводом энергии в тепло. Поэтому необходимо выяснить важность учета радиационных повреждений при работе с электронными и ионными пучками, а также то, как действием таких пучков можно моделировать радиационные нарушения, вызванные жесткими проникающими излучениями.

При энергиях проникающих частиц порядка 10^6 эв и выше атомы вещества чаще получают небольшую энергию

($\sim 10-1000$ эв). Иногда при лобовом столкновении падающей частицы атому может передаваться большая энергия, которая, однако, быстро распределяется между атомами тела, в результате чего появляется много атомов с энергией порядка энергии связи ($20-100$ эв). Нужно полагать, что группа „горячих“ атомов с энергией $10-100$ эв из-за своей многочисленности производит наибольшее количество радиационных нарушений.

Таким образом, в результате бомбардировки тела относительно медленными частицами, относительно медленными ионами или электронами можно вызвать радиационные нарушения в тонком поверхностном слое. Но прежде всего необходимо выяснить действие электронных ионных пучков, проникающих в глубь твердого тела.

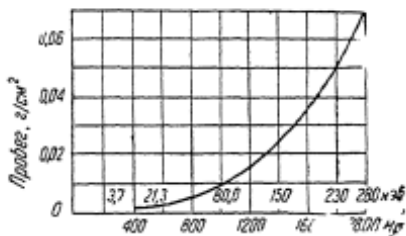


Рис. 48.

Чтобы охарактеризовать взаимосвязь радиационной физики с катодными эффектами, рассмотрим рис. 48, где отражен экстраполированный пробег электронов в алюминии. Мы видим, что уже при $E=40$ кэв глубина проникновения составляет примерно 2 мкм. При таких глубинах характер нарушений можно проследить, например, под электронным микроскопом. При $E=80$ кэв проникновение составит несколько миллиграммов на квадратный сантиметр.

В катодной электронике проникновение относительно медленных электронов в глубь твердой мишени обычно не принимают во внимание. Однако опыты с простреливанием электронами металлической фольги показывают, что даже при энергиях приблизительно 1 кэв проникновение составляет тысячи атомных слоев. Тяжелые частицы проникают в твердое тело несколько меньше, так как при одинаковых энергиях из-за относительно малых скоростей удельные потери на единицу длины больше. Тем не менее, как показано на рис. 49, при энергиях порядка 10 кэв пробег частиц составляет также тысячи атомных радиусов. При энергии 200 кэв пробег протонов, например, в алюминии, близок к 1 м.

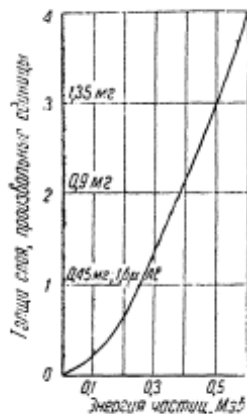


Рис. 49.

В катодной электронике проникновение относительно медленных электронов в глубь твердой мишени обычно не принимают во внимание. Однако опыты с простреливанием электронами металлической фольги показывают, что даже при энергиях приблизительно 1 кэв проникновение составляет тысячи атомных слоев. Тяжелые частицы проникают в твердое тело несколько меньше, так как при одинаковых энергиях из-за относительно малых скоростей удельные потери на единицу длины больше. Тем не менее, как показано на рис. 49, при энергиях порядка 10 кэв пробег частиц составляет также тысячи атомных радиусов. При энергии 200 кэв пробег протонов, например, в алюминии, близок к 1 м.

Если бомбардировать поверхность высокоэнергичными протонами или другими тяжелыми частицами, то, проникая и взаимодействуя с узлами решетки, они создадут большие нарушения на всей длине пробега. Отсюда, кстати, необходимо сделать критическое замечание о распространенном в электронике методе очистки поверхности бомбардировкой ионами катодов перед ответственными измерениями. В этом случае в приповерхностном слое происходят те же явления, что и в веществах, облучаемых в реакторах. Под интенсивной бомбардировкой поверхностный слой испытывает чрезвычайно большие радиационные нарушения, в пределе приводящие этот слой в аморфное состояние.

