

# ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДА НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ ПАРАМАГНИТНЫЕ ЦЕНТРЫ, ОБРАЗОВАВШИЕСЯ В СИЛИКАГЕЛЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ $\gamma$ -ИЗЛУЧЕНИЯ

Н.Т. ПАНАХОВ

Азербайджанский Технический Университет  
370602, Баку, пр. Г. Джавида, 25

Методом ЭПР спектроскопии изучено влияние кислорода на поверхностные парамагнитные центры, образовавшиеся в силикагеле под действием  $\gamma$ -квантов. Показано, что с ростом количества адсорбированного кислорода концентрация электронных парамагнитных центров увеличивается и достигает максимального значения при адсорбции  $O_2 \sim 10^{18}$  молекул/г.

Определение истинного количества парамагнитных центров в оксидных диэлектриках под действием  $\gamma$ -квантов весьма актуально с точки зрения механизма дефектообразования и передачи энергии, поглощенной твердым телом, адсорбированной молекуле, что позволяет устранить качественное и количественное несоответствие между энергетическими выходами неравновесных носителей зарядов в системе оксид +  $H_2O$  [1,2]. Из работы [3] следует, что кислород не влияет на центры, образующиеся при облучении оксидов при комнатной температуре, тогда как адсорбция водорода, кислорода и воды на оксидах и силикагелях [4,5] приводит к изменению спектра электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

С другой стороны имеются противоречия между энергетическими выходами  $G$  парамагнитных центров и  $G$  водорода. Такое противоречие приводит к предположительному объяснению механизма передачи поглощенной оксидом энергии адсорбату.

С этой целью для выяснения природы образующихся парамагнитных центров и их истинного количества было исследовано влияние кислорода на спектры ЭПР  $\gamma$ -облученного образца силикагеля марки КСК.

Известно что, под действием  $\gamma$ -квантов или электрического разряда в оксидах образуются идентичные по природе парамагнитные центры [6]. Поэтому достаточно исследовать влияние адсорбции  $O_2$  на спектры ЭПР парамагнитных центров  $\gamma$ -облученного силикагеля.

Образцы силикагеля предварительно подвергали термовакуумной обработке при 450-500 °С в течение 8 часов при остаточном давлении  $10^{-3}$  торр. Облучение образцов проводили в запаянных ампулах из радиационно-стойкого стекла «Луч», не дающего спектра ЭПР в области  $g$ -фактора  $\sim 2,00$ ,  $\gamma$ -лучами  $Co^{60}$  на установке типа К-25 при мощности дозы облучения 3,05 Гр/с при 77 К. Ампулы с образцом после  $\gamma$ -облучения переносили в пальчиковый дьюар с жидким азотом за 0,5-1 с, а затем помещали в резонатор ЭПР спектрометра.

Спектры ЭПР снимали на радиоспектрометре ПС 100.Х при температуре 77 К. Концентрацию парамагнитных центров и  $g$ - факторы определяли с помощью программы «EPRSCAN» на компьютере типа IBM, в качестве эталона использовали радикалы монооксида кремния (SiO).

Под действием  $\gamma$ -квантов в силикагеле образуются парамагнитные центры, и соответствующие им спектры ЭПР зарегистрированы при 77 К и представлены на рис. 1

Как видно из рисунка спектр состоит из двух частей: узкой с  $\Delta H=0,2$  мТл;  $g_F=2,0010$  и более широкой с

$\Delta H=1$  мТл;  $g_1=2,0032; g_2=2,0091; g_{cp}=(g_1+g_2)/2; g_{cp}=2,007$ . Анализ спектров ЭПР показывает, что линия с  $g_F=2,0010$  относится к электронным парамагнитным центрам (F-центрам) [7], а с  $g_{cp}=2,007$  – к менее стойким дырочным центрам (O-центрам).

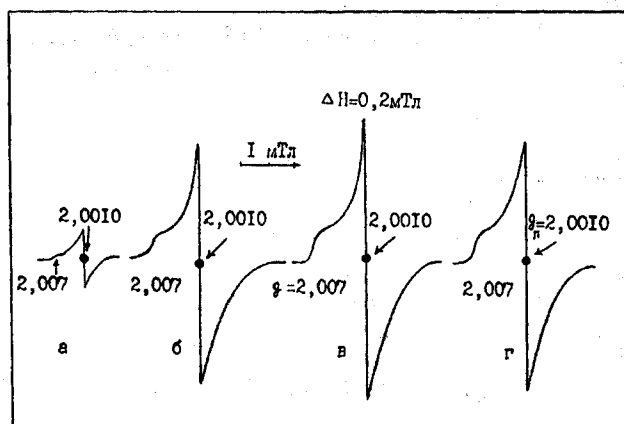
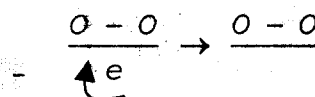


Рис.1. Спектры ЭПР  $\gamma$ -облученного силикагеля: а) без адсорбции ( $\sim 5,4 \times 10^{17}$  молекул/г); б) с адсорбированным после облучения  $O_2$  ( $10^{18}$  молекул/г); в)  $\sim 1,14 \times 10^{18}$  молекул/г; г)  $> 10^{18}$  молекул/г

