

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

Əlyazması hüququnda

**NANO-Si+H₂O SİSTEMİNDƏ GEDƏN RADİASİON-HETEROGEN
PROSESLƏRİN TƏDQIQI**

İxtisas: 2225.01 – Radiasiya materialşünaslığı

Elm sahəsi: Fizika elmləri

Fəlsəfə doktoru

elmi dərəcəsi almaq üçün təqdim olunmuş

DİSSERTASIYA

İddiaçı: _____ **Sevinc Məmməd həsən qızı Bəşirova**

Elmi rəhbərlər: _____ **fizika elmləri doktoru, professor**

Adil Polad oğlu Abdullayev

_____ **kimya elmləri namizədi, dosent**

Yadigar Dövlət oğlu Cəfərov

Bakı – 2021

MÜNDƏRİCAT

	Səh.
GİRİŞ	4
I FƏSİL. İONLAŞDIRICI ŞÜALARIN TƏSİRİ İLƏ BƏRK CİSİM/SU SİSTEMLƏRİNDƏ GEDƏN SUYUN HETEROGEN PARÇALANMA PROSESLƏRİ	14
1.1. Suyun homogen radiolizi	14
1.2. İonlaşdırıcı şüaların təsirilə suyun heterogen çevrilməsi	25
I fəsilin nəticələri	42
II FƏSİL. BƏRK CİSİM/SU SİSTEMLƏRİNDƏ GEDƏN SUYUN HETEROGEN PARÇALANMASI PROSESLƏRİNİN EKSPERİMENTLƏRİNİN METODİKASI	43
2.1. Tədqiqat obyektlərinin xüsusiyyətləri.....	43
2.2. Suyun hazırlanması proseduru	44
2.3. Molekulyar hidrogenin xromatoqrafik üsulla təyini	45
2.4. Radiasiya dozasının ölçülməsi metodologiyası	46
2.5. Atom-qüvvə mikroskopunun strukturu və iş prinsipi	50
2.6. İnfraqırmızı tədqiqatların aparılması metodikası	54
2.7. Kinetik əyrilərin qurulması və radiasiya-kimyəvi çıxışın təyində xətlərin hesablanması	57
II fəsilin nəticələri	58
III FƏSİL. NANO-Si/H₂O SİSTEMİNDƏ SUYUN RADİASİYA- HETEROGEN PARÇALANMASI PROSESİNİN RİYAZİ MODELLƏŞDİRİLMƏSİ	59
3.1. Kiçik enerjili elektronlarla silisium atomları arasında qeyri-elastiki toqquşmada ionlaşma və elektron-həyacanlanma prosesləri	61
3.2. Qamma-kvantların təsirilə əmələ gələn elektronların nanohissəcik səthindən emissiyasının hesablanması	69
III fəsilin nəticələri	77

IV FƏSİL. QAMMA-KVANTLARIN TƏSİRİLƏ Si/H₂O SİSTEMİNDƏ SUYUN TERMİKİ VƏ RADİASIYA-TERMİKİ PARÇALANMASINDAN MOLEKULAR HİDROGENİN ALINMASI.....	78
4.1. γ - kvantların təsiri ilə Si/H ₂ O yaradılan sistemlərdə suyun radiasiya- heterogen parçalanmasından alınan molekular hidrogenin energetik çıxımının silisiumun hissəcik ölçülərindən və hissəcik səthinin suyun dolma dərəcəsi ilə asılılığı	79
4.2. γ - kvantların təsiri ilə Si/H ₂ O suspenziyalı sistemdə suyun radiolizi prosesinə kütlə və ölçü effektlərinin təsiri	87
4.3. Nano-Si/H ₂ O sistemində suyun termiki və γ -kvantların təsiri ilə radiasiya- termiki parçalanmasından molekular hidrogenin alınması	97
4.4. Nano-Si/H ₂ O sistemində suyun radiasiya-termiki parçalanmasının Furiye İnfraqırmızı spektroskopiyaya tədqiqi	105
4.5. Si/H ₂ O sistemində silisium səthinin radiasiya-termiki oksidləşməsi prosesinin Atom-Qüvvə Mikroskopu vasitəsilə tədqiqi	110
IV fəsilin nəticələri	113
NƏTİCƏ	115
ƏDƏBİYYAT SİYAHISI	117
İXTİSARLARIN SİYAHISI	135

GİRİŞ

Mövzunun aktuallığı. Son zamanlar sənayenin sürətli inkişafı ilə əlaqədar təbii enerji ehtiyatlarından neftə və qaza tələbat günü-gündən artmaqdadır. Neftdən və qazdan istifadə həm iqtisadi, həm də ekoloji cəhətcə səmərəli olmadığına görə yeni növ enerjiyə keçid günümüzün aktual problemlərindən biri olaraq qalmaqdadır. Bu səbəbdən də alternativ enerji növlərindən (su, külək, günəş, bio, hidrotəmal, nüvə və s.) istifadə zərurəti yaranır. Bu enerji mənbələrindən ən böyük ehtiyata malik olanı və ekoloji təmiz hesab ediləni nüvə enerjisidir. Nüvə enerjisinin alınması və ondan səmərəli istifadə yollarından biri də hidrogen enerjisinə keçiddir. Bu məqsədlə də yeni növ IV nəsil nüvə reaktorları yaratmaq nəzərdə tutulur.

Bununla əlaqədar nanoölçülü Si-un su ilə təmasında suyun radiasiya-heterogen parçalanmasından molekulyar hidrogenin alınması və proseslərin daha səmərəli metodunun işlənilməsi elmi nöqteyi nəzərdən aktual məsələlərdən biridir. Qeyd olunan sistem üçün optimal rejimin seçilməsi istiqamətində həm Respublikamızda, həm də digər ölkələrdə aparılan elmi tədqiqat işlərinin nəticələrinin təhlili onu deməyə imkan verir ki, bu sahə son zamanlar tədqiqatçıların diqqət mərkəzindədir.

Deyilənlər nəzərə alınmaqla nano- və mikroölçülü - Si/H₂O sistemlərində γ - kvantların təsiri ilə gedən proseslərin fiziki, fiziki-kimyəvi və kimyəvi mərhələlərdə hər iki fazada əmələ gələn aralıq məhsulların və məhsulların alınması mexanizminin öyrənilməsi zərurəti yaranır.

Yuxarı temperaturlarda Si-um su buxarı ilə təmasında yaradılan sistem daxilində suyun termiki və γ - kvantların təsiri ilə radiasiya-termiki parçalanmasından molekulyar formada H₂, O₂ və H₂O₂ məhsulları əmələ gəlir. Həmin məhsullardan olan O₂ və H₂O₂ reaktor daxilində konstruksiya materiallarının korroziyasında, H₂ və O₂ isə partlayış üçün çox təhlükəli hesab olunur.

Suyun radiasiya-heterogen parçalanmasının elmi əsasını hazırlamaqla onun termiki və radiasiya-termiki parçalanmasından alınan H_2 , O_2 və H_2O_2 molekulyar məhsulların nüvə reaktorlarının təhlükəsizliyini təmin edən əsas məsələlərdən biridir.

Nüvə yanacağı tullantılarının saxlanması və eləcə də bəzi nüvə reaktorlarında ləngidici, soyutma və enerji daşıyıcısı kimi yüngül sudan istifadə olunur ki, bu da nüvə çevrilməsindən alınan ionlaşdırıcı şüaların və temperaturun birgə təsiri ilə verilmiş sistem üçün təhlükəli sayılan molekulyar H_2 , O_2 və H_2O_2 alınmasına səbəb olur. Radiasiyaya, kimyəvi reaksiyalara, korroziyaya və istiliyə davamlı konstruksiya materiallarının hazırlanması və tədqiqi bu sahədə aktual məsələlərdəndir.

İşin məqsədi. Təqdim olunan dissertasiya işinin əsas məqsədi $d=50, 100$ və $300\div 500$ nm hissəcik ölçülü Si/ H_2O yaradılan sistemlərinə suyun radiasiya-heterogen parçalanmasından molekulyar hidrogenin alınma qanunauyğunluqlarının müəyyən edilməsindən ibarətdir.

Bu məqsədə çatmaq üçün aşağıdakı məsələlər həll edilmişdir:

1. Birqat toqquşma, addımlama və Monte-Karlo metodlarından istifadə edərək, Mathcad proqramı əsasında kiçik enerjili elektronlarla silisium atomları arasında qeyri-elastiki toqquşma prosesinin fiziki və fiziki-kimyəvi mərhələlərində - müxtəlif molekulyar orbitalların birbaşa birqat ionlaşmasından alınan elektron-deşik cütü və müxtəlif elektron-həyacanlanma halları kimi suyun parçalanmasında rolunu oynayan aktiv aralıq məhsulların energetik çıxımları riyazi model əsasında hesablanması;

2. Birqat toqquşma, addımlama və Monte-Karlo metodlarından istifadə edərək, Mathcad proqramı əsasında model qurularaq, γ - kvantların təsiri ilə nanohissəcik daxilində əmələ gələn müxtəlif enerjili elektronların hissəcik səthindən emissiya faizinin hissəcik ölçüsündən asılılığı;

3. γ - kvantların təsiri ilə $50, 100$ və $300\div 500$ nm hissəcik ölçülü - Si/ H_2O yaradılan sistemində suyun radiasiya-heterogen parçalanmasından alınan

molekulyar hidrogenin miqdarı, əmələgəlmə sürəti və energetik çıxımının hissəcik ölçüsündən və hissəcik səthində adsorbsiya olunan suyun dolma dərəcəsindən asılılığı;

4. γ -kvantların təsiri ilə $V=5$ ml su daxilində suspenziya etdirilən $d=50, 100$ və $300\div 500$ nm hissəcik ölçülü Si-un əlavəsilə yaradılan sistemlərdə suyun radiasiya-heterogen parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin miqdarı, əmələgəlmə sürəti və energetik çıxımına Si-un kütləsi və hissəcik ölçüsünün təsiri;

5. $d=50$ nm hissəcik ölçülü nano - Si/H₂O yaradılan sistemində suyun termiki və γ - kvantların təsiri ilə radiasiya-termiki parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin miqdarı, əmələgəlmə sürəti və energetik çıxımının sistemin temperaturu və reaksiya mühütündə su buxarının sıxlığından asılılığının müəyyən edilməsi.

Elmi yeniliklər.

1. Addımlama, birqat toqquşma və Monte-Karlo metodlarından istifadə edərək, kiçik enerjili elektronlarla Si atomları arasında qeyri-elastiki toqquşmadan prosesin fiziki mərhələlərində əmələ gələn və suyun radiasiya-heterogen parçalanmasında rolunu oynayan: müxtəlif molekulyar orbitalların birbaşa birqat ionlaşmasından əmələ gələn elektron-deşik cütü və müxtəlif elektron-həyacanlanma halları kimi qeyri-tarazlıqlı enerji daşıyıcılarının energetik çıxımları riyazi model qurularaq Mathcad proqramı əsasında hesablanmışdır.

2. Addımlama, birqat toqquşma və Monte-Karlo metodlarından istifadə edərək, Mathcad proqramı əsasında model qurularaq, γ -kvantların təsiri ilə nanohissəcik daxilində əmələ gələn elektronların hissəcik səthindən emissiya faizinin hissəcik ölçüsündən və onun kinetik enerjisindən asılılığı müəyyən edilmişdir.

3. γ - kvantların təsiri ilə $d=50$ nm hissəcik ölçülü yaradılan nano-Si/H₂O sistemlərində suyun radiasiya-heterogen parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin əmələgəlmə sürəti və energetik çıxımı hissəcik səthində suyun dolma

dərəcəsilə düz mütənasib olaraq artması və müəyyən qiymətlərdən sonra meyl bucağı azalması müəyyən edilmişdir.

4. γ - kvanların təsiri ilə $d=50, 100$ və $300\div 500$ nm hissəcik ölçülü - Si/H₂O yaradılan sistemlərində suyun radiasiya-heterogen parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin əmələgəlmə sürəti və energetik çıxımı onun hissəcik ölçülərindən asılılığı aşkar edilmişdir.

5. γ - kvanların təsiri ilə $V=5$ ml su daxilində suspenziya etdirilən $d=50$ nm hissəcik ölçülü nano-Si-un əlavəsilə yaradılan sistemdə suyun parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin əmələgəlmə sürəti və energetik çıxımı Si-un kütləsinin müəyyən qiymətlərinə qədər onunla düz mütənasib olaraq artması və sonradan meyl bucağı azalması müəyyən edilmişdir.

6. γ -kvantların təsiri ilə $V=5$ ml su daxilində suspenziya etdirilən $d=50, 100$ və $300\div 500$ nm hissəcik ölçülü Si-un əlavəsilə yaradılan sistemlərdə suyun parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin miqdarı, əmələgəlmə sürəti və energetik çıxımının onun hissəcik ölçülərindən asılılığı müəyyən edilmişdir.

7. $d=50$ nm hissəcik ölçülü nano-Si/H₂O yaradılan sistemində suyun termiki və γ - kvanların təsiri ilə radiasiya-termiki parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin miqdarı, əmələgəlmə sürəti və energetik çıxımının sistemin temperaturu və reaksiya mühitində su buxarının sıxlığından asılılığı müəyyən edilmişdir.

İşin elmi və praktiki əhəmiyyəti. Dissertasiya işi üzrə alınmış nəticələr aerokosmik texnologiyalarda, nüvə və termonüvə reaktorlarında, yüksək enerjilər fizikası və kimyasında, nüvə yanacağı tullantılarından istifadə və onun təhlükəsiz saxlanması, radiasiya-heterogen proseslərdən alınan ekoloji təmiz enerji mənbəyi olan molekulyar hidrogen energetikasında istifadə oluna bilər.

Daha konkret olaraq aşağıdakı tətbiq sahələrini göstərmək olar:

- aerokosmik tədqiqat işlərində;
- yavaşıcı, soyuducu və enerji daşıyıcısı kimi yüngül sudan istifadə olunan nüvə və termonüvə reaktorlarında;

- nüvə və termonüvə reaktorların hidrogen təhlükəsizliyində;
- ekoloji təmiz enerji mənbəyi olan hidrogenin alınmasında;
- nüvə yanacağı tullantılarından istifadə və onun təhlükəsiz saxlanması.

Nəticələrin etibarlılığı və davamlılığı. Dissertasiya işinin nəticələri yüksək dəqiqlik və həssaslığa malik “Agilent-7890” və “ЦБЕТ-102” qaz xromatoqraflarından, İQ - spektrofotometrlər, AQM, fiziki-kimyəvi və kimyəvi analiz metodlarından istifadə edilməklə alınmışdır. Nəzəri tədqiqatlar (kinetik təhlil, riyazi modelləşdirmə) müasir tələblərə cavab verən Mathcad kompüter proqramı əsasında həyata keçirilmişdir. Parametrlərin təcrübi və hesablanmış qiymətlərinin uyğunluğu riyazi modelləşmənin adekvat olduğunu göstərmişdir.

İşin aprobeşiyası. Dissertasiya işinin əsas nəticələri aşağıdakı elmi konfrans və forumlarda müzakirə edilmişdir:

- “Akademik Elm Həftəliyi - 2015”- Beynəlxalq Multidissiplinar Forumu, Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası, 2-5 noyabr 2015, Bakı, Azərbaycan;
- Dedicated to the 93rd Anniversary of the National leader of Azerbaijan, Heydar Aliyev IV International Scientific Conference of Young Researchers, 29-30 aprel 2016, Baku, Azerbaijan;
- “XƏZƏRNEFTQAZYATAQ - 2016” elmi-praktiki konfransın materialları, Azərbaycan Neft və Sənayesi Universiteti, 2016, Bakı;
- Azərbaycan xalqının ümummillli lideri Heydər Əliyevin anadan olmasının 94-cü ildönümünə həsr olunmuş tələbə və gənc tədqiqatçıların “Gənclər və elmi innovasiyalar” mövzusunda respublika elmi texniki konfransı, Azərbaycan Texniki Universiteti, 3-5 may 2017, Bakı;
- “Koordinasion birəşmələr kimyası: Analitik kimyanın aktual problemləri” mövzusunda beynəlxalq elmi konfrans, Bakı Dövlət Universiteti, 16-17 noyabr 2017, Bakı;
- “Ekologiya: təbiət və cəmiyyət problemləri” mövzusunda III Beynəlxalq Elmi konfrans, Bakı Dövlət Universiteti, 7-8 dekabr 2017, Bakı;

- Dedicated to the 95rd Anniversary of the National leader of Azerbaijan, Heydar Aliyev II International Scientific Conference of Young Researchers, 27-28 april 2018, Baku;

- “Radiation processes and their applications” international conference dedicated to the 70th Anniversary of Academician M.K. Karimov, Institute of Radiation Problems Azerbaijan National Academy of Sciences, November 13-14, 2018, –Bakı:

- “EurasiaScience” XXV Международная научно-практическая конференция, Научно-издательский центр “Актуальность.РФ”, 2019, Москва.

Dərc olunmuş materiallar. Dissertasiya işinin nəticələrinə görə 19 elmi əsər, o cümlədən 10 məqalə və 9 tezis dərc olunmuşdur.

Dissertasiya işinin quruluşu və həcmi. Dissertasiya işi quruluşca giriş, dörd fəsil, nəticələr və istinad olunmuş 157 adda ədəbiyyat siyahısından, ibarətdir. Dissertasiya işinin ümumi həcmi 135 səhifədən, o cümlədən: 41 şəkil və 20 cədvəldən ibarətdir.

Birinci fəsildə dissertasiya mövzusu üzrə mövcud ədəbiyyat məlumatları və onların təhlili verilmişdir. Qamma-kvantlar maddə daxilindən keçərkən, maddəni təşkil edən atom və ya molekullarla qarşılıqlı təsirdən, onların enerjisindən asılı olaraq: koherent səpilmə, fotoeffekt, kompton səpilməsi, elektron-pozitron cütünün yaranması və fotonüvə reaksiyaları baş verir. Dissertasiya işində təcrübələrdə ^{60}Co şüalanma mənbəyindən istifadə olduğuna görə, bu izotopa məxsus $E_\gamma=1,17$ və $1,33$ MeV kvantlardan istifadə olunmuşdur. Həmin kvantlar tədqiq etdiyimiz Si, H₂O və Si/H₂O sistemlərdən keçərkən digərlərlə müqayisədə əsasən kompton səpilməsi baş verir. Səpilmədən alınan Kompton elektronları və onların yaratdıqları hər bir yeni nəsil δ -elektronlar sistem daxilində onu təşkil edən atom və ya molekullarla elastiki və qeyri-elastiki toqquşmadan öz kinetik enerjisini tədricən itirərək istilik elektronlarına çevrilirlər. Elastiki səpilmədən mühit tərəfindən udulan enerji sistemin qızmasına səbəb olur. Kiçik enerjili elektronlarla silisium atomları arasında qeyri-elastiki toqquşmadan əsasən müxtəlif MO-ların birbaşa birqat

ionlaşmasından elektron-deşik cütü və müxtəlif elektron-həyacanlanma halları kimi aktiv aralıq hissəciklər yaranır. Bu hissəciklər Si/H₂O adsorbsiyalı və suspenziyalı sistemlərdə suyun parçalanmasından molekulyar hidrogenin alınması proseslərində böyük rol oynayırlar. Hal-hazırda bu aktiv aralıq hissəciklərin homogen və heterogen sistemlərdə alınan məhsullarda rolu axıra qədər həm təcrübi, həm də nəzəri olaraq öyrənilməmişdir. Belə ki, radiasiya-heterogen proseslərdən alınan məhsulların energetik çıxımının: istifadə olunan maddənin kütləsi, hissəcik ölçüsü, hissəcik səthində adsorbsiya olunan suyun səthinin dolma dərəcəsi, sistemin temperaturu və yuxarı temperaturlarda reaksiya mühitində su buxarının sıxlığından asılılığı kifayət qədər tədqiq edilməmişdir.

İkinci fəsildə dissertasiya işinin təcrübi hissəsi verilmişdir. Bu fəsildə istifadə olunan müxtəlif ölçülü Si-un termiki işlənmə yolu ilə səthinin təmizlənməsi, suyun havadan təmizlənməsi və silisium səthinə suyun qovulma yolu ilə nano-Si/H₂O sistemlərin hazırlanması üsulları verilmişdir. Tədqiqat işində γ -şüalanma mənbəyi kimi ⁶⁰Co izotopundan istifadə edilmişdir. Mənbəyin doza gücünü təyin etmək üçün ferrosulfat dozimetrik, təmiz metanın parçalanmasından molekulyar hidrogenin alınması və nəzəri hesablama metodlarından istifadə olunmuşdur. Şüalanmadan sonra alınan məhsullar və aralıq məhsullar Qaz Xromatografiya, İQ – spektroskopiya və Atom Qüvvə Mikroskopundan istifadə etməklə aparılmışdır. Nəzəri hesablamalar (kinetik təhlil, riyazi modelləşdirmə) Mathcad komputer proqramı əsasında həyata keçirilmişdir.

Üçüncü fəsildə birqat toqquşma, addımlama və Monte-Karlo metodlarından istifadə edərək Mathcad proqramı əsasında silisium atomları ilə kiçik enerjili elektronlar ($E=0,1; 0,25; 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5$ və $10,0$ keV) arasında prosesin fiziki mərhələsində ($10^{-13} \div 10^{-12}$ san.) qeyri-elastiki toqquşma məhsulları olan müxtəlif elektron-həyacanlanma halları ($L_{1v}, \Gamma_2, L_3, \Gamma_{15}, L_{1c}, X_{1c}$) və müxtəli orbitalların (K-(1s), L-I (2s), L-II (2p 1/2), L-III (2p 3/2), M-I (3s), M-II (3p)) birbaşa birqat ionlaşmasından əmələ gələn elektron-deşik cütünün energetik çıxımları riyazi model qurularaq hesablanmışdır. Hesablama, ilkin elektronlar və

ya onların yaratdıqları hər bir yeni nəsil δ -elektronlar qeyri-elastiki toqquşma yarada bilənə kimi davam etdirilmişdir.

Su daxilində suspenziya olunan silisium hissəciyi R radiuslu kürə kimi qəbul etsək, şüalanmanın təsiri ilə kürə daxilində əmələ gələn elektronların trayektoriyaları Monte-Karlo, addımlama, birqat toqquşma metodlarından istifadə edərək, Mathcad proqramı əsasında izlənilmiş və onların hansı hissəsinin nanohissəcik səthindən su daxilinə emissiya olunması hesablanmışdır. Hesablamalardan məlum olmuşdur ki, elektronların nanohissəcik səthindən su daxilinə emissiya olunan hissəsi nanohissəciyin ölçüsündən və elektronların enerjisindən asılı olaraq dəyişir. Digər tərəfdən orta qaçış məsafəsi $\lambda \geq 2R$ şərtini ödəyən elektronların hamısı nanohissəcik səthindən su daxilinə emissiya olunaraq orada kinetik enerjilərini elastiki və qeyri-elastiki toqquşma nəticəsində tədricən itirərək əvvəlcə istilik, sonradan da solvatlaşma elektronlarına çevrilirlər. Nanohissəcik ətrafında müəyyən qalınlıqda su daxilində solvatlaşan elektronların konsentrasiyası təmiz suya nəzərən artıq olur ki, bu da molekulyar hidrogenin energetik çıxımının artmasına səbəb olur.

Dördüncü fəsildə təcrübədən alınmış nəticələr bə onların alınma mexanizmləri verilmişdir. γ - kvantların təsiri ilə, $d=50$ nm hissəcik ölçülü nano-Si/H₂O yaradılan sistemlərdə suyun radiasiya-heterogen parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin energetik çıxımının onu təşkil edən hissəcik səthinin suyun dolma dərəcəsi $\theta=4$ qiymətində hissəcik ölçülləri $d=100, 300\div 500$ nm olan Si-lar üçün də aparılmışdır. Tədqiqat işində Si-un hissəci ölçüsü artdıqca, molekulyar hidrogenin energetik çıxımının azalması yəni ölçü effekti müşahidə edilmişdir.

γ - kvantların təsiri ilə nano-Si səthində suyun adsorbsiyası ilə yaradılan Si/H₂O sistemlərdə bərk cisim(Si)/maye(H₂O) sərhəddində suyun radiasiya-heterogen parçalanmasından molekulyar hidrogenin alınması proseslərində enerjinin ötürülməsi üçün aşağıda verilən:

- şüalanmanın təsiri ilə əmələ gələn qeyri-tarazlıqlı enerji daşıyıcıları olan elektron və deşiklərin rekombinasiyasından (rekombinasiya mexanizmi) alınan elektron-həyacanlanma;
- şüalanmanın təsiri ilə birbaşa əmələ gələn eksitonlar mexanizmlərə baxılmışdır.

Digər tərəfdən şüalanmanın təsiri ilə hissəcik səthinin oksidləşməsindən alınan oksid təbəqəsi də suyun radiasiya-heterogen parçalanmasından molekulyar hidrogenin alınmasında rolu da sübut olunmuşdur.

γ - kvantların təsiri ilə $V=5$ ml suya əlavə olunaraq vibrator vasitəsilə suspenziya etdirilən $d=50, 100, 300\div 500$ nm hissəcik ölçülü Si-la yaradılan sistemlərdə suyun radiasiya-heterogen və homogen parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin miqdarı, əmələgəlmə sürəti və energetik çıxımının onun kütləsidən (*kütlə effekti*) və hissəcik ölçülərindən (*ölçü effekti*) asılılığı tədqiq olunmuşdur. Bu sistemdə Si-un kütləsi artdıqca suyun radiasiya-heterogen parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin əmələgəlmə sürəti və energetik çıxımı onun kütləsi ilə düz mütənasib olaraq artması və hissəcik ölçülərinin asılı olaraq onun kütləsinin müəyyən qiymətlərindən sonra meyl bucağının kəskin azalması müşahidə edilmişdir. Digər tərəfdən hissəcik ölçülərinin artması ilə molekulyar hidrogenin əmələgəlmə sürəti və energetik çıxımının azalması müəyyən edilmişdir.

γ - kvantların təsiri ilə su daxilində suspenziya olunan Si/H₂O yaradılan sistemlərdə gedən radiasiya-heterogen proseslərində enerjinin rekombinasiya, eksiton, hissəcik səthində əmələ gələn oksid təbəqənin rolu və su daxilində hissəcik səthindən emissiya olunanaraq orada salvatlaşan elektronlar mexanizmlərinə görə suyun parçalanmasından molekulyar hidrogenin alınmasına baxılmışdır.

$T=673K$ temperaturda $d=50$ nm hissəcik ölçülü nano-Si reaksiya mühitində su buxarı ilə təmasda suyun termiki və γ - kvantların təsiri ilə radiasiya-termiki parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin əmələgəlmə sürəti və energetik çıxımının onun sıxlığından asılılığı müəyyən edilmişdir. Digər tərəfdən $T=300, 373, 473, 573, 623$ və $673K$ temperaturalarda $d=50$ nm hissəcik ölçülü

nano-Si-un $\rho = m \cdot \nu / s \cdot m^3$ sıxlıqda su buxarı ilə təmasda suyun termiki və γ - kvantların təsiri ilə radiasiya-termiki parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin əmələgəlmə sürəti və energetik çıxımları təyin edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, əmələgəlmə sürəti və energetik çıxımı ümumi sistemin temperaturundan asılı olaraq dəyişir. Suyun parçalanmasından molekulyar hidrogenin alınması $300 \text{ K} \leq T \leq 473 \text{ K}$ temperatur dəyişməsində yalnız radiasiya-termiki, $573 \text{ K} \leq T \leq 673 \text{ K}$ temperatur dəyişməsində isə həm termiki, həm də radiasiya-termiki proseslərdən alındığı müəyyən edilmişdir. Həmin temperatur intervallarına uyğun hər iki proseslər üçün aktivləşmə enerjiləri təyin edilmişdir.

Si/H₂O yaradılan sistemlərdə gedən termiki və γ - kvantların təsiri ilə radiasiya-termiki proseslər zamanı alınan məhsullar və aralıq məhsulları tədqiq etmək üçün İQ-spektroskopiyadan və AQM-dan istifadə edilmişdir.

I FƏSİL İONLAŞDIRICI ŞÜALARIN TƏSİRİ İLƏ BƏRK CİSİM/SU SİSTEMLƏRİNDƏ GEDƏN SUYUN HETEROGEN PARÇALANMA PROSESLƏRİ

1.1. Suyun homogen radiolizi

13 iyul 2016-cı ildə Atom Enerjisi Üzrə Beynəlxalq Agentliyin (AEBA) baş assamblyasında (GC(60)/INF/2) məlum olmuşdur ki, 31 dekabr 2015-ci ildə dünyada 441 nüvə reaktoru istismar olunmuşdur. Bu nüvə reaktorlarının 81,6%-dən çoxunda ləngidici, soyuducu və enerji daşıyıcısı kimi yüngül sudan istifadə edilmişdir. Bu səbəbdən də ionlaşdırıcı şüaların təsiri ilə maye daxilində gedən radioliz prosesinin ən çox araşdırılıb, tətbiq olunanı su və su məhlullarıdır. Reaktor daxilində ionlaşdırıcı şüaların (γ - kvantlar, elektronlar, protonlar, neytronlar, α -zərrəciklər, yüksək enerjili ionlar və s.) və temperaturun birgə təsiri ilə suyun həm homogen, həm də heterogen çevrilməsindən H_2 , H_2O_2 və O_2 məhsulları alınır [38, s.3-12], [94, s.3954-3967]. Digər tərəfdən nüvə yanacağı tullantılarının saxlanması müdafiə məqsədilə istifadə olunan materiallar (müxtəlif materiallardan hazırlanan konteynerlər, sulu məhlullar və s.) daim su ilə təmasda olurlar. Su ilə təmasda olan müdafiə məqsədi ilə istifadə olunan materiallar sərhəddində nüvə yanacağı tullantılarını parçalanmalarından alınan ionlaşdırıcı şüaların təsiri ilə suyun radiolizi prosesi baş verir [51, s.1-15]. Suyun radiolitik parçalanmasından alınan H_2 , O_2 və H_2O_2 məhsullarını həm ekoloji təmiz enerji mənbəyi, həm reaktorun təhlükəsizliyi və həm də korreziya qabiliyyətini qiymətləndirmək zərurəti yaranır.

γ -kvantlar maddə daxilindən keçərkən enerjisindən asılı olaraq müxtəlif səpilmələr, fotoeffekt, Kompton səpilməsi, elektron-pozitron cütünün yaranması, fotonüvə reaksiyası və s. kimi effektlər baş verir. Fotoeffekt və Kompton səpilməsi zamanı elektronlar əmələ gəlir ki, onların enerjisi düşən γ - kvantların enerjisindən asılı olaraq dəyişir [150, s.49-55]. Əmələ gələn elektronlar maddə daxilindən keçərkən onu təşkil edən atom və ya molekullarla qarşılıqlı təsirdən elastiki və

qeyri-elastiki toqquşmadan öz kinetik enerjisini tədricən itirirərək istilik elektronlarına çevrilirlər. Bu nəqsədlə də elektronların müxtəlif eneji intervallarında müxtəlif modellər qurulmuşdur. Hesablama və təcrübələrdən əksəriyyətində elektronların enerjisi 1 MeV-dan kiçik götürülmüşdür, az midarında isə elektronların enerjisi 1 MeV-dan böyük [68, s.584-594], [113, s.1-29], [114, s.1052-1074] götürülmüşdür. Bu modeldə [124, s.2-24] 1 eV-100 MeV enerjili elektronlardan istifadə edilmiş və elektronların ionlaşma, elektron-həyəcanlanma, elastiki və tormozlanma şüalanmasının effektiv en kəsiyindən istifadə edərək, Monte-Karlo metodundan istifadə edərək elektron daşınması üçün RETRACKS adlı model qurmuşlar. Bu proqram əsasında təyin edilən bəzi fiziki kəmiyyətlər digər proqramlardan və təcrübələrdən alınanlarla üst-üstə düşürlər.

Müxtəlif təcrübi üsullar tətbiq etməklə, elektron zərbəsi ilə su molekulunun MO-larının ionlaşması (e^- , $2e^-$) prosesinin effektiv en kəsiyini [127, s.421-426], [146, s.109-116] işinin müəllifləri təyin etmişlər. Digər müəlliflər isə müxtəlif nəzəri yanaşmalardan istifadə edərək effektiv en kəsiyin təcrübədən alınan nəticələrə uyğun qiymətlərini müəyyənləşdirmişlər [69, s.1-18], [81, s.4711-4721], [92, s.012708-012712].

Su molekullarının elektron zərbəsi ilə elektron-həyəcanlanması barədə indiki dövrə qədər heç bir ədəbiyyat məlumatlarına rast gəlinməyib. Lakin fotoadsorbsiyalı spektroskopiya metodundan istifadə edərək bəzi müəlliflər suyun elektron-həyəcanlanma hallarını təyin etmişlər [62, s.387-400], [80, 386-391]. Hal-hazırda təcrübi nəticələrə əsaslanaraq müxtəlif empirik və poliempirik tənliklərdən istifadə etməklə suyun elektron-həyəcanlanma hallarının effektiv en kəsiyini nəzəri hesablamışlar [76, s.464-471], [77, s.543-555], [116, s.4797-4811].

Elektronlarla su molekulları arasında səpilmənin tam effektiv en kəsiyi [95, s.537-622], [137, s.1529-1536] işinin müəllifləri tərəfindən təyin edilmişdir. Təcrübi və nəzəri hesablamalardan alınan nəticələri müqayisə etdikdə görünür ki, 30 eV enerjiden böyük qiymətlərdə onlar üst-üstə düşür, kiçik qiymətlərdə isə kənara çıxmalar müşahidə olunur.

Radioliz prosesinin fiziki və fiziki-kimyəvi mərhələlərində əmələ gələn məhsulların energetik çıxımları isə ayrı-ayrı mənbələrdə müxtəlif yanaşmalarda nəzəri hesablanmışdır [28, s. 335-337], [31, s. 32-34], [45, s.179-188], [48, s.197-207].

