

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ НА АДСОРБЦИОННЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВ И ДИЭЛЕКТРИКОВ**В. Г. Бару****ОГЛАВЛЕНИЕ**

I. Введение	1340
II. О радиационном воздействии на полупроводники и диэлектрики (общие представления, влияние на электронные свойства)	1340
III. Изменение адсорбционных и каталитических свойств полупроводников и диэлектриков под влиянием внешнего γ -излучения	1344
IV. Изменение адсорбционных и каталитических свойств полупроводников и диэлектриков в результате внешнего корпускулярного облучения	1353
V. Изменение адсорбционных и каталитических свойств полупроводников и диэлектриков, вызванное «собственным» радиоактивным излучением образцов	1357

I. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время опубликовано большое число экспериментальных работ, посвященных влиянию различных видов облучения на адсорбционные и каталитические свойства полупроводников и диэлектриков. В ряде случаев эффект облучения приводил к увеличению адсорбционной способности и каталитической активности на 3—4 порядка. Несомненный научный интерес и перспективы практического использования этих эффектов требуют единого понимания и теоретической интерпретации указанных явлений, механизм которых до сих пор остается нераскрытым.

Цель настоящего обзора — дать систематизированную сводку накопленного в данной области фактического материала, что может представить справочный интерес и в то же время стимулировать постановку теоретических и экспериментальных работ *.

II. О РАДИАЦИОННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ НА ПОЛУПРОВОДНИКИ И ДИЭЛЕКТРИКИ**(Общие представления, влияние на электронные свойства)**

Взаимодействие жесткого электромагнитного излучения и быстрых частиц с веществом представляет собой сложный каскадный процесс, сопровождающийся, как правило, ионизационными эффектами и структурными изменениями в кристаллической решетке твердого тела¹. Первичное воздействие бомбардирующего потока вызывает многочисленные и вторичные изменения в веществе. Наиболее существенны из возникающих при этом нарушений следующие: а) неравновесные свобод-

* В обзор не включены экспериментальные и теоретические работы, касающиеся влияния освещения на адсорбционные и каталитические свойства полупроводников и диэлектриков.

ные и локализованные носители заряда (электроны и дырки); б) дефекты решетки типа «вакансия — внедрение» и их комплексы; в) химические примеси, появляющиеся в результате ядерных реакций в твердом теле. Наблюдаемые радиационные эффекты являются, как правило, следствием этих изменений.

Различные виды облучения могут вызвать любой из указанных типов дефектов, однако их эффективность при создании того или иного типа дефектов неодинакова.

При γ -облучении наиболее характерным эффектом является электронное возбуждение и ионизация. Возникающие при этом неравновесные комптон- и фотоэлектроны обуславливают явления, аналогичные фотопроводимости.

Интересные результаты, связанные с γ -проводимостью в германии и кремнии, получены Вавиловым с сотрудниками^{2,3}, установившими независимость средней энергии создания пары «электрон — дырка» при γ -облучении от энергии γ -кванта и как следствие этого пропорциональность квантового выхода энергии γ -квантов. γ -Проводимость в полупроводниках группы CdS была обнаружена Конозенко и другими⁴. Избыточные концентрации свободных носителей одного знака, обуславливающие γ -проводимость, определяются, как и для фотопроводимости, формулой $\Delta n = g \cdot \tau$, где g — скорость создания носителей, пропорциональная интенсивности γ -облучения, τ — среднее время жизни неравновесных носителей заряда. Ввиду очень малых τ , характерных для полупроводников, эффект практически имеет место лишь во время облучения. Более длительные изменения, связанные с ионизационными процессами, возможны лишь при наличии электронного или дырочного захвата. Особенно эффективными центрами захвата, как это было показано на примере германия, являются поверхностные состояния, способные постепенно освобождать носители заряда в течение нескольких часов после снятия облучения⁵.

В диэлектриках собственно ионизационные процессы играют большую роль, чем в полупроводниках, в связи с возможностью более длительного захвата носителей заряда, что обуславливает явления окрашивания, люминесценции, парамагнитного резонансного поглощения и т. д.^{1,6,7}. Закономерности, связанные с γ -проводимостью в ряде диэлектриков (кварц, полиэтилен, сера, муллит), экспериментально установлены и подробно обсуждены в работе Вула⁸.

Наряду с ионизационными процессами γ -облучение полупроводников и диэлектриков сопровождается значительными структурными изменениями. Эти дефекты обуславливают появление в запрещенной энергетической зоне кристаллов локальных уровней, которые экспериментально обнаруживаются при исследовании температурного хода сопротивления и коэффициента Холла, спектральных характеристик фотопроводимости и рекомбинационных процессов⁹⁻¹¹.

Указанные дефекты решетки возникают при смещениях атомов (ионов). В полупроводниках их образование связано главным образом со вторичным внутренним облучением вещества быстрыми комптон- и фотоэлектронами, образующимися при первичном γ -излучении¹. Число возникающих смещений N_γ может быть оценено по формуле $N_\gamma = \Phi_\gamma N_0 \sigma_\gamma$, где Φ_γ — плотность потока γ -излучения, N_0 — число атомов в единице объема образца, σ_γ — эффективное поперечное сечение смещения под действием γ -излучения. Как правило, поперечные сечения смещений в полупроводниках при обычно используемых энергиях γ -квантов (γ -излучение Co^{60} , реакторные γ -кванты) невелики, измерения¹² дают для германия $\sigma_\gamma \sim 10^{-26} \text{ см}^2$. Это заставляет считать γ -облу-

чение полупроводников менее эффективным в процессах создания стабильных решеточных повреждений, чем нейтронное облучение.

Эффективность γ -облучения может резко возрасти в диэлектриках, где становятся возможными два дополнительных сильных механизма взаимодействия γ -квантов с веществом. Оба механизма предполагают превращение энергии электронного возбуждения (ионизации) в энергию смещения. Согласно первому из них, предложенному Зейтцем¹³, смещение происходит в результате локальной передачи энергии при аннигиляции экситона, возникшего при облучении и встретившего при движении какие-либо нарушения периодичности решетки. Аналогичный процесс возможен при рекомбинации вблизи дефекта возникшей при облучении пары свободных носителей заряда.

Второй механизм, предложенный Варли¹⁴, осуществим лишь в ионных соединениях. Варли предположил возможность многократной ионизации отрицательных ионов решетки при облучении, приводящей к появлению на них положительного заряда. Будучи окружен положительными регулярными ионами решетки и находясь вследствие этого в очень неустойчивом состоянии, такой положительный ион может переместиться в междоузлие, где приобретает затем недостающие электроны. Обуславливающая эффект многократная ионизация может осуществляться как при непосредственном взаимодействии γ -квантов с несколькими внешними электронами, так и в результате каскадного Оже-эффекта.

Для осуществления механизма Варли необходимо выполнение довольно жестких условий, чтобы возникший положительный ион успел выйти в междоузлие прежде, чем его заряд будет нейтрализован рекомбинацией выбитых электронов, или в результате кулоновского «расталкивания» возникших дырок.

Отметим, что указанные два механизма, вообще говоря, осуществимы и в полупроводниках, о чем свидетельствуют имеющиеся экспериментальные данные¹⁵.

Из экспериментальных эффектов в диэлектриках, связанных с возникновением смещений при γ -облучении, можно указать на уменьшение ионной электропроводности при слабом γ -облучении кристаллов галогенидов щелочных металлов, уменьшение теплопроводности искусственного сапфира при низких температурах¹⁶, эффекты окрашивания и парамагнитного резонансного поглощения в окиси алюминия, кварце и т. д.¹⁷.

К гораздо более заметным эффектам приводит облучение полупроводников и диэлектриков нейтронами и заряженными частицами. Возникающие при облучении каскадные процессы сопровождаются как электронным возбуждением и ионизацией, так и смещениями атомов и ионов.

Нейтроны взаимодействуют с веществом главным образом посредством упругих соударений*, приводящих к смещениям. Ионизационные эффекты возникают в этом случае как следствие вторичных процессов.

При нейтронном облучении возможно также заметное образование химической примеси в результате захвата нейтронов и ядерных превращений. Эти процессы, однако, могут стать существенными лишь при наличии в облучаемом веществе атомов, для которых поперечное сечение захвата нейтронов достаточно велико.

* Под упругими соударениями здесь понимаются процессы, при которых кинетическая энергия бомбардирующей частицы не сохраняется, но сохраняется общая кинетическая энергия сталкивающихся частиц.

Заряженные частицы (как первичные, так и вторичные) с энергиями $E > E_i$ испытывают в основном неупругие соударения, вызывающие электронное возбуждение и ионизацию¹⁸. Здесь $E_i = \frac{M_1}{m} I$, где M_1 — масса движущейся частицы, m — масса электрона, I — пороговая энергия возбуждения электрона, сравнимая с шириной запрещенной зоны кристалла. Начиная с $E < E_i$ преобладают упругие соударения, приводящие к смещениям. Заметим, что ионизационные процессы в конце концов могут привести к увеличению числа смещений согласно механизмам, указанным выше при обсуждении влияния γ -облучения.

Не рассматривая подобно различным механизмам взаимодействия быстрых частиц с веществом, укажем, что оценку общего числа смещений N_d , вызванных облучением, можно провести по формуле $N_d = \varphi t N_0 \sigma_d \bar{v}$. Здесь φ — плотность потока бомбардирующих частиц, t — время облучения, N_0 — число атомов в единице объема облучаемого вещества, σ_d — поперечное сечение первичных столкновений, приводящих к смещениям, \bar{v} — среднее число смещенных атомов на одно первичное смещение.

Вид σ_d существенно зависит от механизма взаимодействия¹⁹, по порядку величины σ_d равно 1 барн (1 барн = 10^{-24} см²). \bar{v} , согласно²⁰, выражается соотношением $\bar{v} = 0,5 \left(1 + \ln \frac{E_m}{2E_d} \right)$, причем $E_m = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} \cdot E$. Здесь E_m — максимальная энергия, сообщаемая бомбардируемому атому при столкновении; E_d — пороговая энергия смещения атома; E — энергия бомбардирующей частицы; M_1 и M_2 — массы сталкивающихся частиц.

Оценки общего числа радиационных дефектов, основанные на приведенных выше представлениях, как правило, согласуются по порядку величины с экспериментальными значениями, полученными главным образом из электрических измерений¹.

Вкратце остановимся на изменениях некоторых свойств полупроводников и диэлектриков в результате корпускулярного облучения. В полупроводниках облучение заметно влияет на концентрации свободных носителей заряда и, следовательно, на проводимость (влияние на подвижности носителей проявляется значительно слабее). Эти изменения носят стабильный характер, причем их направление и величина зависят от исходных концентраций электронов и дырок в образце. Изменения прекращаются при вполне определенных для данного материала значениях концентраций свободных носителей^{1,21}.

Облучение кремния, как n -, так и p -типа, как правило, приближает проводимость к собственной. Образцы германия n -типа при облучении всегда переходят в p -тип. Однако при облучении образцов с очень высокими концентрациями дырок проводимость понижается. То же происходит при облучении образцов InSb⁵.

Указанные явления интерпретируются на основе представления о том, что облучение создает как донорные, так и акцепторные дефекты различных типов, причем распределение их локальных уровней в широком энергетическом интервале обуславливает сложность и многообразие эффектов. В кремнии возникающие донорные и акцепторные уровни в значительной степени компенсируются, и потому после облучения уровень Ферми близок к середине запрещенной зоны кристалла. В германии акцепторные уровни оказываются более эффективными, и уровень Ферми оказывается в нижней половине запрещенной зоны.

Детальное объяснение эффектов облучения, связанных с электронными свойствами, требует обычно точного знания энергетических параметров радиационных дефектов. Наиболее надежные данные о них дают

температурные измерения эффекта Холла, исследование спектральных характеристик и кинетики фотопроводимости после облучения. В настоящее время достаточно полные данные о таких измерениях имеются лишь для германия и кремния^{1, 5, 22-26}.