На рис.1б,в,г приведены спектры ЭПР силикагеля с адсорбированным после облучения кислородом взятого в различных количествах. Спектры записаны в одинаковых условиях. Сравнение этих спектров показывает, что адсорбция  $O_2$  приводит к увеличению амплитуды сигнала электронных парамагнитных центров. При этом не изменяется ширина линий спектров ЭПР (рис.1б,в). Из рисунка 1 видно, что с ростом количества адсорбированного  $O_2$  концентрация электронных парамагнитных центров увеличивается и достигает максимального значения при адсорбции  $O_2 \sim 10^{18}$  молекул/г (рис 1в). При дальнейшем увеличении адсорбции  $O_2$  локализация электронов на молекулах кислорода приводит к диссоциативной адсорбции  $O_2$  в виде O<sup>-</sup> [9]:



Эти уровни расположены несколько ближе ко дну зоны проводимости. В работах [10] показано, что в зависимости от характера адсорбции орбитальные уровни ион-радикала O<sup>-</sup> могут расщепляться электрическим полем

поверхности оксида. Компоненты  $g$ -тензора определяются следующими формулами:

$$\left. \begin{aligned} g_{zz} &= g_e + \frac{2\lambda}{\delta} \\ g_{xx} &= g_e + \frac{2\lambda}{\Delta} \\ g_{yy} &= g_e \end{aligned} \right\} \text{(так как } \delta \ll \Delta, \text{ то } g_{\perp} < g_{\parallel})$$

Данные значения  $g$ -тензора должны приводить к очень малым временам спин-решеточной релаксации и большим величинам анизотропии  $g$ -фактора. В результате сигналы ЭПР должны иметь очень большую ширину, и их наблюдение становится маловероятным. Поэтому спектр ЭПР (рис.1г) уширяется и становится ненаблюдаемым.

При адсорбции кислорода  $\sim 10^{18}$  молекул/г расщепление орбитальных уровней и значение  $g$ -тензора соответствует случаю (рис.1в):

$$\left. \begin{aligned} g_{zz} &= g_e \\ g_{xx} &= g_e + \frac{2\lambda}{\Delta} \\ g_{yy} &= g_e + \frac{2\lambda}{\Delta + \delta} \end{aligned} \right\} \text{(так как } \delta \ll \Delta, \text{ то } g_{\parallel} < g_{\perp})$$

Изменение амплитуды спектра обусловлено, по-видимому, тем, что при облучении силикагеля, наряду с регистрируемыми парамагнитными центрами, при данных условиях образуются нерегистрируемые, но аналогичные по типу центры, так как при облучении силикагеля с предварительно адсорбированным  $O_2$  обнаруживаются различные по типу парамагнитные центры [11]. Такие изменения спектра ЭПР при адсорбции  $O_2$  могут быть связаны с тем, что время спин-решеточной релаксации определенной доли парамагнитных центров достаточно велико. Адсорбция  $O_2$  изменяет время спин-решеточной релаксации, вследствие чего эти парамагнитные центры становятся наблюдаемыми. Отсюда следует, что нерегистрируемые до адсорбции  $O_2$  парамагнитные центры локализованы на поверхности силикагеля типа КСК. Поскольку ширина линий электронных парамагнитных центров не изменяется при адсорбции  $O_2$ , механизм изменения времени спин-решеточной релаксации не связан с диполь-дипольным взаимодействием. Значит, после адсорбции  $O_2$  на поверхности КСК между электронными парамагнитными центрами поверхности и молекулой  $O_2$  возникает обменное взаимодействие, обеспечивающее

кросс-релаксацию через систему спинов парамагнитных молекул  $O_2$ . С увеличением числа адсорбированных молекул  $O_2$  среднее расстояние между электронными парамагнитными центрами и молекулой уменьшается, и следовательно, растет частота обмена. Поэтому постепенно та часть парамагнитных центров, на которых адсорбирован  $O_2$ , стабилизируется и становится наблюдаемой. Доля таких центров должна быть не больше доли центров, время релаксации которых уменьшается в результате адсорбции  $O_2$ .

Подтверждением выше предложенного механизма служит следующий экспериментальный факт. Как видно из рис.2, зависимость концентрации электронных парамагнитных центров при нагревании, как без адсорбата, так и с адсорбированным после облучения  $O_2$ , носит приблизительно идентичный характер, что свидетельствует об одинаковой природе парамагнитных центров, образовавшихся в КСК.