İonlaşdırıcı şüaların təsiri ilə suyun radiolizi prosesini adətən şərti olaraq 1. fiziki (10^{-15} - 10^{-12} san) 2. fiziki-kimyəvi (10^{-12} - 10^{-7} san) 3. kimyəvi ($>10^{-6}$ san) kimi üç mərhələlərə bölmək olar. Fiziki mərhələdə ionlaşdırıcı şüaların enerjisinin bir hissəsinin və ya tamamilə maddə tərəfindən udulması prosesi baş verir. Adətən bu proseslərdən yeni nəsil kiçik enerjili elektronlar alınır. Kiçik enerjili elektronlar suyun və su buxarının daxilindən keçərkən, su molekulları ilə elastiki və qeyri-elastiki toqquşmada öz kinetik enerjilərini tədricən itirirlər. Monte-Karlo, birqat toqquşma və addımlama metodlarından istifadə edərək Mathcad proqramı əsasında kiçik enerjili elektronların ($E = 0,5; 1,0; 1,5; 2,0$ keV) təsiri ilə su və su buxarının radiolizi prosesi (fiziki və fiziki-kimyəvi mərhələdə) riyazi modelləşdirilmişdir [82, s.3299-3302], [88, s.42-47], [106, s.5001-5077]. Model əsasında kiçik enerjili elektronlarla su molekulları arasında qeyri-elastiki toqquşma zamanı əmələ gələn fiziki (birqat ionlaşmış molekulyar orbitallar – $H_2O_j^+(1a_1, 2a_1, 1b_2, 3a_1, 1b_1)$), öz enerjisini birinci elektron-həyəcanlanma enerjisinə qədər itirmiş elektron – e_{sub}^- , elektron-həyəcanlanma halları – H_2O^* (A^1B_1, B^1A_1 , Ridberq halı, diffuzion zolaq, dissosiativ həyəcanlanma və kollektiv həyəcanlanma (plazmon) – H_2O^{**})) və fiziki-kimyəvi mərhələ məhsullarının ($OH, e_{aq}^-, H, H_3O^+, H_2, H_2O_2, HO_2, O_2, OH^-, O_2^-, HO_2^-$) energetik çıxımları hesablanmışdır.

Kiçik enerjili elektronlarla su molekulları arasında qeyri-elastiki toqquşmada su molekulasına ötürülən enerji, su molekulasının elektron-həyəcanlanmasına və MO-ların ($1a_1, 2a_1, 1b_2, 3a_1, 1b_1$) birbaşa birqat ionlaşmasına sərf olunur [60, s.197-204], [61, s.102-111].



$$\Delta E = \varepsilon + B_j. \quad (1.1.2)$$

burada, e_0^- , e_s^- və e_e^- – uyğun olaraq ilkin, səpilən və təpilən elektronlar, $H_2O_j^+$, $H_2O_i^*$, H_2O^{**} – uyğun olaraq su molekulasının j -cı MO-nın ionlaşma, i -ci elektron-həyəcənlanma və ifrat həyəcənlanma (plazmon) hallarıdır [95, s.537-622], [137, s.1529-1536]. Su molekulasının j -cı MO-ın birqat ionlaşmasının effektiv en kəsiyini hesablamak üçün Mott tənliyinin daha təkmilləşdirilmiş formasından [94, s.3954-3967], [106, s.5001-5077] istifadə olunmuşdur:

$$\frac{d\sigma_j(\varepsilon)}{d\varepsilon} = \frac{4\pi N_j a_0^2 R^2}{T + B_j + U_j} \left\{ \frac{1}{(\varepsilon + B_j)^2} - \frac{1}{(\varepsilon + B_j)(T - \varepsilon)} + \frac{1}{(T - \varepsilon)^2} + \frac{3U_j}{3} \left[\frac{1}{(\varepsilon + B_j)^3} + \frac{1}{(T - \varepsilon)^3} \right] \right\} \quad (1.1.3)$$

burada, U_j və N_j j -cı MO-a uyğun elektronun kinetik enerjisi və sayı (su molekulası üçün bütün orbitallarda $N_j = 2$ olur), a_0 – Bor radiusu, $R = 13.61 eV$ Ridberq enerjisidir. B_j , N_j və U_j -nin müxtəlif MO-a uyğun qiymətləri 1.1.1-ci cədvəldə verilmişdir.

Əgər (1.1.3) ifadəsini təpilən elektronların enerjilərinin bütün mümkün qiymətlərinə görə, yəni $\varepsilon = 0$ -dan $\varepsilon_{\max} = \frac{T - B_j}{2}$ -a qədər inteqrallasaq, j -cı MO-a uyğun qeyri-elastiki toqquşmada birqat ionlaşmanın effektiv en kəsiyinin ilkin elektronun kinetik enerjisindən asılılıq ifadəsini alarıq:

$$\sigma_j(T) = \int_0^{\varepsilon_{\max}} \frac{d\sigma_j(\varepsilon, T)}{d\varepsilon} d\varepsilon \quad (1.1.4)$$

İonlaşmanın tam effektiv en kəsiyini almaq üçün (1.1.4) ifadəsini MO-ların sayına görə cəmləmək lazımdır [93, s.032702-032706]:

$$\sigma_{ion}(T) = \sum_{j=1}^{N_{MO}} \sigma_j(T) \quad (1.1.5)$$

burada, $N_{MO} = 5$ su molekulasının MO-larının sayıdır.

Cədvəl 1.1.1

Kiçik enerjili elektronların təsirlə su molekullarının MO-ına ($1a_1$, $2a_1$, $1b_2$, $3a_1$, $1b_1$) uyğun birbaşa birqat ionlaşmanın energetik çıxımları [88, s.42-47]

Molekulyar orbitallar	N_j	B_j, eV	U_j, eV	T, keV			
				0,5	1	1,5	2,0
$1a_1$	2	539,7	793,4	1,661	1,596	1,561	1,541
$2a_1$	2	36,88	70,71	1,056	1,028	1,011	0,997
$1b_2$	2	19,83	48,36	0,578	0,570	0,564	0,560
$3a_1$	2	15,57	59,52	0,187	0,201	0,207	0,214
$1b_1$	2	12,61	61,91	0,000	0,0005	0,0011	0,0020

Model əsasında su molekullarının beş MO-larının birqat ionlaşmasına və altı elektron-həyəcanlanma hallarına uyğun hesablamalar aparılmışdır. Cədvəl 1.1.1-də $1a_1$, $2a_1$, $1b_2$, $3a_1$, $1b_1$ MO-na uyğun birqat ionlaşmanın energetik çıxımlarının hesablamalardan alınan nəticələri verilmişdir.

Elektronlarla su molekulları arasında qeyri-əlastiki toqquşmada elektronun əsas haldan (0), n -ci elektron-həyəcanlanma halına keçidin effektiv en kəsiyin differensial qiyməti üçün Kutcher və Green [98, s.408-425] [45, s.179-188] tərəfindən təklif olunmuş tənliyin, Cobut [65, s.229-243] tərəfindən təklif edilmiş formulasından:

$$\frac{d\sigma_i(\varepsilon)}{d\varepsilon} = \rho(\varepsilon)f_i(\varepsilon)\ln\left[\frac{a(T)T}{\varepsilon}\right]\varepsilon \quad (1.1.6)$$

istifadə edilmişdir. Burada ki,

$$\rho(\varepsilon) = \frac{e^4}{8\pi\varepsilon_0^2 m v^2 \varepsilon^2} = \frac{4\pi\alpha_0^2}{T} \left(\frac{R}{\varepsilon}\right)^2 \quad (1.1.7)$$

kimi təyin edilir. Burada, α_0 - Bor radiusu, ε_0 - vakumda dielektrik nüfuzluğu, R - Ridberq enerjisi, m , v və e - uyğun olaraq elektronun kütləsi, sürəti və yüküdür.

$$\alpha(T) = 4 - e^{-\frac{W-W_{0,i}}{\alpha_i}} \quad f_i(\varepsilon) = f_{0,i} \sqrt{\frac{\alpha_i}{\pi}} e^{-\alpha_i(W-W_{0,i})^2} \quad \text{keçidə uyğun kəmiyyətlər və } E_{0,i}$$

həyəcanlanma [92, s.012708-012712] enerjisidir. (1.1.6) ifadəsini elektronun enerjisinə görə inteqrallasaq $0 \rightarrow n$ keçidin

$$\sigma_{0,n}(T) = \int_{E_{0,i}}^{T-E_{0,i}} \frac{d\sigma_i(T, \varepsilon)}{d\varepsilon} d\varepsilon \quad (1.1.8)$$

effektiv en kəsiyin qiymətini almış olarıq. Hər bir keçidə uyğun sabitlər həmin keçidin energetik çıxımının təcrübələrdən alınan qiymətlərinə münasib seçilmişdir. Sabitlərin ($f_{0,i}$, $\alpha_{0,i}$) və $E_{0,n}$ -in hesablamada istifadə olunan qiymətləri cədvəl 1.1.2-də östərilmişdir. Cədvəl 1.1.2-də isə A^1B_1 , B^1A_1 , Ridberq halı (Ry), diffuzion zolaq (ab), dissosiativ həyəcanlanma (de) və plazmon (ce) elektron-həyəcanlanma hallarına uyğun energetik çıxımlarının hesablamalardan alınan nəticələri verilmişdir.

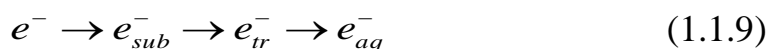
Cədvəl 1.1.2

Kiçik enerjili elektronların təsiri ilə su daxilində yaranan elektron-həyəcanlanma (A^1B_1 , B^1A_1 , Ridberq halı (Ry), diffuzion zolaq (ab), dissosiativ həyəcanlanma (de) və plazmon (ce)) hallarının energetik çıxımları [88, s.42-47]

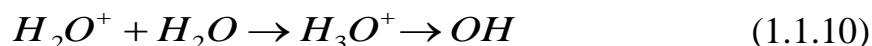
Elektron-həyəcanlanma halları	Elektron-həyəcanlanma enerjisi, eV	Sabitlər		T, keV			
		f_i	α_i	0,5	1,0	1,5	2,0
A^1B_1	8,4	0,2770	3	0,906	0,869	0,857	0,845
B^1A_1	10,1	0,1400	4	0,419	0,407	0,376	0,359
Ry	12,26	0,0205	6	0,058	0,054	0,045	0,035
Ab	12,93	0,1000	4	0,275	0,271	0,248	0,240
De	14,1	0,0840	2	0,211	0,211	0,212	0,214
Ce	21,4	0,5300	0.8	1,050	1,093	1,118	1,134

Fiziki mərhələ məhsulları sonrakı fiziki-kimyəvi mərhələdə - elektronlar (e^-) su molekulları ilə elastiki və qeyri-elastiki toqquşmada öz kinetik enerjisini tədricən itirərək əvvəlcə e_{sub}^- - elektronlara, sonradan elastiki toqquşma və dipol

relaksasiyası nəticəsində ($10^{-15} \div 10^{-12}$ san müddətində) istilik elektronlarına çevrilərək solvatlaşır. Bu prosesi simvolik olaraq aşağıda şəkildə:



təsvir etmək olar. H_2O^+ ionları ion-molekulyar reaksiya nəticəsində H_3O^+ ionuna və OH radikalına:



çevrilirlər. Elektron-həyacanlanmış molekullar relaksasiya, avto-ionizasiya və dissosiasiya nəticəsində növbəti məhsullarını əmələ gətirirlər. Fiziki mərhələ məhsullarının növbəti fiziki-kimyəvi mərhələdə $\sim 10^{-12}$ san müddətində əmələ gətirə biləcəkləri növbəti məhsulların faizlə qiymətləri cədvəl 1.1.3-də verilmişdir [110, s.032701-032704].

Cədvəl 1.1.3

Fiziki mərhələ məhsullarının sonrakı fiziki-kimyəvi mərhələdə əmələ gətirə biləcəyi məhsulların faizlə miqdarı [152, s.69-81]

Fiziki mərhələ məhsulları	$\frac{G}{100eV}$	Əmələ gəlmə kanalları	Faizlə, %
e_{sub}^-	3,4	e_{aq}^-	100
H_2O^+	3,4	$H_3O^+ + OH$	100
A^1B_1	0,869	$\begin{cases} H_2O \\ H + OH \end{cases}$	$\begin{cases} 35 \\ 65 \end{cases}$
B^1A_1	0,407	$\begin{cases} H_2O \\ H_2 + H_2O_2 \\ H_3O^+ + OH + e_{aq}^- \\ H + OH \\ 2H + O \end{cases}$	$\begin{cases} 23 \\ 3.1 \\ 50 \\ 20 \\ 3.9 \end{cases}$
(Ry, db, de)	0,536	$\begin{cases} H_2O \\ H_3O^+ + OH + e_{aq}^- \end{cases}$	$\begin{cases} 50 \\ 50 \end{cases}$
Ce	1,093	$\begin{cases} H_3O^+ + OH \\ H^* + OH \end{cases}$	$\begin{cases} 92.2 \\ 7.8 \end{cases}$

Hesablamalarda $\sim 10^{-12}$ san müddətinə qədər gedən radioliz prosesinin fiziki və fiziki-kimyəvi mərhələlərində əmələ gələn məhsulların energetik çıxımları təyin edilmiş və alınmış müxtəlif müəlliflərin nəzəri [91, s.1-10] və təcrübələrdən [19, s.29], [118, s.3182-3188], [151, s.503-510] aldıkları nəticələr ilə müqayisəli şəkildə cədvəl 1.1.4-də verilmişdir.

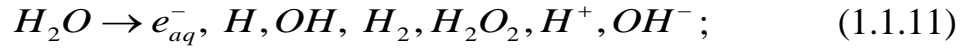
Cədvəl 1.1.4

Kiçik enerjili elektronların təsiri ilə su və su buxarı daxilində gedən radioliz prosesinin fiziki-kimyəvi mərhələsində ($10^{-15} \div 10^{-12}$ san) əmələ gələn məhsulların energetik çıxımları

İlkin məhsullar	[151, s.503-510]	[91, s.1-10]	Təcrübi nəticələr [19, s.29], [118, s. 3182-3188], [151, s.503-510]	Təcrübi nəticələr [88, s.42-47]	
				Maye su	Su buxarı
<i>OH</i>	8,4	5,85	5,9	5,606	5,559
<i>e_{aq}⁻</i>	6,3	5,16	4,7	4,875	4,713
<i>H</i>	2,1	0,61	0,7	0,763	0,845
<i>H₃O⁺</i>	6,3	5,16	4,8	4,875	4,713
<i>H₂</i>	0,3	0,39	0,45	0,013	0,224
<i>H₂O₂</i>	0,3	0,39	-	0,013	0,224

Fiziki-kimyəvi mərhələnin sonuna qədər şpor daxilində əmələ gələn *H*, *OH*, *H₂*, *H₃O⁺*, *e_{aq}⁻*, *H₂O₂* məhsullarının konsentrasiyası normal hala nəzərən çox böyük olur. Tədricən diffuziya olunaraq ($t=1$ mksan) stabilləşirlər və kimyəvi mərhələ başlayır. Kimyəvi mərhələdə baş verə biləcək kimyəvi reaksiyalar cədvəl 1.1.5-də verilmişdir.

Kimyəvi mərhələnin sonuna qədər ionlaşdırıcı şüaların təsiri ilə əmələ gələn məhsulları və aralıq məhsulları sxematik olaraq aşağıdakı şəkildə yazmaq olar:



Cədvəl 1.1.5

Prosesin kimyəvi mərhələsində mümkün kimyəvi reaksiyalar

Reaksiyalar	
$H+H \rightarrow H_2$	$H_2O_2+e_{aq}^- \rightarrow OH^-+OH$
$H+OH \rightarrow H_2O$	$H_2O_2+OH^- \rightarrow HO_2^-+H_2O$
$H+H_2O_2 \rightarrow H_2O+OH$	$H_2O_2+O(^3p) \rightarrow HO_2+OH$
$H+e_{aq}^- \rightarrow H_2+OH^-$	$H_2O_2+O^- \rightarrow HO_2+OH^-$
$H+OH^- \rightarrow H_2O+e_{aq}^-$	$H_2+O(^3p) \rightarrow H+OH$
$H+O_2 \rightarrow HO_2$	$H_2+O^- \rightarrow H+OH^-$
$H+HO_2 \rightarrow H_2O_2$	$e_{aq}^-+e_{aq}^- \rightarrow H+OH^-$
$H+O_2^- \rightarrow HO_2$	$e_{aq}^-+H^+ \rightarrow H^-$
$H+O(^3p) \rightarrow OH$	$e_{aq}^-+O_2 \rightarrow O_2^-$
$H+O^- \rightarrow OH^-$	$e_{aq}^-+HO_2 \rightarrow HO_2^-$
$OH+OH \rightarrow H_2O_2$	$H^++O_2^- \rightarrow HO_2$
$OH+H_2O_2 \rightarrow HO_2+H_2O$	$H^++HO_2^- \rightarrow H_2O_2$
$OH+H_2 \rightarrow H^-+H_2O$	$H^++O^- \rightarrow OH$
$OH+e_{aq}^- \rightarrow OH^-$	$OH^-+HO_2 \rightarrow O_2+OH$
$OH+OH^- \rightarrow O^-+H_2O$	$OH^-+O(^3p) \rightarrow HO_2$
$OH+HO_2 \rightarrow O_2+H_2O$	$HO_2+O(^3p) \rightarrow O_2+OH$
$OH+O_2^- \rightarrow O_2+OH^-$	$HO_2+HO_2 \rightarrow H_2O_2+O_2$
$OH+HO_2^- \rightarrow HO_2+OH^-$	$H_2O_2+O_2 \rightarrow HO_2+O_2$
$OH+O(^3p) \rightarrow HO_2$	$HO_2+O(^3p) \rightarrow O_2+OH$
$OH+O^- \rightarrow HO_2^-$	$O(^3p)+O(^3p) \rightarrow O_2$

(1.1.12) və (1.1.13) reaksiyaları zəncirvari reaksiyalardır, hansı ki, yenidən su molekulası əmələ gəlir, H_2 və H_2O_2 -in sərfi sürəti sudan əmələgəlmə sürətinə bərabər olur. Bu zəncirvari reaksiyadan alınan H atomu və OH radikalı su daxilində paylanır. Ona görə də onların konsentrasiyaları böyük olduqca, rekombinasiyanın effektivliyi artır.

Əgər şüalanma enerjinin xətti ötürülməsinin kiçik qiymətlərilə (γ -kvantlarla və ya elektronlarla) qapalı şəraitdə (molekulyar hidrogen sudan çıxma bilməz) və ya molekulyar hidrogenin təzyiqinin böyük qiymətləri ilə təmiz suda aparılırsa, bu reaksiyalar böyük rol oynayır. Qeyd etmək lazımdır ki, PWR reaktorlarında soyutma sistemində yüksək təzyiqdə sudan istifadə olunduğuna görə, onun daxilində həll olunan oksidləşdiricilər aktiv zonada konstruksiya materiallarını korreziya edərək sıradan çıxarırlar. Belə ki, praktikada həll olunan oksidləşdiricilərin və aşqarların əksəriyyətini H_2 və H_2O_2 əmələ gəlməmişdən sudan təmizləyirlər. Böyük enerjinin xətti ötürülməsində H və OH -ın konsentrasiyası çox kiçik olduğundan, zəcirvari reaksiya çox da effektiv olmur [119, s.309-318], [120, s.9316-9322].

Suyun radiolizi proseslərində gedən əsas reaksiyalar və həmin reaksiyalar üçün təyin edilmiş sürət sabitləri 1.1.6-cı cədvəldə verilmişdir [56, s.513-531].

Cədvəl 1.1.6

Suyun radiolizi proseslərində istifadə olunan bir neçə sürət sabitləri [56, s. 513-531]

Reaksiyalar	Reaksiya sabiti ($10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$)
$e_{aq}^- + e_{aq}^- + 2H_2O \rightarrow H_2 + 2OH^-$	0,55
$e_{aq}^- + H^* + H_2O \rightarrow H_2 + OH^-$	2,50
$H^* + H^* \rightarrow H_2$	0,78
$e_{aq}^- + HO^* \rightarrow OH^-$	3,00
$e_{aq}^- + H_3O^+ \rightarrow H^* + H_2O$	2,30
$HO^* + HO^* \rightarrow H_2O_2$	0,55
$HO^* + H^* \rightarrow H_2O$	2,00
$H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$	14,0

Birinci üç reaksiyadan alınan molekulyar hidrogenin miqdarı alınan hidrogenin 70%-ini təşkil edir [123, s.5828-5838].

Hidrogen atomunun çıxımı hidratlaşmış elektronunkundan az olarsa (cədvəl 1.1.3), molekulyar hidrogenin əmələ gəlməsində əsas rolu hidratlaşmış elektronlar oynayır [121, s.5841-5846]. Digər tərəfdən belə fikir yaranmışdır ki, H_2O^+ ionları ilə elektronların rekombinasiyası su molekulasının dissosiativ parçalanmasına səbəb ola bilər [101, s.9820-9822].

Suyun radiolizi prosesinə təsir edən amilləri müəyyən etmək üçün müxtəlif komponentlərin əlavəsilə gedən radioliz prosesi öyrənilmişdir. Uzun şüalanma müddətində γ - kvantların təsiri ilə suyun radiolizindən alınan H_2O_2 -in çıxımına suda həll olunan hidrogen-peroksidin konsentrasiyasının təsiri riyazi hesablama ilə parallel tədqiq edilmişdir [87, s.207-212], [157, s.231-247].

pH-ın 1-13 qiymətlərində su daxilində həll olunmuş akrilamid, bromid, nitrat və hava sisteminin radiolizindən hidrogen peroksidin alınması prosesinə [134, s. 700-708]-də baxılmışdır. Təcrübələr göstərir ki, γ - kvantların təsiri ilə gedən radioliz prosesində H_2O_2 -nin çıxımı pH-ın 2-12 qiymətlərində demək olar ki, dəyişmir. Həmin qiymətlərdən kiçik və böyük olduqda isə şüalanmanın növündən və enerjisindən asılı olaraq müəyyən dəyişikliklər baş verir. Digər tərəfdən müxtəlif mayelərin radiolizi prosesində molekulyar hidrogenin alınması prosesinə də baxılmışdır [62, s.387-400], [71, s.2355-2371]. Benzol, metilbenzol (toloul), etilbenzol, butilbenzol və heksabenzolun γ - kvantların, 2-10 MeV enerjili protonların, 5-20 MeV enerjili 4He ionlarının və 10-30 MeV enerjili karbon ionlarının təsiri ilə radioliz prosesi tədqiq edilmişdir [100, s.10125-10129]. Müəyyən edilmişdir ki, molekulyar hidrogenin çıxımı enerjinin xətti ötürülməsindən (EXÖ) asılı olaraq artır. Digər tərəfdən onların müxtəlif faiz nisbətində qarışıqlarının radiolizi və bu proses zamanı mümkün enerji ötürülməsi müzakirə edilmişdir.

1.2. İonlaşdırıcı şüaların təsirlə suyun heterogen parçalanması

Heterogen sistemlərdə suyun radiolizi prosesinə bərk cisimlə maye sərhəddi güclü təsir göstərir və həmin sistemlərdə prosesin hər üç (fiziki, fiziki-kimyəvi və kimyəvi) mərhələləri təmiz sudan fərqlənir. İonlaşdırıcı şüalar heterogen sistemlərdən keçərkən sistem daxilində bərk və maye fazalarda elektron sıxlıqları fərqləndiyinə görə udulma enerjisi və udulma dozasının gücü fərqlənirlər. Bu onu sübut edir ki, bərk cisimdən maye fazaya və əksinə enerji daşınması fərqli qiymətlər alır. Bu hadisə özlüyündə ionlaşdırıcı şüaların təsirlə hər iki fazada prosesin fiziki və fiziki-kimyəvi mərhələlərində alınan ilkin aralıq məhsulların və məhsulların energetik çıxımının fərqlənməsinə səbəb olur. Bütün bu hadisələr (fazalar arasındakı hadisələr) xüsusi səthinin sahəsi böyük ($50 \text{ m}^2/\text{q}$ -an böyük) olan nano- və məsaməli materiallar üçün xarakterikdir. İlkin olaraq γ - kvantların təsirlə silikat səthində adsorbsiya olunmuş pentanın radiolizi faktı artıq sübut edilmişdir [57, s.33-37]. Bundan başqa sübut olunmuşdur ki, ionlaşdırıcı şüaların təsirlə müxtəlif oksid səthində adsorbsiya olunmuş N_2O -in parçalanmasından alınan məhsulların energetik çıxımları qadağan olunmuş zonanın enindən aslı olaraq dəyişir [126, s.1098-1107]. Bərk cisimdən adsorbsiya olunmuş mayeyə enerji ötürülməsi yalnız oksidlərin səthi vasitəsilə mümkündür [125, s.3887-3888].

Qeyd etmək lazımdır ki, ionlaşdırıcı şüalar maddə daxilindən keçərkən, onu təşkil edən atom və ya molekullarla qarşılıqlı təsirdən enerji ötürülməsi: elektron-ion cütünün, elektron-həyacanlanmanın, müxtəlif növ radiasiya defektləri kimi aktiv aralıq hissəciklərin yaranmasına və sistemin temperaturunun artmasına səbəb olur. Alınan aktiv aralıq hissəciklər oksid səthdə adsorbsiya olunmuş molekullara enerji ötürülməsində böyük rol oynayır. Bu proseslərə oksidlərin radiasiya-katalitik aktivliyi də demək olar [143, s.9664-9673].

Çoxsaylı tədqiqatçılar oksid/su və su məhlulları sistemlərində suyun radiasiyanın təsirlə parçalanmasından molekulyar hidrogenin alınmasına diqqət vermişlər. Bu fundamental tədqiqat işləri böyük praktiki əhəmiyyətə malikdir.

Bu məqsədlə də S. L. Caer ionlaşdırıcı şüaların təsiri ilə oksid/su sistemində suyun radiasiya-heterogen parçalanmasından əmələ gələn H, OH, H₃O⁺ aralıq məhsullarının və H₂, O₂ və H₂O₂ məhsullarının çıxımına oksidlərin fiziki xassələrinin təsirlərini araşdırılmışdır [105, s.235-253].

Müxtəlif kation (Be²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ və Sr²⁺) formalı silikatların (SiO₂) səthində adsorbsiya olunan suyun radiasiya-katalitik parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin energetik çıxımı digərləri ilə müqayisədə berillium silikatda daha böyük alınır [24, s.502-505]. Digər tərəfdən berillium-silikatın tərkibində berillium kationunun konsentrasiyası artdıqca, alınan molekulyar hidrogenin energetik çıxımı da artır [135, s.1316-1323]. Elektro paramaqnit rezonatoru (EPR) tədqiqatları göstərir ki, T=77K temperaturda γ - kvantların təsiri ilə berillium-silikat daxilində əmələ gələn və müxtəlif defektlər tərəfindən lokallaşan deşik mərkəzlərinin energetik çıxımları berilliumun konsentrasiyasından asılı olaraq dəyişir [23, s.183-184]. İnfraqırmızı (İQ) tədqiqatlarında aşkar edilmişdir ki, silikat daxilində berilliumun miqdarı artdıqca, onun səthində suyun adsorbsiya qabiliyyəti də artır [21, s.421-425]. Bütün bunlar sübut edir ki, γ - kvantların təsiri ilə berillium-silikat/su sistemində suyun radiasiya-heterogen parçalanması prosesində radiasiya-katalitik aktivlik kiçik ion radiuslu berillium atomu ilə əlaqədardır.

Əvvəlki tədqiqatlarda γ - kvantların təsiri ilə Al₂O₃, La₂O₃, Er₂O₃, BeO oksid katalizatorları səthində adsorbsiya olunmuş suyun radiolizi prosesindən alınan molekulyar hidrogenin energetik çıxımı BeO və Al₂O₃-də daha böyük alınmışdır [29, s.225-227]. BeO/su sistemində udulma dozasının P=6,62 Qr/san qiymətində, 77K temperaturunda EPR tədqiqat aparılmışdır. Spekrtdə hidrogenə uyğun dublet müşahidə olunmuşdur. Otaq temperaturunda molekulyar hidrogenin energetik çıxımı BeO-də 4,4 molekul/100 eV [22, s.503-510] müşahidə edilmişdir və təcrübi nəticələrə uyğun mexanizm verilmişdir.

γ - kvantların təsiri ilə seolit/su sistemində suyun radiolizindən alınan molekulyar hidrogenin çıxımı da təmiz sudan alınanla müqayisədə böyük qiymət alır. Belə ki, T=140-400°C temperaturunda, su buxarının 1 atm. təzyiqində “Çekar-

2” katalizatorunun iştirakı ilə su buxarının radiolizi prosesindən alınan molekulyar hidrogenin çıxımı, su buxarı tərəfindən udulan dozaya görə hesablandıqda 38 molekul/100 eV qiymət alınmışdır [37, s.40]. Müəlliflər bu sistemdə suyun radiolizi prosesindən molekulyar hidrogenin alınması prosesi üçün optimal rejim təyin etmişlər.

Metal/su sərhəddində ionlaşdırıcı şüaların və temperaturun təsiri ilə əmələ gələn molekulyar hidrogen metal səthinin oksidləşməsi hesabına baş verir [27, s. 235-238]. Həmin işdə $T=300-973\text{K}$ temperaturunda Al/H₂O sistemində termiki və radiasiya-termiki proseslərdən alınan molekulyar hidrogen tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, radiasiya Al/H₂O sistemində molekulyar hidrogenin əmələgəlmə sürətini artırır. Temperaturun $T \geq 900\text{ K}$ qiymətlərində isə Al/H₂O sərhəddində oksidləşmə prosesi daha böyük sürətlə baş verir.

Y. Kumagai və başqaları seolit/su sisteminə γ - kvantların təsiri ilə suyun radiasiya-heterogen parçalanmasından alınan H₂ və H₂O₂ məhsullarını tədqiq etmişlər [97, s.18525-18533]. Müəyyən etmişlər ki, hər iki molekulyar məhsulun çıxımı seolit tipindən asılı olaraq dəyişir. Nümunələr daxilində alüminiumun konsentrasiyası böyük olan A və X tip seolitlərdə kütlə nisbətinin 50% qiymətində çıxım nəzərə çarpacaq dərəcədə böyük alınır. Bu onu sübut edir ki, suyun radiasiya-katalitik parçalanmasından molekulyar hidrogenin alınması proseslərində alüminium atomları birbaşa rol oynayırlar.

S. C. Reiff və başqaları dəmirin müxtəlif oksidləri FeO (Fe₃O₄, Fe₂O₃)/H₂O sistemlərinə γ - kvantların və 5 MeV enerjili ⁴He ionunun təsiri ilə gedən radioliz prosesi tədqiq etmişlər [129, s.7358-7365]. Suyun adsorbsiyası (bir neçə monotəbəqə) prosesindən alınan molekulyar hidrogen Fe₂O₃-də təmiz suya və digər oksidlərə nəzərən bir neçə dəfə böyük alınır. Suspenziyalı sistemlərdə isə oksidlərin növündən və suyun miqdarından asılı olaraq molekulyar hidrogenin energetik çıxımları fərqlənir. Digər tərəfdən həmin müəlliflər misin iki oksidindən (CuO və Cu₂O) istifadə edərək suyun müxtəlif rejimdə ⁵He və ⁴He ionlarının təsiri ilə gedən radioliz prosesindən alınan H₂ məhsulunu təyin etmişlər [129, s. 8821-8828]. Müəyyən etmişlər ki, məhsulların çıxımı oksidlərin növündən və

suyun miqdarından asılı olaraq dəyişir. Həmin müəlliflər $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ sisteminə γ -kvantların və 5 MeV enerjili ^4He ionunun təsiri ilə gedən radioliz prosesini müxtəlif spektroskopik metodlarla və molekulyar hidrogenin çıxımını təyin etməklə tədqiq edilmişdir [130, s.46-50]. Müəyyən edilmişdir ki, Al_2O_3 səthində adsorbsiya olunan suya görə hesablanan molekulyar hidrogenin energetik çıxımı 80 ± 20 molekul/(100 eV) qiymətini alır və suyun miqdarı artdıqca uyğun olaraq molekulyar hidrogenin çıxımı azalır.

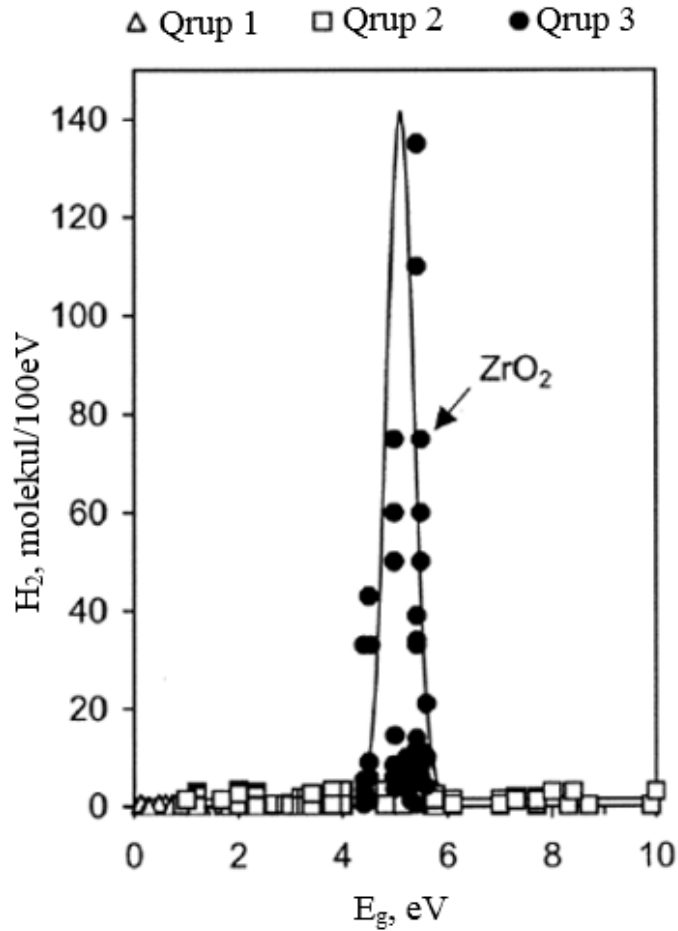
O. Roth və digər müəlliflər sürətli elektronların, γ - kvantların və 5 MeV enerjili ^4He ionların təsiri ilə ZrO_2 nanohissəcik səthində adsorbsiya olunmuş suyun radiolizi proseslərini tədqiq etmişlər [133, s.17619-17624]. Müxtəlif spektroskopik üsullarla hissəciklərin səthi tədqiq edilərək sübut olunmuşdur ki, alınan molekulyar hidrogenin bir hissəsi səthdə əmələ gələn OH qrupu ilə əlaqəlidir.

