

УДК: 541.15

Р. О. ЧАЛТЫКЯН, М. Е. ЗУРНАДЖЯН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН

### МЕХАНИЗМ ВОЗДЕЙСТВИЯ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ ИЗЛУЧЕНИЙ НА ТВЕРДЫЕ ПОВЕРХНОСТИ

На основании детального исследования последствий воздействия лазерного и рентгеновского излучений на твердые оксиды и литературных данных по воздействию гамма-радиации предложен обобщенный механизм взаимодействия излучения с твердыми поверхностями, включающий в себя влияние газовой среды облучения и гидратированность поверхностей.

**Эксперимент и обсуждение.** Определены коэффициенты поглощения лазерного излучения для аэросила (ГОСТ 14922-77,  $S_{уд.} = 160 \text{ м}^2/\text{г}$ ), равные соответственно: при  $\lambda = 694,3 \text{ нм}$  (рубиновый лазер с длительностью импульса  $35 \cdot 10^{-9} \text{ с}$ , пиковой мощностью до  $18 \text{ МВт}$ )— $0,173$ ; при  $\lambda = 1060 \text{ нм}$  (ИАГ- $\text{Nd}^{+3}$ -лазер с длительностью импульса  $7 \div 10 \cdot 10^{-9} \text{ с}$ , пиковой мощностью до  $40 \text{ МВт}$ )— $0,192$  и при  $\lambda = 337,1 \text{ нм}$  (азотный лазер с длительностью импульса  $5 \cdot 10^{-9} \text{ с}$ , пиковой мощностью до  $500 \text{ КВт}$ )— $0,83$ . Для облучения использовали также рентгеновскую установку РУМ-17 (200 КВ,  $15 \mu\text{А}$ ) на вольфрамовом излучении. Модифицирующее воздействие излучений на аэросил определялось измерением адсорбции бензольных растворов эпокисмолы ЭД-16 и триэтиламина, а также титрованием центров поверхности спиртовыми растворами  $\text{NaOH}$  (0,05N) на приборе ТВ-6Л. Доза облучения (число фотонов на  $0,1 \text{ г}$  оксида) варьировалась двумя способами: при постоянной плотности мощности излучения—изменением числа импульсов, при постоянном числе импульсов—изменением плотности мощности излучения. В обоих случаях, как видно из рис. 1, 2, облучение хорошо гидратирован-

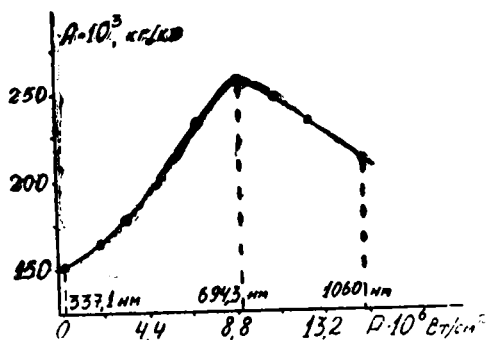


Рис. 1. Зависимость адсорбции ЭД-16 на аэросиле от плотности мощности излучения рубинового лазера при облучении 125 импульсами.

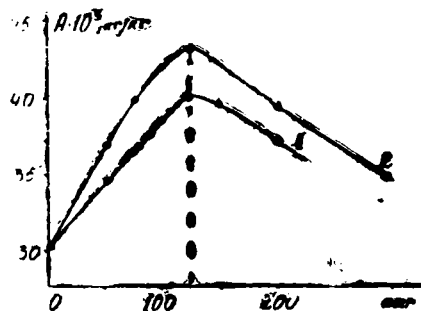


Рис. 2. Зависимость адсорбции триэтиламина из раствора на аэросиле от числа импульсов при плотности мощности  $8,85 \cdot 10^2 \text{ Вт/см}^2$ . 1—рубиновый лазер, 2—азотный лазер.