Чтобы сравнивать нарушения, вызываемые α -частицами, нейтронами или гамма-лучами, с воздействием потоков медленных заряженных частиц, необходимо в обоих случаях выразить эффекты в одинаковых единицах. Экспериментальная проверка потери энергии частицами в веществах показала справедливость в первом приближении формул Бете, которые выведены для относительно малых энергий (рис. 50).—

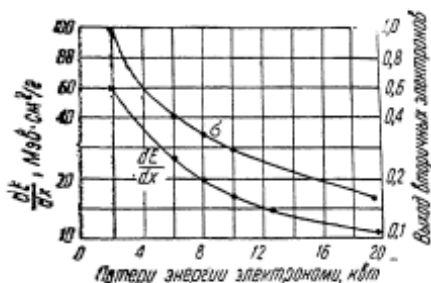


Рис. 50.

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi e^4 Z n}{m v^2} \ln \frac{m v^2}{2J} \sqrt{\frac{e}{2}},$$

где $\frac{m v^2}{2}$ — кинетическая энергия нерелятивистской частицы;

e — заряд электрона;

Zn — число электронов в 1 см^3 ;

J — средняя энергия возбуждения атома.

Пересчитаем радиационные потери в единицах радиационной физики, взяв за основу рад — выделение в 1 г вещества 100 эрг энергии.

Из экспериментальных и расчетных данных можно определить величины потерь энергии, отнесенные к амперу тока первичного пучка. Эта величина будет характеризовать мощность дозы, выделяемой в рассматриваемом слое бомбардируемой мишени в расчете на единицу силы тока пучка. В табл. 7 приведена зависимость эквивалентных мощностей доз от энергии первичных частиц для протонов и электронов.

Полученные мощности дозы в сравнении с мощностями, создаваемыми ядерными излучателями, весьма высоки. Например, чтобы получить дозу 10^{10} рад с помощью источника

Co^{60} в $100 \text{ кг} \cdot \text{экв Ra}$, надо облучать образец около года, в то время как в приповерхностном слое мишени, бомбардируемом электронным пучком 10 ма , доза набирается за секунду. Отсюда можно сделать немаловажный для работ по катодной электронике вывод: если диэлектрики бомбардировать протонами и электронами средней интенсивности ($10^{-6} - 10^{-3} \text{ а}$), то равный глубине пробега частиц верхний слой „испорчен“ в радиационном смысле и по своим физическим свойствам не соответствует слоям, находящимся под ним.

Опыты с такой „испорченной“ поверхностью могут вносить большую неясность в те процессы и явления, которые изучают методом бомбардировки мишеней интенсивными пучками лучей. Необходим строгий контроль радиационных разрушений мишени, особенно когда бомбардируемым объектом является диэлектрик, а температура опыта низка.

Радиационная физика обычно изучает эффекты, происходящие в объемах тел, а катодная электроника — процессы на поверхностях. Поэтому для приведения эффектов радиационной физики к эффектам катодной электроники следует обратиться к поверхностно чувствительным радиационным эффектам, например, рассмотреть явление адсорбции или же явление повышения каталитической активности в сильно измельченных телах.

Таблица 7

Исследуемые частицы	Энергия, кэв	Эквивалент, рад/сек-а
Электроны	2	$8 \cdot 10^{12}$
	3	$4 \cdot 10^{12}$
	8	$2 \cdot 10^{12}$
	20	$1 \cdot 10^{12}$
	40	$1,6 \cdot 10^{12}$
Протоны	8	$6 \cdot 10^9$
	20	$5,8 \cdot 10^{12}$
	40	$6 \cdot 10^{12}$
	75	$6,2 \cdot 10^{12}$
	125	$6 \cdot 10^{12}$
	150	$6,0 \cdot 10^{12}$
1000	$2,2 \cdot 10^{12}$	

ЛИТЕРАТУРА

1. Стародубцев С. В., Абляев Ш. А., Ерматов С. Е., Пулатов У. У. «Изв. АН УзССР», сер. физ.-мат. наук, № 6, 77 (1961).
2. Стародубцев С. В., Абляев Ш. А., Ерматов С. Е., Пулатов У. У. «Радиотехника и электроника», 2, 328 (1963).
3. Стародубцев С. В., Абляев Ш. А., Ерматов С., Пулатов У. У. Изменение адсорбционных способностей силикагелей и цеолитов под действием высокочастотных разрядов, В сб. «Радиационные эффекты в твердых телах», Ташкент, АН УзССР, 11 (1963).