Müəyyən olunmuşdur ki, şüalanmanın təsiri ilə oksid/su sistemində suyun heterogen parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin energetik çıxımı oksidin növündən asılı olaraq dəyişir [73, s.377-384], [74, s.416-420], [112, s.241-245]. Petrik və başqaları tərəfindən aparılan tədqiqat işlərində müxtəlif oksid səthində adsorbsiya olunan suyun γ - radiolizindən alınan molekulyar hidrogenin energetik çıxımının oksidlərin qadağan olunan zonasının enindən asılılığı tədqiq edilmişdir [122, s.5935-5944]. Bu sistemdə energetik çıxım γ - kvantların təsiri ilə oksid səthində adsorbsiya olunan su tərəfindən udulan dozaya görə hesablanmışdır. Təmiz su ilə müqayisədə oksid/su sistemində molekulyar hidrogenin energetik çıxımının böyük olması enerjinin oksidlərdən suya ötürülməsi ilə izah edilir. Həmin müəlliflər [114, s.5935-5944] oksidlər səthində suyun adsorbsiyası zamanı γ - kvantların təsiri ilə gedən radioliz prosesində alınan molekulyar hidrogenin çıxımına görə onları üç qrupa ayırmışlar:

1. Təmiz su ilə müqayisədə molekulyar hidrogenin energetik çıxımı azalan oksidlər (MnO_2 , Co_3O_4 , CuO və Fe_2O_3).
2. Molekulyar hidrogenin energetik çıxımına demək olar ki, təsir göstərməyən oksidlər (MgO , CaO , SrO , BaO , ZnO , CdO , Cu_2O , NiO , Cr_2O_3 , Al_2O_3 , CeO_2 , SiO_2 , TiO_2 , Nb_2O_5 və WO_3).

3. Molekulyar hidrogenin energetik çıxımı artan oksidlər (Ga_2O_3 , Y_2O_3 , La_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Yb_2O_3 , Er_2O_3 , HfO_2 və ZrO_2).

Belə məlum olur ki, metal oksidlərin bəziləri ionlaşdırıcı şüaların təsiri ilə suyun parçalanmasından molekulyar hidrogenin alınması güclü təsirə malikdir [152, s.69-81]. Qamma-kvantların təsiri ilə MeO səthində adsorbsiya olunan su yaradılan sistemlərində suyun parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin energetik çıxımının metal oksidlərin qadağan olunan zonasının enindən asılılığı [122, s.5935-5944] şəkil 1.2.1- də verilmişdir.



Şəkil 1.2.1. Qamma-kvabtların təsiri ilə MeO səthində adsorbsiya olunmuş su sistemlərində gedən suyun radiolizi prosesindən alınan molekulyar hidrogenin onun qadağan olunan zonasının enindən asılılığı [122, s.5935-5944]

Alınan nəticələrdən belə məlum olur ki, qamma-kvantların təsiri ilə MeO tərəfindən udulan enerjinin bir hissəsi səthdə adsorbsiya olunan suya ötürülür.

Şəkil 1-dən belə məlum olur ki, molekulyar hidrogenin maksimal energetik çıxımı qadağan olunan zonanın eninin 5 eV qiymətinə uyğun gəlir ki bu da suyun parçalanma enerjisinin 5,1 eV-a uyğun [122, s.5935-5944] gəlir. Bu enerjinin rezonans ötürülməsinə uyğun gəlir.

Katalizatorun radiasiya-termokatalitik aktivliyi onu təşkil edən hissəciyin ölçüsündən asılı olaraq dəyişir. Bu hadisəni izah etmək üçün belə bir model quraq: katalizator hissəciyini R radiuslu sfera kimi qəbul etsək və ionlaşdırıcı şüaların təsiri ilə əmələ gələn aktiv aralıq hissəciklərin bütün həcm üzrə eyni ehtimalla yaranar və aktiv aralıq hissəciyin səthdən λ məsafəyə (orta diffuziya yerdəyişməsi) miqrasiya edər bununla da və həmin enerji adsorbsiya olunan maddəyə ötürülsə, katalitik aktivlik dəyişir. Orta diffuziya yerdəyişməsini

$$\lambda = \sqrt{4D\tau} \quad (1.2.1)$$

ifadəsi əsasında təyin etmək olar. Burada D-diffuziya sabiti [138, s.953-961], τ -hissəciyin yaşama müddətidir. SiO₂ daxilində şüalanmanın təsiri ilə əmələ gələn aktiv aralıq hissəciklərin (elektronlar, deşiklər və eksitonlar) orta yaşama müddətini $\tau_{max} = 10^{-8} \div 10^{-10}$ san [73, s.377-384] qəbul etsək, onda həmin hissəciklər üçün üçün orta diffuziya yerdəyişməsi $\lambda = 0,3 \div 1,0$ mkm qiymətini alar. Əgər hissəcik üçün miqrasiya məsafəsi katalizatoru təşkil edən hissəciyin ölçüsündən $\lambda > R$ böyük olarsa, əmələ gələn bütün aktiv aralıq hissəcik səthə qədər miqrasiya edərək suyun parçalanması prosesində iştirak edir. Bu zaman molekulyar hidrogenin energetik çıxımı maksimum, yəni $G = G_0$ alınır. Əksinə, əgər $R \geq \lambda$ olarsa, hissəcik səthindən λ məsələli kürə qurşağında əmələ gələn aktiv aralıq hissəciklər səthə qədər miqrasiya edərək suyun parçalanmasında iştirak edirlər, mərkəzdən $r = R - \lambda$ radiuslu sfera daxilində əmələ gələn aktiv aralıq hissəciklər isə səthə qədər miqrasiya edə bilmirlər. Yəni enerjinin bir hissəsi ölü zonada qalır. Bu halda molekulyar hidrogenin energetik çıxımını aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$G = G_0 \cdot \left(1 - \left(1 - \lambda/R\right)^3\right). \quad (1.2.2)$$

Kristallar üçün $R \geq \lambda$ olduqda, energetik çıxım üçün

$$G \approx G_0 \cdot 3\lambda/R = G_0 \cdot \lambda \cdot S_{XS} \cdot \rho \quad (1.2.3)$$

almış olarıq. Burada S_{xs} - hissəciyin xüsusi səthinin sahəsi (m^2/q) və ρ - sıxlığıdır. Həmin kəmiyyətləri aşağıdakı ifadə əsasında təyin etmək olar:

$$S_{xs} = 3/\rho R \quad (1.2.4)$$

Petrix N.G. və başqa müəlliflərin tədqiqatlarında molekulyar hidrogenin energetik çıxımı üçün qadağan olunan zonanın eninin 5 eV qiymətində rezonans maksimumu təyin edilmişdir ki, bu da su molekulasının H-OH rabitə enerjisinə (5,1 eV) uyğun gəlir [122, s.5935-5944]. Molekulyar hidrogenin çıxımının oksidlərin qadağan olunan zonasının enindən asılılığının rezonans xarakterli olması enerji ötürülməsinin eksiton mexanizminə əsaslanır. Yəni ionlaşdırıcı şüaların təsiri ilə ZrO_2 daxilində əmələ gələn eksitonlar səthdə adsorbsiya olunmuş su molekullarına ötürülərək, nəticədə onların parçalanmasına səbəb olur. Bu mexanizmi digər müəlliflər də təsdiq etmişlər [102, s.380-386]. Oksid səthində adsorbsiya olunmuş suyun radiolizindən alınan molekulyar hidrogenin energetik çıxımı oksidin hissəcik ölçüsündən asılı olaraq dəyişir. Nanohissəciyin ölçüsü artdıqca, molekulyar hidrogenin energetik çıxımı azalır və ya əksinə artır [103, s.7277-7280]. Verilən mexanizmlər tam şəkildə molekulyar hidrogenin energetik çıxımını izah edə bilmirlər.

İonlaşdırıcı şüaların təsiri ilə oksidlər daxilində ultrabənövşəyi (UB) şüalanmanı və görünən şüaları udan rəng mərkəzləri yarana bilər. Məsələn, SiO_2 daxilində UB-udma tutulan elektron mərkəzləri, görünən işıq isə aşqarlar tərəfindən tutulan deşiklərlə əlaqədardır. Dispers sistemlərdə isə əlavə olaraq səth reaksiyaları kanalı açılır. Heterogen sistemlərdə səth reaksiyaları ilə digər enerji mübadilələri arasında konkurensiyalar mövcuddur.

İonlaşdırıcı şüaların təsiri ilə heterogen sistemlərdə, hansı ki, hər iki faza ümumi kütlənin böyük hissəsini təşkil edirsə, udulan enerji hər iki faza tərəfindən baş verir. Yüksək enerjili γ - kvantlar ($E_\gamma=1,25$ MeV) oksid/maye sistemindən keçərkən əsasən kompton səpilməsi baş verir ki, əmələ gələn kompton elektronların kinetik enerjisi $E=0\div 1,02$ MeV aralığında dəyişir. Əmələ gələn yüksək enerjili kompton elektronları oksid və maye molekulları ilə elastiki və

qeyri-elastiki toqquşmadan öz kinetik enerjilərini tədricən itirərək yeni nəsil elektronlar yaradırlar. Bu elektronların əksəriyyətinin enerjisi 100 eV ətrafına düşür. Bircins mühitdən fərqli olaraq həmin elektronlar heterogen sistemlərdə fazalararası sərhəddi bir neçə dəfə aşdırlar.

İonlaşdırıcı şüaların təsiri ilə oksid/su sərhəddində suyun parçalanması prosesindən molekulyar hidrogenin əmələ gəlməsi mexanizmini aşağıdakı şəkildə vermək olar. İonlaşdırıcı şüaların oksidlərə təsirindən elektron valent zonadan keçirici zonaya keçərək sərbəst halda, deşiklər isə valent zonada qalırlar.

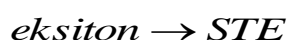


Keçirici zonada olan elektron valent zonada olan deşiklərlə kulon qarşılıqlı təsiri ilə əlaqəli olurlar, bu sistem avtolokallaşmış eksitonlar adlanırlar. Eksitonların enerjisi qadağan olunan zonanın enindən həmişə az olur. Yarımkeçiricilərdə enerji koherent eksitonlar vasitəsilə ötürülür.

Dielektrik və izolyatorlarda bu tip elektron və deşik cütləri, eksitonlar udulma enerjisini müəyyən edir. Onlar bəzi oksidlərdə BeO, SiO₂, GeO₂, MgO qəfəsdə tutulması prosesi baş verir [47, s.467-469], [85, s.72-76]. Qeyd etmək lazımdır ki, bəzi oksidlərdə və yarımkeçiricilərdə udulma prosesləri baş verməz [86, s.33-36]. Avtolokallaşma eksitonların əmələ gəlməsi ilə lokallaşmış həyacanlaşma enerjisi və güclü reaksiya qabiliyyətli mərkəzin yaranmasına səbəb olur.

Oksidlər içərisində ən çox tədqiq olunan material optik silisium dioksiddir. Ona görə də həmin material daxilində elektron-həyacanlanma hallarının və müxtəlif tip defektlərin əmələ gəlməsi onların müxtəlif məsafələrə ötürülməsi məlumdur. Silisium dioksid daxilində müxtəlif tip eksitonların əmələ gəlməsi və onların yaşama müddətinin və relaksasiya məsafələrinin təyini geniş araşdırılmışdır [136, s.3588-3591].

Hesablamalar göstərir ki, bəzi oksidlərdə eksitonların hamısı işçi vəziyyətə keçə bilirlər [84, s.154601-15625].



Həmçinin hesablamalar göstərir ki, avtolokallaşan eksitonlar Si–O əlaqələrindən birini zəiflədir və oksigenin vəziyyətində sürüşmə yaradır [157, s.231-247]. Təcrübələr göstərir ki, əmələ gələn STE-lər bir fiziki prosesdə mühüm rol oynayırlar [108, s.10616-10619], [145, s.3137-3140].

Kinetik enerjisi T olan elektron bərk cisim (SiO₂) daxilindən keçərkən onu təşkil edən molekullarla qeyri-elastiki toqquşma zamanı W enerji itkisinə uyğun elektron-həyacanlanmanın effektiv en kəsiyin [124, s.2-24] differensial qiymətini:

$$\frac{d\sigma}{dW} = \frac{\pi}{T+W+A} \frac{f(W)}{W} \ln\left(\frac{q_{\max}}{q_{\min}}\right) \quad (1.2.6)$$

ifadəsi əsasında təyin etmək olar. Burada:

$$q_{\min} = 2t - 1 - 2\sqrt{t(t-1)}$$

$$q_{\max} = 2t - 1 + 2\sqrt{t(t-1)} \quad \text{əgər} \quad q_{\max} < 1$$

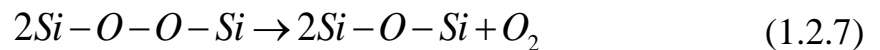
$$q_{\max} = 1 \quad \text{əgər} \quad q_{\max} \geq 1$$

kimi təyin etmək olar ki, burada, $t = \frac{T}{W}$. SiO₂ daxilində elektron-həyacanlanma halının yaranması üçün A=9 eV, həyacanlanmanın assilyatorun gücü olan:

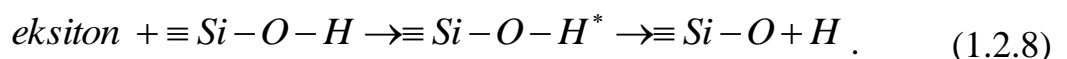
$$f(W) = f_0 \sqrt{\frac{\eta}{\pi}} \exp\left[-\eta(W - W_0)^2\right]$$

Qaus formulası şəklində təyin edilir ki, burada, $f_0=0,327$, $\eta^{\frac{1}{2}} = 1,6326\text{eV}$, $W_0=8,7\text{ eV}$

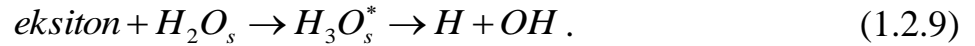
Şüalanmanın silisium dioksidə təsirlə O₂-nin alınması mexanizmi iki periks (Si-O-O-Si) əlaqələri arasında gedən reaksiya ilə əlaqədardır [83, s.317-320], [142, s.1-12]:



[132, s.2374-2385] işinin müəlliflərin açıqlamasına görə sərbəst eksitonlar silisium dioksid səthində əmələ gələn hidroksil qrupu tərəfindən udularaq O–H əlaqəsi qırılır, yəni

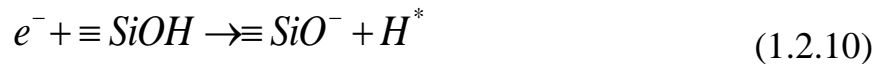


Doğrudan da paramaqnit xassəli $\equiv Si-O$ mərkəzi EPR spektrometri vasitəsilə təyin edilmişdir [78, s.51-77]. Bundan başqa həmin mərkəzlər müəlliflər tərəfindən müşahidə edilmişdir [64, s.405-410], [148, s.1293-1301]. Digər tərəfdən SiO_2 səthində suyun fiziki adsorbsiyası zamanı da eksitonların enerjisi su molekulasına ötürülə bilər və bu molekulyar hidrogenin əmələ gəlməsinə səbəb olur [52, s.14188-14195]:



Aşqarların iştirakı ilə silisium dioksid səthində hidrosil qrupunun həyacanlanması prosesinin ehtimalı çox aşağıdır. Nanoölçülü materiallarda bu proseslərdə səth böyük rol oynayır. Belə ki, hissəciyin ölçüsü artdıqca, enerjinin ötürülməsi prosesi zəifləyir.

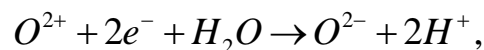
Belə məlum olur ki, SiO_2 səthində OH qrupları elektronu qəbul edərək dissosiasiya edə bilərlər [53, s.1-11].



Həmçinin (1.2.10) reaksiyası yüksək dərəcədə aktivləşmiş silisium səthində də gedə bilər [46, s.2381-2383]. Bu səthin kimyəvi tərkibinin dəyişməsi aşqarların iştirakı ilə də mümkündür.

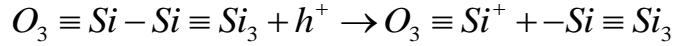
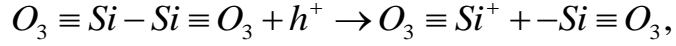
Silisium dioksiddən fərqli olaraq, hansı ki, parçalanma mexanizmi şüalanmanın təsiri ilə əmələ gələn eksitonlara görə izah olunur, seolitlərdə və γ -alminium oksid səthində ion kimyası əsas rolunu oynayır [149, s.1683-1734]. Seolit səthində Na^+ ionu əmələ gələn su klasteri suyun parçalanmasında xüsusi əhəmiyyət kəsb edir.

İonlaşdırıcı şüaların təsiri ilə əmələ gələn anion (O^{2-}) mərkəzlərinin su ilə reaksiyasını [96, s.360]



şəklində yazmaq olar.

Deşiklər (h^+) dreyf nəticəsində səthdə yaranan oksid (SiO_2) təbəqəsi daxilində neytral oksigen vakansiyası ($O_3 \equiv Si-Si \equiv O_3$) və yarımkəçirici-dielektrik sərhəddində $Si-SiO_2$ ($O_3 \equiv Si-Si \equiv Si_3$) tərəfindən lokallaşaraq hər iki halda gərgin $Si-Si$ rabitəsi qırılır, paramaqnit xassəli, müsbət $E'(O_3 \equiv Si^+)$ və uyğun amfoter xassəli P_b - mərkəzləri ($-Si \equiv O_3$, $-Si \equiv Si_3$)



əmələ gətirir [35, s.30-36].

Şüalanmanın təsiri ilə alüminium oksid daxilində əmələ gələn elektronlar və deşiklərin bir hissəsi həcm defektləri tərəfindən tutulur, bir hissəsi isə səthə qədər miqrasiya edə bilirlər. Belə təsəvvür yaranır ki, səthə qədər miqrasiya edən deşiklər səthi $-OH$ qrupu tərəfindən tutularaq H^+ əmələ gətirirlər:



Sonradan H^+ protonu səth tərəfindən tutulan elektronları (e^-) tutaraq H atomu yaranır:



Alınma mexanizmindən asılı olmayaraq iki hidrogen atomları birləşərək molekulyar hidrogen əmələ gətirirlər:



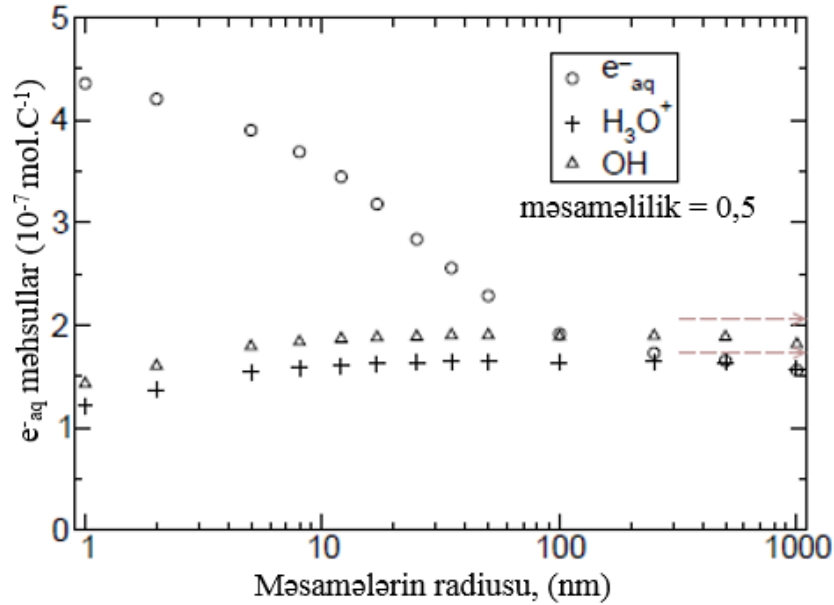
İonlaşdırıcı şüaların heterogen sistemlərə təsirindən əmələ gələn və molekulyar hidrogenin əmələ gəlməsində böyük rol oynayan elektronların tədqiqinə çox az müəlliflər diqqət yetirmişlər. Belə ki, sübut olunmuşdur ki, seolit/su sistemində seolit səthindən emissiya olunan elektronların spektri onun səthinin suyun dolma dərəcəsi ilə güclü asılıdır [139, s.7225-7230]:



Bundan başqa nanoölçülü hissəciklərin suda suspenziyası sisteminin impuls radiolizində sübut edilmişdir ki, elektronlar bərk cisimdən su daxilində emissiya oluna bilirlər. Bərk cisimdən su daxilində emissiya olunan elektronlar (1.2.14)

kinetik enerjisini tədricən itirərək istilik elektronlarına çevrilirlər və solvatlaşır [107, s.2182-2194].

Şəkil 1.2.2-də nano-SiO₂ su ilə dolu məsamələrdə model əsasında hesablamadan alınan nəticələr: -solvatlaşan elektronlar, OH-qrupları və H₃O⁺-un energetik çıxımlarının məsamənin radiusundan-R_m asılılığı verilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi bu asılılıq R_m≤100 nm özünü açıq şəkildə göstərir böyük qiymətlərində isə asılılıq müşahidə olumayır. Model əsasında su daxilində solvatlaşan elektronların energetik çıxımı 2,5 dəfə dəyişir. Bu onu sübut edir ki, şüalanmanın təsiri ilə nano-SiO₂ daxilində əmələ gələn elektronların bir hissəsi onun səthindən pora daxilinə emissiya olunaraq orada solvatlaşır. Ona görə də pora daxilində solvatlaşan elektronların energetik çıxımı məsamənin radiusundan asılı olaraq dəyişir.

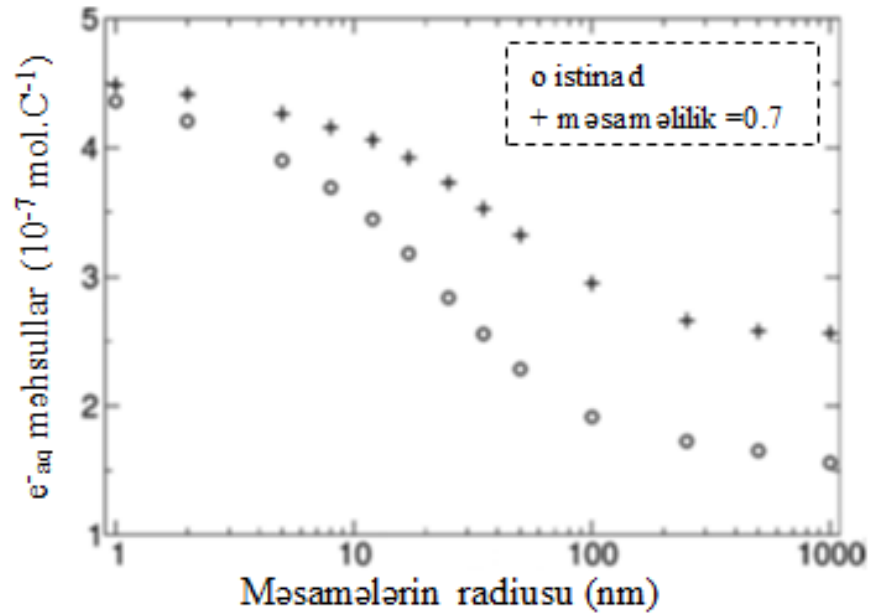


Şəkil 1.2.2. Amorf şəkildə SiO₂ məsamələrində (məsaməlilik-0,5) su daxilində solvatlaşan elektronların- e_{aq}^- , hidröksid radikalı-OH və protonlaşmış su molekulasının -H₃O⁺ energetik çıxımının, prosesin fiziki-kimyəvi mərhələsinin sonunda onun məsamələrinin radiusundan asılılığı [117, s.12667-12674].

Əgər bərk cisim səthindən elektron emissiya olunursa, silisium daxilində müsbət yüklü tələ qalır [139, s.7225-7230]. Belə ki, ionlaşdırıcı şüaların təsiri ilə su

daxilində suspenziya olunan silisium kolloid sistemində suyun parçalanmasından alınan molekulyar hidrogen həm silisiumun səthi, həm də maye faza tərəfindən udulan enerji hesabına alınır.

Ouerdane H. və digər müəlliflər Monte-Karlo metodundan istifadə edərək su daxilində suspenziya olunan amorf silisium dioksid kolloid sistemində ionlaşdırıcı şüaların təsiri ilə prosesin fiziki və fiziki-kimyəvi mərhələlərində silisium dioksiddən suya və əksinə elektron daşınmasını modelləşdirərək hesablamışlar [117, s.12667-12674]. Həmin müəlliflər sübut etmişlər ki, elektronlar bərk cisimdən maye fazaya o vaxt emissiya olunur ki, onların qadağan olunan zonalarının eninin fərqləri ΔU ($\Delta U = V_0(\text{SiO}_2) - V_0(\text{H}_2\text{O}) = 0,3 \text{ eV}$) müsbət və istilik enerjisindən böyük olsun və həmin elektronlar maye fazada istilik elektronlarına çevrilərək salvatlaşırlar. Bu hadisə istənilən materiallar üçün də ödənilə bilər. Həmin müəlliflər prosesin fiziki-mərhələsinin sonuna qədər eyni sistemdə müxtəlif radiuslu nanoölçülüsilisium dioksid üçün suda salvatlaşan elektronların energetik çıxımlarını hesablamışlar.



Şəkil 1.2.3. İonlaşdırıcı şüaların təsiri ilə müxtəlif məsaməli (1-0,5; 2-0,7) silisium/su sistemində prosesin fiziki-kimyəvi mərhələsinin sonunda su daxilində emissiya olunmuş və orada salvatlaşan elektronların energetik çıxımının hissəciyin radiusundan asılılığı [117, s.12667-12674].

Şəkil 1.2.3.-dən görüldüyü kimi nanohissəciyin radiusu kiçildikcə, xüsusilə də 100 nm-dən başlayaraq salvatlaşan elektronların energetik çıxımına güclü təsir göstərir. Bu energetik çıxım bərk cisimdə kiçik enerjili elektronların sərbəst qaçış məsafəsindən, nanohissəciyin radiusundan və zərrəciyin məsaməlilik dərəcəsindən asılıdır. Radiusun kiçik qiymətlərində isə bu asılılıq müşahidə olunmur. Ouerdanenin modelləşdirilməsi təcrübi nəticələrlə üst-üstə düşür [67, s.7073-7076]. Şüalanmanın təsiri silisium dioksid daxilində əmələ gələn kiçik enerjili elektronların diffuziya məsafəsi hissəciyin ölçülərindən kiçik və ya ona bərabər olarsa, elektronlar silisium dioksid-su sərhəddini keçərək su daxilinə emissiya olunurlar. Bu effekt ölçüləri 10 nm-dən kiçik olan hissəciklərdə daha effektiv surətdə baş verir. Bundan sonra bu elektronlar diffuziya edərək öz enerjisini tədricən itirərək əvvəlcə istilik, sonradan da suyun radiolizi prosesində mühüm rol oynayan salvatlaşmış elektronlara çevrilirlər. Digər tərəfdən seolit/su məhlulunda həll olan qızıl kationları da suyun radiolizi prosesinə güclü təsir [66, s.30221-30228] göstərilir.

Su daxilində suspenziya olunan müxtəlif nano ölçülü oksidlərə (SiO_2 , ZnO , Al_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 və Er_2O_3) impuls və γ - radiolizi zamanı oksidlərdən su daxilinə elektron emissiyası müəyyən edilmişdir [66, s.30221-30228].

Su daxilində suspenziya olunan müxtəlif nanoölçülü oksidlərə (SiO_2 , ZnO , Al_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 və Er_2O_3) impuls və γ - radiolizi zamanı oksidlərdən su daxilinə elektron emissiyası müəyyən edilmişdir [66, s.30221-30228]. Məlum olmuşdur ki, yarımkeçirici/maye sərhəddində elektron köçürmə həmişə mövcuddur. Su daxilində salvatlaşan elektronların spektri sübut edir ki, pikosaniyə- nanosaniyə oblastında dəyişmir, nanosaniyə-mikrosaniyə oblastında isə güclü fərq alınır.

SiC (α -faza, β -faza) nanohissəcik/su sisteminə γ - kvantlar və 5 MeV enerjili ^4He ionlarının təsirindən suyun parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin alınması tədqiq edilmişdir [140, s.43-50]. Tədqiqat işi iki şəkildə aparılmışdır: 1) suyun adsorbsiyası, 2) suda SiC -in suspenziyası şəklində. Spektroskopik analizlər sübut etmişdir ki, şüalanmanın təsiri α - faza β - fazaya keçir və SiC səthində

silisiumun oksidləşməsi, yəni SiO_2 prosesi baş verir və suspenziyalı sistemdə hidrogenin energetik çıxımı daha böyük alınır.

Müxtəlif məsələli (1-57 nm) şüşə nanohissəciklərin suda suspenziyasına 20 nisan impulsu qamma-kvantların təsiri zamanı salvatlaşan elektronların zamana görə energetik çıxımına baxılmışdır [111, s.13104-13110]. Nəticə etibarilə müəyyən edilir ki, 1 nm hissəcik məsələlərində salvatlaşan elektronların energetik çıxımı təmiz suya nisbətən 2 dəfə daha çox alınır. Bu isə ona gətirib çıxarır ki, şüalanmanın təsiri ilə bərk cisim daxilində əmələ gələn elektronların bir hissəsi bərk cisim səthindən maye fazaya emissiya olunurlar.

Suda pH-ın 1-13 qiymətlərində suspenziya olunan Al_2O_3 nanohissəciklər sistemində γ -kvantların təsiri ilə əmələ gələn H_2O_2 tədqiq edilmişdir [132, s.8144-8149]. pH-ın bütün qiymətlərində əlavə edilən Al_2O_3 -in konsentrasiyasından asılı olmayaraq H_2O_2 -in energetik çıxımı azalır. Bu onu sübut edir ki, su daxilində şüalanmanın təsiri ilə əmələ gələn OH qrupu katalizatorun səthində tutulur.

[49, s.11450-11455], [115, s.8-12] ədəbiyyatında səthi cilalanmış misin təmiz su və bentonitlə təmasda təcrübə iki şəraitdə aparılmışdır. Mis/su sərhəddində səthin korreziyası şüalanmanın təsiri ilə şüalanma olmayan hala nəzərən üç tərtib böyük alınmışdır. Korroziyanı azaltmaq məqsədilə uran duzlarından istifadə edilmişdir.

^{60}Co mənbəyindən alınan γ -kvantların təsiri ilə suda həll olunan müxtəlif miqdarda oksidlər (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 və ya ZrO_2) və H_2SO_4 sisteminin radiolizi prosesindən alınan molekulyar hidrogenin energetik çıxımı [154, s.929-936] tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, molekulyar hidrogenin energetik çıxımı həll olunan hər bir oksidin kütləsindən və H_2SO_4 -ün konsentrasiyasından asılı olaraq dəyişir. H_2SO_4 üçün optimal konsentrasiya 0,4 M təyin edilmişdir. 0,4 M H_2SO_4 məhlul daxilində əlavə olunan CH_3OH , molekulyar hidrogenin energetik çıxımını daha da artırır. Həmin məhlul daxilində əlavə olunan oksidlər molekulyar hidrogenin energetik çıxımını artırır.

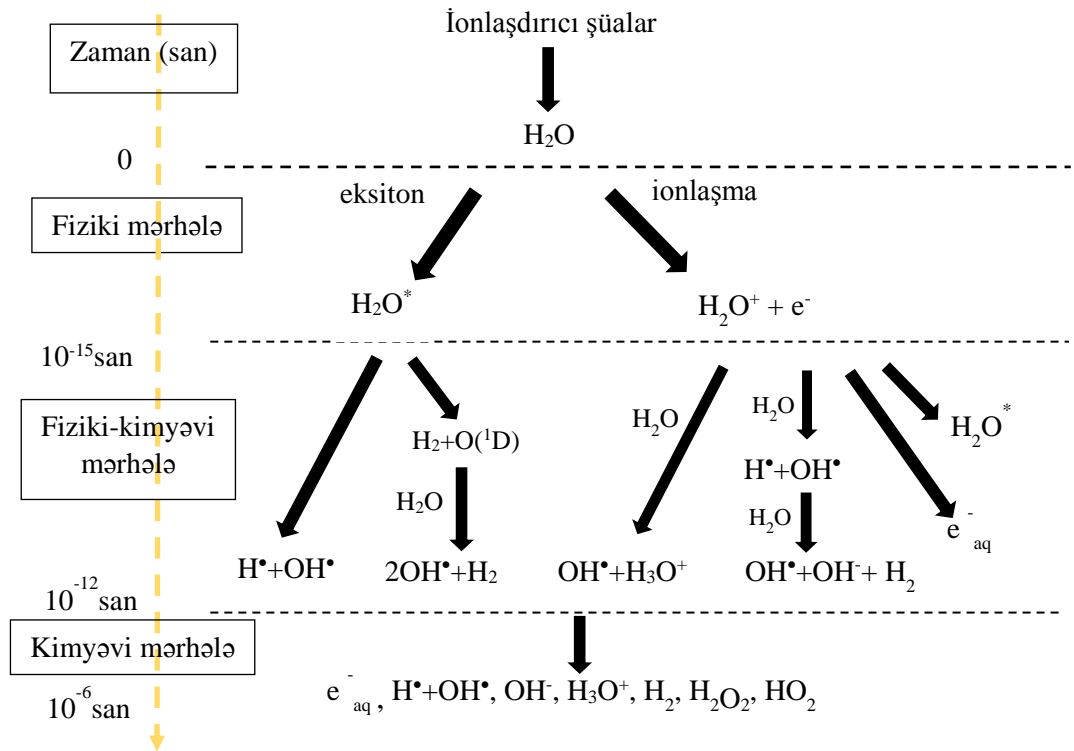
0,4 M H_2SO_4 sulu məhluluna γ - kvantların təsiri ilə əmələ gələn molekulyar hidrogenin energetik çıxımı məhlula əlavə olunan Al_2O_3 miqdarından və udulma

dozasının gücündən asılı olaraq artır, hidrogen peroksidin energetik çıxımı isə azalır [155, s.11646-11653]. Digər tərəfdən γ - kvantların təsiri ilə oksid/su sərhəddində suyun parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin energetik çıxımına təsir edən parametrlər aşağıdakı faktorlardan asılıdır:

- oksidlərin qadağan olunan zonasının enindən;
- oksidlərin leqirlənməsindən;
- kristallik quruluşundan;
- eksitonların miqrasiya məsafəsindən;
- səthdə suyun adsorbsiyasının (suyun fiziki və kimyəvi adsorbsiyası) növündən;
- səthdə hidrosil qrupunun sıxlığından;
- şüalanma dozasının gücündən (yüksək şüalanma dozasının gücü ilə şüalanmada kiçik doza gücünə nisbətən molekulyar hidrogenin çıxımı kiçik olur);
- zərrəciyin enerjinin xətti ötürülməsindən [52, s.14188-14195], [75, s.4733-4743], [99, s.5395-5397], [104, s.2585-2596].