Наиболее полная информация о влиянии облучения быстрыми частицами на диэлектрики получена при измерении оптических и магнитных свойств. Облучение, как правило, ведет к изменению спектров поглощения, окрашиванию, появлению парамагнитных центров и т. д. Так, в спектре поглощения кристаллов NaCl, облученных протонами, появляются дополнительные полосы, которые удается связать с различными дефектами, в частности со скоплением F-центров²⁷. Облучение нейтронами кварца приводит к аналогичным явлениям²⁸, причем удается установить корреляцию между оптическими спектрами и измерениями ЭПР на облученных образцах²⁹. Подобные же результаты дает облучение нейтронами $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ¹.

Характерной особенностью многих экспериментов на образцах, облученных быстрыми частицами, является постепенное изменение свойств после прекращения облучения, не приводящее к восстановлению всех исходных свойств образца. Эти изменения объясняются тем, что на стабильные эффекты, связанные со смещениями, накладываются явления захвата и последующего освобождения неравновесных носителей заряда, возникших при ионизации. Как указано выше, эти явления могут быть особенно значительными на поверхности в связи с наличием там эффективных центров захвата.

Другого рода процессы, также сопровождающиеся изменением свойств образцов после прекращения облучения, имеют место при исчезновении («отжиге») дефектов, связанных со смещениями. При этом возможно полное восстановление исходных свойств образца. Эти явления обусловлены диффузионным механизмом и потому резко ускоряются при повышении температуры. При длительном облучении и, следовательно, большой концентрации структурных дефектов отжиг может начаться в процессе облучения, приводя к насыщению радиационных эффектов.

Суммируя изложенные в этом разделе сведения об образовании различных типов дефектов и их влиянии на электронные свойства полупроводников и диэлектриков, можно заключить, что связанные с облучением эффекты надежно интерпретируются в терминах зонной теории твердого тела при наличии данных о концентрациях и энергетических параметрах радиационных дефектов. Современные теоретические представления о воздействии радиации на твердое тело дают возможность проводить при соответствующих предположениях ориентировочные оценки числа возникающих дефектов. Информацию же об энергетических параметрах дефектов в настоящее время можно надежно получить лишь из экспериментальных данных.

III. ИЗМЕНЕНИЕ АДсорбЦИОННЫХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛУПРОВОДНИКОВ И ДИЭЛЕКТРИКОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ ВНЕШНЕГО γ -ИЗЛУЧЕНИЯ

При рассмотрении обширного экспериментального материала мы опускаем наиболее ранние работы о действии жесткого электромагнитного и других видов излучения на твердые адсорбенты и катализаторы. Ссылки на соответствующие работы можно найти в обзорах³⁰⁻³²; там же имеются указания на недостаточную убедительность некоторых из

ранних работ. Одним из хорошо изученных и широко применяемых полупроводниковых катализаторов является окись цинка. В ряде работ обнаружено влияние γ -облучения на каталитические свойства ZnO .

Бэрри и Робертс³³ исследовали влияние γ -облучения на каталитическую активность окиси цинка в реакции синтеза метанола из водорода и окиси углерода. Катализатор готовили разложением карбоната цинка на воздухе при 300° . Необлученный образец обнаруживал проводимость n -типа. В качестве источника облучения использовали Co^{60} , мощность дозы составляла $2,5 \cdot 10^{19} \text{ eV/g} \cdot \text{час}$; облучение вели в процессе реакции при давлении 1 атм. Было обнаружено увеличение каталитической активности ZnO под влиянием облучения, причем скорость реакции увеличивалась лишь в температурном интервале $175\text{--}250^\circ$. Результаты трех измерений приведены в табл. 1. Влияние облучения сказывается больше при более низких температурах.

ТАБЛИЦА 1

Синтез метанола на необлученной и облученной окиси цинка

Температура, $^\circ\text{C}$	Скорость выхода метанола, мл/час			Выход молекулы метанола на 100 eV
	необлуч.	облучен.	разность	
223	0,18	0,24	0,06	0,58
204	0,103	0,20	0,097	1,93
201	0,036	0,144	0,108	0,04

Авторы³³ полагают, что поскольку низкотемпературный предел эффекта облучения близок к низкотемпературному пределу обычного термического катализа, то можно считать, что при облучении каталитический механизм существенно не изменяется. Наблюдаемый эффект связывается с участием свободных электронов, возникающих при γ -облучении. По мнению авторов, существенно, что при принятых температурах опытов водород³⁴ и окись углерода³⁵ адсорбируются как ионы.

Противоположный эффект γ -облучения ZnO наблюдали Тэйлор и Весингтон³⁶. Они обнаружили значительное замедление реакции гидрогенизации этилена при 0° в результате предварительного γ -облучения окиси цинка, катализирующей реакцию. Образцы ZnO облучали различное время γ -квантами Co^{60} ($6000\text{--}10\,000 \text{ рентген/мин}$). Облучение проводили в вакууме при $15 \pm 5^\circ$. Предварительно образцы откачивали при 0° (реже при 100°). Облучение в течение 3 месяцев увеличивало «полупериод» реакции более чем в 5 раз. Обычные активационные процедуры (высокотемпературный прогрев и откачка) приводили к восстановлению вызванных излучением изменений каталитической активности.

Наблюдаемый радиационный эффект авторы связывают со смещениями, возникающими в образце при облучении. Наряду с этим, не отрицается возможность отравления катализатора полимеризующимися при облучении реагентами или продуктами реакции.

Интересно отметить, что в другой реакции (водородно-дейтериевый обмен) окись цинка, облученная γ -квантами Co^{60} при дозе $5 \cdot 10^{18} \text{--} 10^{19} \text{ eV/g}$, обнаруживала увеличение каталитической активности в 3—10 раз. При этом кислород отравлял катализатор как до, так и после облучения³¹.

Исключительно сильные радиационные изменения каталитической активности TiO_2 в реакции изотопного обмена водорода с дейтерием наблюдали Мищенко, Боресков и другие³⁷. Перед облучением образцы TiO_2 прогревали при 500° и $10^{-5} \text{ мм рт. ст.}$ в течение нескольких часов, однако сколько-нибудь заметной активности в указанной реакции при 0° они не проявляли. Источником облучения служил Co^{60} (120 рент-

ген/сек), образцы облучали в вакууме, при температуре жидкого азота, интегральная доза составляла $1,7 \cdot 10^7$ рентген. В результате предварительного облучения каталитическая активность TiO_2 при температуре жидкого азота увеличивалась не менее, чем на 3—4 порядка.

Было обнаружено быстрое исчезновение наведенного эффекта. Так, константа скорости при 0° через час после размораживания снизилась на два порядка. Авторы³⁷ обращают внимание на обнаруженную ими симбатность в изменении каталитической активности и магнитных свойств изучаемых образцов TiO_2 . До облучения обработанные при 500° образцы не давали сигнала ЭПР. В облученных образцах наблю-

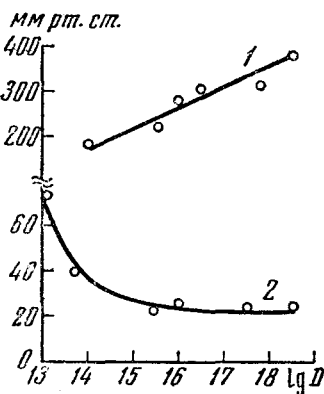


Рис. 1. Зависимость выхода водорода от дозы (D , в рентгенах) предварительного облучения катализаторов CuO (1) и Cu_2O (2) через 1 час после начала реакции дегидрогенизации этилового спирта

далось парамагнитное резонансное поглощение при температуре жидкого азота, причем длительное хранение образцов при этой температуре не изменяло сигнала. Непродолжительное нагревание до комнатной температуры приводило к уменьшению интенсивности и изменению формы сигнала с последующей стабилизацией после часового выдерживания. Авторы полагают, что усиление каталитической активности и резонансное поглощение обусловлены одними и теми же центрами, образующимися в результате γ -облучения.

Остановимся подробнее на интересных результатах Цецхладзе и Каландадзе³⁸ по влиянию γ -излучения на каталитическую активность окислов меди. Авторы изучали реакцию дегидрогенизации этилового спирта, катализируемую CuO и Cu_2O . Перед облучением катализатор подвергали откачке до 10^{-5} мм рт. ст., в качестве источника облучения использовали Co^{60} , реакцию проводили при 275° после облучения.

Полученные авторами зависимости каталитической активности от дозы γ -облучения приведены на рис. 1. Они свидетельствуют о том, что облучение изменяет каталитические свойства CuO и Cu_2O в противоположных направлениях. На это же указывают кривые, характеризующие кинетику процессов на облученных и необлученных катализаторах (рис. 2).

Параллельно с измерениями каталитической активности окислов меди были проведены опыты по измерению сопротивления таблеток этих же веществ до и после облучения. Установлено в результате облучения увеличение сопротивления CuO и уменьшение сопротивления Cu_2O . В обоих случаях сопротивление изменялось не менее чем на порядок, однако отчетливой зависимости от дозы облучения получено не было. Авторы считают обнаруженную корреляцию не случайной и предполагают электронный механизм действия излучения.

Отметим еще одну окисную систему, γ -облучение которой приводит к увеличению «выхода» реакции. Это — окись железа, которую после предварительного смешивания с карбонатом калия и прокаливания в течение 4 часов при 1000 — 1300° использовали в качестве катализатора процесса Фишера — Тропша³⁹. Перед облучением (источник Co^{60}) образцы откачивали при комнатной температуре. Измерения проводили после облучения.

Кинетика реакции до и после облучения катализатора показана на рис. 3. Примечательны длительное сохранение изменений каталитической активности при 280° , а также зависимость эффекта облучения от размеров образцов. Размеры частиц катализатора, соответствующие

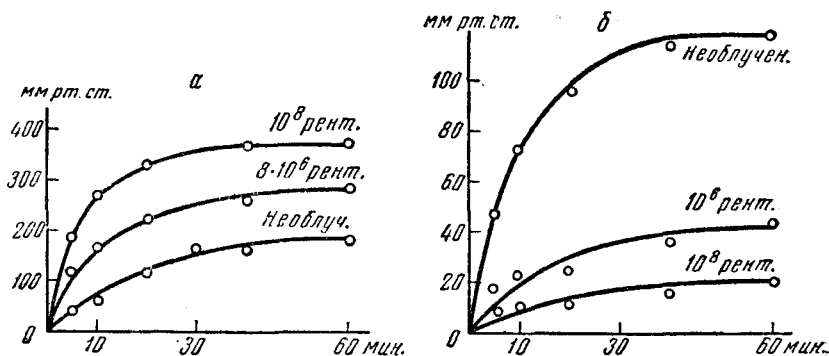


Рис. 2. Кинетика выхода водорода (мм) в реакции дегидрогенизации этилового спирта на необлученных и облученных различными дозами катализаторах: CuO (а) и Cu₂O (б)

данным рис. 3, не превышали 100—200 μ . Уменьшение размеров до 0,2—5 μ приводило к увеличению степени превращения в ~ 2 раза. Увеличение размеров до 400—600 μ вело к исчезновению эффекта γ -облучения при тех же дозах. Не давало эффекта в этом случае и реакторное облучение (10^{18} нейтронов/см²). Имеются данные³¹, что в этих опытах проводимость образцов после облучения во всех случаях не изменялась.

Обращая внимание на слабость эффекта облучения в начальном периоде реакции (см. рис. 3), авторы³⁹ полагают, что результат связан не с непосредственным действием излучения на вещество (электронное возбуждение и структурные дефекты), а скорее с происходящим в результате предварительного облучения частичным восстановлением окиси железа или образованием карбидов железа, что обычно увеличивает каталитическую активность.

Следует отметить также каталитическое действие ряда окисных полупроводников (ZnO, TiO₂ и др.) по отношению к некоторым радиационно-химическим реакциям, связанное с передачей поглощенной полупроводником энергии радиации активным компонентам реакционной среды. Так, разложение щавелевокислого калия (водный раствор) под действием γ -излучения значительно возрастает и ускоряется в присутствии суспензии полупроводника ZnO⁴⁰.