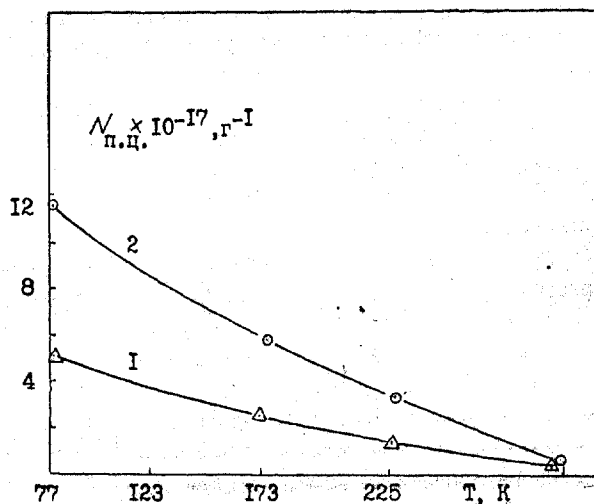


Рис.2. Температурная зависимость концентрации образовавшихся электронных парамагнитных центров в КСК под действием  $\gamma$ -излучения: 1. без адсорбата; 2. с адсорбированным после облучения  $O_2$ .

С другой стороны, анализ литературных данных [9,10] показывает, что образование анион-радикалов  $O_2^- \cdot O^-$  на поверхности оксидов сопровождается известными сверхтонкой структурой и  $g$ -тензорами, что нами не наблюдалось, хотя не исключено, что образование подобных парамагнитных центров связано с хемосорбированным  $O_2$ .

Данные об адсорбции  $O_2$  позволяют сделать вывод о том, что электронные парамагнитные центры стабилизируются как на поверхности КСК, так и в его объеме. Более устойчивые парамагнитные центры, регистрируемые в  $\gamma$ -облученных КСК без адсорбата стабилизируются, по-видимому, в объеме КСК, а менее устойчивые парамагнитные центры, наблюдаемые при адсорбции  $O_2$  на облученных КСК, локализованы, вероятнее всего, на поверхности или в приповерхностном слое.

[1] З.Л. Крылова, П.И. Долин, М.Х. Рамазанова. Химия высоких энергий, 1968, т.2, №3, с.268.

[2] А.А.Гарибов, Kh.B.Gezalov, R.D.Kasumov, T.M.Agayev. J. Radiat. Phys. Chem., 1987, v. 30, №3, p. 197.

[3] Г.Б. Парийский, Ю.А. Мищенко. Кинетика и катализ, 1965, т. 6., в.4, с.625-633.

[4] А.А.Гарибов, М.Х.Рамазанова. Химия высоких энергий, 1982, т. 16, №3, с. 225-227.

- [5] *A.M. Gasanov, N.T. Panakhov, S.G. Melikov.* The definition of the true share of paramagnetic centers in silica gels treated in the medium of electric discharge. In Proc. Satellite conference of the XXX Annual Meeting of the European High Pressure Research Group., Baku, 1992, p.49.
- [6] *С.А. Суринов, А.Д. Шуклов, Б.Н. Шелимов, В.Б. Казанский.* Проблемы кинетики и катализа. Нестационарные и неравновесные процессы в гетерогенном катализе. М.:Наука, 1978, с.80-101.
- [7] *Kh.B.Gezalov, A.M.Gasanov, A.A.Garibov et.al.* J. Phys. Stat. Sol.(a), 1990, v. 117, p. 57-60.
- [8] *А.А. Гарибов, Х.Б. Гезалов, Р.Д. Касумов, А.М. Гасанов, М.М.Алиев.* Химия высоких энергий, 1987, т.21, № 2, с.134-137.
- [9] *В.Б. Казанский, О.В. Никитина, Г.Б. Парийский, В.Ф. Киселев.* ДАН СССР, 1963, т.15, №2, с. 369-372.
- [10] *В.А. Швец, В.М. Воротинцев, В.Б. Казанский.* Кинетика и катализ, 1969, т.10, в.2, с. 356-363.
- [11] *R.R. Wong, A.O. Allen.* J. Phys. Chem., 1970, v. 74, p. 774-778.
- [12] *В.Р.Рустамов, М.А.Курбанов, В.К.Керимов, В.Р. Мардухаев.* Химия высоких энергий, 1981, т. 15, №3, с. 284-285. .

**N.T. Panahov**

## **γ-ŞÜALARIN TƏ'SİRİ İLƏ SİLİKAGELDƏ YARANMIŞ SƏTHİ PARAMAQNİT MƏRKƏZLƏRƏ OKSİGENİN TƏ'SİRİ**

EPR metodu ilə  $\gamma$ -şüaların tə'siri ilə silikageldə yaranmış səthi paramaqnit mərkəzlərə oksigenin tə'siri öyrənilmişdir. Göstərilmişdir ki, adsorbsiya edilmiş oksigenin miqdarı böyüdükcə elektron paramaqnit mərkəzlərin konsentrasiyası çoxalır və  $O_2$ -nin miqdarı  $10^{18}$  molekul/q-ma çatanda paramaqnit mərkəzlərin konsentrasiyası maksimal qiymət alır.

**N.T. Panahov**

## **INFLUENCE OF OXYGEN ON SURFACE PARAMAGNETIC CENTERS FORMED IN SILICAGEL UNDER THE ACTION OF $\gamma$ -IRRADIATION**

The influence of oxygen on surface paramagnetic centers in silicagel under the action of  $\gamma$ -irradiation by ESR is studied. It is shown that with raising of absorbed oxygen the quantity of concentration electron paramagnetic centers increases and reaches to maximum value at the adsorption  $O_2 \sim 10^{18}$  molecule/g.