Son zamanlar nüvə yanacağı tullantılarının (NYT) geoloji saxlanması onun bir neçə ildən sonra yarada biləcəyi fəsadları əvvəlcədən qiymətləndirməyi tələb edir. Digər tərəfdən həmin tullantılardan istifadə günün aktual problemlərindən biri olaraq qalmaqdadır. Yüksək aktivlikli NYT saxlanan sistemdə oksidləşdirici-reduksiyaedici sistem yaranır. Həmin sistem daxilində zamandan asılı olaraq radiolitik oksidləşmə və reduksiya, həmçinin konteyner materialı olan dəmirin korreziyası [144, s.802-816], [147, s.5-15] baş verir. Digər tərəfdən konteyner daxilində olan materiallar NYT-rının (UO_2) çevrilməsindən alınan qarışıq zərrəciklərin (γ - kvantlar, müxtəlif enerjili elektronlar, α -şüalar və müxtəlif enerjili ionlar və s.) təsiri altında olurlar. Həmin sistem daxilində su və su buxarı ilə təmasda H və OH radikalları, O_2^- ionu, solvatlaşmış elektronlar - e_{aq} , hidrogen peroksid - H_2O_2 və qaz şəkilli H_2 və O_2 məhsulları əmələ gəlir ki, həmin məhsullar sistem daxilində gedən müxtəlif proseslərdə mühüm rol oynayırlar. γ - və β -şüaların təsiri ilə OH radikalı və H_2O_2 özlərini oksidləşdirici kimi aparır. Burns və

başqaları [55, s.1184-1188] sübut etmişlər ki, NYT saxlanması istifadə olunan konteynerlərin ömrü onun oksidləşdirici xassələrindən aslı olaraq dəyişir. Böyük oksidləşmə sürətində konteynerin korreziyasında atmosfer tərkibində olan O₂-də iştirak edə bilər. Kiçik temperaturlarda su daxilində həll olan H₂ sitemdə gedən reduksiyaedici proseslərdə rol oynayırlar ki, [58, s.45-54], [70, s38-46] bu UO₂-nin oksidləşməsini sürətləndirir. Bu hadisələri əvvəlcədən öyrənmək üçün müxtəlif modellər qurulmuşdur.



Şəkil 1.2.4. İonlaşdırıcı şüaların təsiri ilə suyun fiziki, fiziki-kimyəvi və kimyəvi mərhələlər üzrə radiolizi modelinə əsasən alınan məhsullar və aralıq məhsullar [54, s.1-20]

İonlaşdırıcı şüaların təsiri ilə su daxilində prosesin fiziki, fiziki-kimyəvi və kimyəvi mərhələlərində əmələ gələn aralıq məhsulların və məhsulların əmələ gəlmə diaqramı sxematik olaraq şəkil 1.2.4-də verilmişdir. Bu məhsulların ilkin energetik çıxımları [59, s.1-51] müəlliflərin təcrübələri əsasında götürülmüşdür.

I fəsilin nəticələri

1. Göstərilmişdir ki, ionlaşdırıcı şüaların təsiri ilə suyun radiolizi prosesindən (təmiz su və müxtəlif məhlulları) alınan məhsulların radiasiya-kimyəvi çıxımları, suyun radiolizi prosesinin fiziki, fiziki-kimyəvi və kimyəvi mərhələlərdə aralıq məhsulların və məhsulların əmələgəlmə mexanizmləri, ionlaşdırıcı şüaların təsiri ilə heterogen sistemlərdə suyun radiasion çevrilməsindən alınan molekulyar hidrogenin maksimal radiasiya-kimyəvi çıxımı üçün effektiv katalizatorun hazırlanması mümkündür.

2. Məlum olmuşdur ki, ionlaşdırıcı şüaların təsiri ilə metal və metal oksidləri/su sistemlərində gedən radiasion proseslərin öyrənilməsi həm elmi, həm də praktiki əhəmiyyətə malikdir.

3. Su və su məhlulları şüalanmanın təsiri ilə gedən radiolitik proseslərin mexanizmləri haqqında bir model sistemdir. Bu model tərkibi 83%-dən yuxarı sudan ibarət olan canlı orqanizmlərə ionlaşdırıcı şüaların təsiri haqqında təsəvvür yaradır.

4. Aparılmış araşdırmalarda gələcək nüvə energetikasında nüvə reaktorları ilə işləyən AES-lərin enerjisinin bir hissəsinin hidrogen enerjisi ilə əvəz olunmasının mümkünlüyü göstərilmişdir.

II FƏSİL. BƏRK CİSİM/SU SİSTEMLƏRİNDƏ GEDƏN HETEROGEN PROSESLƏRİNİN EKSPERİMENTLƏRİNİN METODİKASI

2.1 Tədqiqat obyektinin xüsusiyyətləri

Praktiki vacib tədqiqat obyektini kimi $d=50, 100, 300\div 500$ nm hissəcik ölçülü, təmizliyi 99,9%, “Skysping Nanomaterials. Inc” USA istehsalı olan silisium götürülmüşdür (cədvəl 2.1.1).

Cədvəl 2.1.1

Silisiumun xarakteristikası

Təmizlik dərəcəsi	99,99%
Tərkibi	Boz rəngli toz
Hissəciyin ölçüsü	50; 100; 300-500 nm
Xüsusi səthin sahəsi	51.5; 25.75; 6.44 m ² /q
Atomar kütləsi	28.0855g·mol
Sıxlığı	2.33 q/sm ³
Ərimə temperaturu	1687°C
Təbiətdə rolu	Yer kürəsində oksigendən sonra ən çox yayılmış ikinci elementdir (28%)

Silisium ilk olaraq, $t=72$ saat müddətində hava şəraitində $T=523$ K temperaturda termiki şəraitdə işlənir. Sonra isə lazım olan kütlə elektron tərəzi vasitəsilə təyin edilərək xüsusi şəraitdə təmizlənmiş və $T=773$ K temperaturda termiki işlənmiş $V=19$ ml həcmli ampulaya əlavə edilmişdir. Ampula daxilində silisium vakuum-adsorbsiya qurğusunda (şəkil 2.2.1) $P=10^{-3}$ mm c.st. təzyiqdə vakuum şəraitində $t=4$ saat müddətində $T=673$ K temperaturda termiki işlənir. Daha sonra soyudularaq onun üzərinə aparılan tədqiqata lazımı miqdarda xüsusi

şəraitdə havadan təmizlənmiş bidistillə olunmuş su qovularaq bağlanmışdır. Sonda isə γ - kvantlarla (^{60}Co mənbəyi, URİ qurğusu) şüalandırılmışdır.

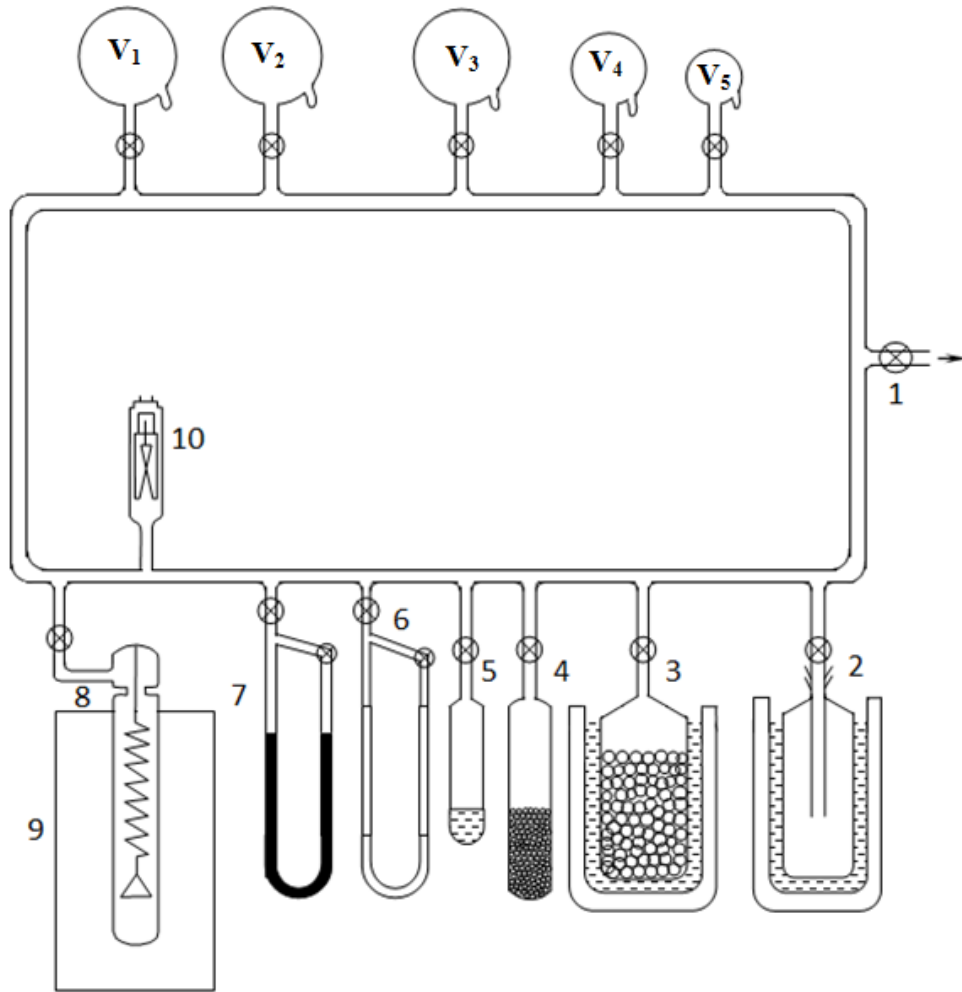
2.2. Suyun hazırlanması proseduru

Təcrübələrin aparılmasında bidistillə olunmuş sudan istifadə olunmuşdur. Bidistillə olunmuş su ilk olaraq üzvi, daha sonra isə digər müxtəlif qarışıqlardan təmizlənməsi üçün γ - kvantların təsiri ilə kvars reaktor daxilində 10 Mqr dozada ^{60}Co qurğusunda şüalandırılmışdır [32, s.55-60].

Kvars reaktor daxilində şüalanmanın təsiri ilə suyun çevrilməsindən hidrogen peroksid əmələ gəlir. Hidrogen peroksid ultrabənövşəyi şüalanmanın təsiri ilə zəncirvari çevrilməyə məruz qalır. Bu səbəbdən kvars reaktor daxilində bidistillə olunmuş su yenidən ultrabənövşəyi şüalanma vasitəsilə şüalandırılmışdır. Daha sonra vakuum- adsorbsiya (şəkil 2.2.1) qurğusu daxilində $P \sim 10^{-3}$ Pa təzyiqdə su çoxqat dondurulma yolu ilə qazsızlaşdırılaraq adsorbsiya məqsədi üçün istifadə olunan (5) ampulasına qovulmuşdur.

Təcrübədə istifadə olunmuş suyun təmizliyi həmçinin $T=300$ K temperaturda radioliz vasitəsilə də yoxlanılmışdır. Suyun radiolizi γ - şüalanması təsiri ilə 8-10 sm^3 ölçüdə olan ampulalarda aparılmışdır.

Suyun radiasiya-homogen çevrilməsindən alınan molekulyar hidrogenin energetik çıxımı ədəbiyyat məlumatlarına uyğun $G(\text{H}_2) \sim 0,45$ molekul/100eV qiymətini almışdır.



Şəkil 2.2.1. Vakuüm- adsorbsiya qurğusunun quruluşu:

1 - forvakuüm və dərin vakuüm nasosları, 2 – maye azot tələsi, 3. seolit nasosu, 4 - katalizator nümunəli ampulalar, 5 - sulu ampulalar. 6. və 7 - yağ və civə manometrləri, 8 - yaylı tərəzi, 9 - termoştat, 10 - vakuüm-ölçü lampaları, 11 - V₁-V₅ – həcmələr

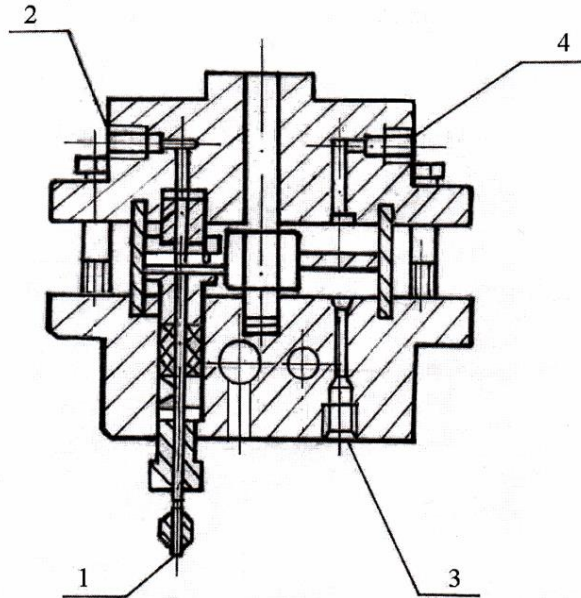
2.3. Molekulyar hidrogenin xromatoqrafik üsulla təyini

“ЦВЕТ-102” markalı xromatoqrafda hidrogenin kalibrləşməsi və təcrübə zamanı qaz fazasında əmələ gələn molekulyar hidrogenin xromatoqrafik üsulla təyini metodikasını aşağıdakı əsas mərhələləri əhatə etmişdir.

Qazların (molekulyar hidrogenin) kalibrləşməsi qazlar üçün nəzərdə tutulmuş xüsusi “mikrodozator” (Микродозатор газовый № 301) (şəkil 2.3.1) qurğusu ilə

xromatoqrafa müxtəlif həcmdə (dozada) qaz verməklə aparılmışdır. Bunun üçün “ЦБЕТ-102” markalı xromatoqrafda uzunluğu 1,0 m, daxili diametri 3,0 mm olan aktivləşmiş (CKT markalı) (0,25÷0,6mm) kömürlə doldurulmuş paslanmayan polad materialdan hazırlanmış kolonkadan istifadə edilmişdir.

Mikrodozator qurğusu səkkiz müxtəlif dozalı (həcmli) (1,0÷32 µl) diyircəkli diskdən ibarətdir. Diyircəkli diski fırlatmaqla qaz daşıyıcısının (Ar qazı) köməyi ilə istənilən pozisiyada həcmi məlum olan qaz komponenti xromatoqrafa yeridilir. Bu proses həcmələri (hidrogen qazının miqdarı, molekulla) məlum olan müxtəlif pozisiyalarda aparılır və КСН-4-də çıxan hidrogen qazının pikinin hündürlüyündən (mm-lə) asılılıq qrafiki (şəkil 2.3.2) qurulur. Alınan xəttin tgα-sı hidrogenin kalibrləmə əmsalını verir.



Şəkil 2.3.1. Mikrodozatorun (kalibrator) struktur sxemi. 1 - qaz daşıyıcısı (Ar qazı) üçün giriş; 2 - qaz daşıyıcısı üçün çıxış; 3 - kalibrə olunan qaz (hidrogen qazı) üçün giriş; 4 - kalibrə olunan qaz üçün çıxış

Xromatoqrafda analizin aparılma prinsipi aşağıdakı kimi aparılır:

Detektor – TCD (istilik keçiriciliyə görə detektor), temperaturu 323 K, injektorun temperaturu 473 K, termoşkafın temperaturunu isə otaq temperaturu götürülmüşdür. Qaz daşıyıcısı kimi Arqon qazı istifadə edilmişdir. Arqonun həcmi

sürəti 60 ml/dəq., işçi halında isə detektorun cərəyan şiddəti 80 mA götürülmüşdür. KСП-4-də diaqramma kağızının sürəti 600 mm/saat seçilmişdir.

Cədvəl 2.2.1.-də hidrogen qazının miqdarının ($N \cdot 10^{-16}$, molekul) pikin hündürlüyünün orta qiymətindən (h_{orta} , mm) asılılığı verilmişdir.

Hidrogen qazının 1 ml həcmində olan molyar qatılığı aşağıdakı kimi hesablanmışdır:

$$C_{H_2} = h_{H_2} \cdot m \cdot K_{H_2}$$

Burada C_{H_2} - hidrogen qazının molyar qatılığı, (molekul/ml və ya mol/ml); h_{H_2} - xromatoqrafda çıxan hidrogenin hündürlüyü, (mm); m - xromatoqrafın həssaslığı; K_{H_2} - hidrogen qazının kalibrəmə əmsalındır (molekul/mm).

Cədvəl 2.2.1

Mikrodozatorun (kalibrator) müxtəlif pozisiyalarda həcmələri (sm^3) və kalibrə olunmuş molekulyar hidrogenin piklərinin hündürlüklərinin orta qiymətləri (mm)

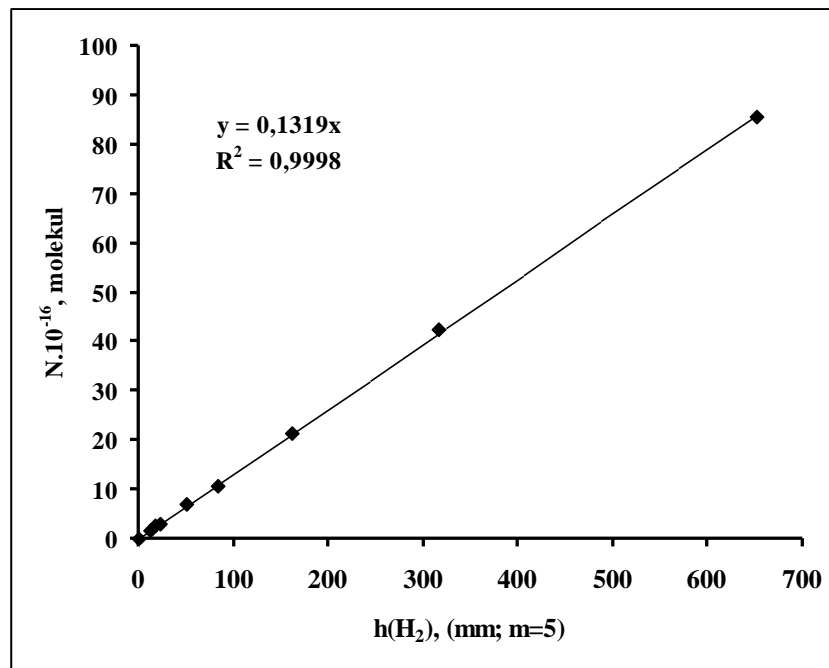
Dozanın №-si	Dozanın həcmi, sm^3 -lə	$N \cdot 10^{-16}$, molekul	Pikin hündürlüyünün orta qiyməti (h_{orta} , mm, $m=5$)
1	$0,65 \cdot 10^{-3}$	1,65	11,6
2	$1,0 \cdot 10^{-3}$	2,53	18,1
3	$1,2 \cdot 10^{-3}$	3,02	22,8
4	$2,8 \cdot 10^{-3}$	7,06	50,8
5	$4,3 \cdot 10^{-3}$	10,84	84,1
6	$8,5 \cdot 10^{-3}$	21,42	162,4
7	$16,9 \cdot 10^{-3}$	42,60	316,8
8	$33,9 \cdot 10^{-3}$	85,47	650,8

Aparılan təcrübələr zamanı qaz fazasında alınan molekulyar hidrogenin maddə miqdarını (N_{H_2}), hesablamaq üçün aşağıdakı düsturdan istifadə edilmişdir:

$$N_{H_2} = C_{H_2} \cdot V .$$

Burada C_{H_2} - hidrogen qazının molyar qatılığı, (molekul/ml və ya mol/ml); V - təcrübə aparılan ampulanın boş həcmidir (ml).

Qrafikə əsasən hidrogenə görə kalibrləmə əmsalı $K(H_2, m=5) = 0,1319 \cdot 10^{16}$ molekul/mm və ya $K(H_2, m=1) = 2,64 \cdot 10^{14}$ molekul/mm tərtibindədir.



Şəkil 2.3.2. Hidrogenin miqdarının pikin hündürlüyündən asılılığı

Tədqiq olunan təcrübələrdə qaz fazasında əmələ gələn molekulyar hidrogenin analizi də həmçinin yuxarıda qeyd edilən qaydada aparılmışdır.

2.4. Radiasiya dozasının ölçülmə metodologiyası

Bağlanmış ampulalar doza gücü $P=13,09 - 22,01$ rad/san olan ^{60}Co izotop mənbəyində şüalandırılmışdır. Müxtəlif müəlliflər nəzəri hesablamalardan istifadə

edərək, γ - kvantların heterogen sistemlərə təsirindən sistem tərəfindən udulma enerjisi, udulma dozası və udulma dozasının gücünün hesablama metodikası təklif etmişlər [22, s.503-510], [27, s. 235-238]. Digər müəlliflər γ - kvantların heterogen sistemlərə təsirindən ayrı-ayrı fazalarda (bərk cisim və maye fazada) udulan dozanı, dozimetrik sistemlərin elektron sıxlıqlarını və onun nəzəri hesablanmış qiymətlərini müqayisə etməklə təyin etmişlər [21, s.421-425], [33, s.269-270]. Buna görə də tədqiq edilən sistemlərdə γ - kvantların təsiri ilə sistemdə udulma dozasının gücü prosesə uyğun olaraq kimyəvi dozimetr-ferrosulfat və heksan metodlarından istifadə etməklə təyin edilmişdir [39, s.312]:

$$D_i = \alpha \cdot D_{doz}. \quad (2.4.1)$$

Burada D_i – tədqiq olunan sistemlərdə udulma dozası, D_{doz} – kimyəvi dozimetr vasitəsilə təyin edilən udulma dozası və α – əmsalı şüalanan və dozimetrik sistemlərin elektronun sıxlıqlarının nisbəti olub aşağıdakı ifadəyə əsasən hesablanır:

$$\alpha = (Z/A)_i / (Z/A)_{doz}. \quad (2.4.2)$$

Burada $(Z/A)_i / (Z/A)_{doz}$ şüalanan və dozimetrik sistemlərə uyğun atom yükünün (Z) kütlə ədədinə (A) olan nisbətidir. Udulma dozası kimyəvi dozimetrlərdə ionlaşdırıcı şüaların təsiri ilə mühiti təşkil edən atom və molekulların çevrilməsindən alınan məhsulların radiasiya-kimyəvi çıxımına (G) əsasən təyin edilir. Bu qiymət dozimetrlərin oxşar formaları olan kimyəvi sistemlərin müqayisə edilməsi ilə müəyyən edilir və onun əsasında sistem tərəfindən udulan doza hesablanır. Kimyəvi dozimetrləri udulma dozasının müəyyən qiymətlərində tətbiq etmək olar [40, s.360].

Cədvəl 2.4.1.-də isə dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi 2015-2018-ci illər üçün AMEA - nın Radiasiya Problemləri İnstitutunun nəzdində fəaliyyət göstərən URİ qurğusunda doza gücünün hesablanmış qiymətləri verilmişdir. Ölçmələr URİ qurğusunun texniki heyəti ilə birlikdə aparılmışdır. Termoradioliz prosesi sistemin temperaturunu $\pm 5K$ dəqiqliklə saxlamaqla xüsusi sobasında həyata keçirilmişdir.

Cədvəl 2.4.1

2015 - 2018-ci illər üçün URİ qurğusunda alınmış dozanın gücünün eksoerimental qiymətləri, (Rad/san)

Ay/İl	2015	2016	2017	2018
Yanvar	21,91	19,21	16,84	14,77
Fevral	21,67	19,01	16,66	14,61
Mart	21,44	18,79	16,48	14,45
Aprel	21,20	18,59	16,30	14,29
May	20,97	18,38	16,12	14,14
İyun	20,74	18,19	15,95	13,98
İyul	20,52	17,99	15,77	13,83
Avqust	20,92	17,79	15,60	13,68
Sentyabr	20,07	17,59	15,43	13,53
Oktyabr	19,85	17,41	15,26	13,39
Noyabr	19,64	17,22	15,10	13,26
Dekabr	19,42	17,03	14,93	13,09

Tədqiq edilən sitemlərdə suyun çevrilməsi prosesi həm radiasiya-termiki, həm də termiki yollarla aparılmışdır. Hər iki prosesdə suyun çevrilməsindən alınan məhsulların əmələgəlmə sürətləri təyin edilmiş və sürətlər fərqiindən radiasiyanın payı hesablanmışdır:

$$w_R(H_2) = w_{RT}(H_2) - w_T(H_2) \quad (2.4.3)$$

Burada $w_R(H_2)$ -məhsulun əmələgəlmə sürətində radiasiyanın payı, $w_{RT}(H_2)$ -radiasiya-termiki və $w_T(H_2)$ -termiki proseslərdə məhsulların əmələgəlmə sürətləridir.

2.5. Atom-qüvvə mikroskopunun strukturu və iş prinsipi

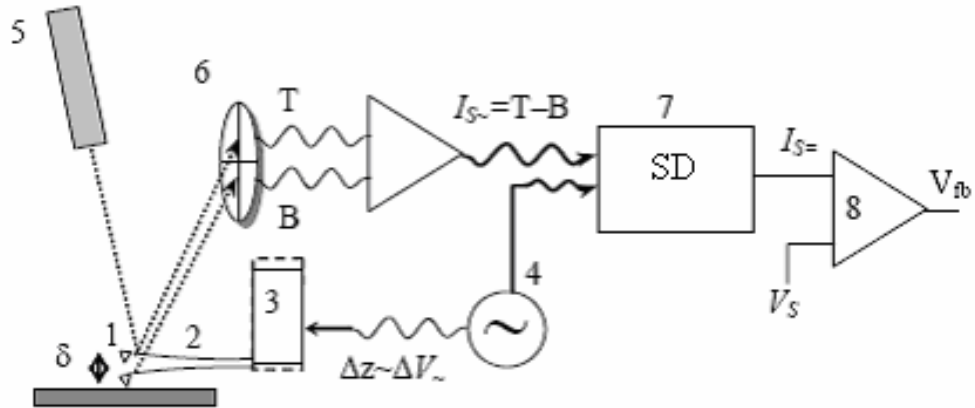
Atom qüvvə mikroskopunun tədqiqat aparılmış iş rejimində zond cəzəbetmə qüvvələrinin təsir oblastında olmaqla, nümunənin səthindən kifayət qədər uzaqda

yerləşdirilir. İlk olaraq, kontakt rejimində sərt I şəkilli silindrik zond kantileverdən istifadə olunur (şəkil 2.5.1). Kantileverlərin sərtlik əmsalığı = 10 ÷ 100 N/m -ə bərabərdir.

Atom qüvvə mikroskopunda cəzibmə qüvvələri və onların qradiyenti olan itələmə kontakt qüvvələrindən zəif olduğuna görə, bu qüvvələrin aşkarlanması üçün adətən modulyasiya üsulundan istifadə edilir. İlk olaraq, burada zond kantileverə birləşdirilmiş pyezovibratora dəyişən gərginlik tətbiq olunur. Daha sonra bunun nəticəsində onun həndəsi ölçüləri dəyişir (şəkil 2.5.1). Dəyişən gərginliyin tezliyi kantileverin məxsusi rəqs tezliyinə bərabər seçilməlidir. Nəticə olaraq isə kantilever səth üzərində ω_c rezonans tezliyi ilə rəqs edir:

$$\omega_c = \sqrt{\frac{k}{m}} . \quad (2.5.1)$$

Burada m - zond-kantilever sisteminin kütləsidir. Zondun rəqs amplitudunun kiçik qiymətlərində zondun hərəkət tənliyini aşağıdakı kimi göstərmək olar [15, s.51-70].



Şəkil 2.5.1. Skanedici atom-qüvvə mikroskopunun sxemi (kontaktsiz iş rejimi): 1 - zond; 2 - kantilever; 3 - pyezovibrator; 4 - dəyişən cərəyan

generatoru; 5 - yarımkeçirici lazer; 6 - kvadrat fotodetektor; 7 - sinxron detektor; 8 - kamparator

$$\frac{d^2 z}{dt^2} + \frac{\omega_0}{Q} \frac{dz}{dt} + \omega_0^2 (Z - Z_0) = \Delta Z \cdot \omega_0^2 \cos(\omega t) \quad (2.5.2)$$

Burada ω - pyezoqurğunun məcburi rəqs tezliyi, $z(t)$ - t anında zond-nümunə məsafəsi, Z_0 - rəqsin amplitudunun sıfır bərabər qiymətindəki zond-nümunə məsafəsi, ΔZ - məcburi rəqslərin amplitudu (kantileverin sonuna pyezovibrator bərkidilmişdir) həyəcanlanma amplitudu, Q - adsız kəmiyyətdir və keyfiyyətlik əmsalı olmaqla rəqs sistemindən və xarici mühitin (hava, maye və ya vakuum) şəraitindən asılıdır. Q kəmiyyəti rəqslərin xarakterik τ sönmə vaxtı ilə aşağıdakı kimi qəşılıqlı əlaqədədir:

$$2Q = \omega_0 \cdot \tau \quad (2.5.3)$$

Məcburi rəqslər iki müxtəlif keçid prosesi və stasionar tip rəqslərdən əmələ gəlir. Keçid prosesi (2.5.2) tənliyinin $\Delta Z = 0$ olanda ümumi həllidir. Bu müəyyən vaxt ərzində sönmür və heç bir maraq kəsb etmir. Stasionar rəqs - ω rəqs tezliyi və $\Delta Z \neq 0$ həyəcanlanma amplitudu olan harmonik rəqslərdir. Zondun stasionar rəqslərinin amplitudu

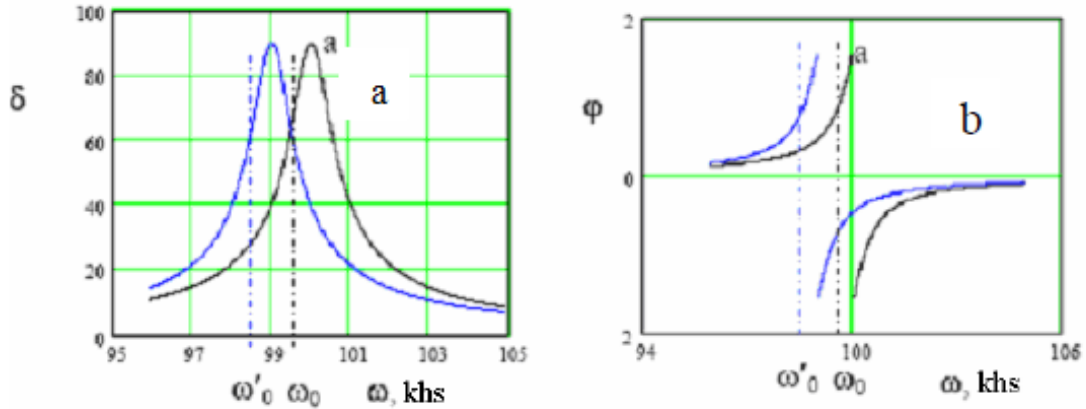
$$\delta = \Delta Z \sqrt{\frac{Q^2 \omega_0^4}{\omega_0^2 \omega^2 + Q^2 (\omega_0^2 - \omega^2)^2}} \quad (2.5.4)$$

düsturu ilə hesablanır [15, s.51-70].

Kantileverin sərbəst ucunun bərkidilmiş uca nəzərən rəqslərinin sürüşmə fazası

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{1}{Q} \cdot \frac{\omega \omega_0}{\omega_0^2 - \omega^2} \quad (2.5.6)$$

ifadəsi ilə təyin olunur. Zondun nümunə səthinə yaxınlaşması zond-nümunə arasında qarşılıqlı təsir qüvvələrinin yaranmasına səbəb olur. Bu da zondun kütləsinin artmasına ekvivalent olur və kantileverin rəqslərinin amplitud-tezlik (ATX) və faza-tezlik xarakteristikalarının (FTX) dəyişməsinə gətirib çıxarır. Səthdən uzaqda ölçmələr ilə müqayisədə kantileverin rəqslərinin sola sürüşməsi baş verir (şəkil 2.5.2).



Şəkil 2.5.2. Zondun rəqsinin δ amplitudu və ϕ fazasının səthdən uzaqda a) və səth yaxınlığında b) ω -dan asılılığı

Kantileverin rezonans tezliyi qüvvənin qradienti dəyişərkən (zond səthə yaxınlaşarkən) dəyişir. Bu kantileverin $\frac{\partial F}{\partial z}$ sərbəst uzanması ilə müqayisəsinə nəzərən, səthdən uzaqda baş verir və uyğun olaraq

$$\omega'_0 = \omega_0 \sqrt{1 - \frac{1}{k} \cdot \frac{\partial F}{\partial Z}} \quad (2.5.7)$$

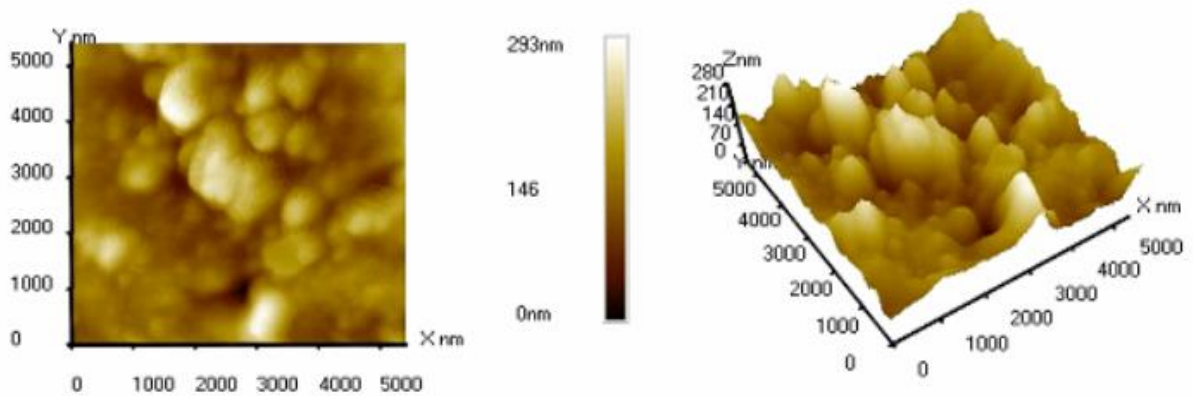
kimi ifadə olunur [15, s.51-70].