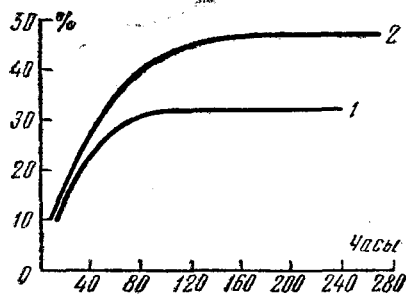


Рис. 3. Влияние γ -облучения на кинетику синтеза углеводородов: температура 280° , давление 10 атм, доза облучения $3,6 \cdot 10^7$ рентген. 1 — до облучения; 2 — после облучения. По оси ординат — степень превращения ($\text{CO} + \text{H}_2$), по оси абсцисс — длительность синтеза

Из диэлектриков, каталитические и адсорбционные свойства которых чувствительны к γ -облучению, наиболее изучены различные модификации SiO_2 и Al_2O_3 .

Кон и Тэйлор⁴¹ обнаружили очень сильное увеличение каталитической активности предварительно облученного силикагеля в реакции водородно-дейтериевого обмена. Обычно присутствие силикагеля слабо ускоряет эту реакцию, при комнатной температуре она характеризуется «полупериодом» порядка 100—1000 часов. γ -Облучение силикагеля дозой 10^{19} eV/g привело к сокращению этого времени до одного часа, чего нельзя было достигнуть обычной предварительной обработкой образцов.

Наряду с тремя образцами силикагеля исследовались другие модификации SiO_2 , а также три $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ -катализатора крекинга углеводородов. Перед облучением все образцы откачивали до 10^{-5} мм рт. ст. при 450—700°. Облучение проводили при 25° γ -квантами Co^{60} при интенсивности $1,2 \cdot 10^{17}$ eV/g·мин. Содержание примесей (Mg, Al, Fe, Mo) во всех исходных образцах не превышало 10^{-1} — $10^{-2}\%$.

Измерения в температурном интервале позволили найти энергии активации процессов до и после облучения. Было найдено, что в результате облучения энергия активации снизилась с 9 до 2 ккал/моль, что, по мнению авторов, может указывать на новый каталитический путь реакции, который в силу малой энергии активации не требует большого числа поверхностных активных центров. Результаты измерений сведены в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

Эффект γ -облучения SiO_2 и $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов

Катализатор	Температура обезгаживания, °C	Константа скорости (мин ⁻¹ ·м ⁻²) до облучения, 25°	Доза облучения на ед. поверхности, eV/м ²	K (мин ⁻¹ ·м ²) после облучения	Выход активных центров на 100 eV	Выход активных центров на одно смещение
				25°		
Гель 1	450	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$8,0 \cdot 10^{15}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
Гель 2	485	$1,4 \cdot 10^{-8}$	$3,6 \cdot 10^{15}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-8}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$
Гель 3	525	$4,9 \cdot 10^{-9}$	$8,0 \cdot 10^{15}$	$5,5 \cdot 10^{-7}$	$3,1 \cdot 10^{-10}$	$3,1 \cdot 10^{-5}$
Кварц	500	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$6,4 \cdot 10^{17}$	$>2,1 \cdot 10^{-3}$	$>1,6 \cdot 10^{-8}$	$>1,6 \cdot 10^{-3}$
Стекло	500	$4,6 \cdot 10^{-4}$	$4,6 \cdot 10^{17}$	$>9,8 \cdot 10^{-3}$	$>9,4 \cdot 10^{-8}$	$>9,4 \cdot 10^{-3}$
Кристаллит	550	$8,1 \cdot 10^{-6}$	$4,7 \cdot 10^{18}$	$7,1 \cdot 10^{-3}$	$6,7 \cdot 10^{-9}$	$6,7 \cdot 10^{-4}$
«Cab-O-Sil»	625	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{17}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \cdot 10^{-10}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$
		—78°		—196°		
$\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$	450	$8,8 \cdot 10^{-5}$	$3,8 \cdot 10^{17}$	$7,3 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-7}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$
$\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$	450	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$8,3 \cdot 10^{17}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$
$\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$	510	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{18}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$6,0 \cdot 10^{-9}$	$6,0 \cdot 10^{-4}$

Авторы считают, что за радиационные эффекты ответственны смещения, возникающие в SiO_2 при γ -облучении. Использование данных об общем числе смещений в SiO_2 , полученных из измерений ЭПР и из расчета комптоновского рассеяния γ -лучей, приводит авторов к заключению, что лишь один из тысячи смещенных атомов образует каталитически активный центр. «Выходы» каталитически активных центров авторы рассчитывали путем деления измеренной константы скорости реакции K на константу скорости, относящуюся к одному активному центру, которая оценивалась в предположении, что площадь одного активного центра равна $\sim 16 \cdot 10^{-16}$ см², энергия активации ~ 1 ккал/моль, а средняя скорость газовой молекулы при 25° составляет $1,5 \cdot 10^5$ см/сек.

В связи с работой⁴¹ привлекают внимание два сообщения Кона^{42, 43} об исследовании центров окраски и парамагнитных центров, образующихся в облученном силикагеле.

Рентгеновское и γ -облучение окрашивало SiO_2 в красноватый цвет, не исчезающий при прогреве до 250° . Действие водорода приводило к мгновенному обесцвечиванию. Скорость обесцвечивания уменьшалась с понижением температуры. До облучения образцов водород адсорбировался крайне слабо и медленно, после облучения величина и скорость адсорбции возрастали, причем адсорбция прекращалась одновременно с исчезновением последних следов окраски. Исходя из дозы облучения и количества адсорбированного на облученном образце водорода, Кон оценил, что образуется $\sim 3 \cdot 10^{18}$ центров окраски на 1 г, причем на каждые 100 eV поглощенной энергии образуется 1 центр.

Этилен, пары воды или аммиака также приводили к обесцвечиванию. Кислород не оказывал влияния. Возникшие центры окраски отожествляются с дырками, связанными с избыточным кислородом в SiO_2 . Исчезновение окраски вызывается взаимодействием этих дырок с электронами обесцвечивающего газа. Исследование γ -облученного силикагеля методом ЭПР показало, что возникающие при облучении парамагнитные центры не связаны с центрами окраски. Облученный при 50° образец SiO_2 давал сигнал ЭПР, стабильный при комнатной температуре, но исчезающий под действием УФ-облучения, а также при добавлении кислорода, паров ртути или воды. Радиационный выход центров был равен 0,1 на 100 eV поглощенной энергии. «Отжиг» наступал при 250° . Автор сообщения связывает этот сигнал с электронами, захваченными на кислородных вакансиях. Влияние кислорода свидетельствует в пользу поверхностного, а не объемного характера явления. Облучение при -196° приводило к появлению нового сигнала, нечувствительного к воздействию кислорода.

В более ранней работе Тэйлор и Кон установили сильное влияние γ -облучения на каталитическую активность окиси алюминия (γ -модификация) в реакции водородно-дейтериевого обмена⁴⁴.

Насыщенные водой в процессе приготовления образцы подвергали откачке при высоких температурах ($\sim 400^\circ$) в течение нескольких часов. Облучение проводили в вакууме в течение 30 минут с применением кобальтового источника при интенсивности $2 \cdot 10^{17}$ eV/г · мин.

Измерения скорости водородно-дейтериевого обмена при -78° показали семикратное увеличение активности после облучения. Выдерживание в течение 2—4 часов при комнатной температуре снимало наведенный эффект, который, однако, вновь появлялся при повторном облучении. Интересно, что не подвергнутые предварительной откачке и потому каталитически неактивные образцы в результате облучения показали тысячекратное увеличение активности, которое, однако, исчезало в течение нескольких часов даже при -78° . Наконец, облучение в процессе реакции не привело к существенно новым результатам, что свидетельствует о слабой роли быстро исчезающих изменений. Авторы связывают наблюдаемый эффект с возможным электронным или дырочным захватом в решетке $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Изучение этой системы было продолжено в следующей работе тех же авторов⁴⁵. Предварительная обработка образцов заключалась, как и в работе⁴⁴, в откачке при $200\text{--}650^\circ$. Без такой обработки образцы были каталитически малоактивными, но более радиационно-чувствительными. Было изучено влияние на радиационный эффект температуры предварительного обезгаживания, а также влияние возможных каталитических ядов H_2O , H_2 , C_2H_2 . Было обнаружено, что чем выше тем-

пература обезгаживания образцов, тем слабее радиационный эффект, причем такая обработка влияет не только на величину эффекта, но может привести и к изменению его знака, т. е. к понижению каталитической активности.

При изучении влияния ядов установлено, что отравленные образцы оказываются более радиационно-чувствительными и быстрее восстанавливают исходные параметры. В связи с этим авторы считают, что, возможно, наблюдаемый радиационный эффект обусловлен радиолизом яда, приводящим к его удалению или к образованию продуктов, промотирующих реакцию. Однако более вероятно, по мнению авторов, предположение, что ответственными за эффект облучения являются элек-

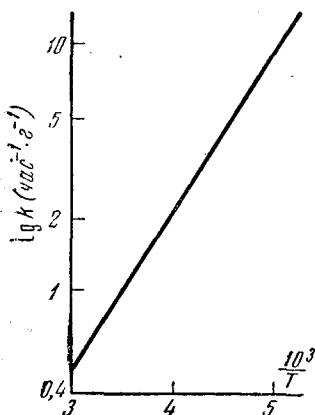


Рис. 4. Зависимость константы скорости реакции $\text{H}_2\text{--D}_2$ обмена (-78°) от температуры облучения катализатора $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

троны или дырки, захваченные на неизвестных локальных центрах. На это, в частности, указывает зависимость увеличения константы скорости от температуры облучения⁴⁵. Облучение образцов проводили при последовательно понижающихся температурах (от 25 до -78°), каталитическую активность измеряли при -78° после каждого облучения. Полученная зависимость логарифма константы скорости реакции обмена от обратной температуры облучения приведена на рис. 4. Она обусловлена температурной зависимостью скорости спада, наведенного при облучении эффекта. Энергия активации, соответствующая данным рис. 4, равна 3 ккал/моль, что, по мнению авторов работы, является приемлемой величиной для характеристики глубины уровня захвата электрона (дырки).

В связи с результатами работ^{44, 45} представляет интерес сообщение Казанского и Печерской⁴⁶, о том, что γ -облучение $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при температуре жидкого азота приводило к появлению парамагнитного резонансного поглощения при -196° . Двухдневное выдерживание таких образцов при комнатной температуре приводило к 10-кратному уменьшению сигнала ЭПР. Авторы сообщения считают неслучайной симбатность в исчезновении сигнала ЭПР и каталитической активности⁴⁵ при нагревании образцов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и предполагают, что оба явления обусловлены одними и теми же центрами.

Рассмотренные выше работы свидетельствуют о существенном влиянии γ -излучения на каталитические свойства полупроводников и диэлектриков. Наряду с этим в ряде работ проводились адсорбционные измерения для обнаружения эффекта γ -облучения.

В работе Стародубцева и других⁴⁷ были исследованы адсорбционные свойства подвергнутого γ -облучению силикагеля. Адсорбционные изменения контролировали измерением давления данного газа в ампулах с силикагелем до и после облучения. Образцы силикагеля подвергали тщательной предварительной термической обработке. Источником облучения служил Co^{60} , мощность дозы облучения $15\text{--}35 \cdot 10^4$ рентген/час, интегральные дозы $1,5\text{--}2 \cdot 10^6$ рентген.

Измерения показали значительное увеличение равновесной адсорбционной способности силикагеля при облучении по отношению к ряду исследованных газов (H_2 , N_2 , C_2H_4 , NH_3 , CO , CO_2). Нагревание до 100° почти восстанавливало адсорбционные свойства силикагеля. При ком-

натной температуре отжиг не происходил. Пятимесячное выдерживание после облучения ампулы с водородом практически не изменило давления в ней. Авторы связывают действие облучения с отрывом гидроксильных групп и образованием свободных радикалов на поверхности адсорбента, а также с ионизацией в газовой фазе.

Изменение адсорбционных свойств других модификаций SiO_2 (высокодисперсный кварц и аэросил) исследовали Тагиева и Киселев⁴⁸. Образцы подвергали предварительной откачке до $5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. при 200° . Источником γ -излучения служил Co^{60} , облучение проводили при комнатной температуре в течение 24 часов, интегральная доза равнялась $12 \cdot 10^6$ рентген.