4. Langmuir J. *Gen. El. Rev.*, 26, 731 (1923).
 5. Langmuir J., Mott-Smith H. *Gen. El. Rev.*, 27, 449, 538, 616, 762, 810 (1924).
 6. Banerji, Ganguli H. *Phil. Mag.*, 11, 410 (1931); 13, 494 (1932).
 7. Beek H. *Zs. f. Phys.*, 97, 355 (1935).
 8. Биберман Б. и Панин Л. *ЖТФ*, 21, 12 (1951).
 9. Johns E., Maltor L. *Phys. Rev.*, 80, 1, 58 (1950).
 10. Русанов В. Д. *Современные методы исследования плазмы*, М., Госатомиздат (1962).
 11. Энгель А. и Штенбек М. *Физика и техника электрического разряда в газах*, т. II, М., ОНТИ (1936).
 12. Seitz F. *Rev. Mod. Phys.*, 26, 1 (1954).
-

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.	5
Глава I. Фотоадсорбционные эффекты.	8
1. Изменение адсорбционных свойств твердых тел под действием света.	8
Глава II. Гамма-адсорбционные эффекты.	19
1. Изменение адсорбционных способностей гелей под действием гамма-облучения.	19
2. Объекты исследования и их обработка.	24
3. Влияние дозы и мощности дозы облучения на величину гамма-адсорбционного эффекта.	27
4. Образование дефектов в твердых телах под действием гамма-облучения.	29
5. Дефекты поверхности гелей как адсорбционные центры. Уравнение изотермы индуцированной адсорбции.	35
6. Экспериментальные изотермы индуцированной адсорбции.	43
7. Температурная зависимость гамма-адсорбционного эффекта.	50
8. Отжиг поверхностного радиационного эффекта (десорбция газов).	53
9. Радиационный выход активных центров.	58
10. Масс-спектрометрическое исследование влияния облучения на процессы адсорбции и десорбции газовых смесей.	62
11. Кинетика индуцированной адсорбции.	72
12. Применение метода электронного парамагнитного резонанса для исследования гамма-адсорбционных эффектов.	74
13. Возможное практическое применение гамма-адсорбционного эффекта.	89
Глава III. Катодо-адсорбционные эффекты.	94
1. Экспериментальная установка и методика эксперимента.	95
2. Изменение адсорбционных способностей гелей под действием высокочастотных разрядов.	97
3. Зондовые методы исследования параметров высокочастотной плазмы.	101

4. Экспериментальные изотермы индуцированной адсорбции.	110
5. Температурная зависимость катодо-адсорбционного эффекта.	113
6. Кинетика катодо-адсорбционного эффекта.	115
7. Экситонный механизм образования активных центров.	117
8. Об аналогии в радиационном действии ядерных излучений и потоков медленных заряженных частиц на твердые тела.	118



Абляев Ш. А. и Стародубцев С. В.

Радиационные эффекты на поверхностях гелей. Т., Изд-во «Наука», 1964.

124 стр. (Акад. наук УзССР. Физ.-техн. ин-т).

1. Соавт.

541

Редактор А. А. Соколова
 Технический редактор Х. У. Карабаева
 Корректор А. И. Арзуманова

P00213. Сдано в набор 19/XII-1963 г. Подписано к печати 4/II-1964 г.
 Формат 60×90^{1/16}=3,88 бум. л. 7,75 печ. л. Уч.-изд. л. 7,0.
 Изд. № 971/63. Тираж 1000. Цена 60 к. Переплет 20 к.

Типография Издательства «Наука» УзССР, Хорезмская, 9. Заказ 1533.
 Адрес Издательства: ул. Куйбышева, 15.