Kantileverin məcburi rəqslərinin tezliyi sabit saxlanılır və sərbəst halda ω_0 -a bərabər qəbul olunur. Onda zond səthə yaxınlaşarkən kantileverin sərbəst ucunun rəqs amplitudu azalır. Bu rəqs amplitudu optik sistemin köməyiylə qeyd olunur. Fotodetektorun yuxarı və aşağı yarım hissəsinin işıqlanmasının dəyişməsinə

nəzərə alın oluna bilər. Sonra sinxron detektorun köməyi ilə sabit signal seçilir. Bu cərəyan generatordan alınan sinxron signala uyğundur.

Komparator sensor dövrəsindəki cari signalı ilkin verilmiş V_s ilə müqayisə edir (zondun nümunə səthindən hansı məsafədə saxlanılmasını xarakterizə edən qüvvələrin səviyyəsi) və meylini nəzərə almaqla korrektəedici V_{fb} signalını əmələ gətirir. Əks əlaqə sistemi ilə zondun səthə yaxınlaşması və uzaqlaşması hesabına zond-nümunə arası qarşılıqlı təsir sabit saxlanılır, idarəedici Z üzrə pyezogətirmə ilə zond və nümunə arasındakı qarşılıqlı təsir qüvvəsini sabit saxlayır (sabit qüvvə rejimində, zondun rəqsinin amplitudu nəticə olaraq). Şəkil 2.5.3-ün hər bir (x, y) nöqtəsində Z hündürlükdəki signal pyezogətirmə kanalından götürülür. Kontaktsiz rejimdə zond və nümunə arasında qarşılıqlı təsir qüvvəsi çox kiçik olduğuna görə zond nümunə ilə fiziki kontaktda olmur. Bu rejim yüksək dəqiqliklə yumşaq və çox yapışqanlı nümunələrin skan edilməsi üçün daha münasibdir.

Əgər səthin müəyyən hissələri müxtəlif xüsusiyyətlərə malik olarsa, onda alınmış şəkil əlavə təzadlara malik olacaqdır. Bu müəyyən hissələrdə materialın növündən asılı olduğuna görə əmələ gəlir. Bu hal zondun rəqs fazasının dəyişməsində özünü göstərir. Eyni zamanda rəqs amplitudunun dəyişməsi səthin topoqrafiyasını təsvir edir. Əks əlaqədə zondun vəziyyətinin amplitud aşkarlanması səthin topoqrafiyasının alınması ilə eyni zamanda mümkündür. Onda amplitud və faza şəkillərinin müqayisəsi əsasında nümunənin tərkibi haqqında məlumat əldə etmək olar (faza təzadı şəkil 2.5.3).

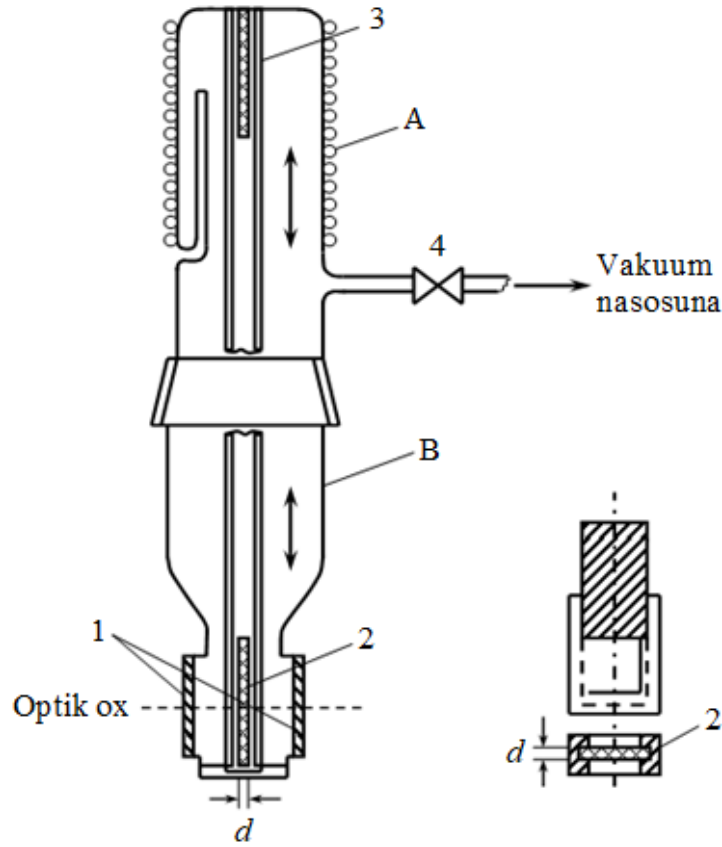


Şəkil 2.5.3. Nanokompozit sisteminin səthinin 2D (solda) və 3D (sağda) şəkilləri

2.6. İnfraqırmızı tədqiqatların aparılması metodikası

Metodika (Furye İQ udulma spektrləri Varian 640İR FT-İR spektrometrində $\nu=4000-400 \text{ sm}^{-1}$ tezlik diapazonunda otaq temperaturunda alınmışdır. Nano -Si tozundan udulma spektrlərinin alınması üçün 50-100 mkm qalınlığında nümunələr preslənib hazırlanmışdır. Nümunələrin İQ – spektrləri γ - şüalanmanın təsiri altında adsorbsiya olunmuş suyun spektrlərini almağa imkan verən CaF_2 pəncərəli xüsusi kvars oyuqda çəkilməmişdir. Adsorbsiya olunmuş suyun müxtəlif formalarına aid olan zolaqların örtülməsi [5, s. 87-89] metoduna əsasən ümumi konturun ayrı-ayrı komponentlərə parçalanması verilmişdir.

Adsorbent-adsorbat heterosistemlərində oksid adsorbentlərin radiasiya ilə modifikasiya olunmuş səthlərinin, radiasiya ilə stimula olunmuş adsorbsiya proseslərinin və adsorbatların (molekul və qazların) bir-birinə çevrilməsinin tədqiqi üçün müəllif tərəfindən mükəmməlləşdirilmiş ənənəvi infraqırmızı (İQ) spektroskopiya tətbiq olunmuşdur ki, bu da yarımşəffaf preslənmiş tabletdən spektrin ötürülməsi ilə ölçülməsinə əsaslanır. Bu məqsədlə həm aşağı temperaturda, həm də otaq temperaturunda tədqiqatlar aparmağa imkan verən küvetlər hazırlanmışdır. Otaq temperaturunda işləyən vakuum kvars küvetinin sxemi şəkil 2.6.1.-da təsvir olunmuşdur.



Şəkil 2.6.1. Vakuum İQ kvarts küveti

Optik hissədə (B) küvetlər orta İQ oblastda (2,2-15 mkm) şəffaf olan qalınlığı 0,5-dən 5 mm-dək olan CaF_2 -dən (və ya Si) hazırlanmış müstəvi paralel 1 pəncərəsinə möhkəm birləşdirilmişdir. Qaz fazasının udulması baş verməməsi üçün pəncərələr arasındakı məsafə minimum götürülmüşdür. Adsorbentli 2 tutqacı yüksək temperaturlu emaldan sonra istiqamətləndirici 3 çubuqları vasitəsilə bu iki pəncərə arasındakı mühitə elə formada yerləşir ki, mənbədən perpendikulyar istiqamətdə gələn İQ şüa bərk cismin səthini tamamilə tutsun. Nümunələr üçün kvarts tutqac 10 mkm-dək preslənmiş tabletlərdən istifadə etməyə imkan vermişdir. (Tutqacın sxemi şəkil 2.6.1 -də ayrılıqda verilmişdir)

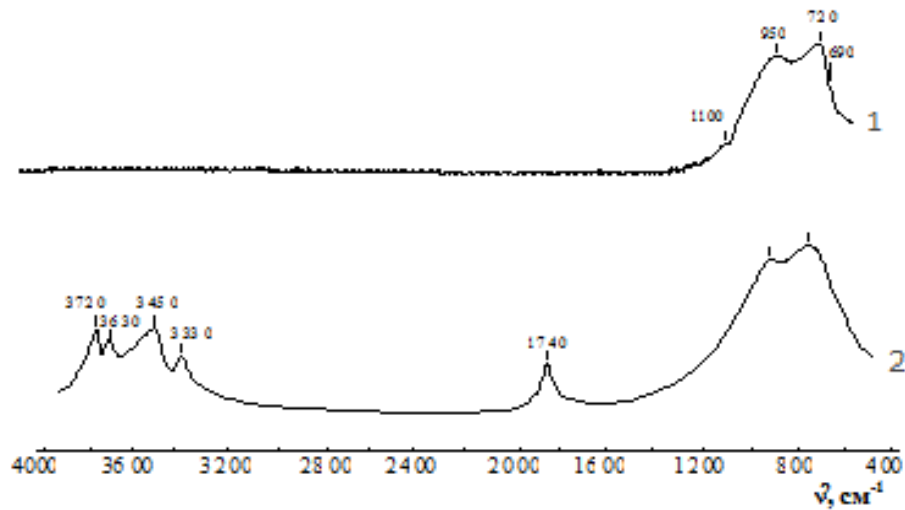
Kuvetdə nümunələrin (adsorbent və adsorbent heterosistemi + adsorbat) γ -şüalanması adsorbentlərin yüksək temperaturlu vakuüm emalı üçün nəzərdə tutulmuş A hissəsində aparılmışdır.

Hər dənəsi 40-dan 200 mkm-ə qədər olan xırda disperstozlardan $8 \times 32 \text{ mm}^2$ ölçülü və 10 mkm-dək qalınlığa malik nazik lövhələr şəklində olan tabletlər xüsusi

press forma ilə hazırlanmışdır. Press formanın əsas gövdəsi və paslanmaz poladdan hazırlanmış digər elementləri şəkil 2.6.2-də göstərilmişdir. Pressformanın cilalanmış lövhələri yüksək əksetdirmə qabiliyyətinə malikdir ~95%



Şəkil 2.6.2. Yarımsəffaf tablet şəklində oksidlərin alınmasında istifadə olunan pressformanın görünüşü



Şəkil 2.6.3. Saf oksidlərin İQ spektrləri: 1 – Si; 2 – Si + H₂O

Adsorbsiya olunmuş H₂O, CH₄ molekullarının və onların deuterium qarışıqlarının D₂O, CD₄ silisium səthindən İQ - spektri buraxması, həmçinin onların Si/ads.H₂O (D₂O) və Si/ads.CH₄ (CD₄) heterosistemlərində radiasion

çevrilmə məhsulları FTIR 640IR (Varian) spektrometrində $\nu = 4000-400 \text{ sm}^{-1}$ dalğa uzunluğu oblastında alınmışdır (şəkil 2.6.3). Spektrlər KBr texnikası metodikası əsasında alınmışdır.

2.7. Kinetik əyrilərin qurulması və energetik çıxımın təyininə xətlərin hesablanması

Kinetik əyrilərin qurulması və energetik çıxımların təyin edilməsi zamanı olan xətlər ən kiçik kvadratlar üsulundan istifadə etməklə hesablanmışdır. $y = a + bx$ xətti asılılığından a və b sabitlərinin qiymətləri aşağıdakı ifadələrlə təyin olunmuşdur:

$$a = \bar{y} - b\bar{x}, \quad b = \frac{S_1 - \bar{x}\bar{y}}{S_2 - \bar{x}^2},$$

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i, \quad \bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i,$$

$$S_1 = \frac{1}{n} \sum x_i y_i, \quad S_2 = \frac{1}{n} \sum x_i^2$$

Burada n - təcrübələrin sayıdır. Təcrübələrin xətası statik işləmə üsulu ilə təyin edilmişdir:

a) orta kvadratik dəyişmə

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x - x_i)^2}{n-1}},$$

b) orta kvadratik xəta

$$\sigma_k = \frac{\sigma}{n},$$

c) etibarlılıq intervalı

$$\Delta x = t_{\alpha} \sigma_k$$

Burada t_{α} - Styudent əmsalıdır. Kinetik əyrilərin qurulması və energetik çıxımların təyin edilməsi zamanı olan xətalərin ~15% olduğu müəyyən edilmişdir.

II fəsilin nəticələri

1. Tədqiqat obyektini kimi nano-silisiyum götürülmüş, onu müxtəlif temperaturalarda (473 K, 523 K, 573 K) termiki işləmələr nəticəsində radiasiya termiki aktivliyi yoxlanılmış, optimal işləmə temperaturu (523 K) təyin edilmişdir.

2. Atom qüvvə mikroskopu vasitəsilə optimal rejimdə obyektin səthi tədqiq edilmiş və müəyyənləşdirilmişdir ki, radiasiyanın təsiri ilə nanosilisiyum səthində oksidləşmə prosesi baş verir.

III FƏSİL NANO-Si/H₂O SİSTEMİNDƏ SUYUN RADİASİYA-HETEROGEN PARÇALANMASI PROSESİNİN RİYAZİ MODELƏŞDİRİLMƏSİ

Kosmik və aerokosmik tədqiqat işlərində, müxtəlif mikrosxemalarda, atom, nüvə və termonüvə reaktorlarında konstruksiya materialları [20, s.10-22], [36, s. 108-115] kimi istifadə olunan silisiyum və onun müxtəlif birləşmələrinə ionlaşdırıcı şüaların (γ - kvantlar, elektronlar, protonlar, neytronlar, α -zərrəciklər, yüksək enerjili ionlar və s.) təsiri ilə onların daxilində, səthində və onları əhatə edən mühitdə baş verə biləcək dəyişiklikləri əvvəlcədən proqnozlaşdırmaq bu sahədə çalışan tədqiqatçılar qarşısında qoyulan əsas problemlərdən biri olaraq qalmışdır. Həmin materiallar reaktor daxilində yavaşdırıcı, ləngidici və enerji daşıyıcı kimi istifadə olunan su ilə təmasda temperaturun və ionlaşdırıcı şüaların birgə təsirlərinə məruz qalırlar. Ona görə də iş rejimində reaktor daxilində baş verə biləcək hər hansı dəyişikliyi əvvəlcədən proqnozlaşdırmaq həm reaktorun təhlükəsizliyi, həm də yeni IV nəsil reaktorlarda hidrogen energetikasına keçid istiqamətində mühüm əhəmiyyət kəsb edir. Bizim şüalanmada istifadə etdiyimiz ^{60}Co mənbəyi, enerjiləri

$E_\gamma=1,17$ və $1,33$ MeV (orta enerjisi $E_\gamma=1,25$ MeV) olan γ -kvantlardan ibarətdir. Həmin enerjili γ -kvantlar Si, H₂O və Si/H₂O sistemləri daxilindən keçərkən sistemi təşkil edən atom və ya molekullarla qarşılıqlı təsirindən digər proseslərlə (Reley və Tomson səpilmələri, fotoeffekt, elektron-pozitron cütünün yaranması, fotonüvə reaksiyaları və s.) müqayisədə əsasən Kompton səpilməsi baş verir. Yəni Kompton səpilməsinin effektiv en kəsiyi [33, s.269-270] daha böyük olur. Kompton səpilməsində səpilən γ' - kvantların enerjisi səpilmə bucağından (θ) asılı (3.1) olaraq:

$$E_{\gamma'} = \frac{E_\gamma}{1 + \alpha(1 - \cos \theta)} \quad (3.1)$$

ifadəsi əsasında təyin edilmişdir. Səpilmədən əmələ gələn Kompton elektronların kinetik enerjisini səpilmə bucağından asılılığını (3.2) isə:

$$E_K = E_\gamma - E_{\gamma'} = E_\gamma \frac{\alpha(1 - \cos \theta)}{1 + \alpha(1 - \cos \theta)} \quad (3.2)$$

ifadəsi əsasında təyin etmək olar ki, burada $\alpha = \frac{E_\gamma}{m_e c^2}$ -sabit kəmiyyət, $m_e c^2 = 0,511$

MeV elektronun sükunət enerjisidir. Səpilmə bucağının $\theta = -180^\circ$ və $\theta = 180^\circ$

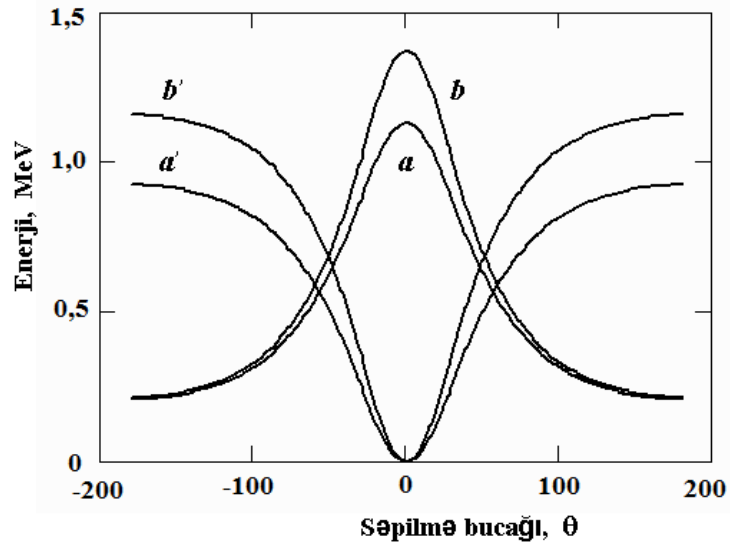
qiymətlərində səpilən γ' - kvantların enerjisi minimum $E_{\gamma'}^{\min} = \frac{E_\gamma}{1 + 2\alpha}$, Kompton

elektronlarının enerjisi isə maksimum qiymətlərini alırlar. $E_\gamma = 1,17$ MeV enerjili

γ -kvantlarda səpilmə bucağından (şəkil 3.1) asılı olaraq, səpilən γ' - kvantların enerjisi $0,208 \div 1,13$ MeV (şəkil 3.1 (a)), Kompton elektronlarının enerjiləri $0 \div 0,922$

MeV (şəkil 3.1 (a')), $E_\gamma = 1,33$ MeV enerjili γ - kvantlarda isə səpilən γ' - kvantların

enerjisi $0,215 \div 1,27$ MeV (şəkil 3.1 (b)), Kompton elektronların enerjisi $0 \div 1,155$ MeV (şəkil 3.1 (b')) aralığında [17, s.118], [42, s. 152] dəyişir.



Şəkil 3.1. $E_{\gamma}=1,17$ (a və a') və $1,33$ MeV (b və b') enerjili γ - kvantların silisium daxilindən keçərkən Kompton səpilməsindən alınan səpilən γ' - kvantların və Kompton elektronların enerjilərinin səpilmə bucağından asılılığı

Enerjinin radiasiya itkisi mexanizminə görə, ionlaşdırıcı şüaların (elektronlar və γ - kvantlar) Si/H₂O sisteminə təsirlərindən, prosesin fiziki mərhələsində əsasən müxtəlif MO-ların birbaşa birqat ionlaşmadan əmələ gələn elektron-deşik (ion) cütü, müxtəlif elektron-həyacanlanma (eksitonlar) halları, quruluş sürüşməsi (Frenkel cütü tipli radiasiya defektləri) və istilik ayrılması kimi effektlər müşahidə olunur. Alınan aktiv aralıq hissəciklər (elektron-deşik (ion) cütü, eksitonlar və Frenkel cütü tipli radiasiya defektləri) maddə daxilində, onların sərhəddində və onu əhatə edən mühit daxilində baş verə biləcək dəyişiklikdə mühüm rol oynayırlar. Hər iki fazada səpilmədən alınan müxtəlif enerjili Kompton elektronları və onların yarada biləcəyə hər bir yeni nəsil δ - elektronlar da öz növbəsində Si/H₂O sistemi daxilində onları təşkil edən atom və ya molekullarla elastiki və qeyri-elastiki toqquşmada öz kinetik enerjilərini tədricən itirərək istilik elektronlarına çevrilirlər.

3.1. Kiçik enerjili elektronlarla silisium atomları arasında qeyri-elastiki toqquşmada ionlaşma və elektron-həyacanlanma prosesləri

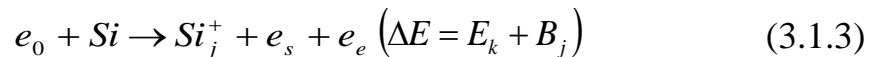
Bu paraqrafda birqat toqquşma, addımlama və Monte-Karlo metodlarından istifadə edərək Mathcad proqramı əsasında silisium atomları ilə kiçik enerjili elektronlar ($E=0,1; 0,25; 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5$ və $10,0$ keV) arasında qeyri-elastiki toqquşma məhsulları olan müxtəlif orbitalların (K-(1s), L-I (2s), L-II ($2p \frac{1}{2}$), L-III ($2p \frac{3}{2}$), M-I (3s), M-II (3p)) birbaşa birqat ionlaşmasından alınan elektron-deşik cütünün və müxtəlif elektron-həyacanlanma ($L_{1v}, \Gamma_2, L_3, \Gamma_{15}, L_{1c}, X_{1c}$) hallarının energetik çıxımları riyazi model əsasında hesablanmışdır. Hesablama, ilkin elektronlar və ya onların yaratdıqları hər bir yeni nəsil δ - elektronlar qeyri-elastiki toqquşmada özlərinin kinetik enerjilərinin müəyyən hissəsini itirirlər ki, bu proses elektronun enerjisinin yenidən qeyri-elastiki toqquşma yarada bilənə kimi davam etdirilmişdir.

Bu effektlərdən ən enerji tutumlusu müxtəlif elektron-həyacanlanma (eksiton) hallarının və müxtəlif orbitalların birbaşa birqat iolaşmasından alına elektron (e^-) – deşik (h^+) cütünün yaranması prosesləridir.

Əgər toqquşmadan əvvəl və sonra silisium atomunu sükunətdə qəbul etsək, onda ilkin elektronlarla silisium atomları arasında qeyri-elastiki toqquşmada hər hansı MO-ın birbaşa birqat ionlaşma və elektron-həyacanlanma proseslərində enerji balansını ən sadə halda aşağıdakı (3.1.2) şəkildə:

$$E = E_K + \Delta E \quad (3.1.2)$$

yazmaq olar ki, burada, E - ilkin elektronun, E_K - toqquşmadan sonrakı səpilən elektronların kinetik enerjiləri, ΔE isə toqquşma zamanı ilkin elektron tərəfindən silisium atomuna ötürülən enerjidir. İonlaşma prosesində ötürülən enerji müxtəlif orbitalların birbaşa birqat ionlaşmasından əmələ gələn (3.1.3) elektron-deşik cütünün:



yaranmasına sərf olunur [42, s.152]. Burada, e_0 , e_s , e_e - uyğun olaraq ilkin, səpilən və təpilən elektronlar, Si_j^+ - silisium atomunun j -cı molekulyar orbitalının birqat ionlaşması halıdır. Bu proseslər (3.1.3) zamanı ötürülən enerji ΔE j -cı orbitaldan təpilən elektronun kinetik - E_k və uyğun orbitalın rabitə - B_j enerjilərinin cəminə

bərabər olur. Enerji və impulsun saxlanma qanunlarına görə, ionlaşma prosesində ΔE ötürülən enerji $\Delta E_{\min} = B_i$, $\Delta E_{\max} = \frac{E+B_i}{2}$ aralığında dəyişə bilər. Təpirlən elektronların kinetik enerjisini (3.1.4) isə:

$$E_k = \Delta E - B_j \quad (3.1.4)$$

ifadəsi əsasında təyin etmək mümkündür.

$E=0,01-10$ keV enerjili ilkin elektronlarla silisium atomları arasında qeyri- elastiki toqquşmada müxtəlif orbitalların birbaşa birqat ionlaşması proseslərinin effektiv en kəsiyini hesablamaq üçün Qrızinskinin təklif etdiyi [79, s.322-335]:

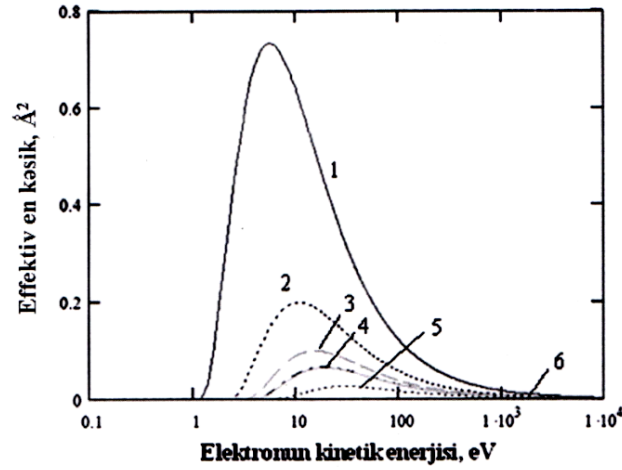
$$\frac{d\sigma_{i,j}(\Delta E, E, B_{i,j})}{d\Delta E} = \frac{\pi e^4}{\Delta E^3} \frac{B_{i,j}}{E} \left(\frac{E}{E+B_{i,j}} \right)^2 \left(1 - \frac{\Delta E}{E} \right)^{\frac{B_{i,j}}{B_{i,j}+\Delta E}} \left\{ \frac{\Delta E}{B_{i,j}} \left(1 - \frac{B_{i,j}}{E} \right) + \frac{4}{3} \ln \left[2.7 + \left(\frac{E-\Delta E}{B_{i,j}} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \right\} \quad (3.1.5)$$

differentensial tənlikdən (3.1.5) istifadə edilmişdir ki, burada, e -elektronun yükü, B_j - ionlaşma prosesində, uyğun olaraq j -cı molekulyar orbitala uyğun ionlaşma enerjisidir. Əgər (3.1.5) ifadəsinədən, j -cı MO-a uyğun differentensial tənliyi, ötürülən enerjinin bütün mümkün qiymətlərinə görə, yəni ΔE_{\min} -dan ΔE_{\max} -a qədər inteqrallayıb, alınan nəticəni MO-da elektronların sayına (n_j) vursaq (cədvəl 3.1.2), qeyri-elastiki toqquşmada həmin orbitalın ionlaşmasının effektiv en kəsiyinin ilkin elektronun kinetik enerjisindən (3.1.6) asılılıq:

$$\sigma_j(E, B_i) = n_j \cdot \int_{\Delta E_{\min}}^{\Delta E_{\max}} \frac{d\sigma_j(\Delta E, E, B_i)}{d\Delta E} d\Delta E \quad (3.1.6)$$

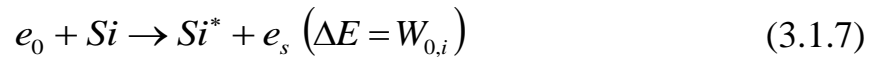
ifadəsini alırıq.

Şəkil 3.1.1-də kiçik enerjili elektronların təsiri ilə silisium atomunun müxtəlif MO-larına ($K-(1s)$, $L-I (2s)$, $L-II (2p \frac{1}{2})$, $L-III (2p \frac{3}{2})$, $M-I (3s)$, $M-II (3p)$) [37, s.40] uyğun birbaşa birqat ionlaşmanın effektiv en kəsiyinin onun kinetik enerjisindən asılılıq qrafiki verilmişdir.



Şəkil 3.1.1. Kiçik enerjili elektronların təsirlə silisium atomunun MO-larına (1-M-II (3p), 2-M-I (3s), 3-L- III (2p 3/2), 4-L- II (2p 1/2), 5-L-I (2s), 6-K (1s)) uyğun birbaşa birqat ionlaşmanın effektiv en kəsiyinin onun kinetik enerjisindən asılılığı

İlkin elektronlarla silisium atomları arasında qeyri-elastiki toqquşmada elektron-həyacanlanma prosesini simvolik olaraq aşağıdakı (3.1.7) şəkildə [12, s.338-342]:



yazmaq olar. Burada Si_i^* – silisium atomunun i-ci elektron-həyacanlanma halı və $W_{0,i}$ - həmin elektron-həyacanlanma halına (L_{1v} , Γ_2 , L_3 , Γ_{15} , L_{1c} , X_{1c}) uyğun həyacanlanma enerjiləridir. Elektron-həyacanlanma enerjisinə uyğun qiymətlər [50, s.9569-9580], [131, s.17791-17805], [153, s.12140-12145] cədvəl 3.1.3-də verilmişdir.

İlkin elektronlarla silisium atomları arasında qeyri-elastiki toqquşmada elektronun əsas haldan (0), n -ci həyacanlanma halına keçidin effektiv en kəsiyinin differensial qiyməti üçün Kutcher və Green [98, s.408-425] tərəfindən təklif olunmuş tənliyin, Cobut [65, s.229-243] tərəfindən təkmilləşdirilmiş (3.1.8) tənliyindən:

$$\frac{d\sigma_{0,i}(E,W)}{dW} = \rho(W)Wf_i(W) \ln \left[\frac{4E}{Q_{\min}} \right] \quad (3.1.8)$$

istifadə edilmişdir. Burada, Q_{\min} - elektron-elektron qarşılıqlı təsirdə elektron-həyacanlaşmada minimal enerji itkisi olub:

$$Q_{\min} = 2T \left(1 - \frac{1}{2} \frac{W}{E} - \sqrt{1 - \frac{W}{E}} \right) \quad (3.1.9)$$

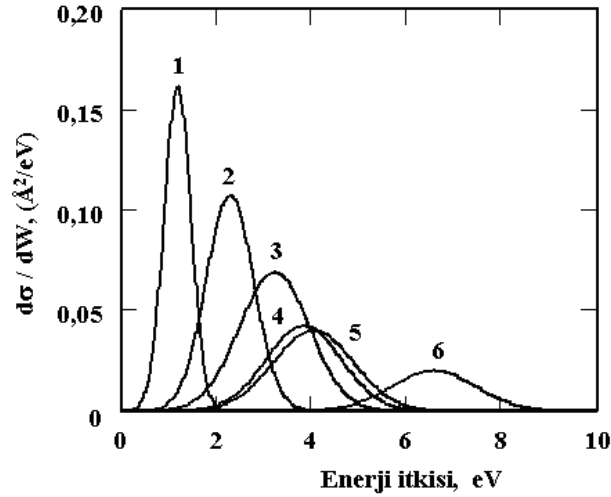
ifadəsi (3.1.9) əsasında təyin edilmişdir. Elektron-həyacanlanmanın effektiv en kəsiyində $\rho(W) = \frac{4\pi\alpha_0^2}{E} \left(\frac{R}{W} \right)^2$, prosesdə asilyatorun gücü isə $f_i(W) = f_{0,i} \sqrt{\frac{\alpha_i}{\pi}} e^{-\alpha_i(W-W_{0,i})^2}$ ifadə əsasında hesablanmışdır. Burada, $R=13,6$ eV Ridberq enerjisi, a_0 - Bor radiusu, $W_{0,i}$ -i-ci elektron-həyacanlanmaya uyğun [19, s.29] həyacanlanma enerjisidir. Hər bir keçidə uyğun sabitlər energetik çıxımın təcrübələrdən alınan qiymətlərinə münasib seçilmişdir. Hesablamada istifadə olunan $f_{0,i}$, $\alpha_{0,i}$, W_{\min} , W_{\max} və $W_{0,n}$ sabitlərin qiymətləri cədvəl 3.1.1-də verilmişdir.

Cədvəl 3.1.1

Elektron - həyacanlanma hallarına uyğun fiziki kəmiyyətlərin qiymətləri

$W_{0,i}$, eV	1,25	2,4	3,4	4,01	4,23	6,7
α_i , eV ⁻²	6,7	2,1	0,98	0,84	0,74	0,64
f_{0i}	0.0127	0,0317	0,0443	0,0357	0,038	0,0402
$W_{\min} - W_{\max}$	0,2-2	0,8-4	0,9-5.5	1-7	1,2-7,6	3-10

Şəkil 3.1.2-də effektiv en kəsiyin 1 keV enerjili elektronlar üçün elektron-həyacanlanmada enerji itkisini diferensial qiymətlərinin qrafiki təsviri verilmişdir.



Şəkil 3.1.2. 1 keV enerjili elektronlar üçün elektron-həyəcənlanmada enerji itkisini diferensial qiymətləri

Bu zaman elektronun əsas haldan $0 \rightarrow i$ -ci elektron-həyəcənlanma halına [50, s.9569-9580], [131, s.17791-17805], [153, s.12140-12145] keçidin ($L_{1v}, \Gamma_2, L_3, \Gamma_{15}, L_{1c}, X_{1c}$) effektiv en kəsiyini tapmaq üçün (3.1.8) ifadəsini həmin elektron-həyəcənlanmaya uyğun pikin eninə görə:

$$\sigma_{0,i}(E) = \int_{W_{\min}}^{W_{\max}} \frac{d\sigma_i(E, W)}{dW} dW \quad (3.1.10)$$

inteqrallamaq (3.1.10) lazımdır. Şəkil 3.1.3-də (3.1.10) ifadəsi əsasında kiçik enerjili ilkin elektronların təsiri ilə silisium daxilində yaranan müxtəlif elektron-həyəcənlanma ($L_{1v}, \Gamma_2, L_3, \Gamma_{15}, L_{1c}, X_{1c}$) hallarının effektiv en kəsiklərinin onun kinetik enerjisindən asılılığı təsvir edilmişdir.