Измеренные изотермы адсорбции паров воды свидетельствуют об отрицательном влиянии облучения на адсорбционную способность SiO_2 по отношению к парам воды. При этом более гидратированный исходный образец (кварц) более радиационно-чувствителен.

Об уменьшении степени гидратации поверхности при γ -облучении свидетельствуют также независимые измерения содержания структурной воды на облученном и необлученном образцах. Кроме того, в работе⁴⁸ отмечено значительное увеличение (на два порядка) количества адсорбированного при комнатной температуре кислорода в результате γ -облучения по сравнению с УФ-облучением.

Указывая на появление при облучении образцов сероватой окраски, авторы⁴⁸ связывают наблюдаемые ими эффекты с разрывом связей в адсорбированных молекулах воды и силанольных группах, что, согласно⁴⁹, должно сопровождаться появлением парамагнетизма у облученных образцов.

Влияние адсорбции различных углеводородов (*n*-гептан, *n*-гептен, циклогексан, бензол) окисью алюминия на спектры ЭПР до и после γ -облучения исследовали Колбановский и другие⁵⁰. В качестве адсорбента использовали промышленную окись алюминия для хроматографии, а также различным образом приготовленные смеси Al_2O_3 с окислами Mo, Co, Cr, причем содержание последних, как правило, не превышало 10%. γ -Облучение (источник Co^{60}) проводили различными дозами от 6 до 120 мегарентген при -20 , -78 и -196° . Спектры ЭПР снимали при различных температурах до и после облучения. В ряде исследованных систем облучение резко меняло вид спектра. Сигналы в отдельных случаях были связаны с радикалами, характерными для гомогенного радиоллиза. Изменение концентраций носителей неспаренных спинов в зависимости от температуры свидетельствовало о наличии активационных барьеров.

В заключение остановимся на интересных результатах Гайсинского и Сейка^{51, 52} о влиянии γ -излучения на адсорбцию некоторыми поверхностями ионов (Ce^{3+})¹⁴⁴, (Cs^+)¹³⁷ и (J^-)¹³¹ из водного раствора. В качестве адсорбентов использовали главным образом тонкие пластинки из платины ($2 \cdot 1 \cdot 0,001 \text{ см}^3$) или из нержавеющей стали ($2 \cdot 1 \cdot 0,04 \text{ см}^3$), причем существенным, по мнению авторов, было наличие окисной полупроводниковой пленки на металлах. Кроме того исследовали пластинки из золота ($2 \cdot 1 \cdot 0,001 \text{ см}^3$) и поливинилхлорида ($2 \cdot 1 \cdot 0,06 \text{ см}^3$). Поскольку исследовались радиоактивные изотопы церия, цезия и йода, то величину адсорбции измеряли радиоактивностью поверхности адсорбента (в импульсах/мин).

Измерения на необлученных адсорбентах показали, что адсорбция катионов и анионов носит различный характер.

На основании этих измерений, а также данных работы⁵³ авторы приходят к выводу о том, что адсорбция катионов носит главным образом

электростатический характер, тогда как для иода характерна хемосорбция.

Облучение образцов проводили от кобальтового источника (650 кюри) в течение семи дней (до насыщения радиационного эффекта) при температурах от -1 до -2° . Доза, поглощенная платиной, равнялась $1,5 \cdot 10^{19}$ eV, сталью — $36 \cdot 10^{19}$ eV.

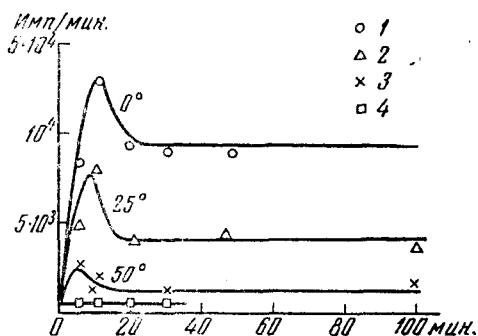


Рис. 5. Кинетика адсорбции Ce^{3+} на Pt: 1, 2, 3 — облученный адсорбент, 4 — необлученный адсорбент

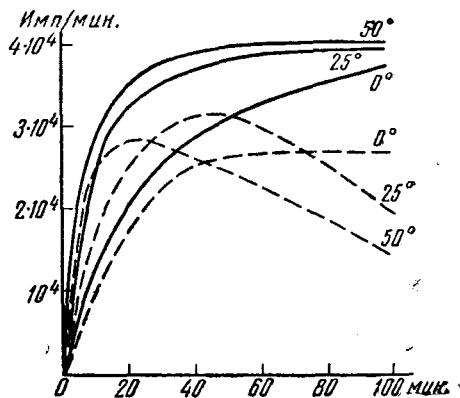


Рис. 6. Кинетика адсорбции J^- на Pt: сплошные кривые — необлученный адсорбент; пунктир — облученный адсорбент

В случае катионов предварительное облучение увеличивало равновесную адсорбцию, резко изменяло кинетику, приводило к появлению необычной температурной зависимости. Кинетические кривые адсорбции Ce^{3+} на платине до и после облучения показаны на рис. 5.

Кинетические кривые адсорбции J^- на облученной и необлученной платине показаны на рис. 6, откуда видно, что облучение уменьшает адсорбцию и также резко изменяет кинетику явления. Энергия активации процесса в результате облучения не изменяется.

Специально исследовалось влияние предварительного обезгаживания адсорбентов (при 500°) и раствора на адсорбцию. Окисная пленка на платине при таких температурах частично разрушается, на стали — остается неизменной. Облучение образцов и опыты по адсорбции в этом случае проводили в вакууме.

Адсорбция церия (за 30 минут) при обычных температурах на необлученных обезгаженных адсорбентах оказалась в 2—3 раза большей, чем на исходных образцах. Адсорбция иода уменьшилась в 80—100 раз на платине, но не изменилась на стали. Под действием облучения обезгаженных адсорбентов адсорбция Ce^{3+} на платине снизилась в 2—3 раза, на стали — возросла примерно в 2 раза, адсорбция J^- на платине возросла в 20 раз, на стали — практически не изменилась.

Изложенные факты авторы работы интерпретируют на основе предположения о том, что адсорбция катионов, в основном электростатического происхождения, а адсорбция иода — химического. Результаты удается объяснить на основе электронной теории хемосорбции и теории электрического двойного слоя на границе металл — раствор.

IV. ИЗМЕНЕНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛУПРОВОДНИКОВ И ДИЭЛЕКТРИКОВ В РЕЗУЛЬТАТЕ ВНЕШНЕГО КОРПУСКУЛЯРНОГО ОБЛУЧЕНИЯ

Воздействие внешней нейтронной бомбардировки и бомбардировки заряженными частицами на твердые неметаллические адсорбенты и катализаторы исследовано гораздо меньше, чем влияние γ -излучения. Достаточно подробно исследованы лишь два распространенных катализатора: SiO_2 и Al_2O_3 .

Вейс и Свеглер⁵⁴ обнаружили увеличение каталитической активности облученного нейтронами силикагеля в реакции изомеризации двойной связи *n*-гексена-1. Подвергнутые предварительному прокаливанию при 550° в течение 16 часов образцы силикагеля облучались в реакторе потоком $7,5 \cdot 10^{18}$ быстрых нейтронов/ см^2 (примерно таким же был поток медленных нейтронов). Облучение не приводило к изменению площади поверхности образцов.

Средние данные о процентном превращении *n*-гексена-1 в реакции на необлученном катализаторе и на катализаторе, облученном потоками $1,8 \cdot 10^{18}$ нейтронов/ см^2 и $7,5 \cdot 10^{18}$ нейтронов/ см^2 , характеризуются соответственно цифрами 3,3, 4,6 и 9,4%. Наблюдаемый эффект связывается со смещениями атомов, численность которых, по подсчетам авторов, может достигать 1% от общего числа атомов решетки. Ядерные превращения, ввиду исключительной малости поперечного сечения процесса ($\sim 10^{-27} \text{ см}^2$), образуются в ничтожных количествах ($< 10^{-6}\%$), недостаточных для объяснения эффекта. Авторы указывают также на отсутствие влияния нейтронного облучения на каталитическую активность силикагеля по отношению к реакции крекинга изопропилбензола.

Уменьшение изомеризации олефинов на алюмосиликатном катализаторе под действием предварительного облучения обнаружили Лючеци и другие^{55, 56}. Было исследовано влияние реакторного облучения на каталитическую активность $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов для изомеризации двойной связи в бутене-1.

Катализатор содержал 87 вес.% SiO_2 . Предварительная обработка состояла в последовательном прогреве при $\sim 540^\circ$ (16 часов) и 675° (3 часа).

Реакторное облучение характеризовалось следующими данными: поток быстрых нейтронов ($> 0,5 \text{ MeV}$) $6,9 \cdot 10^{18}$ нейтронов/ см^2 , поток тепловых нейтронов $6,1 \cdot 10^{18}$ нейтронов/ см^2 , доза γ -излучения $1,2 \cdot 10^{10}$ рентген. Наведенная радиоактивность состояла на 90% из β -излучения (2 MeV) и на 10% из γ -излучения (0,5—2,6 MeV).

Каталитические измерения, проведенные при 65° через 30 дней после облучения, показали снижение каталитической активности в результате облучения (рис. 7).

Авторы указывают, что в результате ядерных превращений в решетке катализатора могут появиться атомы Al, P, F, Mg и Na. Однако количество их так мало ($< 10^{-5}\text{—}10^{-7}\%$), что вряд ли может объяснить наблюдаемый эффект. Численность смещений (несколько сотен на одно первичное столкновение) гораздо больше, и это следует иметь в виду

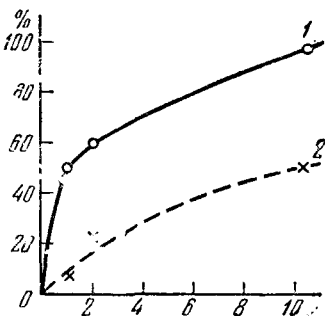


Рис. 7. Зависимость степени превращения бутена-1 (%) от обратной скорости его подачи г/час. Катализатор $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$. 1 — необлученный; 2 — облученный

при интерпретации. Наконец, важным может оказаться учет радиационного воздействия на воду, оказывающую промотирующее влияние на исследуемый катализатор.

В работе ⁴¹, упомянутой выше, было обнаружено сильное увеличение каталитической активности силикагелей в реакции водородно-дейтериевого обмена и $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов крекинга углеводородов при γ -облучении. Параллельное исследование влияния нейтронного облучения на те же системы обнаружило еще больший эффект. Данные о концентрациях примесей и предварительной обработке образцов приведены в предыдущем разделе.

Образцы подвергали реакторному облучению дозами $2,5 - 10^{15} - 2,2 \cdot 10^{18}$ нейтронов/ см^2 . Каталитическая активность образцов в результате облучения настолько возросла, что измерения пришлось проводить при -196° . Результаты измерений, а также сделанные авторами оценки количества смещенных атомов и ядерных превращений и оценка «выхода» «каталитически активных участков» на один смещенный атом приведены в табл. 3. Константы скорости, соответствующие необлученным образцам, приведены выше в табл. 2.