ного аэросила на воздухе приводит к экстремальной зависимости его адсорбционных свойств от дозы облучения. Максимальный эффект модифицирования достигается при плотности мощности излучения  $8,85 \cdot 10^6$  Вт/см<sup>2</sup> и 125 импульсах облучения независимо от длины волны. Для рентгеновского излучения максимальный эффект модифицирования соответствует дозе 10 Крад. Из рис. 1 следует, что превышение определенного порога по плотности мощности излучения приводит к дезактивации поверхности. Определяющая роль плотности мощности лазерного излучения хорошо видна из сравнения рис. 1 с 2, на котором показано, что если плотность мощности азотного лазера, доводимая до нужного значения фокусировкой излучения на определенную площадь, становится равной  $8,85 \cdot 10^6$  Вт/см<sup>2</sup>, то достигается эффект модифицирования, причем больший, чем для рубинового лазера, т. е. коэффициент поглощения излучения с  $\lambda = 337,1$  нм больше, чем для  $\lambda = 694,3$  нм. Отметим, что величина  $S_{уд}$ , определяемая по адсорбции азота, и распределение по размеру частиц, определенное на фотоседиментографе «Анализете-20», для облученного аэросила не изменяются, т. е. не происходит дробление или спекание частиц. Высокочастотным титрованием определено максимальное увеличение числа ОН-групп поверхности аэросила при экстремальной дозе облучения—125 импульсах, из которого рассчитан квантовый выход модифицирования с учетом коэффициента поглощения излучения, равный 1,43 ОН-групп/фотон в условиях облучения на воздухе, и при облучении в среде O<sub>2</sub>—1,8 ОН-групп/фотон. Таким образом, согласно литературе [1, 2] при облучении в определенных средах увеличивается число протонообменных ОН-групп поверхности. Это подтверждено также измерением адсорбции паров триэтиламина, аммиака и метанола, обладающих различной основностью, на облученном аэросиле. Величина адсорбции уменьшается в приведенном ряду.

Большое влияние на эффект модифицирования оксидов различного типа излучениями оказывают гидратированность поверхности и газовая среда облучения. Так, при использовании гамма-радиации, рентгеновского и лазерного излучений отсутствие газовой среды облучения (вакуум или инертные газы), равно как и дегидратированность поверхности не приводят к положительному результату (см. табл.). Облучение аэросила в газовых смесях NH<sub>3</sub>:He с увеличением концентрации инертного газа приводит к снижению эффекта модифицирования.

Рентгеноструктурный анализ облученного лазером аэросила показывает образование в нем до 2% кристаллической фазы β-кristобаллита, при гамма-облучении кристаллическая фаза образуется в меньшем количестве [3].

Сравнение радиационно-химических выходов при гамма- и лазерном облучении аэросила в разных газовых средах

Среда облуч.	G <sub>ЭТЭ</sub> погл., • 10 <sup>23</sup> , М/фотон	J, эВ	G <sub>гамма</sub> ТЭА 10 <sup>-4</sup> , мол./100 эВ	Адсорбция ТЭА, М/кг		G <sub>лазер</sub> ТЭА, мол./100 эВ
				гамма	лаз.	
контроль	—	—	—	0,27	0,29	—
He	—	24,59	—	0,27	0,29	—
воздух	0,119	—	4,4	0,71	0,43	3,47
азот	0,143	15,51	4,9	0,76	—	—
O <sub>2</sub>	0,155	14,01	5,4	0,84	—	—
NH <sub>3</sub>	0,224	10,25	—	—	—	—

Так как в отсутствие газовой среды облучения модифицирующий эффект различных видов облучений не фиксируется, мы предположили, что в основу обобщенного механизма воздействия излучений можно по-

ложить корреляционные зависимости адсорбционных характеристик аэросила от потенциала ионизации газовой среды (рис. 3). Нами наблюдается также непосредственная хемосорбция различных газов на поверхности аэросила при облучении рубиновым лазером, причем коли-

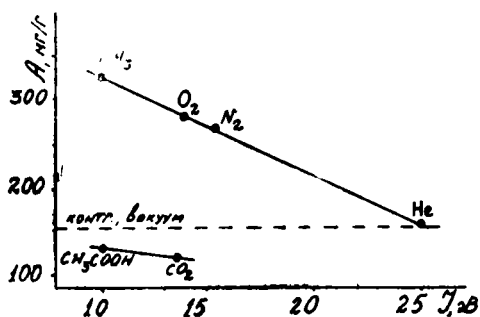


Рис. 3. Зависимости величины адсорбции ЭД-16 на облученном рубиновым лазером (125 импульсов) аэросиле от потенциала ионизации газовой среды облучения.