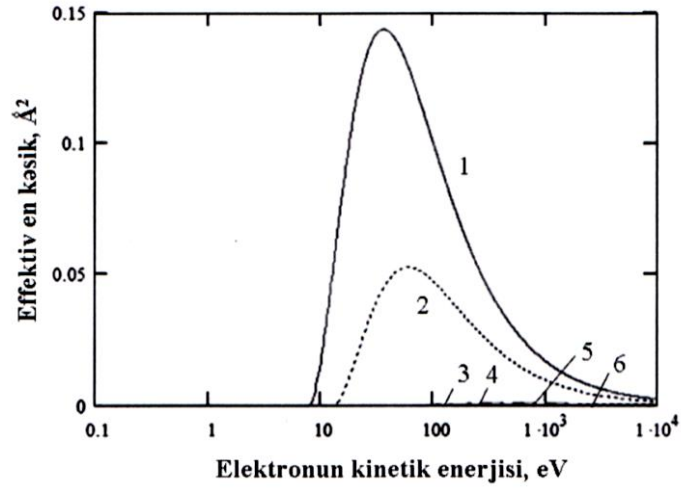
Müxtəlif MO-lara uyğun ionlaşmanın effektiv en kəsiklərini (3.1.6) cəmi [41, s.15-21] ionlaşmanın (şəkil 3.1.4 (2)):

$$\sigma_i(E) = \sum_j \sigma_j(E, B_j) \quad (3.1.11)$$

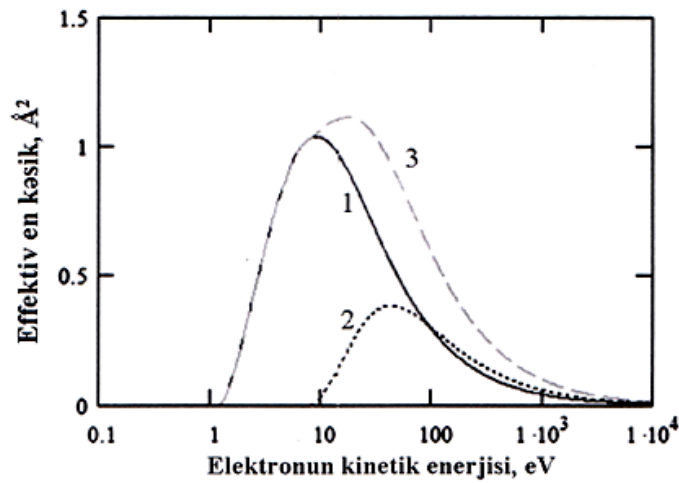
və müxtəlif elektron-həyəcənlanmanın (eksiton səviyyələri) effektiv en kəsiyini cəmi isə elektron-həyəcənlanma hallarının (şəkil 3.1.4 (1)) [88, s.42-47], [93, s.10125-10129]:

$$\sigma_{exc}(E) = \sum_i \sigma_{0,i}(E) \quad (3.1.12)$$

tam effektiv (3.1.12) en kəsiklərini verir.



Şəkil 3.1.3. Kiçik enerjili elektronların təsirlə silisium daxilində qeyri-elastiki toqquşmadan yaranan elektron-həyəcanlanma (1- X_{1c} , 2- L_{1c} , 3- Γ_{15} , 4- L_3 , 5- Γ_2 , 6- L_{1v}) hallarının effektiv en kəsiklərinin onun kinetik enerjisindən asılılığı



Şəkil 3.1.4. Kiçik enerjili elektronlarla silisium atomları arasında qeyri-elastiki toqquşma məhsullarının: elektron-həyəcanlanma (1- $\sigma_j(E)$), ionlaşma (2- $\sigma_i(E)$) hallarının tam effektiv en kəsiklərinin və onların cəminin (3- $\sigma_{tot}(E)$) ilkin elektronun kinetik enerjisindən asılılığı

İonlaşma (3.1.11) və elektron-həyəcanlanma (3.1.12) hallarının tam effektiv en kəsiklərinin cəmi isə:

$$\sigma_{tot}(E) = \sigma_j(E) + \sigma_i(E)$$

(3.1.13)

qeyri-elastiki toqquşmanın tam effektiv (3.1.13) en kəsiyini (şəkil 3.1.4.(3)) verir.

İlkin elektronlar və ya onların yaratdıqları hər bir yeni nəsil δ - elektronlar qeyri-elastiki toqquşmada özlərinin kinetik enerjilərinin müəyyən hissəsini itirirlər ki, bu proses ilkin, səpilən və təpilən elektronların kinetik enerjilərinin yenidən qeyri-elastiki toqquşma yarada bilənə kimi davam etdirilmişdir. Kinetik enerjisi E olan elektron silisium atomları ilə qeyri-elastiki toqquşmada, hər bir akt zamanı itirdiyi orta enerjinin miqdarı $\Delta E(E)$, aşağıda göstərilən (3.1.14) ifadəyə ekvivalent götürülmüşdür [88, s.42-47]:

$$\Delta E(E) = \sum_i P_i(E) E_{0,i} + \sum_j P_j(E) \varepsilon_j(E) \quad (3.1.14)$$

burada: $P_i(E) = \frac{\sigma_i(E)}{\sigma_{tot}(E)}$ i -ci elektron-həyəcanlanma halına keçidin, $P_j(E) = \frac{\sigma_j(E)}{\sigma_{tot}(E)}$ j -ci

MO-ın ionlaşmasına uyğun hadisələrin baş vermə ehtimalları, $\varepsilon_j(E)$ – enerjisi E olan elektronun j -ci MO-da bir elektron-deşik cütünün yaratması üçün:

$$\varepsilon_j(E) = \int_{B_j}^E \Delta E \frac{d\sigma_i(E)}{d\Delta E} d\Delta E \quad (3.1.15)$$

hesablanan orta (3.1.15) enerjidir.

Kiçik enerjili elektronlar silisium atomları ilə elastiki və qeyri-elastiki toqquşmada öz kinetik enerjisini tədricən itirərək istilik elektronlarına çevrilirlər. Prosesin fiziki mərhələsində ($10^{-15} \div 10^{-12}$ saniyə müddətində) qeyri-elastiki toqquşma məhsulları – müxtəlif orbitalların birqat ionlaşması nəticəsində əmələ gələn $Si_i^+ - e^-$ – elektron-deşik cütünün və elektron-həyəcanlanma hallarının energetik çıxımları riyazi model əsasında hesablanmışdır.

Kiçik enerjili elektronların təsiri ilə silisium atomunun müxtəlif orbitallarının ($K (1s)$, $L-I (2s)$, $L-II (2p \ 1/2)$, $L-III (2p \ 3/2)$, $M-I (3s)$, $M-II (3p)$) birbaşa birqat ionlaşmasından əmələ gələn elektron-deşik cütünün ($Si_i^+ - e^-$) energetik çıxımları üçün model əsasında hesablamadan alınan qiymətlər cədvəl 3.1.2-də verilmişdir.

Cədvəl 3.1.2

Kiçik enerjili elektronların təsirlə silisium atomlarının MO-larının (*K (1s)*, *L-I (2s)*, *L-II (2p 1/2)*, *L-III (2p 3/2)*, *M-I (3s)*, *M-II (3p)*) birbaşa birqat ionlaşmasından əmələ gələn elektron-deşik cütünün ($Si_i^+ - e^-$) energetik çıxımları

Səviyyələr	İşarələmə	Elektronların sayı, n_i	İonlaşma enerjisi, U_i, eV	Elektronun kinetik enerjisi, keV							
				0,1	0,25	0,5	1	2,5	5	7,5	10
K	1s	2	1844	0	0	0	0	0	0	0	0,01
L-I	2s	2	154	0	0	0,01	0,03	0,04	0,06	0,06	0,07
L-II	2p 1/2	3	104	0	0,02	0,06	0,1	0,13	0,15	0,16	0,16
L-III	2p 3/2	3	104	0	0,02	0,06	0,1	0,13	0,15	0,16	0,16
M-I	3s	2	13,46	2,28	1,97	1,62	1,48	1,37	1,25	1,21	1,18
M-II	3p	2	8,15	3,69	3,41	3,21	2,81	2,52	2,23	2,14	2,08

Cədvəl 3.1.3-də isə kiçik enerjili elektronların təsirlə silisium daxilində yaranan elektron-həyəcanlanma hallarının (L_{1v} , Γ_2 , L_3 , Γ_{15} , L_{1c} , X_{1c}) energetik çıxımları üçün model əsasında hesablamadan alınan qiymətlər verilmişdir.

Cədvəl 3.1.3

Kiçik enerjili elektronların təsirlə silisium daxilində yaranan müxtəlif elektron-həyəcanlanma hallarının (L_{1v} , Γ_2 , L_3 , Γ_{15} , L_{1c} , X_{1c}) energetik çıxımları

Həyəcanlanma səviyyələri	Həyəcanlanma enerjisi, E_i, eV	Elektronun kinetik enerjisi, keV							
		0,1	0,25	0,5	1	2,5	5	7,5	10
L_{1v}	6,7	1,12	0,82	0,63	0,51	0,43	0,39	0,37	0,36
Γ_2'	4,23	2,85	2,31	1,94	1,66	1,38	1,24	1,19	1,15
L_3	4,15	0,22	0,17	0,13	0,10	0,084	0,08	0,07	0,07
Γ_{15}	3,4	2	1,62	1,36	1,14	0,94	0,85	0,81	0,79
L_{1c}	2,4	3,39	3,17	2,88	2,64	2,17	1,95	1,85	1,72
X_{1c}	1,25	9,34	9,12	8,91	8,42	6,75	5,99	5,66	5,46

Model əsasında kiçik enerjili elektronlarla ($E=0,1; 0,25; 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5$ və $10,0$ keV) silisium atomları arasında prosesinin fiziki mərhələlərində (10^{-15} ÷ 10^{-12} san.) qeyri-elastiki toqquşma məhsullarının energetik çıxımlarının ilkin elektronların kinetik enerjisindən asılı olaraq elektron-deşik cütü üçün $G(\text{Si}^+) = G(e) = 3,66 \div 4,51$ elektron-deşik cütü/(100eV) və elektron-həyəcanlanma hallarının $G(\text{Si}^*) = 7,85 \div 14,5$ həyəcanlanma halı/(100 eV) qiymətləri müəyyən olunmuşdur. Bu məhsulların bəziləri suyu radiasiya-heterogen parçalanmasından molekulyar hidrogenin alınması proseslərində əsas rol oynayırlar.

3.2. Qamma-kvantların təsiri ilə əmələ gələn elektronların nanohissəcik səthindən emissiyasının hesablanması

Təcrübələr sübut edir ki, digər sistemlərə nəzərən suspenziyalı sistemlərdə γ - kvantların təsiri ilə suyun parçalanmasından əmələ gələn molekulyar hidrogenin energetik çıxımı daha böyük alınır. Bunu sübut etmək üçün aşağıdakı şəkildə model qurulmuşdur.

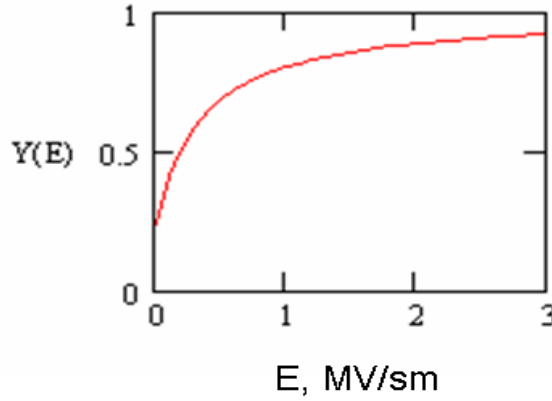
İonlaşdırıcı şüaların (elektronlar və γ - kvantlar) təsiri ilə *nano-Si/H₂O* yaradılan sistemində nano-Si daxilində əmələ gələn müxtəlif MO-ların birqat ionlaşmasından elektron-deşik ($h^+ \dots e^-$) və H₂O daxilində elektron-ion ($H_2O^+ \dots e^-$) cütünün bir hissəsi Kulon qarşılıqlı təsiri nəticəsində öz cütü ilə rekombinasiya (Onzager effekti) edir, bir hissəsi də diffuziya olunaraq biri-birindən uzaqlaşır. Alınan aktiv aralıq məhsulları (istənilən nəsil elektronlar, deşiklər, müsbət ionlar, eksitonlar və s.) bərk cisimdən maye fazaya və ya əksinə ötürülə bilirlər.

Həm ilkin rekombinasiya, həm də dreyf sürəti temperaturdan və xarici elektrik sahəsinin intensivliyindən asılı olaraq dəyişir.

Rekombinasiya çıxımının (rekombinasiyadan uzaqlaşan elektron-deşik cütü) xarici elektrik sahəsinin intensivliyindən (E_{ox}) asılılığı aşağıdakı:

$$Y(E_{ox}) = \left(\frac{a + E_{ox}}{b + E_{ox}} \right)^\beta$$

kimi ifadə etmək olar ki, burada a , b , β temperatur və şüalanmanın növündən asılı olan empirik əmsallardır. Belə ki, elektronlar və γ - kvantlar (^{60}Co) üçün $a=0,084 \text{ MVsm}^{-1}$, $b=0,35 \text{ MVsm}^{-1}$, $\beta=1$. Şüalanan cisim səthində su molekulası dayanarsa, su molekulasının yaratdığı elektrik sahəsi ($\sim 10^6 \text{ V/sm}$) yükdaşıyıcıların rekombinasiya çıxımına təsiri şəkil 3.2.1-də verilmişdir.

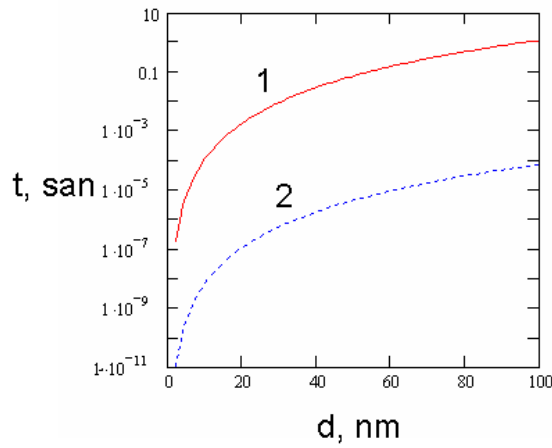


Şəkil 3.2.1. Elektron-deşik cütünün rekombinasiya çıxımına xarici elektrik sahəsinin intensivliyinin təsiri

İlkin rekombinasiyadan qaçan enerji daşıyıcıları Si və onun səthində oksidləşmə prosesi nəticəsində əmələ gələn SiO_2 qatında daşınma prosesində iştirak edirlər. Yüksək yüyürüklüyə malik elektronlar otaq temperaturunda bir neçə pikosaniyəyə oksid təbəqəsini aşı bilirlər. Dispersiyalı mühütdə (SiO_2) elektronlardan fərqli olaraq deşiklərin daşınması böyük zaman müddətində baş verir və temperaturdan kəskin asılıdır. Elektron texnikası məmulatları üçün işçi temperatur intervalında deşiklər oksidi 1 san gec tərk edirlər. Aşağı temperaturlarda (80K) daşınma 10^4 san kimi davam edə bilər. Bu proses sıçrayış xarakter daşıyır və Qauss kinetikasına uyğun deyil. Deşiklərin yarım daşınma müddəti üçün aşağıdakı ifadə doğrudur:

$$t_{\frac{1}{2}} \sim t_0 \left(\frac{d}{a} \right)^{\frac{1}{\alpha}} \exp \left(\frac{W_{a0} - 0.5qaE_{0x}}{kT} \right)$$

burada $t_0 - 3 \cdot 10^{-23}$ san malik sabit, d - oksidin qalınlığı, a - sıçrayışın orta uzunluğu (1 nm), α - daşınma parametri (0,25-0,33) W_{a0} - prosesin termik aktivləşmə enerjisi ($\sim 0,65\text{eV}$), E_{ox} - oksid daxilində xarici sahənin intensivliyi, k - Bolsman sabiti, T - mütləq temperaturdur. Adsorbsiya olunan suyun yaratdığı elektrik sahəsinin və temperaturun təsiri ilə yükdaşıyıcıların dreyf sürəti dəyişir. Şəkil 3.2.2-də otaq temperaturunda səthi müxtəlif dərəcədə oksidləşmiş Si səthində deşiklərin dreyf müddətinin dəyişməsi verilmişdir.



Şəkil 3.2.2. Deşiklərin dreyf müddətinin ($T=300\text{K}$) oksid təbəqəsinin qalınlığından asılılığı (1- $E_{0X}=0$, 2-oksit təbəqənin səthində su olan hal)

Tədqiq olunan nanohissəciyi radiusu R olan sfera şəklində qəbul edək. Su daxilində suspenziya olunan həmin hissəcik daxilində şüalanmanın təsiri ilə əmələ gələn elektron-deşik cütüləri, eksitonlar, müxtəlif tipli radiasiya defektləri və s. kimi aktiv aktiv aralıq qeyri-tarazlıqlı enerji daşıyıcıları əmələ gəlir. Müxtəlif tipli radiasiya defektlərinin energetik çıxımı çox kiçik olduğuna görə onların suyun parçalanmasından molekulyar hidrogenin alınması proseslərində payı çox kiçikdir. Nano-hissəcik daxilində əmələ gələn qeyri-tarazlıqlı enerji daşıyıcılarından olan elektronlar, deşiklər temperatur və xarici elektrik sahəsinin intensivliyindən asılı olaraq müxtəlif məsafələrə miqrasiya edə bilirlər. Digər tərəfdən həmin qeyri-tarazlıqlı enerji daşıyıcıları olan elektronlar, deşiklər və eksitonlar hissəcik daxilində bütün istiqamətlərdə eyni ehtimalla daşınırlar. Deşik mərkəzləri dreyf

nəticəsində miqrasiya edərək bir hissəsi hissəcik daxili quruluş defektlərində, bir hissəsi də səthə qədər miqrasiya edərək səth mərkəzlərində lokallaşa bilirlər. Eksitonlar bütün istiqamətlərə eyni ehtimalla yayılaraq həcmdə, hissəcik səthilə əlaqəli mərkəzlərdə və hətta məsafədən maye fazaya ötürülə bilirlər. Kinetik enerjiləri böyük olan elektronlar və onların yarada biləcəyi hər bir yeni nəsil δ - elektronlar prosesin fiziki mərhələsində elastiki və qeyri-elastiki toqquşma nəticəsində kinetik enerjilərini tədricən itirərək, bir hissəsi hissəcik daxilində quruluş defektlərində, bir hissəsi də hissəcik səthinə qədər daşınaraq səth defektləri tərəfindən lokallaşa bilirlər. Səthə qədər miqrasiya edən kinetik enerjiləri səth potensialından böyük olan elektronlar isə səthdən emissiya olunaraq səthli əhatə edən su və ya yuxarı temperaturlarda su buxarı daxilinə emissiya olunurlar. Monte-Karlo, addımlama, birqat toqquşma metodlarından istifadə edərək, Mathcad proqramı əsasında elektronların trayektoriyaları izlənilmiş və nanohissəcik səthindən su daxilinə emissiya olunan elektronların emissiyasının faiz nisbəti hesablanmışdır.

Elektronların orta qaçış məsafəsi (3.2.1) ifadəsi:

$$\lambda = \frac{1}{\sigma_{tot}(E) \cdot n} \quad (3.2.1)$$

əsasında [152, s.69-81] təyin edilmişdir ki, burada, $\sigma_{tot}(E)$ - tam effektiv en kəşik olub (3.2.1) ifadəsi əsasında hesablanmış, n isə vahid həcmə düşən silisium atomlarının sayını isə aşağıda verilən (3.2.2) ifadə əsasında:

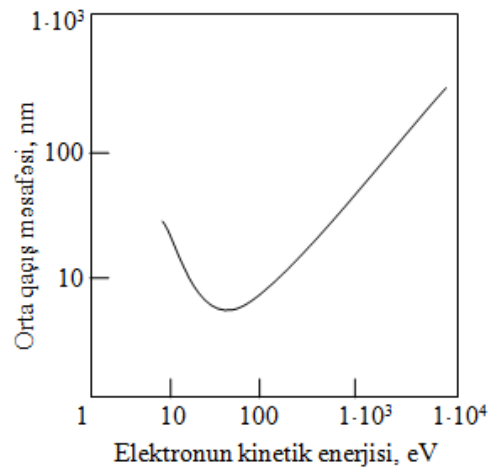
$$n = \frac{N}{V} = \frac{\nu N_A}{V} = \frac{\frac{m}{M_{Si}} N_A}{V} = \frac{m}{V} \frac{N_A}{M_{Si}} = \frac{\rho N_A}{M_{Si}} \quad (3.2.2)$$

hesablamaq olar. Burada, ρ - 2,33 q/sm³-silisiumun sıxlığı, N_A - Avaqadro ədədi, $M_{Si}=28$ q/mol-silisiumun atomar kütləsidir. (3.2.1) ifadəsində (3.2.2)-ni nəzərə almaqla orta qaçış məsafəsini (3.2.3) şəklində:

$$\lambda = \frac{M_{Si}}{\sigma_{tot}(E) \cdot \rho \cdot N_A} \quad (3.2.3)$$

təyin etmək olar.

Şəkil 3.2.3-də (3.2.3) ifadəsi əsasında hesablanmış silisium daxilində orta qaçış məsafəsinin elektronun kinetik enerjisindən asılılığı verilmişdir. Göründüyü kimi kinetik enerjisi $E=0,01-10$ keV olan elektronlarda silisium daxilində orta qaçış məsafəsi 6-167 nm intervalında dəyişir. Elektronların kinetik enerjisini tam itirənə qədər getdiyi yol (sərbəst qaçış məsafəsi - λ) onun kinetik enerjisindən asılı olaraq dəyişir [29, s.225-227], [88, s.42-47]. Həm təcrübələrdən, həm də nəzəri hesablamalardan belə məlum olur ki, $E_i \approx 10^2 - 10^5$ eV enerjili elektronlarda bu məsafə $\lambda=10 \div 10^2$ nm, $E_i = 10-15$ eV enerjili elektronlarda isə $\lambda \geq 10^2$ nm [34, s.329] olur.



Şəkil 3.2.3. Silisium daxilində elektronun orta qaçış məsafəsinin onun kinetik enerjisindən asılılığı

Bu isə onu göstərir ki, γ - kvantların təsirilə silisium hissəciyi daxilində əmələ gələn enerji daşıyıcılarının bir hissəsi rekombinasiya olunaraq, bir hissəsi də “ölü zona”-da qalır ki, onlar da suyun radiasiya-heterogen çevrilməsindən molekulyar hidrogenin alınması proseslərində iştirak etmirlər.

İonlaşdırıcı şüaların təsirilə bərk cisim tərəfindən udulan enerjinin, onunla təmasda olan digər fazaya (maye və ya qaz) ötürülməsində səth böyük rol oynayır.

Maddənin sıxlığı ρ olarsa, bir nanohissəciyə uyğun həcm $V_1 = \frac{4\pi R^3}{3}$, səthin sahəsi

$S_1=4\pi R^2$, kütləsi $m_1 = \rho V_1 = \frac{4\pi\rho R^3}{3}$ kimi təyin edilir. Verilənləri nəzərə alsaq m

kütləli maddə daxilində nanohissəciklərin sayını $N = \frac{m}{m_1} = \frac{3m}{4\pi\rho R^3}$ kimi təyin etmək

olar. Digər tərəfdən $m=N\cdot m_1$ və $S=N\cdot S_1$ nəzərə alsaq, nanohissəciklərə uyğun xüsusi səthin sahəsini (vahid kütləyə uyğun səthin sahəsi) aşağıdakı (3.2.4) ifadə əsasında təyin etmək:

$$S_{x.s.} = \frac{S}{m} = \frac{NS_1}{Nm_1} = \frac{S_1}{m_1} = \frac{4\pi R^2}{\frac{4}{3}\pi\rho R^3} = \frac{3}{\rho R} = \frac{6}{\rho d} \quad (3.2.4)$$

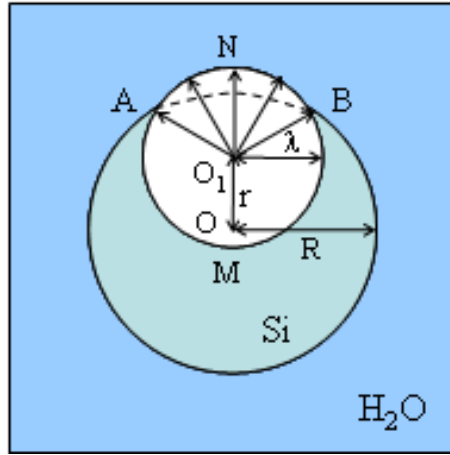
olar ki, burada, $d=2R$ -hissəcik ölçüsüdür. (3.3.4) ifadəsindən görüldüyü kimi xüsusi səthin sahəsi $S_{x.s.}$ hissəciyin radiusu (hissəcik ölçüsü) ilə tərs mütənəsib olaraq dəyişir.

İonlaşdırıcı şüaların (γ - kvantların) təsiri ilə sfera daxilində əmələ gələn qeyri-tarazlıqlı enerji daşıyıcısı olan elektronların konsentrasiyasını bütün həcm boyunca eyni götürsək və Si daxilində elektronların orta sərbəst qaçış məsafəsi λ olarsa, hissəciyin O mərkəzindən r_i məsafədə $\Delta r_i \rightarrow 0$ qalınlıqda O_i mərkəzindən keçən kürə qurşağının həcmi $V_i = 4\pi r_i^2 \Delta r_i$ kimi təyin etmək olar. Kürə qurşağına uyğun bütün həcmdə eyni sıxlıqda əmələ gələn və bütün istiqamətdə eyni ehtimalla diffuziya olunan (şəkil 3.2.4) enerji daşıyıcısı olan elektronların səthə diffuziyası barədə model qurulmuşdur.

Şüalanmanın təsiri ilə O_1 mərkəzində əmələ gələn elektronlar bütün istiqamətdə bərabər ehtimalla yayılırsa, onda hissəciyin ANB kürə seqmenti hissəsinə uyğun hissəcik səthindən maye fazaya (su daxilinə) emissiya olunacaq, hissəciyin AMB kürə seqmentinə uyğun ehtimalla isə hissəcik həcmində qalar. Səthdən emissiya olunan elektronların faiz nisbəti (3.2.5) ifadəsi:

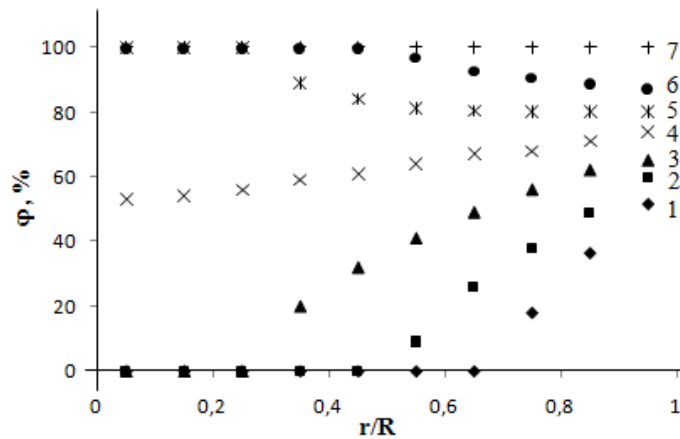
$$\varphi_i = \frac{aV_i}{aV} = \frac{V_i}{V} = \frac{4\pi r_i^2 \Delta r_i}{\frac{4}{3}\pi R^3} = \frac{3r_i^2 \Delta r_i}{R^3} \quad (3.2.5)$$

əsasında hesablanmışdır ki, burada, a -şüalanma mənbəyinin vahid həcmdə vahid zamanda yaratdığı elektronların sayıdır [2, s.133-139].



Şəkil 3.2.4. Su daxilində suspenziya olunan R radiuslu silisium hissəciyinin elektronların sərbəst qaçış məsafələrinə görə şərti ayrılışı

Sadə həndəsi qurmalar və hesablamalar vasitəsilə r -in $0-R$ aralığında və orta qaçış məsafəsinin $\lambda=mR$ qiymətlərində, hansı ki, $m=0,1\div 3$ qiymətlərində hesablamalar aparılmışdır. Alınan nəticələr şəkil 3.2.5-də verilmişdir.



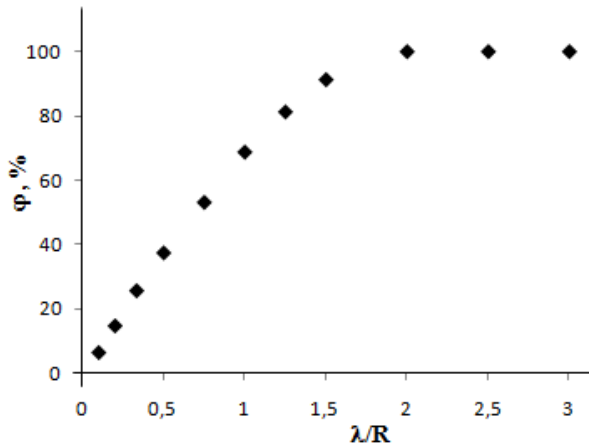
Şəkil 3.2.5. Nanohissəciyin səthindən emissiya olunan elektronların mərkəzdən olan məsafəyə görə paylanması ($r/R=0,33$ (1); $0,5$ (2); $0,75$ (3); 1 (4); $1,25$ (5); $1,5$ (6); 2 (7))

Şəkildən görüldüyü kimi $\lambda \geq 2R$ olduqda, yəni m -in 2-dən böyük və ona bərabər ($m \geq 2$) qiymətlərində hissəcik daxilində əmələ gələn elektronların hamısı səthə miqrasiya edərək su daxilində emissiya olunurlar [2, s.133-139].

Sonra isə həmin qiymətlər əsasında m-in hər bir qiymətinə uyğun ionlaşdırıcı şüaların təsiri ilə hissəcik daxilində əmələ gələn elektronların emissiya faizi (3.2.6) ifadəsi:

$$\varphi = \frac{\sum_{i=1}^N \varphi_i V_i}{\frac{4\pi R^3}{3}} 100\% = \frac{\sum_{i=1}^N \varphi_i 4\pi r_i^2 \Delta r_i}{\frac{4\pi R^3}{3}} 100\% = \frac{3 \sum_{i=1}^N \varphi_i r_i^2 \Delta r_i}{R^3} 100\% \quad (3.2.6)$$

əsasında hesablanmışdır. Burada N - addımların sayı, φ_i -i-ci addıma uyğun elektronların emissiyasının faiz nisbəti, r_i , Δr_i və $V_i = 4\pi r_i^2 \Delta r_i$ -uyğun olaraq i-ci küre qurşağının radiusu, qalınlığı və həcmidir. Nanohissəciyin səthindən emissiya olunan elektronların emissiya faizinin hissəciyin orta sərbəst qaçış məsafəsindən asılılığı şəkil 3.2.6-da verilmişdir.



Şəkil 3.2.6. Nanohissəciyin səthindən emissiya olunan elektronların emissiya faizinin elektronların orta sərbəst qaçış məsafəsindən asılılığı

Hesablamalardan məlum olmuşdur ki, emissiya faizi nanohissəciyin ölçüsündən və elektronların kinetik enerjisindən asılı olaraq dəyişir. Orta qaçış məsafəsi $\lambda \geq 2R$ şərtini ödəyən elektronların əksəriyyəti nanohissəcik səthindən su daxilində emissiya olunurlar. Emissiya olunan elektronlar su daxilində öz kinetik enerjisini tədricən itirərək əvvəlcə istilik elektronlarına çevrilərək, sonradan solvatlaşır. Bu o deməkdir ki, enerji daşıyıcılarının hamısı molekulyar hidrogenin əmələ gəlməsində iştirak edirlər.

Son zamanlar hissəcik səthində suyun radiolizi prosesində əmələ gələn molekulyar hidrogenin energetik çıxımının hissəciyin ölçülərindən kəskin asılılığı müşahidə olunmuşdur. Təklif olunmuşdur [2, s.133-139] ki, molekulyar hidrogenin bu artımı şüalanmanın təsiri ilə silikat daxilində əmələ gələn enerji daşıyıcısı olan elektronların onu tərk edərək maye fazaya yəni su daxilinə emissiya olunması ilə əlaqəli ola bilər. Deməli silisiumun həm kütləsi, həm də ölçüsü dəyişirsə, suya ötürülən enerji daşıyıcıları, ona uyğun molekulyar hidrogenin energetik çıxımı da dəyişir. Çünki bu enerji səth vasitəsilə ötürülür. Lakin hər bir ölçülü hissəciklərin mühitdə müəyyən qatılığından sonra enerji daşıyıcıları və aralıq məhsulların əmələgəlmə prosesləri arasında tarazlıq yaranır.

Nanohissəciyin səthaltı işlək fazanın həcmindən, hansı ki, orada şüalanmanın təsiri ilə əmələ gələn enerji daşıyıcıları (elektronlar, deşiklər və eksitonlar) diffuziya olunaraq səth vasitəsilə suya ötürülə və suyun parçalanmasında iştirak edə bilirlər. Suspenziyalı sistemdə isə hissəcik səthindən əlavə səthdən maye fazaya emissiya olunan elektronlar da suyun parçalanması prosesində mühüm rol oynayirlər.

III fəsilin əsas nəticələri

1. Model əsasında kiçik enerjili elektronlarla ($E=0,1; 0,25; 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5$ və $10,0$ keV) silisium atomları arasında qeyri-elastiki toqquşma məhsullarının energetik çıxımlarının ilkin elektronların kinetik enerjisindən asılı olaraq elektron-deşik cütü üçün $G(Si^+) = G(e) = 6,06 \div 3,66$ elektron-deşik cütü/(100eV) və elektron-həyəcanlanma hallarının $G(Si^*) = 18,9 \div 9,55$ həyəcanlanma halı/(100 eV) qiymətləri müəyyən olunmuşdur.

2. Model əsasında elektronların nanohissəcik səthindən maye fazaya emissiya faizi onun hissəcik ölçüsündən və elektronların enerjisindən asılı olaraq dəyişir. Orta qaçış məsafəsi $\lambda \geq 2R$ şərtini ödəyən elektronların hamısı nanohissəcik səthindən su daxilinə emissiya olunurlar. Su daxilinə emissiya olunan elektronlar hesabına su daxilində salvatlaşan elektronların konsentrasiyası nanohissəciyin

ölçüsündən asılı olaraq artır ki, bu da molekulyar hidrogenin energetik çıxımının artması deməkdir.