ТАБЛИЦА 3

Эффект нейтронного облучения катализаторов SiO_2 и $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$

Катализатор	Доза $n \cdot v \cdot t / \text{м}^2$	Число смещ. атомов на 1 м^2	Число ядерных превращений на 1 м^2	K ($\text{мин}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$) после облучения -196°	Выход активных центров на один смещен. атом
SiO_2 , гель 4 *	$3,4 \cdot 10^{15}$	$1 \cdot 10^{16}$	$2,8 \cdot 10^{11}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$
SiO_2 , гель 2	$6,1 \cdot 10^{13}$	$1,8 \cdot 10^{14}$	$5 \cdot 10^9$	$9,3 \cdot 10^{-6}$	$5,4 \cdot 10^{-7}$
SiO_2 , гель 3	$3,8 \cdot 10^{12}$	$1,2 \cdot 10^{13}$	$3,1 \cdot 10^8$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-6}$
$\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$	$1,6 \cdot 10^{15}$	$4,9 \cdot 10^{15}$	$1,2 \cdot 10^{12}$	$> 1,1 \cdot 10^{-3}$	$> 2,4 \cdot 10^{-6}$
$\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$	$3,6 \cdot 10^{15}$	$1,1 \cdot 10^{16}$	$2,6 \cdot 10^{12}$	$> 2,4 \cdot 10^{-3}$	$> 2,3 \cdot 10^{-6}$
$\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$	$1,2 \cdot 10^{16}$	$3,5 \cdot 10^{16}$	$8,5 \cdot 10^{12}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$

* K на SiO_2 (гель 4) до облучения равнялось $9,3 \cdot 10^{-9} \text{ мин}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$ при 25° .

Примечательно, что рассчитанные авторами «выходы» активных центров на один смещенный атом при нейтронном облучении оказались меньше в 100—1000 раз, чем при γ -облучении. Это, по мнению авторов, может быть результатом «старения» облученных нейтронами образцов или отражать тот факт, что более эффективными являются образуемые при γ -облучении простые дефекты (например, изолированная пара «вакансия — внедрение») тогда как при нейтронной бомбардировке создаются и более сложные дефекты.

Влияние нейтронного облучения $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ на ее каталитическую активность в реакции водородно-дейтериевого обмена обнаружили Кон и Тэйлор ⁴⁵. Выше указывалось, что в этой работе исследовалось влияние γ -облучения на эту систему и были приведены данные о содержании примесей в исходных образцах.

Измерения показали, что предварительное нейтронное облучение $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ значительно ускоряет катализируемую реакцию.

Интересные результаты содержатся в работе Спицына, Максима и других ⁵⁷. Эти авторы изучали влияние различных видов облучения, в том числе реакторного, на процесс каталитической дегидратации n -децилового спирта на Al_2O_3 . Примененная окись алюминия содержала 0,11% Fe_2O_3 и следы SiO_2 . Реакторное облучение характеризовалось мощностью нейтронного потока $\sim 0,8 \cdot 10^{13}$ нейтронов/ $\text{см}^2 \cdot \text{сек}$. Облучение вели в течение различных периодов времени (1—10 суток). Изме-

рения каталитической активности облученных препаратов проводили в температурном интервале 250—400° через три дня после реакторного облучения. Результаты измерений при 340° представлены в табл. 4.

Очень интересным представляется то, что в зависимости от длительности, а следовательно от интегральной дозы облучения, уменьшение каталитической активности сменяется ее увеличением, т. е. изменяется знак эффекта.

Из полученных температурных зависимостей следует, что 49-дневное выдерживание почти не сказывается в измерениях при 280°, но значительно уменьшает эффект при 390°. Слабая наведенная радиоактивность образцов (главным образом, изотопы Na^{24} и Fe^{59}) не может, по мнению авторов, обеспечить наблюдаемые эффекты. В то же время следует учитывать образующиеся при облучении медленными нейтронами короткоживущие радиоактивные изотопы Al^{28} и O^{19} с периодами полураспада соответственно 2,3 мин. и 29,5 сек., для которых характерна очень высокая энергия излучения. Таким образом, авторы связывают обнаруженные эффекты с двумя противоположно действующими факторами: с одной стороны, с возникновением решеточных дефектов и появлением электрических зарядов при радиоактивном распаде, с другой, — с уменьшением числа активных центров на поверхности в результате «полирующего» действия облучения.

Теми же причинами объясняется и уменьшение каталитической активности Al_2O_3 , предварительно облученной в реакторе, по отношению к реакции дегидратации *n*-децилового спирта⁵⁸. Наибольший отрицательный эффект наблюдался у препарата, находившегося 30 суток в реакторе с последующей длительной выдержкой (270 дней).

Укажем также на работу Янга⁵⁹, где обнаруженное увеличение физической адсорбции криптона на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в результате облучения быстрыми нейтронами ($2 \cdot 10^{18}$ нейтронов/ см^2) объясняется радиационными дефектами кристаллической решетки адсорбента.

Остановимся на немногочисленных данных об облучении неметаллических твердых катализаторов заряженными частицами. Особенно мало данных об облучении заряженными тяжелыми частицами.

В работе Кона и Тэйлора⁴⁵ наряду с изучением влияния γ - и нейтронного облучения на каталитические свойства $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в реакции водородно-дейтериевого обмена обнаружено заметное действие α -частиц на ту же систему. Облучение производили в течение 102 дней α -частицами, испускаемыми Rn (150 *мюри*), адсорбированном на образце.

Громов и Спицын⁶⁰ исследовали влияние облучения электронами и протонами на сорбцию сульфатом бария ионов красителей из раствора. До облучения сульфат бария прокачивали в вакууме (10^{-3} мм рт. ст.) при 300—350°, а затем выдерживали в атмосфере азота при давлении 5 атм. Облучение электронами также вели в атмосфере азота. Энергия бомбардирующих электронов составляла 800 keV, мощность и дозу варьировали. Облучение протонами с энергией 1,5 MeV вели в вакууме

ТАБЛИЦА 4

Влияние нейтронного облучения Al_2O_3 на ее каталитическую активность по отношению к реакции дегидратации *n*-децилового спирта

Время облучения, сутки	Радиоактивность, <i>мюри</i> /г	Выход непредельных углеводов, 340°, %	Изменение степени превращения по сравнению с необлуч. обр., %
—	—	45	—
1	0,09	28	—38
1 (выдержан 49 дней)	0,0002	37	—18
5	0,13	42	— 7
10	0,14	51	+13

(10^{-5} — 10^{-6} мм рт. ст.), доза равнялась $0,4 \cdot 10^{21}$ eV/г. Образцы при облучении разогревались до 100 — 150° , наведенной радиоактивности в результате облучения обнаружено не было. Величина удельной поверхности образцов после облучения существенно не изменилась. С увеличением поглощенной дозы электронного излучения сорбционная способность BaSO_4 уменьшалась независимо от природы красителя, причем при одной и той же поглощенной дозе менее интенсивное облучение BaSO_4 электронами одинаковой энергии дает больший эффект понижения сорбции.

Эффект уменьшения сорбции кислотного оранжевого при протонном облучении оказался значительно большим, чем при электронном. Было отмечено изменение окраски образцов после облучения от белой к светло-бурой, которая исчезала через неделю при комнатной температуре как на воздухе, так и в атмосфере азота. Сорбционная способность BaSO_4 при этом, однако, не восстанавливалась. Прокаливание образцов в течение часа при 200 — 250° устраняло окраску и частично восстанавливало сорбционную способность образцов.

Авторы полагают, что внешнее облучение уменьшает число активных центров на поверхности («полирующее влияние»). Другой возможной причиной, по мнению авторов, являются радиационные дефекты, возникающие в решетке BaSO_4 .

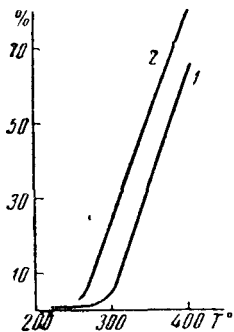


Рис. 8. Дегидратация *n*-децилового спирта на Al_2O_3 : 1 — необлученный образец; 2 — образец, облученный дозой 10^{20} eV/г

Значительные изменения адсорбционных свойств сульфата калия по отношению к сернистому ангидриду были обнаружены при исследовании влияния электронного облучения на изотопный обмен серы в системе K_2SO_4 — SO_3^{61} . Облучение проводили потоком электронов с энергией 5 MeV в течение 10 мин. Как следует из данных, полученных при 840° , влияние внешнего электронного облучения на степень обмена начинается при дозах порядка 10^{16} — 10^{17} eV, в дальнейшем степень обмена растет пропорционально поглощенной дозе.

Интересно, что поглощение той же системой аналогичных доз при внутреннем электронном облучении (при введении источника β -излучения в объем K_2SO_4) приводит, как следует из дальнейшего, к гораздо большему увеличению степени обмена. Подробнее на этих результатах мы остановимся в следующем разделе. Причину наблюдаемых эффектов авторы видят в возбуждении ионов SO_4^{2-} на поверхности при электронной бомбардировке. Влияние на газообразный SO_3 имеет место, но проявляется слабее.

Влияние электронного облучения на каталитические свойства было обнаружено в упомянутой выше работе⁵⁷ при исследовании дегидратации *n*-децилового спирта на Al_2O_3 . Катализатор и пары спирта облучались во время реакции в течение 10 мин. электронами с энергией 760 keV. Доза облучения равнялась 10^{20} eV/г. Измерения показали значительное увеличение скорости превращения децилового спирта, особенно при 250 — 300° . На рис. 8 приведены температурные зависимости степени превращения до и после облучения. При 280° выход непредельных углеводородов возрастает в 10 раз, при более высоких температурах рост ослабляется, что, по-видимому, связано с «отжигом» радиационных дефектов. Авторы связывают эффект как с воздействием электронов на кристаллическую решетку Al_2O_3 , так и с возбуждением молекул спирта.

С возбуждением и ионизацией атомов на поверхности Al_2O_3 связывается также увеличение каталитической активности препарата $\text{Al}_2\text{O}_3 + 19,4\% \text{ CaCl}_2$, облученного потоком электронов (доза 10^{20} eV/g), по отношению к реакции дегидратации *n*-додецилового спирта⁵⁸.

В заключение остановимся на интересном исследовании влияния электронного облучения на топохимические процессы разложения оксалатов меди ($\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) и никеля ($\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), проведенном Рогинским, Жабровой и их сотрудниками⁶².

Облучение образцов проводили на воздухе различными дозами. Энергия бомбардирующих электронов равнялась 0,6—2 MeV, толщина слоя образцов примерно соответствовала длине пробега таких электронов. При соответствующем теплоотводе образцы нагревались не выше 100—150°.

Термическое разложение необлученных оксалатов меди начинается при 225° в вакууме и при 250° на воздухе и идет в вакууме в направлении образования Cu и Cu_2O , а на воздухе — образования CuO . Необлученный оксалат никеля начинал термически разлагаться в вакууме при 240° с образованием Ni , на воздухе — при 300° с образованием NiO .

Радиационное разложение оксалатов на воздухе происходило на 200—250° ниже термического, причем направление его совпадало с направлением термического разложения в вакууме. Глубина разложения возрастала с увеличением дозы облучения. Радиационно-химический выход составлял несколько десятых молекулы на 100 eV.

Обнаружено сильное влияние предварительного облучения на кинетику процесса разложения оксалатов (рис. 9). Необлученные образцы оксалата меди характеризовались кинетическими кривыми автокаталитического вида с длительным индукционным периодом, сокращающимся с повышением температуры. Облучение приводит к ускорению реакции и сокращению индукционного периода уже при низких температурах, причем при достаточных дозах облучения (10^9 рад) самоускорение вообще исчезает.

Авторы⁶² считают, что наблюдаемые эффекты связаны с появлением в результате облучения дополнительных электронов и дырок в образцах. Уменьшение длительности индукционного периода связывается с агрегацией возникающих в результате облучения атомов металлов и образованием кристалликов (зародышей) новой фазы.

У. ИЗМЕНЕНИЕ АДсорбционных и КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛУПРОВОДНИКОВ И ДИЭЛЕКТРИКОВ, ВЫЗВАННОЕ «СОБСТВЕННЫМ» РАДИОАКТИВНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ ОБРАЗЦОВ

В этом разделе мы остановимся на большой группе работ, в которых изменение адсорбционных и каталитических свойств ряда твердых катализаторов достигалось введением в их объем радиоактивных излучателей отрицательных или положительных частиц (см. обзоры^{63—64}).