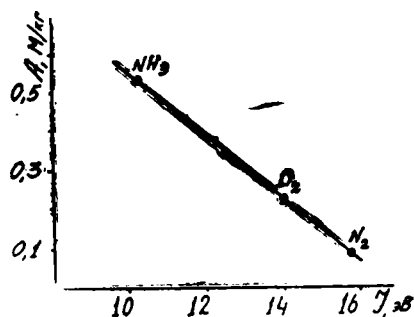


Рис. 4. Зависимость количества хемосорбированных при облучении рубиновым лазером на аэросиле газов от потенциала их ионизации.

чество хемосорбированных газов также коррелирует с потенциалом их ионизации, что непосредственно подтверждает правомерность предложенного механизма воздействия излучений (рис. 4). Корреляция, аналогичная рис. 3, получается при построении зависимости величины адсорбции триэтиламина (ТЭА) на облученном гамма-радиацией в разных газовых средах аэросиле (см. табл.). Действительно, для излучений, имеющих ионизирующее влияние (гамма или рентген), вполне естественно принять предлагаемый нами механизм воздействия на твердые поверхности, и непонятно, какой смысл искать корреляцию дозы облучения с шириной запрещенной зоны электронных переходов для разных оксидов (максимум 10 эВ), которая приводится в [4], если учесть, что энергия гамма-кванта составляет минимум  $10^5$  эВ. Так как выше было показано, что при облучении лазером определяющим фактором воздействия является плотность мощности излучения, то следует ожидать при этом явлений, связанных с локальными разогревами. Так, в [5, 6] показано, что при определенных плотностях мощности излучения рубинового лазера возможен разогрев частичек аэросила размером не менее  $50 \text{ \AA}$  до температур порядка  $10^4$  градусов, приводится также уравнение теплового баланса для случаев воздействия лазера на термически малый объем. Естественно ожидать в этом случае фазовые превращения в аэросиле как первичные явления, а ионизацию молекул газа и воды, адсорбированных на частичках аэросила,—как вторичные. При этом продукты рекомбинации ионизированных частиц могут фиксироваться поверхностью и далее проявляться в увеличении или уменьшении адсорбционных характеристик оксида. Как следствие локальных разогревов и быстрой передачи тепла в среду могут явиться удаление труднодоступных молекул воды, электронная эмиссия и ионизация, разрыв напряженных связей, например, силоксановых в аэросиле. В конечном счете все эти эффекты могут проявляться в изменении свойств поверхности, представляющей собой гигантский дефект. Подтверждением сказанного является увеличение числа ОН-групп поверхности.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Чукин Г. Д., Малевич В. И. Инфракрасные спектры кремнезема.—Жур. приклад. спектроскопии, 1977, т. 26, вып. 2, с. 295.
2. Ангилима Т. В., Чукин Г. Д., Кирина О. Ф. Координационно-связанная вода—источник протонной кислотности фторированной окиси алюминия.—Жур. физ. химии, 1972, т. 46, № 11, с. 2921.
3. Баклачев Э. А., Бейлерян Н. М. Об индуцированных  $\gamma$ -радиацией структурно-фазовых переходах в оксидах в области доз 50—600 Гр.—Уч. зап. ЕГУ, 1985, № 3 (160), с. 153.
4. Баклачев Э. А. Радиацион. модифицирование поверхности оксидов в области малых доз: Автореф дис. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Ереван: 1985.
5. Бункин Ф. В., Кириченко Н. А., Лукьянчук Б. С. Термохимическое действие лазерного излучения.—Успехи физ. наук, 1982, т. 138, вып. 1, с. 45.
6. Куликов О. Ф., Брагин О. В., Гурьев М. В., Козьменко М. В. О механизме разложения бензола при лазерном облучении.—ДАН СССР, 1969, т. 187, 15, с. 1060.

## Ա մ փ ն փ ու մ

Հետազոտելով պինդ օքսիդների վրա լազերային և ռենտգենյան ճառագայթումների ազդեցությունը և օգտվելով գամմա-ճառագայթման ազդեցության վերաբերյալ գրական տվյալներից, առաջարկել ենք պինդ մակերեսների հետ տարբեր ճառագայթումների փոխազդեցության մեխանիզմը, որը ընդգրկում է ճառագայթման գազային միջավայրի ազդեցությունը և մակերեսների հիդրատացվածությունը:

## Summary

On the basis of detailed studies concerning the action of laser and X-ray-irradiation on solid oxides and using literature data about the action of  $\gamma$ -irradiation a generalized mechanism of the modification of solid surfaces which includes the action of gaseous medium and the hydration degree of the surface has been proposed.