IV FƏSİL. QAMMA-KVANTLARIN TƏSİRİLƏ Si/H₂O SİSTEMİNDƏ SUYUNTERMİKİ VƏ RADİASIYA-TERMİKİ PARÇALANMASINDAN MOLEKULYAR HİDROGENİN ALINMASI

Son zamanlar elm və texnikanın müxtəlif sahələrində ionlaşdırıcı şüaların (neytronlar, protonlar, γ - kvantlar, elektronlar, ionlar və s.) təsirilə xüsusi səthinin sahəsi böyük ($50 \text{ m}^2/\text{q}$ -an böyük) olan nano- və məsaməli materiallarla yaradılan heterogen sistemlərdə mayelərin, xüsusilə də suyun radiolizi prosesi günün aktual problemlərindən biri olaraq qalmışdır. Həmin sistemlərdə suyun radiolizi prosesinə bərk cisimlə maye sərhəddi güclü təsir göstərir və sistemlərdə prosesin hər üç (fiziki, fiziki-kimyəvi və kimyəvi) mərhələləri təmiz sudan fərqlənir. İonlaşdırıcı şüalar heterogen sistemlərdən keçərkən sistem daxilində bərk və maye fazalarda elektron sıxlıqları fərqləndiyinə görə udulma enerjisi və udulma dozasının gücündə fərqlənirlər. Bu onu sübut edir ki, bərk cisimdən maye fazaya və əksinə enerji daşınması fərqli qiymətlər alır. Bu hadisə özlüyündə ionlaşdırıcı şüaların təsirilə hər iki fazada prosesin fiziki və fiziki-kimyəvi mərhələlərində alınan ilkin aralıq məhsulların və məhsulların energetik çıxımın fərqlənməsinə səbəb olur.

γ - kvantların təsirilə bəzi metal və ya metal oksidləri/H₂O sistemlərində suyun radiasiya-heterogen parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin energetik çıxımları nanoölçülü materiallarda, xüsusilə də onların suspenziyalı sistemlərində daha böyük alınmışdır [25, s.239-243], [26, s.48-52], [39, s.312], [99, s.5395-5397], [109, s.5403- 5408], [139, s.7225-7230], [156, s.1045-1048]. Belə tədqiqat işləri üç istiqamətdə: 1) metal və ya metal oksidlərinin suda suspenziyası, 2) metal və ya metal oksidlərinin səthində suyun müxtəlif dolma dərəcəsində adsorbsiyası, 3) metal və ya metal oksidləri/su sistemlərinə temperaturun, temperatur və şüalanmanın birgə təsirləri şəklində aparılmışdır. Hər üç hallarda suyun radiasiya-heterogen parçalanmasından alınan molekulyar

məhsulların (hidrogen, oksigen, hidrogen-peroksid və s.) energetik çıxımları aşağıdakı parametrlərdən:

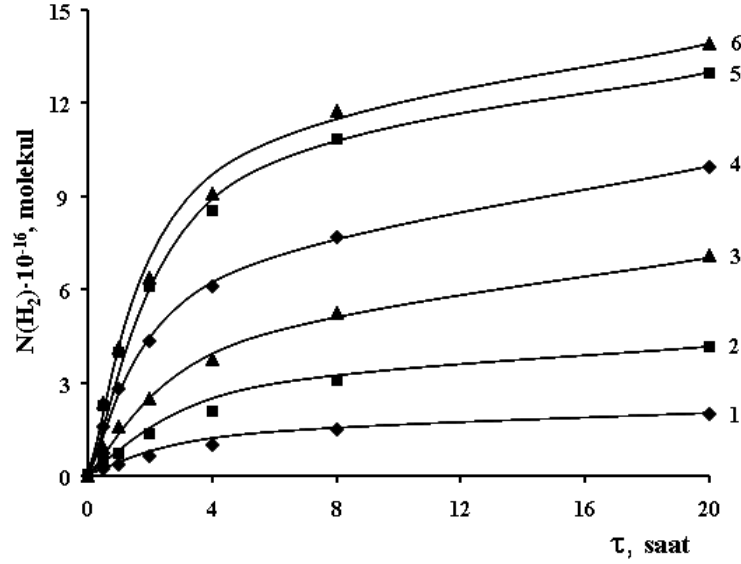
- bərk cismin növündən;
- bərk cismin qadağan olunmuş zonasının enindən;
- bərk cismin hissəcik ölçülərindən;
- bərk cismin hissəcik səthinin adsorbsiya olunmuş suyun dolma dərəcəsiindən;
- suda suspenziya olunan bərk cismin kütləsindən;
- ümumi sistemin temperaturundan;
- yuxarı temperaturlarda ($T=373-673\text{K}$) silisiumla təmasda olan su buxarının sıxlığından asılılığı müşahidə edilmişdir.
- udulma dozası gücündən asılı olaraq dəyişir

4.1. γ - kvantların təsiri ilə Si/H₂O yaradılan sistemlərdə suyun radiasiya-heterogen parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin energetik çıxımının silisiumun hissəcik ölçülərindən və hissəcik səthinin suyun dolma dərəcəsiindən asılılığı

Bu paraqrafda γ - kvantların təsiri ilə $d=50, 100, 300 \div 500$ nm hissəcik ölçülü silisium səthində suyun adsorbsiyası ilə yaradılan sistemlərində onun radiasiya-heterogen parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin miqdarı, əmələgəlmə sürəti və energetik çıxımının silisiumun hissəcik ölçüləri və suyun silisium səthinin dolma dərəcəsiindən (θ) asılılığı öyrənilmişdir.

γ - kvantların təsiri ilə nanohissəcik daxilində alınan qeyri-tarazlıqlı enerji daşıyıcılarının (elektron-deşik cütü, eksitonlar, müxtəlif tipli radiasiya defektləri və s.) nanohissəcik/su sərhəddinə effektiv daşınması və onların suyun parçalanmasından molekulyar hidrogenin alınması proseslərində rolunu müyyən etmək üçün $d=50$ nm hissəcik ölçülü nano-Si səthində suyun müxtəlif dolma dərəcəsiindən istifadə edilmişdir. Şəkil 4.1.1-də γ - kvantların (^{60}Co , $P=18,17$ rad/san, $T=300\text{K}$) təsiri ilə $d=50$ nm hissəcik ölçülü nano-Si-un səthinin suyun

müxtəlif dolma dərəcəsində ($\theta=0,25$ (1); 0,5 (2); 1 (3); 2 (4); 4 (5); 10 (6)) yaradılan nano-Si/H₂O sistemlərində suyun radiasiya-heterogen parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin miqdarının şüalanma müddətindən asılılığı kinetikasi verilmişdir.



Şəkil 4.1.1. γ - kvantların (^{60}Co , $P=18,17$ rad/san, $T=300\text{K}$) təsirlə $d=50$ nm hissəcik ölçülü nano-Si səthinin suyun müxtəlif dolma dərəcəsində ($\theta=0,25$ (1); 0,5 (2); 1 (3); 2 (4); 4 (5); 10 (6)) yaradılan nano-Si/H₂O sistemlərində suyun radiasiya-heterogen parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin miqdarının şüalanma müddətindən asılılığı

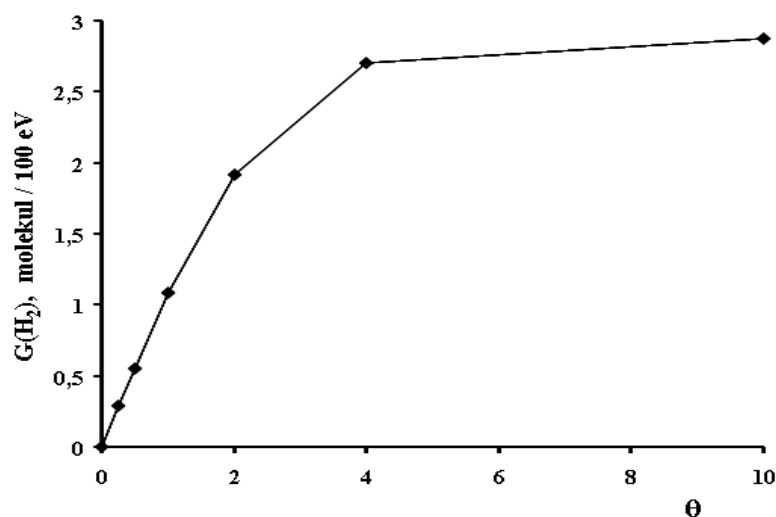
Şəkil 4.1.1-də alınan əyriyərin (əyri 1-6) kinetik hissələrindən radiasiya-heterogen proseslərdən suyun radiolitik parçalanmasından alınan nano-Si-a görə təyin edilən molekulyar hidrogenin əmələgəlmə sürətləri $-w(H_2)$ və energetik çıxımları $-G(H_2)$ təyin edilmişdir. Alınan nəticələr cədvəl 4.1.1-də verilmişdir [13, s.159-160].

Şəkil 4.1.2.-də γ - kvantların təsirlə $d=50$ nm hissəcik ölçülü nano-Si/H₂O yaradılan sistemlərdə suyun radiasiya-heterogen parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin energetik çıxımının silisium səthində suyun dolma dərəcəsindən asılılığı verilmişdir.

Cədvəl 4.1.1

γ - kvantların (^{60}Co , $P=18,17$ rad/san, $T=300\text{K}$) təsirlə $d=50$ nm hissəcik ölçülü nano-Si səthinin suyun müxtəlif dolma dərəcəsinə adsorbsiya olunmuş suyun radiasiya-heterogen parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin əmələgəlmə sürəti $-w(H_2)$ və energetik çıxımının $-G(H_2)$ onun səthinin suyun dolma dərəcəsi θ -dən asılılığı

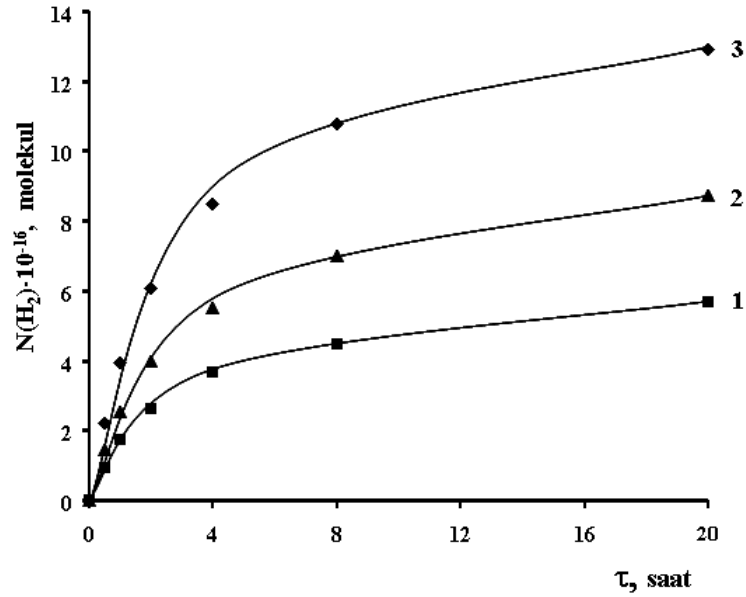
Molekulyar hidrogenin əmələgəlmə sürətləri $-w(H_2)$ və energetik çıxımları $-G_R(H_2)$	Səthin dolma dərəcəsi, θ					
	0,25	0,5	1	2	4	10
$w(H_2) \cdot 10^{-13}$, molekul/(q·san)	0,33	0,63	1,23	2,2	3,1	3,25
$G(H_2)$, molekul/(100 eV)	0,29	0,55	1,08	1,92	2,7	2,87



Şəkil 4.1.2. γ - kvantların (^{60}Co , $P=18,17$ rad/san, $T=300\text{K}$) təsirlə $d=50$ nm hissəcik ölçülü nano-Si/ H_2O yaradılan sistemlərdə suyun radiasiya-heterogen parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin energetik çıxımının silisium səthinin suyun dolma dərəcəsi θ -dən asılılığı

Şəkil 4.1.3-də isə, γ - kvantların (^{60}Co , $P=18,17$ rad/san, $T=300\text{K}$) təsirlə $d=50$ (3), 100 (2), 300÷500 nm (1) hissəcik ölçülü silisium səthində adsorbsiya olunmuş suyun (səthin dolma dərəcəsi, $\theta=4$) radiasiya-heterogen parçalanmasından

alınan molekulyar hidrogenin miqdarının zamandan (dozadan) asılılığı kinetik əyriləri verilmişdir.



Şəkil 4.1.3. γ -kvantların (^{60}Co , $P=18,17$ rad/san, $T=300\text{K}$) təsiriylə $d=50(3)$, $100(2)$, $300\div 500$ nm (1 hissəcik ölçülü silisium səthində adsorbsiya olunmuş suyun ($\theta=4$) parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin miqdarının şüalanma müddətindən asılılığı [89, s.16-23]

Şəkil 4.1.3-dən (əyri 1-3) alınan əyriyə kinetik hissəsindən suyun radiasiya-heterogenparçalanma məhsulu olan nano-Si-a görə təyin edilən molekulyar hidrogenin əmələgəlmə sürəti $-w(H_2)$ və energetik çıxımı $-G(H_2)$ təyin edilmişdir. Alınan nəticələr cədvəl 4.2.2-də verilmişdir.

Alınan nəticələrdən (cədvəl 4.1.1) belə məlum olur ki, γ -kvantların (^{60}Co , $P=18,17$ rad/san, $T=300\text{K}$) təsiriylə $d=50$ nm hissəcik ölçülü nano-Si/ H_2O sisteminlərdə suyun radiolitik parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin əmələgəlmə sürətləri və energetik çıxımları silisium hissəcik səthinin suyun dolma dərəcəsiindən ($\theta \leq 2$) düz mütənəsb olaraq artır və nəhayət $\theta > 2$ qiymətlərində meyl bucağı azalır. Göründüyü kimi silisiumun hissəcik ölçülərinin müəyyən qiymətlərinə qədər ($d \leq 100$ nm) onun iştirakı ilə suyun radiolitik parçalanmasında ölçü effekti özünü daha açıq şəkildə göstərir. Ölçü effektinin müşahidə olunduğu

hissəcik ölçülərində səthi səviyyələrdə adsorbsiya olunmuş suyun radiolizindən alınan molekulyar hidrogenin energetik çıxımı $-G_{ads}(H_2)$ olarsa, homogen fazada (təmiz suda) isə $G_{hom}(H_2)=0,45$ molekul/100·eV olduğuna görə, $G_{ads}(H_2) > G_{hom}(H_2)$ münasibəti onu göstərir ki, silisium tərəfindən udulan enerjinin bir hissəsi, enerji daşıyıcıları (elektron-deşik cütü, eksitonlar, müxtəlif radiasiya defektləri və s.) vasitəsilə səthdə adsorbsiya olunmuş suya ötürülür [13, s.159-160].

Cədvəl 4.1.2

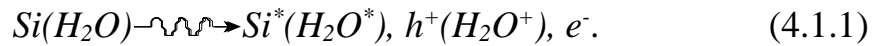
γ - kvantların (^{60}Co , $P=18,17$ rad/san, $T=300\text{K}$) təsiri ilə $d=50, 100, 300\div 500$ nm hissəcik ölçülü Si səthində adsorbsiya olunmuş su ($\theta=4$) ilə yaradılan sistemlərdə suyun radiasiya-heterogen parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin Si-a görə təyin edilən əmələgəlmə sürəti $-w(H_2)$ və energetik çıxımı $-G(H_2)$

Molekulyar hidrogenin əmələgəlmə sürəti - $w(H_2)$ və energetik çıxımı - $G(H_2)$	<i>Si/H₂O</i>		
	50 nm	100 nm	300÷500 nm
$w(H_2) \cdot 10^{-13}$, molekul/(q·san)	3,1	1,96	1,3
$G(H_2)$, molekul/(100 eV)	2,7	1,7	1,15

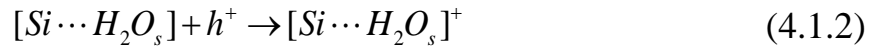
Si/H₂O sistemində suyun radiasiya-heterogen parçalanmasından molekulyar hidrogenin alınması prosesinin silisiumun kütləsi və hissəcik ölçülərindən asılılıq qanunauyğunluqları radiasiya-heterogen proseslərin mövcud mexanizmləri əsasında izah edilə bilər. Nano-hissəcik daxilində əmələ gələn enerji daşıyıcıları özünün enerjisini müxtəlif yollarla (enerjinin eksiton və rekombinasiya ötürmələri) səthdə adsorbsiya olan su molekullarına ötürür. Nəticədə su molekulları parçalanmasından H, OH, O kimi aralıq məhsulları və H₂, O₂, H₂O₂ məhsulunu yaradırlar.

İonlaşdırıcı şüaların (γ - kvantlar, elektronlar) təsiri ilə Si, H₂O, Si/H₂O sistemləri daxilində prosesin fiziki mərhələsində [96, s.360], [105, s.235-253],

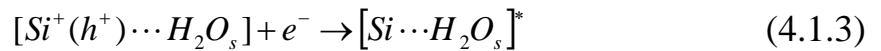
[122, s.5935-5944], [152, s.69-81] əsasən silisium atomlarının müxtəlif orbitallarının birbaşa birqat ionlaşmasından elektron (e^-) - deşik $Si^+(h^+)$ cütü və müxtəlif elektron-həyacanlanma (Si^*) halları (eksitonlar), su molekulasının müxtəlif orbitallarının birbaşa birqat ionlaşmasından elektron (e^-) -ion (H_2O^+) cütləri və müxtəlif elektron-həyacanlanma (H_2O^*) halları (eksitonlar) kimi enerji daşıyıcıları əmələ gəlir. Həmin prosesləri simvolik olaraq aşağıdakı (4.1.1) şəkildə yazmaq olar:



γ - kvantların təsiri ilə silisium hissəciyi daxilində əmələ gələn deşik mərkəzləri dreyf edərək bir hissəsi hissəcik daxilində, bir hissəsi də hissəcik-su sərhəddinə qədər miqrasiya olunaraq sərhəddə adsorbsiya olunmuş su $[Si \cdots H_2O_s]$ kompleksi tərəfindən tutularaq (4.1.2) ion-kompleksini [96, s.360]:

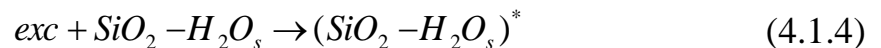


yaradırlar. İon-kompleks istilik və ya tunel elektronları ilə rekombinasiya olunaraq elektron-həyacanlaşma $[Si \cdots H_2O_s]^*$ kompleksini (4.1.3):

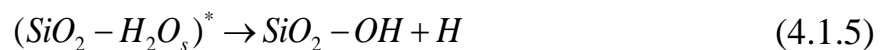


əmələ gətirir.

Digər tərəfdən ionlaşdırıcı şüaların təsiri ilə əmələ gələn elektron-həyacanlanmalar (eksitonlar) daxilində lokallaşa və öz enerjisin məsafədən səthdə adsorbsiya olunan su kompleksinə ötürə bilər. Bu zaman da kompleksin elektron-həyacanlanması:



baş (4.1.4) verir. Kompleksin elektron-həyacanlanma $(SiO_2 - H_2O_s)^*$ enerjisi [27, s.235-238] adsorbsiya olunmuş su molekulasına ötürülərək onun parçalanmasına (4.1.5) səbəb olur və nəticədə hissəcik səthində OH qrupu və H atomu:

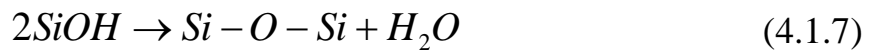


alınır. Bu zaman suya ötürülən elektron-həyacanlanma enerjisi (E_{exc}) suyun parçalanması ($H_2O \rightarrow OH + H$) üçün lazım olan ($E_{rab}=5,1$ eV) rabitə enerjindən böyük və ya ona bərabər ($E_{exc} \geq E_{rab}$) olmalıdır. Nəhayət, suyun radiasiya-heterogen parçalanmasından molekulyar hidrogen (4.1.6) alınır:



(4.1.6)

Qonşu OH qruplarının birləşməsi nəticəsində səthin dozadan asılı olaraq oksidləşməsi (4.1.7) baş verir:



Beləliklə, Si/H_2O sisteminə γ - kvantların təsirilə hissəciyin həcmində yaranan qeyri-tarazlı yükdaşıyıcıları və eksitonlar kimi enerji daşıyıcılarının su ilə yuxarıda göstərilən (4.1.2)-(4.1.7) prosesləri üzrə parçalanmasının baş verməsi üçün onların səthi adsorbsiya səviyyələrinə miqrasiyası baş verməlidir. Hissəciklərin səthi səviyyəyə miqrasiya, diffuziya və dreyf mexanizmi ilə baş verə bilər və onların miqrasiya məsafəsi məhduddur. Bu mexanizmlərdən (4.1.2)-(4.1.6) belə məlum olur ki, suyun radiasiya-katalitik çevrilməsindən hər bir molekulyar hidrogen molekulasının alınmasına iki elektron-deşik cütü və iki eksiton sərf olunmalıdır.

γ - kvantların təsirilə gedən (4.1.2)-(4.1.6) prosesləri onu göstərir ki, silisium səthində adsorbsiya olunmuş suyun radiasiya-heterogen parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin energetik çıxımı (4.1.8) münasibətinə:

$$G_n(H_2) = \frac{1}{2} [G_n(h^+ - e^-) + G_n(L_{1v})] \quad (4.1.8)$$

tabe olmalıdır. (4.1.8) silisium səthində suyun adsorbsiyası ilə alınan sistemlərdə Si tərəfindən udulan dozaya görə hesablanan molekulyar hidrogenin energetik çıxımı $G_{ads}(H_2)=2,5$ molekul/(100 eV) qiymətini alır ki, bu da hissəcik ölçüsündən asılılıq verməyir.

Yəni təcrübələrdən alınan molekulyar hidrogenin energetik çıxımı nəzəri hesablamadan alınan elektron deşik cütü ilə işlək eksitonun (L_{1v}) energetik çıxımları cəminin yarısına bərabər olmalıdır. Cədvəl 4.1.3-də $d=50, 100, 300 \div 500$

nm hissəcik ölçülü Si səthində suyun adsorbsiyası ($\theta=4$) ilə yaradılan sistemlərdə gedən radioliz prosesindən alınan molekulyar hidrogenin energetik çıxımları model əsasında hesablamadan alınan qiymətlərlə müqayisəli şəkildə verilmişdir.

Cədvəl 4.1.3.

Si-un hissəcik səthində suyun adsorbsiyası ($\theta=4$) ilə yaradılan sistemlərdə suyun radiasiya-heterogen parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin energetik çıxımlarının təcrübə və model əsasında hesablamadan alınan qiymətlərin müqayisəsi

50 nm	100 nm	300÷500 nm	$G_n(h^+-e^-)$	$G_n(L_{IV})$	$G_n(H_2)$
H ₂ -nin energetik çıxımı, $G_t(H_2)$ molekul/(100eV)			Model əsasında təyin edilən qiymətlər		
2,7	1,7	1,15	6,06-3,66	1,12-0,36	3,6-2,01

Göründüyü kimi hissəcik ölçüsü artdıqca molekulyar hidrogenin energetik çıxımı azalır. Bu onu sübut edir ki, enerji daşıyıcıların bir hissəsi rekombinasiya olunur, bir hissəsi də səthə qədər çatmayır.

Təcrübələr nəticəsində müşahidə olunmuşdur ki, γ - kvantların $d=50, 100, 300 \div 500$ nm hissəcik ölçülü Si/H₂O yaradılan sistemlərə ($\theta=4$) təsirindən suyun parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin energetik çıxımları uyğun olaraq $G(H_2)=2,7; 1,7$ və $1,15$ molekul/(100 eV) qiymətlərini almışdır. Bu isə onu sübut edir ki, 50 nm hissəcik ölçülü nano-Si/H₂O yaradılan sistemdə suyun radiolizindən alınan molekulyar hidrogenin energetik çıxımı təcrübə və nəzəriyyədən alınan qiymətlər üst-üstə düşür. Böyük ölçülərdə isə nəzəri qiymətlərdən təcrübə qiymətlər kiçik alınır. Bu isə o deməkdir ki, γ - kvantların silisium hissəciyinə təsirindən alınan elektron-deşik cütlüklərinin bir hissəsi rekombinasiya edirlər, bir hissəsi hissəcik həcmində lokallaşır, yəni suyun parçalanması proseslərində iştirak etmirlər. γ - kvantların təsiri ilə Si/H₂O sistemində suyun radiasiya-heterogen

parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin əmələgəlmə sürəti və həmin qiymətə uyğun hesablanmış energetik çıxımı aşağıdakı şəkildə ifadə etmək olar:

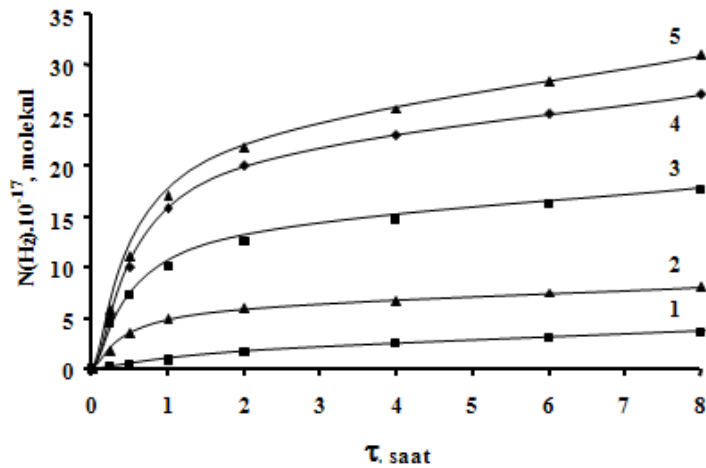
- Suyun silisium səthində adsorbsiya olunmuş vəziyyətdə heterogen radiolizi qeyri-tarazlı yük daşıyıcılarının iştirakı ilə baş verir;

- Silisium hissəciklərinin həcmində yaranan bu hissəciklərin sərbəst qaçış məsafəsi tədqiq olunmuş hissəciklərin ölçüləri ilə müqayisə olunacaq tərtibdə olduğundan, onlar adsorbsiya səviyyələrinə birbaşa ötürülür;

- Suyun silisium səthinə adsorbsiya olunmuş vəziyyətdə radiasiya-heterogen parçalanmasından və təmiz suyun homogen radiolizindən alınan molekulyar hidrogenin energetik çıxımları uyğun olaraq $G_{ads}(H_2)$ və $G_{hom}(H_2)$ olarsa, onların qiymətlərinin müqayisəsi göstərir ki, $G_{ads}(H_2) > G_{hom}(H_2)$ münasibəti ödənilir.

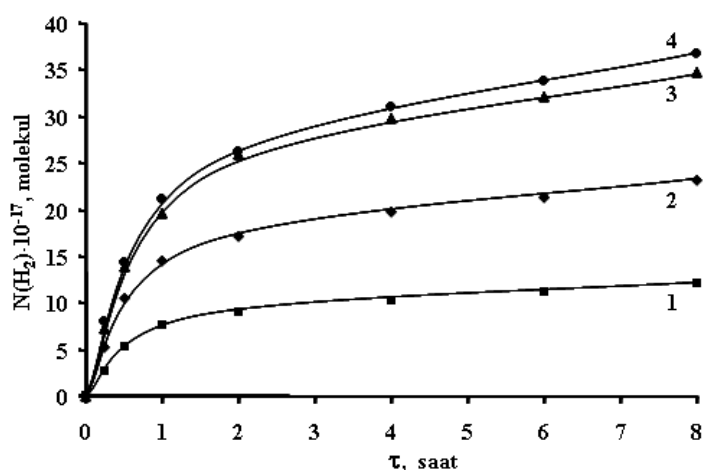
4.2. γ - kvantların təsiri ilə Si/H₂O suspenziyalı sistemdə suyun radiolizi prosesinə kütlə və ölçü effektlərinin təsiri

Bu paraqrafda γ - kvantların (^{60}Co , $P=22$ rad/san, $T=300\text{K}$) təsiri ilə 5 ml təmiz suyun və həmin miqdarda su daxilinə əlavə olunaraq şüalanma müddətində vibrator vasitəsilə suspenziya etdirilən silisiumun kütləsi ($m=0,01\div 0,12$ q) və hissəcik ölçülərini ($d=50, 100, 300\div 500$ nm) dəyişməklə yaradılan sistemlərdə suyun parçalanmasından molekulyar hidrogenin alınması prosesinə baxılmışdır [4, s.88-90], [5, s.87-89], [9, s.53-59].



Şəkil 4.2.1. γ -kvantların (^{60}Co , $P=22$ rad/san, $T=300\text{K}$) təsirlə 5 ml təmiz su (əyri 1) və həmin miqdarda su daxilində şüalanma müddətində vibrator vasitəsilə suspenziya etdirilən $d=100$ nm hissəcik ölçülü, $m=0,01$ (2); $0,02$ (3); $0,06$ (4); $0,12$ q (5) kütləli nano-Si-un əlavəsilə yaradılan sistemlərdə suyun parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin miqdarının zamandan asılılığı

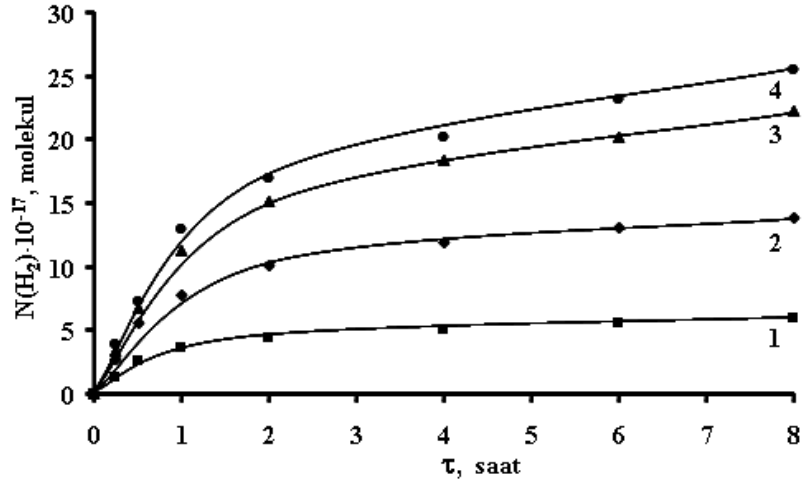
Şəkil 4.2.1-də γ - kvantların (^{60}Co , $P=22$ rad/san, $T=300\text{K}$) təsirlə, 5 ml təmiz suyun (əyri 1) və həmin miqdarda su daxilində şüalanma müddətində vibrator vasitəsilə suspenziya etdirilən $d=100$ nm hissəcik ölçülü, $m=0,01$ (2); $0,02$ (3); $0,06$ (4) və $0,12$ q (5) kütləli nano-Si-un əlavəsilə yaradılan sistemlərdə suyun parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin miqdarının zamandan asılılığı kinetik əyriləri verilmişdir.



Şəkil 4.2.2. γ -kvantların (^{60}Co , $P=22$ rad/san, $T=300\text{K}$) təsirlə 5 ml təmiz su daxilində şüalanma müddətində vibrator vasitəsilə suspenziya etdirilən $d=50$ nm hissəcik ölçülü, $m=0,01$ (1); $0,02$ (2); $0,06$ (3); $0,12$ q (4) kütləli nano-Si-un əlavəsilə yaradılan sistemlərdə suyun parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin miqdarının zamandan asılılığı [90, s.21-26]

Şəkil 4.2.2 və 4.2.3-də isə həmin şəraitdə uyğun olaraq $d=50$ və $300\div 500$ nm hissəcik ölçülü $m=0,01$ (1); $0,02$ (2); $0,06$ (3); $0,12$ q (4) kütləli silisiumun

əlavəsilə yaradılan sistemlərdə suyun parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin miqdarının zamandan asılılıq qrafikləri verilmişdir [10, s.52-60], [14, s. 640-645].



Şəkil 4.2.3. γ -kvantların (^{60}Co , $P=22$ rad/san, $T=300\text{K}$) təsiri ilə 5 ml təmiz su daxilində şüalanma müddətində vibrator vasitəsilə suspenziya etdirilən $d=300\div 500$ nm hissəcik ölçülü, $m=0,01$ (1); $0,02$ (2); $0,06$ (3); $0,12$ q (4) kütləli silisiumun əlavəsilə yaradılan sistemlərdə suyun parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin miqdarının zamandan asılılığı

Tədqiq olunan suspenziyalı sistemlərdən alınan qrafiklərin kinetik hissələrindən (şəkil 4.2.1-4.2.3) molekulyar hidrogenin əmələgəlmə sürətləri - $w(\text{H}_2)$ və energetik çıxımları $-G(\text{H}_2)$ üç halda:

- 1) ümumi sistemə;
- 2) təmiz suya və sistem daxili suya;
- 3) su daxilinə əlavə edilən silisiuma görə təyin edilmişdir.