Первые данные о воздействии внутреннего β -излучения на поверхностные свойства получили Спицын и Михайленко при исследовании

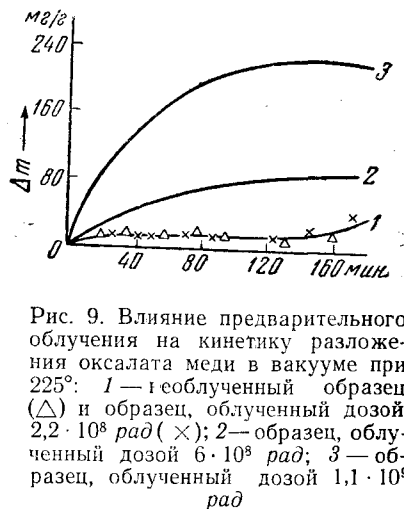


Рис. 9. Влияние предварительного облучения на кинетику разложения оксалата меди в вакууме при 225°: 1 — необлученный образец (Δ) и образец, облученный дозой $2,2 \cdot 10^8 \text{ рад}$ (\times); 2 — образец, облученный дозой $6 \cdot 10^8 \text{ рад}$; 3 — образец, облученный дозой $1,1 \cdot 10^9 \text{ рад}$

изотопного обмена серы в системе $K_2S^*O_4-SO_3$ ⁶⁵. Эти авторы обратили внимание на то, что уровень радиоактивности препаратов влиял на скорость изотопного обмена. Исследуемые препараты $K_2S^*O_4$ готовили введением в раствор сульфата калия небольшого количества радиоак-

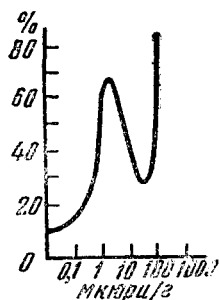


Рис. 10. Зависимость степени обмена от удельной радиоактивности $K_2S^*O_4$

тивного (по сере) сульфата натрия (0,04—3%) с последующим выпариванием и прокаливанием осадка при 800°. Реакцию обмена проводили в течение 10 мин. при 340°. Было установлено, что добавка нерадиоактивного Na_2SO_4 не влияет на скорость обмена.

В изученном интервале удельных радиоактивностей (0,02—19,2 мкюри/г) степень обмена возрастала до максимума при 2—2,3 мкюри/г, а затем вновь падала.

Более подробно и в более широком интервале радиоактивностей (до 130 мкюри/г) эта система была изучена теми же авторами⁶⁶. Полученная зависимость степени обмена от удельной активности $K_2S^*O_4$, показана на рис. 10. Образование при распаде ионов Cl^- не сказывается, по мнению авторов, на степени обмена. Действительно, при измерениях с препаратом K_2SO_4 с радиоактивностью 0,06 мкюри/г, содержащим 0,12% KCl , степень обмена была равна 11,6%, т. е. практически такая же, как и для препарата без добавок.

Зависимость степени обмена от удельной радиоактивности препаратов, аналогичная представленной на рис. 10, была получена также для системы $Na_2S^*O_4-SO_3$. Авторы считают, что в обеих системах изотопный обмен серы идет путем взаимодействия SO_3 с ионами SO_4^{2-} на поверхности и образования промежуточных ионов $S_2O_7^{2-}$. Поэтому начальный рост степени обмена (рис. 10) связывается с появлением положительного заряда поверхности при непрерывном β -излучении; дальнейший спад может объясняться нейтрализацией положительных зарядов по мере увеличения числа излучаемых электронов. Наконец, в резком возрастании степени обмена на последнем участке кривой решающую роль, по мнению авторов, играет «активирование» кристаллической решетки сульфата и молекул SO_3 под действием β -частиц. Последнее было проверено сравнением результатов, приведенных на рис. 19 с данными, полученными в работе⁶¹. Дозы внешнего облучения K_2SO_4 , при которых, согласно⁶¹, начинается влияние на степень обмена, примерно соответствуют дозам внутреннего электронного облучения, получаемым препаратом $K_2S^*O_4$ с удельной радиоактивностью, отвечающей началу третьего участка кривой на рис. 10. Это свидетельствует о несомненной связи явлений.

Предположение авторов об изменении механизма реакции изотопного обмена серы в зависимости от удельной радиоактивности образцов подтверждается измерениями константы скорости обмена в системе $Na_2S^*O_4-SO_3$ в температурном интервале 700—800°, что позволило рассчитать энергии активации процесса. При удельных радиоактивностях 0,02—1 мкюри/г, она оказалась равной 23—24 ккал/моль, а при активностях 10—25 мкюри/г 18—19 ккал/моль.

Эффекты, аналогичные описанным, наблюдали Спичын и Финников при исследовании изотопного обмена кислорода в системе $Na_2S^*O_4-O_2$ ¹⁸ в интервале 600—800°⁶⁷.

Измерения при различных температурах дали возможность получить интересную зависимость энергии активации процесса от удельной радио-

активности образцов. Минимальная энергия, равная 4 ккал/моль, наблюдалась при активностях 1—2 мкюри/г. Характерно, что при больших активностях энергия активации превышает величину 54 ккал/моль, соответствующую процессу без радиационного воздействия.

Наконец, следует отметить эффект «накопления» радиационного воздействия со временем, иллюстрируемый данными табл. 5.

Эти данные свидетельствуют о существенном влиянии излучения на твердую, а не газовую фазу, причем эффект тем больше, чем больше исходная радиоактивность и время хранения образцов. Отмечается появление серо-фиолетовой окраски образцов, интенсивность которой возрастает с удельной радиоактивностью и длительностью хранения. Нагревание до 600° снимает окраску.

ТАБЛИЦА 5

Изотопный обмен кислорода в системе $\text{Na}_2\text{S}^*\text{O}_4^{16}-\text{O}_2^{18}$

Температура, °С	Уд. радиоактивность, мкюри/г	Время хранения образцов, сутки	Степень обмена за 8 час. %	
			до хранения	после хранения
786	0,5	4	5,6	6,3
782	10,0	15	26,8	—
785	25,0	8	—	40,6
780			18,5	38,6
760		6	24,8*	29,6

* Препарат до первого измерения хранился двое суток

Непосредственное влияние внутреннего излучения на адсорбционные характеристики исследовали Спицын и сотрудники⁶⁸⁻⁷⁰. Выше была рассмотрена сорбция из раствора ионов красителей кислотного оранжевого и метиленового голубого сульфатом бария под действием внешнего электронного и протонного облучения⁶⁰. В работе⁶⁸ исследовалось действие на ту же систему «внутреннего» β - и α -излучений. Источниками радиоактивности служили изотопы S^{35} и Ra^{226} , вводимые в сульфат бария при осаждении.

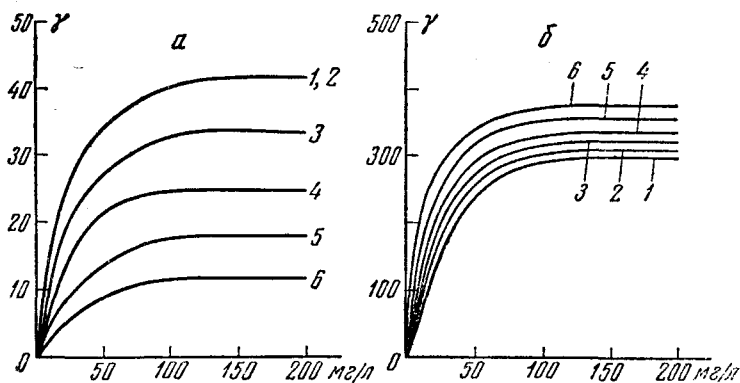


Рис. 11. Сорбция метиленового голубого (а) и кислотного оранжевого (б) осадком BaS^*O_4 различной удельной радиоактивности: 1 — нерадиоактивный; 2 — 0,01 мкюри/г; 3 — 0,1 мкюри/г; 4 — 1 мкюри/г; 5 — 4 мкюри/г; 6 — 10 мкюри/г. По оси ординат — поглощение на 1 г адсорбента, по оси абсцисс — равновесная концентрация красителя

Полученные равновесные сорбционные кривые (рис. 11) свидетельствуют, что с ростом β -активности препаратов BaS^*O_4 сорбция окрашенных катионов метиленового голубого уменьшается, а сорбция окрашенных анионов кислотного оранжевого увеличивается. Внутреннее α -излучение дает обратный и более сильный эффект.

Исследование еще одного основного красителя — бриллианта зеленого показало, что он ведет себя аналогично метиленовому голубому.

Полученная авторами зависимость сорбционной способности BaS^*O_4 от его исходной удельной β -активности приведена на рис. 12.

Авторы полагают, что полученные результаты связаны с возникновением зарядов на поверхности BaSO_4 — положительного в случае β -излучения и отрицательного при α -излучении. Действительно, при этом должно наблюдаться описанное выше различное поведение основного и кислотного красителей. Заметим, что результаты работы⁶⁰ свидетельствуют о том, что механизм воздействия внешнего электронного и протонного облучения на ту же систему иной.

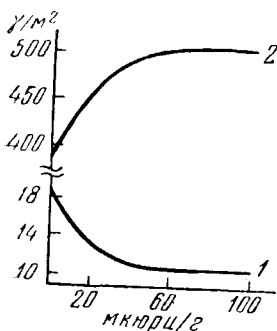


Рис. 12. Влияние исходной радиоактивности BaS^*O_4 на сорбцию красителей: 1 — метиленовый голубой; 2 — кислотный оранжевый

В работах⁶⁹ и ⁷⁰ установлено влияние внутреннего β -излучения над адсорбционную способность сульфатов калия и бария по отношению к некоторым газам. Адсорбция метанола образцом $\text{K}_2\text{S}^*\text{O}_4$ с удельной радиоактивностью $17,2 \text{ мкюри}/\text{г}$ на 20% выше, чем в случае нерадиоактивного образца. Образец $\text{K}_2\text{S}^*\text{O}_4$ с удельной радиоактивностью $0,08 \text{ мкюри}/\text{г}$, в котором распад проходил в течение 473 дней, имел адсорбционную способность на 40% выше, чем нерадиоактивный образец.

Значительное увеличение адсорбционной способности по отношению к n -гексану, бензолу и другим газам обнаруживали образцы радиоактивного BaS^*O_4 по сравнению с нерадиоактивными образцами⁷⁰. Образцы BaS^*O_4 готовили осаждением из рас-

творов BaCl_2 и $\text{Na}_2\text{S}^*\text{O}_4$, причем сульфат натрия содержал различные количества S^{35} . Были получены образцы с исходной удельной радиоактивностью $\sim 85\text{—}100 \text{ мкюри}/\text{г}$. До адсорбционных измерений образцы выдерживали различное время, перед измерениями их откачивали при 200° .

Специфика результатов заключается в отсутствии эффекта «накопления» радиоактивного воздействия, который был обнаружен в ряде предыдущих работ. Двухмесячное выдерживание образцов не дало изменений при повторных адсорбционных измерениях.

Авторы предполагают, что наблюдаемые эффекты связаны с образованием неоднородной адсорбционно-активной поверхности адсорбента при добавлении радиоактивной соли $\text{Na}_2\text{S}^*\text{O}_4$ в процессе приготовления образцов BaS^*O_4 , а не с последующим влиянием радиоактивного распада на поверхность образцов.

Влияние «собственного» радиоактивного излучения на каталитические свойства твердых тел впервые обнаружили и исследовали Баландин, Спицын и другие на примере реакции дегидратации циклогексанола на MgS^*O_4 ^{71–74}.

Источником внутреннего β -излучения служили атомы S^{35} или Ca^{45} , вводимые соответственно с добавками $\text{Na}_2\text{S}^*\text{O}_4$ или Ca^*Cl_2 в процессе приготовления образцов. Для контроля готовились образцы с таким же количеством нерадиоактивных добавок Na_2SO_4 и CaCl_2 . Реакция изучалась в температурном интервале $350\text{—}420^\circ$. Каталитическая активность характеризовалась степенью дегидратации циклогексанола.

Было обнаружено, что наибольшую каталитическую активность проявляет чистый MgSO_4 . Добавки нерадиоактивных Na_2SO_4 или CaCl_2

значительно снижают его каталитическую активность. Радиоактивные $\text{Na}_2\text{S}^*\text{O}_4$ и Ca^*Cl_2 сами не катализируют реакцию, но заметно увеличивают степень дегидратации при добавлении к MgSO_4 . Все это свидетельствует о существенном значении воздействия радиации на MgSO_4 для каталитического процесса.

Были вычислены величины кажущихся энергией активации, которые оказались несколько пониженными у радиоактивных образцов.

Представляют интерес полученные авторами зависимости увеличения степени превращения циклогексанола Δ от удельной радиоактивности и от мощности дозы самооблучения образцов MgS^*O_4 (рис. 13).

Примечательно, что кривая 2 (рис. 13, а) оказалась обратной: уменьшение радиоактивности образца за счет длительного выдерживания сопровождалось пропорциональным уменьшением Δ . Таким образом, и здесь отсутствовал эффект «накопления» радиоактивного воздействия на катализатор.

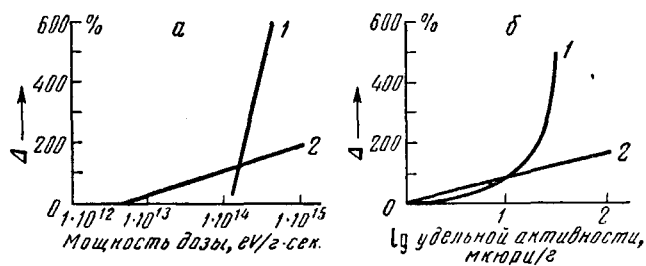


Рис. 13. Увеличение степени превращения (Δ) циклогексанола в зависимости от мощности дозы, получаемой катализатором (а) и его удельной радиоактивности (б): 1 — $\text{MgSO}_4 + \text{Ca}^*\text{Cl}_2$; 2 — $\text{MgSO}_4 + \text{Na}_2\text{S}^*\text{O}_4$.

Различный вид кривых 1 и 2 на рис. 13 авторы связывают с разницей в энергиях β -излучения S^{35} ($E_{\text{max}}=0,167$ MeV) и Ca^{45} ($E_{\text{max}}=0,254$ MeV) и, следовательно, со вторичными эффектами воздействия радиации на катализатор.

Облучение катализатора в процессе реакции внешним потоком электронов с энергией 800 keV не привело к каким-либо изменениям степени превращения.

В связи с работами⁷¹⁻⁷⁴ укажем на сообщение Крона и Смита⁷⁵, которые исследовали влияние рентгеновского излучения на дегидратацию циклогексанола, катализируемую MgSO_4 и $\text{MgSO}_4 - 4\% \text{Na}_2\text{SO}_4$. Мощность дозы равнялась 113 и 123 рад/мин. Влияния на каталитические свойства не было обнаружено.

Указывается, что рентгеновское облучение, ведущее к появлению в объеме образцов высокоэнергетических электронов, эквивалентно в этом отношении радиоактивному излучению атомов S^{35} , введенных предварительно в объем образцов. Согласно оценкам авторов сообщения, предпринятое ими рентгеновское облучение эквивалентно удельной радиоактивности образцов, не меньшей, чем 14 мкюри/г. Подчеркивая, что при такой удельной радиоактивности образцы MgS^*O_4 , согласно⁷⁴, почти в два раза ускоряли реакцию по сравнению с нерадиоактивными образцами, а также указывая на отсутствие влияния рентгеновского облучения на каталитическую активность MgSO_4 , авторы высказывают мнение, что эффект, описанный в⁷⁴, связан не с воздействием излучаемых электронов, а с превращениями атомов S^{35} в Cl^{35} .

Интересно отметить, что в работе⁵⁷ получены результаты, противоположные результатам работы⁷³: введение изотопа Ce^{144} в Al_2O_3 почти не увеличивало его каталитической активности в реакции дегидратации *n*-децилового спирта, тогда как внешнее электронное облучение давало резкий положительный эффект.

Введение же изотопа Ca^{45} в Al_2O_3 резко увеличивало ее каталитическую активность по отношению к реакции дегидратации *n*-додецилового спирта⁵⁸. Эффект уменьшался под действием потока электронов в процессе реакции (энергия 800 keV, доза 10^{20} eV/г.) Эти факты вновь свидетельствуют о специфичности воздействия внутреннего радиоактивного излучения на поверхностные свойства твердого тела.

В связи с этим отметим работу Спицына, Земляновой и других⁷⁶, где предпринято специальное электронномикроскопическое исследование влияния радиоактивного излучения ряда твердых соединений на структуру их поверхности. Исследовались образцы $\text{K}_2\text{S}^*\text{O}_4$, MgS^*O_4 , BaS^*O_4 , Mo^*O_3 , различной радиоактивности и нерадиоактивные. Поверхность нерадиоактивных образцов оказалась значительно менее развита, чем у радиоактивных, причем даже в том случае, когда последние исследовались непосредственно после получения. Отсюда делается вывод, уже высказывавшийся теми же авторами в⁷⁰, о том, что радиоактивное излучение влияет на формирование поверхности в процессе приготовления образца, в процессе кристаллизации. Последующий эффект радиационного воздействия на кристаллическую решетку накладывается на этот. Авторы отмечают, что этот вывод подтверждается исследованием нерадиоактивных, но облученных внешним электронным потоком образцов K_2SO_4 , показавшим, что их поверхность менее развита, чем у радиоактивных образцов, хотя доза облучения была большей.

В заключение раздела остановимся на двух интересных работах, в которых также исследовалось влияние внутреннего радиоактивного излучения на полупроводниковые катализаторы^{77, 78}. Однако в этих работах в объем образцов вводились не радиоактивные изотопы, а атомы Li^6 и B^{10} , которые при облучении тепловыми нейтронами становились α -излучателями ввиду очень больших поперечных сечений реакции (n, α) для этих атомов.

В работе Сайто, Ионедэ и других⁷⁷ исследовалась реакция разложения окиси азота на NiO , SnO_2 и Al_2O_3 . Катализаторы SnO_2 и Al_2O_3 содержали в качестве добавок B_2O_3 (10%) и Li_2O (10%). NiO содержал 10% B_2O_3 и 1% Li_2O . После приготовления образцы прогревали в течение 2,5 часов при 750° , затем подвергали нейтронному облучению с плотностью потока 10^{11} нейтронов/ $\text{см}^2 \cdot \text{сек}$ в течение 3 часов. Каталитические измерения проводили спустя месяц после облучения.

Из полученных температурных зависимостей степени превращения окиси азота, авторы рассчитали (см. табл. 6) кажущиеся энергии активации и относительные значения частотных множителей.

Слабый отрицательный эффект (понижение каталитической активности) на полупроводнике *p*-типа NiO авторы связывают с тем, что

ТАБЛИЦА 6

Каталитические свойства NiO , SnO_2 и Al_2O_3 по отношению к реакции разложения окиси азота до и после облучения

Катализатор	NiO				SnO ₂				Al ₂ O ₃			
	Li ₂ O		B ₂ O ₃		Li ₂ O		B ₂ O ₃		Li ₂ O		B ₂ O ₃	
	до	после	до	после	до	после	до	после	до	после	до	после
Отношение частотных множителей	1,7	1	1,1	1	1	2,9	1	2,5	1,6	1	1	2,5
Кажущаяся энергия активации, ккал/моль	22	23	19	19	21	20	43	20	23	23	23	24

α -облучение смещает из равновесных положений избыточные ионы кислорода, понижая концентрации дырок в образце.

Заметный положительный эффект на SnO_2 , полупроводнике n -типа, также объясняется увеличением числа донорных вакансий кислорода при облучении, что увеличивает концентрации электронов в образце. Наконец поведение Al_2O_3 авторы связывают с диэлектрическими свойствами окиси алюминия.

В работе Брауна и Максима⁷⁸ было изучено влияние реакторного облучения на каталитическую активность NiO , легированного Li_2O , в реакции окисления CO . Содержание Li_2O в NiO равнялось 2,5 мол.%. Образцы прокаливали при 850° в течение 3 часов. Реакторное облучение характеризовалось следующими плотностями потоков: $2 \cdot 10^{11}$ тепловых нейтронов и $7 \cdot 10^9$ быстрых нейтронов на 1 см^2 в 1 сек. Однако длительность облучения, превосходящая 150 часов, была значительно большей, чем в предыдущей работе, так что эффект реакции $\text{Li}^6(n, \alpha)\text{H}^3$ лишь накладывался на обычный эффект внешнего нейтронного облучения. Авторы наблюдали увеличение каталитической активности NiO в изученной реакции после облучения. Результаты измерений представлены на рис. 14.

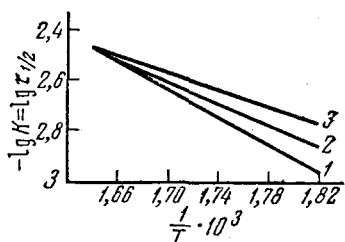


Рис. 14. Прямые Аррениуса для каталитического окисления CO на $(\text{NiO} + 2,5\% \text{Li}_2\text{O})$: 1 — до облучения; 2 — 80-часовое реакторное облучение; 3 — повторное 80-часовое облучение

* * *

Несмотря на многочисленность и разнообразие фактических данных о влиянии облучения на адсорбционные и каталитические свойства неметаллических твердых тел, единого понимания и количественной интерпретации этих явлений в настоящее время не существует. Это связано, видимо, с одной стороны, со сложностью природы самих явлений адсорбции и катализа, с другой — с отсутствием достаточной информации о возникающих при облучении дефектах.

Однако из рассмотренных экспериментальных работ, а также из обзорных статей^{30–32, 79, 80} следует, что большинство авторов отдает предпочтение электронным представлениям при объяснении причин наблюдаемых ими эффектов*. Наиболее отчетливо электронная природа этих эффектов проявляется в коррелированных изменениях адсорбционных и каталитических свойств с одной стороны, и электрических, оптических, магнитных и других свойств твердых тел, — с другой. Поэтому успеха в интерпретации наблюдаемых явлений, видимо, следует ожидать на пути синтеза современных теоретических представлений о воздействии облучения на твердое тело¹ и электронной теории хемосорбции и катализа⁸¹.

Первый шаг в этом направлении сделан в работе Волькенштейна⁸², где в рамках электронной теории формулируется задача о влиянии радиации на адсорбционные и каталитические свойства полупроводников и рассматривается один из возможных механизмов этого влияния.

Согласно электронной теории, как известно, за адсорбционные и каталитические свойства твердого тела ответственны электроны или дырки, находящиеся на его поверхности в свободном состоянии или лока-

* После отправления рукописи в редакцию появился ряд новых экспериментальных работ, данные которых согласуются с представлениями изложенными в этом разделе: не ссылаясь на все эти работы, укажем лишь на обстоятельный обзор R. Covkellbergs, A. Crucq, A. Frennet, Adv. in cat., 13, 55 (1962).

лизированные на поверхностных дефектах. Равновесные концентрации этих носителей заряда определяются положением уровня Ферми на поверхности, зависящим от его положения в объеме кристалла. Очевидно, что всякое воздействие облучения на положение уровня Ферми в образце может привести к изменению его адсорбционных и каталитических свойств. Как указывалось выше, облучение сопровождается, главным образом, ионизацией, смещениями атомов (ионов) и ядерными превращениями в кристаллической решетке твердого тела.

Ионизационные процессы приводят к нарушению электронного равновесия в кристалле, к появлению неравновесных носителей заряда в объеме и на поверхности, что может существенно сказаться на адсорбционной способности и каталитической активности образца. Этот механизм, в основных чертах сходный с механизмом фотоадсорбционного и фотокаталитического эффектов, количественно анализируется в работе Волькенштейна⁸². В работе установлены закономерности изменения адсорбционной способности, кинетики адсорбции и скорости каталитической реакции под действием ионизирующего облучения. Показано, что при данных условиях облучения величина и знак эффекта являются функцией температуры и исходного положения уровня Ферми в образце. Следует подчеркнуть, что в силу коротких времен жизни неравновесных носителей заряда ионизационный эффект быстро исчезает и при отсутствии электронного или дырочного захвата должен иметь место лишь во время облучения. Таким образом можно экспериментально отделить его от других более стабильных эффектов.

Различные дефекты решетки, возникающие в объеме и на поверхности при смещениях атомов или ионов, будучи акцепторами или донорами электронов, сдвигают электронное равновесие в ту или иную сторону, что также влияет на поверхностные свойства кристалла. При этом существенными оказываются либо изменения концентраций свободных носителей заряда, либо изменения заселенностей локальных поверхностных состояний в зависимости от того, чем определялась исходная адсорбционная способность и каталитическая активность кристалла. Этот механизм ведет к более длительным изменениям поверхностных свойств. «Отжиг» дефектов, связанный с диффузионными процессами, возможен лишь при достаточно высоких температурах.

При ядерных превращениях в кристаллической решетке возникают химически чужеродные примеси, механизм влияния которых аналогичен рассмотренному выше. Отличие заключается в том, что наведенные изменения являются необратимыми и «отжигу» не подвержены.

Электронная природа эффекта облучения может иметь место и в случае, если уровень Ферми в объеме и на поверхности практически не меняет своего положения в результате облучения. Это может случиться при больших концентрациях свободных носителей заряда, из-за компенсации возникающих дефектов и в силу других причин. Однако, если возникающие при этом дефекты решетки выступают на поверхности в качестве новых адсорбционно- или каталитически активных центров, то исходное положение уровня Ферми определит заселенность этих центров электронами (дырками), а следовательно, и эффективность механизма.

Заметим, что во всех случаях эффективность того или иного механизма, связанного с дефектами решетки, существенно зависит от концентраций возникающих дефектов и расположения их энергетических уровней в зонной схеме полупроводника или диэлектрика. Поэтому большую ценность должны приобрести, наряду с адсорбционными и каталитическими измерениями, параллельные измерения воздействия ра-

диации на другие свойства твердого тела, что даст необходимую информацию о возникающих дефектах.

Здесь были указаны возможные общие механизмы, непосредственно вытекающие из представлений о влиянии облучения на твердое тело и электронной теории адсорбции и катализа. Наряду с ними большое значение могут иметь и другие эффекты, имеющие менее общий характер. Примером может служить возможное заряджение образца в процессе самооблучения или при внешнем облучении. Разумеется, большое значение при этом приобретают условия «стекания» заряда с образца.

Заряджение образца само по себе может по-разному влиять на его адсорбционные и каталитические свойства. Один из вероятных механизмов заключается в том, что заряджение приводит к сдвигу поверхностного уровня Ферми в образце, что и вызывает наблюдаемые эффекты. Важными в ряде случаев могут оказаться процессы, в которых твердое тело выступает посредником в передаче энергии излучения реагирующим молекулам газовой фазы или раствора.

Наконец, следует иметь в виду такие явления, как радиолит поверхностных промоторов и ядов, радиационная полимеризация органических веществ, участвующих в реакции, радиационно-химические реакции в газовой фазе (растворе) и т. д. Эти эффекты могут стать решающими лишь в определенных конкретных случаях. Как правило же они носят побочный вуалирующий характер и не определяют явления в целом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. Динс, Дж. Винйард, Радиационные эффекты в твердых телах, ИЛ, 1960.
2. В. С. Вавилов, Усп. физ. наук, **75**, 263 (1961).
3. М. В. Чукичев, В. С. Вавилов, Физ. тв. тела, **3**, 935 (1961).
4. И. Д. Конозенко, В. И. Устьянов, А. П. Галушка, Укр. физ. ж., **5**, 276 (1960); Физ. тв. тела, **3**, 2629 (1961).
5. K. Lark-Horowitz, The effects of radiation on materials, New York, 1958, перевод в сб. Влияние ядерных излучений на материалы, Ленинград, 1961.
6. М. Н. Гайсинский, Ядерная химия, 1961.
7. Тезисы докладов II Всесоюзного совещания по радиационной химии, 1961.
8. Б. М. Вул, Физ. тв. тела, **3**, 2264 (1961).
9. Г. Н. Галкин, там же, **3**, 630 (1961).
10. Н. А. Витовский, С. М. Рывкин, Т. В. Машовец, В. П. Сондиевский, Там же, **3**, 998 (1961).
11. С. М. Рывкин, Р. Ю. Хансеваров, Там же, **3**, 3219 (1961).
12. J. W. Cleeland, J. H. Crawford, D. K. Holmes, Bull. Am. Phys. Soc., **11**, **1**, 135 (1956).
13. F. Seitz, Rev. Mod. Phys., **26**, 1 (1954).
14. J. H. O. Varley, Nature, **174**, 886 (1954).
15. Т. Я. Сёра, В. В. Сердюк, И. М. Шевченко, Физ. тв. тела, **3**, 3537 (1961).
16. Дж. В. Глен, Усп. физ. наук, **60**, 446 (1956).
17. P. W. Levy, J. Chem. Phys., **23**, 764 (1955); Phys. Rev., **123**, 1226 (1961).
18. Ф. Зейтц, Сб. действие излучения на полупроводники и изоляторы, ИЛ, 1954.
19. Г. А. Бете, Дж. Ашкин, Сб. Экспериментальная ядерная физика, ИЛ, 1955, т. **1**.
20. Г. Н. Кинчин, Р. С. Пиз, Усп. физ. наук, **60**, 590 (1956).
21. Г. Фэн, К. Ларк-Горовитц, Пробл. совр. физики, **1957**, вып. **8**, 156.
22. В. С. Вавилов, А. С. Смирнов и другие, Ж. техн. физики, **26**, 1865 (1956).
23. М. В. Чукичев, В. С. Вавилов, Физ. тв. тела, **3**, 1522 (1961).
24. В. С. Вавилов, А. Ф. Плотников, Там же, **3**, 2455 (1961).
25. А. Ф. Плотников, В. С. Вавилов и другие, Там же, **3**, 3253 (1961).
26. Б. М. Конокаленко, С. М. Рывкин, И. Д. Ярошецкий, Там же, **4**, 379 (1962).
27. R. Smoluchowsky, The effects of radiation on materials, New York, 1958, перевод в сб. Влияние ядерных излучений на материалы, Ленинград, 1961.
28. E. W. Mitchell, E. G. S. Paige, Phil. Mag., **1**, 1805 (1956).
29. R. A. Weeks, J. Appl. Phys., **27**, 1376 (1956).
30. E. H. Taylor, J. Chem. Educ., **36**, 396 (1959).
31. E. Taylor, H. Kohn, G. E. Moore, Large Rad. Source Ind., **2**, 119 (1960).
32. M. N. Haissinsky, Jaderna energie, **7**, 73 (1961).
33. T. J. Barry, R. Roberts, Nature, **184**, 1061 (1959).

34. J. Gubokawa, O. Toyota, J. Phys. Chem., **60**, 883 (1956).
35. Н. П. Кейер, Г. И. Чижилова, ДАН, **120**, 830 (1958).
36. E. H. Taylor, J. A. Wethington, J. Am. Chem. Soc., **76**, 971 (1954).
37. Ю. А. Мищенко, Г. К. Боресков, В. Б. Казанский, Г. Б. Парийский, Кинетика и катализ, **2**, 296 (1961).
38. Т. В. Цецхладзе, Г. Ш. Каландадзе, Труды Ин-та физики Груз. ССР, 1958—1959, т. 6, 61.
39. E. J. Gibson, R. W. Clarke, Nature, **180**, 140 (1957).
40. Д. М. Шуб, В. П. Белокопытов, В. И. Веселовский, Тезисы докладов II Всесоюз. совещания по радиационной химии, 1960.
41. H. W. Kohn, E. H. Taylor, J. Phys. Chem., **63**, 966 (1959).
42. H. W. Kohn, Nature, **184**, 630 (1959).
43. H. W. Kohn, J. Chem. Phys., **33**, 1588 (1960).
44. E. H. Taylor, H. W. Kohn, J. Am. Chem. Soc., **79**, 252 (1957).
45. H. W. Kohn, E. H. Taylor, J. Phys. Chem., **63**, 500 (1959).
46. В. Б. Казанский, Ю. И. Печерская, ЖФХ, **34**, 477 (1960).
47. С. Стародубцев, Ш. А. Абляев, С. Е. Ерматов, ДАН, **129**, 72 (1959).
48. М. М. Тагиева, В. Ф. Киселев, ЖФХ, **35**, 1381 (1961).
49. Ю. Н. Молин, В. В. Воеводский, ЖТФ, **28**, 143 (1958).
50. Ю. А. Колбановский, И. М. Кустановичи другие, ДАН, **129**, 145 (1959).
51. M. Haissinsky, J. Siejka, J. Chim. Phys., **56**, 702 (1959).
52. J. Siejka, M. Haissinsky, Там же, **57**, 1090 (1960).
53. Н. А. Балашова, ЖФХ, **32**, 10 (1958).
54. P. Weiss, E. Swegler, J. chem. Phys., **23**, 1568 (1955).
55. P. J. Lucchesi, D. L. Baeder, J. P. Longwell, M. C. Schroeder, Там же, **31**, 558 (1959).
56. P. J. Lucchesi, D. L. Baeder, J. P. Longwell, J. Am. Chem. Soc., **81**, 3235 (1959).
57. В. И. Спицын, И. Максим, Г. Н. Пирогова, И. Е. Михайленко, П. Н. Кодочигов, ДАН, **141**, 1145 (1961).
58. В. И. Спицын, И. Е. Михайленко, Г. Н. Пирогова, ДАН, **143**, 1152 (1962).
59. D. Yang, J. Phys. Chem. Solids, **15**, 119 (1960).
60. В. В. Громов, В. И. Спицын, ДАН, **141**, 891 (1961).
61. В. И. Спицын, И. Е. Михайленко, И. В. Верещинский, П. Я. Глазунов, ДАН, **31**, 360 (1960).
62. В. А. Гордеева, Е. В. Егоров, Г. М. Жаброва, Б. М. Каденаци, М. Я. Кушнерев, С. З. Рогинский, ДАН, **136**, 1364 (1961).
63. В. И. Спицын, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 1296.
64. В. И. Спицын, Там же, **1960**, 1325.
65. В. И. Спицын, И. Е. Михайленко, ДАН, **121**, 319 (1958), Ат. энергия, **5**, 463 (1958).
66. В. И. Спицын, И. Е. Михайленко, ДАН, **131**, 129 (1960).
67. В. И. Спицын, В. Г. Фиников, ДАН, **133**, 1381 (1960).
68. В. И. Спицын, В. В. Громов, ДАН, **123**, 722 (1958).
69. В. И. Спицын, И. Е. Михайленко, А. В. Киселев, Л. Д. Белякова, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 1311.
70. Л. Д. Белякова, В. В. Громов, А. В. Киселев, В. И. Спицын, ДАН, **138**, 1139 (1961).
71. А. А. Баландин, В. И. Спицын, Н. П. Добросельская, И. Е. Михайленко, ДАН, **121**, 495 (1958).
72. А. А. Баландин, В. И. Спицын, Н. П. Добросельская, И. Е. Михайленко, ДАН, **137**, 628 (1961).
73. А. А. Баландин, В. И. Спицын, Н. П. Добросельская, И. Е. Михайленко, И. В. Верещинский, П. Я. Глазунов, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 565.
74. А. А. Баландин, В. И. Спицын, Н. П. Добросельская, И. В. Верещинский, П. Я. Глазунов, II Конгресс по катализу, Париж, 1960.
75. N. A. Krohn, N. A. Smith, J. Phys. Chem., **65**, 1919 (1961).
76. В. И. Спицын, Л. И. Землянова, И. Е. Михайленко, В. В. Громов, И. Е. Зимаков, ДАН, **139**, 1163 (1961).
77. Y. Sayto, Y. Yoneda, S. Makishima, Nature, **183**, 388 (1959).
78. T. Braun, J. Maxim, Nature, **192**, 90 (1961).
79. M. N. Haissinsky, II Congrès Int. de Catalyse, Paris, 1960.
80. E. H. Taylor, Nucleonics, **20**, 53 (1962).
81. Ф. Ф. Волькенштейн, Электронная теория катализа на полупроводниках, 1960.
82. Ф. Ф. Волькенштейн, Кинетика и катализ, **2**, 481 (1961); Disc. Faraday Soc., **31**, 209 (1961).