$\text{Si}/\text{H}_2\text{O}$ heterogen sistemlərdə ümumi sistemə görə təyin edilən molekulyar hidrogenin əmələgəlmə sürəti:

$$w_{\text{üm}}(\text{H}_2) = \frac{N(\text{H}_2)}{m_{\text{üm}} t}$$

(4.2.1)

ifadəsi (4.2.1) əsasında, həmin sistemdə suya görə:

$$w_{su}(H_2) = \frac{N(H_2)}{m_{su}t} \quad (4.2.2)$$

ifadəsi (4.2.2), silisiumun iştirakı olmadan (homogen sistem) təmiz suda isə:

$$w_0(H_2) = \frac{N_0(H_2)}{m_{su}t}$$

(4.2.3)

ifadələri (4.2.3) əsasında hesablanmışdır ki, burada, $N(H_2) - Si/H_2O$ sistemdə, $N_0(H_2) -$ silisiumun iştirakı olmadan təmiz suyun radiolizindən alınan qrafikin kinetik hissəsində t-şüalanma müddətinə uyğun molekulyar hidrogenin miqdarı, m_{su} - suyun, m_{Si} - su daxilinə əlavə olunan silisiumun, $m_{üm} = m_{su} + m_{Si}$ - ümumi sistemin kütləsidir. Sistemdə suyun kütləsi silisiumun kütləsindən $m_{su} \gg m_{Si}$ olduğunu nəzərə alsaq, onda $m_{üm} \approx m_{su}$ qəbul etmək olar. Deməli ümumi sistemə və suya görə təyin edilən molekulyar hidrogenin əmələgəlmə sürətləri $w_{üm}(H_2) \approx w_{su}(H_2)$ olduğundan, energetik çıxımları az fərqlənəcəkdir. Hər bir halda molekulyar hidrogenin energetik çıxımı həmin sistemdə udulan enerjiyə görə hesablanmışdır. Silisiumun əlavəsilə molekulyar hidrogenin miqdarının dəyişməsi:

$$\Delta N = N(H_2) - N_0(H_2) \quad (4.2.4)$$

şəklində (4.2.4) təyin etmək olar. Deməli, (4.2.4) ifadəsindən Si -a görə molekulyar hidrogenin əmələgəlmə (4.2.5) sürəti:

$$w_{Si}(H_2) = \frac{\Delta N(H_2)}{m_{Si}t} = \frac{N(H_2) - N_0(H_2)}{m_{Si}t} = \frac{N(H_2)}{m_{Si}t} - \frac{N_0(H_2)}{m_{Si}t} \quad (4.2.5)$$

şəklində təyin etmək olar. (4.2.5) ifadəsinin sonunda birinci kəsrin sürət və məxrəcini $m_{üm}$ - yə, ikinci kəsrini isə m_{su} - ya vurub, sadə çevrilmələr apardıqdan sonra silisiuma görə təyin edilən molekulyar hidrogenin əmələgəlmə sürətini (4.2.6) şəklində:

$$\begin{aligned} w_{Si}(H_2) &= \frac{m_{üm}}{m_{Si}} \frac{N(H_2)}{m_{Si}t} - \frac{m_{su}}{m_{Si}} \frac{N_0(H_2)}{m_{Si}t} = \frac{m_{üm}}{m_{Si}} \frac{N(H_2)}{m_{üm}t} - \frac{m_{su}}{m_{Si}} \frac{N_0(H_2)}{m_{su}} = \\ &= \frac{m_{üm}}{m_{Si}} w_{üm}(H_2) - \frac{m_{su}}{m_{Si}} w_0(H_2) = \frac{m_{Si} + m_{su}}{m_{Si}} w_{üm}(H_2) - \frac{m_{su}}{m_{Si}} w_0(H_2) = \\ &= w_{üm}(H_2) + \frac{m_{su}}{m_{Si}} [w_{üm}(H_2) - w_0(H_2)] \end{aligned} \quad (4.2.6)$$

almış olarıq. Deyilənləri nəzərə alsaq, silisiuma görə hesablanan molekulyar hidrogenin energetik çıxımı üçün (4.2.7) ifadəsini:

$$G_{Si}(H_2) == G(H_2) + \frac{m_{su}}{m_{Si}} [G(H_2) - G_0(H_2)] \quad (4.2.7)$$

almış olarıq ki, burada, $G(H_2)$ - Si/H_2O sistemində suya görə, $G_0(H_2)$ -təmiz suyun radiolizi proseslərində təyin edilən molekulyar hidrogenin energetik çıxımlarıdır.

Tədqiq olunan sistemlərdən alınan qrafiklərin (şəkil 4.2.1 - 4.2.3) kinetik hissələrindən γ - kvantların (^{60}Co , $P=22$ rad/san, $T=300K$) təsiri ilə 5 ml təmiz su və həmin miqdarda su daxilində şüalanma müddətində vibrator vasitəsilə suspenziya etdirilən $d=50, 100$ və $300 \div 500$ nm hissəcik ölçülü silisiumun əlavəsilə yaradılan sistemlərdə suyun parçalanmasından alınan suya görə təyin edilən molekulyar hidrogenin əmələgəlmə sürətləri $-w(H_2)$ və energetik çıxımlarının $-G(H_2)$ onun kütləsindən $-(m_{Si})$ asılılığı üçün təyin edilən qiymətləri cədvəl 4.2.1-də verilmişdir [30, s.35-39].

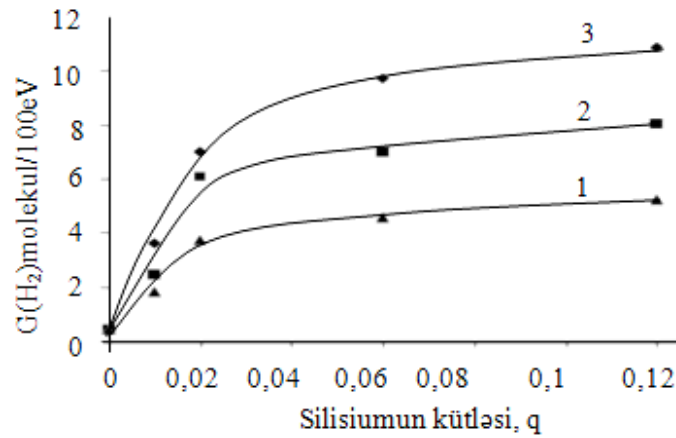
Cədvəl 4.2.1

γ - kvantların (^{60}Co , $P=22$ rad/san, $T=300K$) təsiri ilə 5 ml təmiz su və həmin miqdarda su daxilində şüalanma müddətində vibrator vasitəsilə suspenziya etdirilən $d=50, 100$ və $300 \div 500$ nm hissəcik ölçülü silisiumun əlavəsilə yaradılan sistemlərdə suyun parçalanmasından alınan suya görə təyin edilən molekulyar hidrogenin əmələgəlmə sürətləri $-w(H_2)$ və energetik çıxımlarının $-G(H_2)$ onun kütləsindən (m_{Si}) asılılığı [90, s.21-26]

m_{Si}, q	$d = 50$ nm		$d = 100$ nm		$d = 300 \div 500$ nm	
	$w(H_2) \cdot 10^{-13}$, molekul/ (q·san)	$G(H_2)$, molekul/ 100eV	$w(H_2) \cdot 10^{-13}$, molekul/ (q·san)	$G(H_2)$, molekul/ 100eV	$w(H_2) \cdot 10^{-13}$, molekul/ (q·san)	$G(H_2)$, molekul/ 100eV
0	-	-	0,61	0,436	-	-
0,01	5	3,64	3,4	2,77	2,53	1,84
0,02	9,67	7,03	7,97	5,48	5,15	3,75
0,06	13,4	9,05	9,67	7,03	6,3	4,58

0,12	15	10,9	11,1	8,07	7,21	5,24
------	----	------	------	------	------	------

Alınmış təcrübi nəticələr əsasında təmiz suyun ($V=5$ ml) və həmin miqdar su daxilinə əlavə olunaraq vibrator vasitəsilə suspenziya etdirilən $d=50, 100$ və $300\div 500$ nm hissəcik ölçülü silisiumun əlavəsilə yaradılan sistemlərdə gedən suyun radiolizi (^{60}Co , $P=22$ rad/san, $T=300\text{K}$) proseslərindən alınan molekulyar hidrogenin energetik çıxımının silisiumun kütləsindən asılılıq qrafikləri qurulmuşdur (şəkil 4.2.4) [30, s.35-39].



Şəkil 4.2.4. γ -kvantların (^{60}Co , $P=22$ rad/san, $T=300\text{K}$) təsiri ilə 5 ml təmiz su və həmin miqdarda su daxilinə əlavə olunaraq vibrator vasitəsilə suspenziya etdirilən $d=300\div 500$ (1), 100 (2) və 50 nm (3) hissəcik ölçülü silisiumun əlavəsilə yaradılan sistemlərdə suyun parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin energetik çıxımının onun kütləsindən asılılığı

Qrafikdən görüldüyü kimi $\text{Si}/\text{H}_2\text{O}$ yaradılan suspenziyalı sistemlərdə suyun parçalanmasından alınan və suya görə təyin edilən molekulyar hidrogenin energetik çıxımı ona əlavə olunan silisiumun kütləsinin $0 \leq m_{\text{Si}} \leq 0,02$ q qiymətlərində, onunla düz mütənəsb olaraq artır, $0,12 \geq m_{\text{Si}} > 0,02$ q qiymətlərində isə hissəcik ölçülərindən asılı olaraq meyl bucağı kəskin azalır. Həmin suspenziyalı sistemlərdə $d=50, 100$ və $300\div 500$ nm hissəcik ölçülərinə uyğun suya görə təyin edilən molekulyar hidrogenin maksimum energetik çıxımları 10,9; 8,07 və 5,24 molekul/(100 eV) qiymətləri alınmışdır. Digər tərəfdən silisium hissəcik ölçüləri

artdıqca molekulyar hidrogenin energetik çıxımı azalır və $G(H_2) = f(m)$ asılılığında meyl bucağı hissəcik ölçülərindən asılı olaraq dəyişir.

γ - kvantların (^{60}Co , $P=22$ rad/san, $T=300\text{K}$) təsiri ilə $d=50$ nm hissəcik ölçülü nano-Si/ H_2O suspenziyalı sistemdə suyun parçalanmasından alınan həm suya, həm də nano-Si-a görə təyin edilən molekulyar hidrogenin əmələgəlmə sürəti (4.2.6) və energetik çıxımları (4.2.7) üçün alınan qiymətlər cədvəl 4.2.2-də verilmişdir [18, s.3-4].

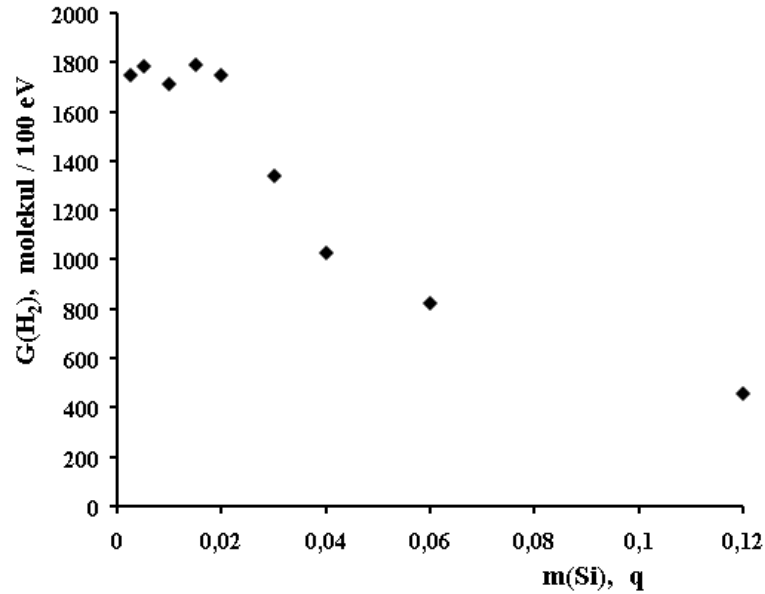
Cədvəl 4.2.2

γ -kvantların (^{60}Co , $P=22$ rad/san, $T=300\text{K}$) təsiri ilə 5 ml təmiz su və həmin miqdarda su daxilində şüalanma müddətində vibrator vasitəsilə suspenziya etdirilən $d=50$ nm hissəcik ölçülü nano-Si-un əlavəsilə yaradılan sistemlərdə suyun parçalanmasından alınan suya və nano-Si-a görə təyin edilən molekulyar hidrogenin əmələgəlmə sürətləri ($w(H_2)$) və energetik çıxımlarının ($G(H_2)$) onun kütləsindən (m_{Si}) asılılığı

m_{Si} , (q)	0	0,0025	0,005	0,01	0,015	0,02	0,03	0,04	0,06	0,12
suya görə										
$w_{üm}(H_2) \cdot 10^{-13}$, molekul/(q·san)	0,61	1,91	3,1	5	8,05	9,67	10,625	11,3	13,4	15
$G(H_2)$, molekul/100eV	0,436	1,37	2,21	3,64	5,75	7,03	7,6	8,07	9,05	10,9
nano-silisiyuma görə										
$w_{Si} H_2) \cdot 10^{-16}$, molekul/(q·san)	-	2,448	2,497	2,394	2,502	2,447	1,873	1,434	1,148	0,649
$G(H_2)$, molekul/100eV	-	1750	1785	1712	1788	1749	1339	1025	821	454

Şəkil 4.2.5-də isə γ - kvantların (^{60}Co , $P=22$ rad/san, $T=300\text{K}$) təsiri ilə 5 ml təmiz su daxilinə əlavə olunaraq şüalanma müddətində vibrator vasitəsilə suspenziya etdirilən $d=50$ nm hissəcik ölçülü nano-Si/ H_2O yaradılan sistemlərdə suyun parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin nano-Si-a görə təyin edilən energetik çıxımının onun kütləsindən asılılıq qrafiki verilmişdir. Həmin

sistemlərdə, suya görə hesablanan molekulyar hidrogenin maksimum energetik çıxımı-10,9; nano-silisiyuma görə isə 1788 molekul/100 eV təyin edilmişdir.



Şəkil 4.2.5. γ - kvantların ($P=22$ rad/san, $T=300K$) təsirlə 5 ml təmiz su daxilinə əlavə olunaraq vibrator vasitəsilə suspenziya etdirilən $d=50$ nm hissəcik ölçülü nano-Si-un əlavəsilə yaradılan sistemlərdə suyun parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin nano-silisiyuma görə təyin edilən energetik çıxımının onun kütləsindən asılılığı

Deməli γ - kvantların təsirlə, 5 ml təmiz su daxilinə əlavə olunaraq şüalanma müddətində vibrator vasitəsilə suspenziya etdirilən sistemlərdə silisiyumu həm kütləsi, həm də hissəcik ölçüləri dəyişirsə, suya ötürülən enerji daşıyıcıları, ona uyğun molekulyar hidrogenin əmələgəlmə sürəti və energetik çıxımı dəyişir. Lakin hər bir ölçülü hissəciklərin mühitdə müəyyən qatılığında sonra enerji daşıyıcıları və aralıq məhsulların əmələgəlmə prosesləri arasında tarazlıq yaranır.

Nanohissəcik səthindən su daxilinə (maye fazaya) emissiya olunan elektronlar elastiki, qeyri-elastiki toqquşma və dipol relaksasiyası nəticəsində öz kinetik enerjisini tədricən itirərək əvvəlcə istilik, sonradan da salvatlaşmış elektronlara çevrilirlər. Bərk cisim səthindən maye fazaya emissiya olunan elektronların hesabına bərk cisim hissəciyi ətrafında müəyyən qalınlıqda elektronların

konsentrasiyası təmiz su ilə müqayisədə daha böyük olur. Solvatlaşmış (e_{aq}^-) elektronlarla su molekulları və protonlaşmış su molekulları (H_2O^+) arasında gedən, suyun radiolitik parçalanmasından alınan molekulyar və atomar hidrogenin əmələgəlmə (4.2.8-4.2.10) reaksiyalarını aşağıdakı şəkildə təsvir etmək olar:



γ - kvantların təsiri ilə nano-Si/H₂O suspenziyalı sistemlərdə suyun parçalanmasından molekulyar hidrogenin alınmasında həm nanohissəcik/su sərhəddi, həm də nanohissəcik səthindən su daxilinə emissiya olunaraq orada solvatlaşan elektronlar vasitəsilə gedən proseslər rol oynayır. Maye fazada solvatlaşmış elektronlar (4.2.8.-4.2.10.) reaksiyaları vasitəsilə atomar və molekulyar hidrogen alınır. 50 nm hissəcik ölçülü nano-Si/H₂O suspenziyalı sistemlərdə təcrübələrdən alınan molekulyar hidrogenin energetik çıxımı $G(H_2) = 10,9$ molekul/100 eV qiyməti almışdır ki, bu da təmiz su ilə müqayisədə ($G_0(H_2) = 0,45$ molekul/100 eV) hiss olunacaq dərəcədə böyükdür.

γ - kvantların təsiri ilə nano-Si/H₂O suspenziyalı sistemlərdə nəzəri olaraq gedən suyun radiasiya-heterogen parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin energetik çıxımını (4.1.8) ifadəsi əsasında:

$$G_n(H_2) = \frac{1}{2} [G_n(h^+ - e^-) + G_n(L_{1v}) + G(e_{aq}^-)] \quad (4.1.8)$$

hesablamaq olar. Nano-Si/H₂O suspenziyalı sistemlərdə suyun parçalanmasından nəzəri olaraq təyin edilən (4.1.8) Si tərəfindən udulan dozaya görə hesablanan molekulyar hidrogenin energetik çıxımı $G_{ads}(H_2) = 6,6-12,5$ molekul/(100 eV) qiymətini alır ki, bu da hissəcik ölçüsündən asılılıq verməyir.

Cədvəl 4.2.3.-də γ - kvantların təsiri ilə, $d=50, 100, 300 \div 500$ nm hissəcik ölçülü Si/H₂O yaradılan suspenziyalı sistemlərdə suyun parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin energetik çıxımları həm təcrübələrdən, həm də model

əsasında nəzəri olaraq hesablamadan alınan qiymətlərlə müqayisəli şəkildə verilmişdir.

Cədvəl 4.2.3.

γ - kvantların təsirilə, Si/H_2O yaradılan suspenziyalı sistemlərdə suyun parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin energetik çıxımlarının təcrübələrdən və model əsasında hesablamadan alınan qiymətlərin müqayisəsi

Molekulyar hidrogenin energetik çıxımı	Təcrübədən alınan nəticələr			Nəzəri nəticələr
	50 nm	100 nm	300÷500 nm	
$G(H_2)$, molekul/10eV	10,9	8,07	5,24	12,5-6,6

Təcrübələrdən alınan nəticələr sübut edir ki, hissəcik ölçüsü artdıqca molekulyar hidrogenin energetik çıxımı azalır. Bu onu sübut edir ki, enerji daşıyıcıların bir hissəsi rekombinasiya olunur, bir hissəsi də səthə qədər daşına bilməyirlər. γ - kvantların təsirilə suspenziyalı sistemlərdə molekulyar hidrogenin alınması prosesini həm rekombinasiya mexanizmi (4.1.2., 4.1.3.), həm birbaşa eksitonların ötürülməsi (4.1.4., 4.1.5.), həm də bərk cisim səthindən emissiya olunaraq su daxilində solvatlaşan elektronlar vasitəsilə (4.1.8.-4.1.10.) baş verə bilər.

Sistemdə silisiumun kütləsi artdıqca, ona uyğun silisium hissəciklərinin sayı da artır. Digər tərəfdən hissəciklərin ölçüləri dəyişdikdə, hissəciyə uyğun xüsusi səthin sahəsi ($S=3/\rho \cdot R$, burada R -hissəciyin radiusudur) də hissəciyin radiusu ilə tərs mütənəsb olaraq dəyişir. Deməli silisiumun həm kütləsi, həm də ölçüsü dəyişirsə, suya ötürülən enerji daşıyıcıları, ona uyğun molekulyar hidrogenin energetik çıxımı da dəyişir. Lakin hər bir ölçülü hissəciklərin mühitdə müəyyən qatılığından sonra enerji daşıyıcıları və aralıq məhsulların əmələgəlmə prosesləri arasında tarazlıq yaranır.

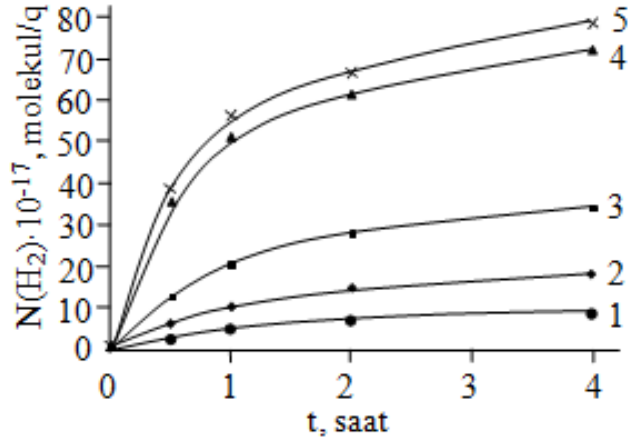
Nano-silisiyuma görə təyin edilən molekulyar hidrogenin əmələgəlmə sürəti və energetik çıxımı $m_{Si} \leq 0,02$ q qiymətlərində demək olarki dəyişməyir, $m_{Si} > 0,02$ q qiymətlərində isə azalma müşahidə olunur. Nano-silisiyuma görə təyin edilən molekulyar hidrogenin maksimum energetik çıxımı 1788 molekul/100 eV qiymətləri alınmışdır.

4.3. Nano-Si/H₂O sistemində suyun termiki və γ - kvantların təsiri ilə radiasiya-termiki parçalanmasından molekulyar hidrogenin alınması

Bu paragrafda hissəcik ölçüləri $d=50$ nm olan nano-Si-un su buxarı ($\rho=8$ mq/sm³) ilə təmasda, suyun termiki və γ - kvantların (⁶⁰Co, P=18,17 rad/san) təsiri ilə radiasiya-termiki parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin miqdarı, əmələgəlmə sürəti və energetik çıxımından ümumi sistemin temperaturundan (T=300, 373, 473, 573, 623 və 673K), digər tərəfdən T=673K temperaturda reaksiya mühitində su buxarının sıxlığından ($\rho=0,25; 0,5; 1, 3$ və 8 mq/sm³) asılılıq qanunauyğunluğu tətbiq edilmişdir.

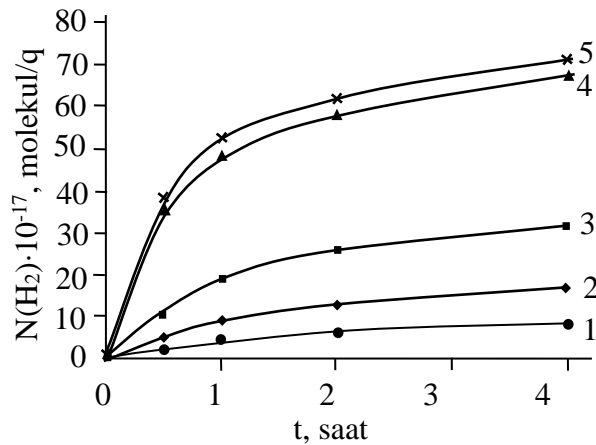
Nano-Si/H₂O yaradılan sistemində temperatur artdıqca, hissəcik səthində adsorbsiya olunan suyun desorbsiyası prosesi başlayır. Ona görə də yuxarı temperaturlarda reaksiya mühitində suyun həm termiki, həm də radiasiya-termiki parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin miqdarı, əmələgəlmə sürəti və energetik çıxımının suyun sıxlığından asılılığına baxılmışdır.

Şəkil 4.3.1-də T=673K temperaturda γ - kvantların (⁶⁰Co, P=18,17 rad/san) təsiri ilə $d=50$ nm hissəcik ölçülü nano-Si-un, reaksiya mühitində $\rho=0,25; 0,5; 1; 3$ və 8 mq/sm³ sıxlıqda su buxarı ilə təmasda suyun radiasiya-termiki parçalanmasından molekulyar hidrogenin alınma kinetikaları verilmişdir.



Şəkil 4.3.1. γ - kvantların (^{60}Co , $P=18,17$ rad/san. $T=673\text{K}$) təsirlə $d=50$ nm hissəcik ölçülü nano-Si-un, reaksiya mühitində $\rho=0,25$ (1); $0,5$ (2); 1 (3); 3 (4) və 8 mq/sm^3 (5) sıxlıqda su buxarı ilə təmasda, suyun radiasiya-termiki parçalanmasından alınma molekulyar hidrogenin miqdarının şüalanma müddətindən asılılığı

Şəkil 4.3.2-də isə $T=673\text{K}$ temperaturda $d=50$ nm hissəcik ölçülü nano-Si-un, reaksiya mühitində $\rho=0,25$; $0,5$; 1 ; 3 və 8 mq/sm^3 sıxlıqda su buxarı ilə təmasda suyun termiki parçalanmasından molekulyar hidrogenin alınma kinetikaları verilmişdir.



Şəkil 4.3.2. $d=50$ nm hissəcik ölçülü nano-Si-un, reaksiya mühitində $\rho=0,25$ (1); $0,5$ (2); 1 (3); 3 (4) və 8 mq/sm^3 (5) sıxlıqda su buxarı ilə təmasda, suyun

**termiki (T=673K) parçalanmasından molekulyar hidrogenin alınma
kinetikası**

Şəkil 4.3.1 (əyri 1-5) və 4.3.2-dən (əyri 1-5) hər bir sıxlığa uyğun əyrinin kinetik hissələrindən nano-Si/H₂O sistemində suyun termiki -w_T(H₂) və radiasiya-termiki -w_{RT}(H₂) parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin əmələgəlmə sürətləri təyin edilmişdir.

Əgər nano-hissəcik səthilə təmasda olan su buxarının radiasiya-termiki parçalanmasından molekulyar hidrogenin alınması prosesi iki biri-birindən asılı olmayan termiki və radiasiya-termiki proseslərin cəmi kimi qəbul edilərsə, onda həmin proseslərdə radiasiyanın payını (4.3.1) ifadəsi:

$$w_R(H_2) = w_{RT}(H_2) - w_T(H_2) \quad (4.3.1)$$

şəklində təyin etmək olar. Molekulyar hidrogenin energetik çıxımı radiasiyanın payı -w_R(H₂) əsasında hesablanmış və alınan nəticələr cədvəl 3.3.1-də verilmişdir.

Cədvəl 4.3.1

T=673K temperaturda d=50 nm hissəcik ölçülü nano-Si-un reaksiya mühitində ρ=0,25; 0,5; 1; 3 və 8 mq/sm³ sıxlıqda su buxarı ilə təmasda, suyun termiki -w_T(H₂) və radiasiya-termiki -w_{RT}(H₂) (⁶⁰Co, P=18,17 rad/san) parçalamçasından alınan molekulyar hidrogenin əmələgəlmə sürətləri və energetik çıxımları G_R(H₂)

Molekulyar hidrogenin əmələgəlmə sürətləri- (w _T (H ₂), w _{RT} (H ₂), w _R (H ₂)) və energetik çıxımları- G _R (H ₂)	Subuxarının sıxlığı, mq/sm ³				
	0,25	0,5	1	3	8
w _T (H ₂)·10 ⁻¹⁴ , molekul/q·san	1,68	3,34	6,49	18,74	20,1
w _{RT} (H ₂)·10 ⁻¹⁴ , molekul/q·san	1,73	3,45	6,7	19,15	20,6
w _R (H ₂)·10 ⁻¹⁴ , molekul/q·san	0,05	0,1	0,21	0,41	0,5
G _R (H ₂), molekul/100eV	0,45	0,89	1,85	3,6	4,4

$T=673$ K temperaturda, nano-Si reaksiya mühitində $\rho=0,25; 0,5; 1; 3$ və 8 mq/sm³ sıxlıqda su buxarı ilə təmasda suyun termiki (radiasiya-termiki) parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin əmələgəlmə sürəti-
 $w_{T(RT)}(H_2) = f(\rho_{H_2O})$ və energetik çıxımını – $G(H_2) = f(\rho_{H_2O})$ reaksiya mühitində suyun sıxlığından asılılığı müşahidə edilmişdir. Reaksiya mühitində suyun sıxlığı $\rho < 3$ mq/sm³ olduqda, molekulyar hidrogenin əmələgəlmə sürəti və energetik çıxımı suyun sıxlığı ilə düz mütənasib olaraq artır, $\rho \geq 3$ mq/sm³ olduqda isə hər iki halda artım sürəti kəskin azalır.

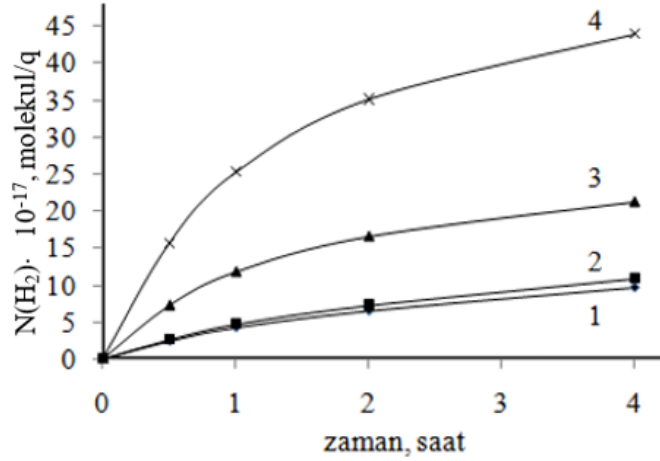
Həmin sistemdə suyu termiki (radiasiya-termiki) parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin əmələgəlmə sürətinin suyun sıxlığından asılılığını Lenqmyür tənliyi vasitəsilə ifadə etmək olar.

$$w_{T(RT)}(H_2) = \frac{k_{T(RT)}b\rho_{H_2O}}{1 + b\rho_{H_2O}} \quad (4.3.2)$$

Burada, $k_{T(RT)}$ - termiki (radiasiya-termiki) proseslərin sürət sabitləri, b – adsorbsiya prosesində tarazlıq sabiti, ρ_{H_2O} -reaksiya mühitində su buxarının sıxlığıdır.

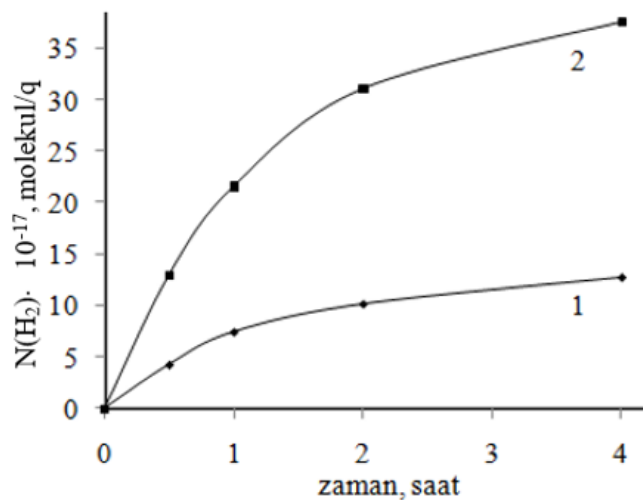
(4.3.2) Lenqmyür tənliyində su buxarının sıxlığının kiçik qiymətlərində $b\rho_{H_2O} \ll 1$ olduğunu nəzərə alsaq, termiki (radiasiya-termiki) proseslərdən suyun parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin əmələgəlmə sürətlərinin $w_{T(RT)}(H_2) = k_{T(RT)}b\rho_{H_2O}$ su buxarının sıxlığı ilə düz mütənasib olmasını, su buxarının sıxlığının böyük qiymətlərində isə $b\rho_{H_2O} \gg 1$ olduğunu nəzərə alsaq, həmin proseslərin sürətlərinin $w_{T(RT)}(H_2) = k_{T(RT)}$ sabit qalması aşkar görünür və alınmış nəticələr də bunu sübut edir.

Şəkil 4.3.3-də isə γ - kvantların (⁶⁰Co, P=18,17 rad/san) təsiri ilə nano-Si-un reaksiya mühitində $\rho=8$ mq/sm³ sıxlıqda su buxarı ilə təmasda, suyun radiasiya-termiki ($T=373, 473, 573, 623$ K) parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin miqdarının çüalanma müddətindən asılılığı kinetik əyriləri verilmişdir.



Şəkil 4.3.3. γ - kvantların (^{60}Co , $P=18,17$ rad/san) təsiri ilə $d=50$ nm hissəcik ölçülü nano- Si -un reaksiya mühitində $\rho=8$ mq/sm^3 sıxlıqda su buxarı ilə təmasda, suyun radiasiya-termiki ($T=373$ (1), 473 (2), 573K (3), 623 (4)) parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin miqdarının şüalanma müddətindən asılılığı

Şəkil 4.3.4-də isə $d=50$ nm hissəcik ölçülü nano- Si -un reaksiya mühitində $\rho=8$ mq/sm^3 sıxlıqda su buxarı ilə təmasda, suyun termiki ($T=573$; $T=623\text{K}$) parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin miqdarının şüalanma müddətindən asılılığı kinetik əyriləri verilmişdir.



Şəkil 4.3.4. $d=50$ nm hissəcik ölçülü nano- Si -un reaksiya mühitində $\rho=8$ mq/sm^3 sıxlıqda su buxarı ilə təmasda, suyun termiki ($T=573$ (1); 623K (2))

parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin miqdarının şüalanma müddətindən asılılığı

Şəkil 4.3.1-4.3.4-də verilən əyriyə kinetik hissəsindən həm termiki $-w_T(H_2)$, həm də radiasiya-termiki $-w_{RT}(H_2)$ proseslərdən suyun parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin əmələgəlmə sürətləri və sürətlər fərqi radiasiyanın payı $-w_R(H_2)$ (4.3.1) ifadəsinə əsasən təyin edilmişdir. Həmin sistemdə molekulyar hidrogenin energetik çıxımı sürətdə radiasiyanın payı əsasında hesablanmış və alınan nəticələr cədvəl 4.3.2-də verilmişdir.

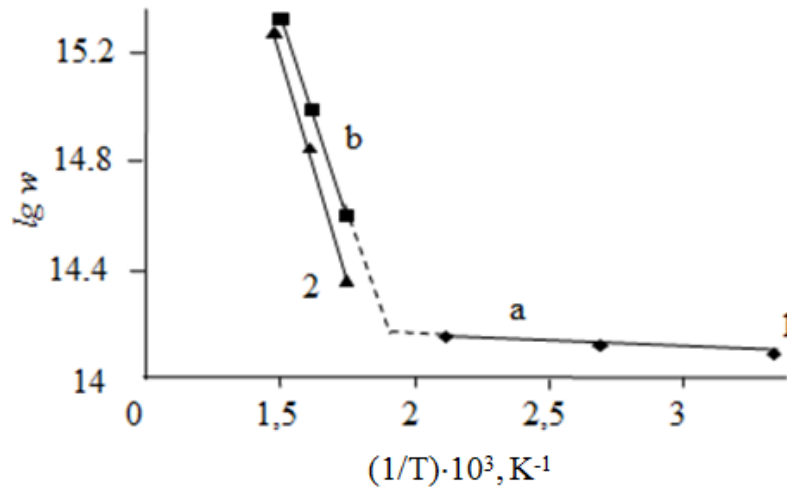
Cədvəl 4.3.2

Nano-Si-un reaksiya mühitində $\rho=8$ mq/sm³ sıxlıqda su buxarı ilə təmasda suyun termiki və γ - kvantların (⁶⁰Co, P=18,17 rad/san) təsiri ilə radiasiya-termiki (⁶⁰Co, P=18,17 rad/san) parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin əmələgəlmə sürətinə və energetik çıxımına temperaturun təsiri

T, K	$w_T(H_2)$, molekul/q·san	$w_{RT}(H_2)$, molekul/q·san	$w_R(H_2)$, molekul/q·san	$G_R(H_2)$, molekul/(100·eV)
300	-	$0,325 \cdot 10^{14}$	$0,325 \cdot 10^{14}$	2,87
373	-	$0,332 \cdot 10^{14}$	$0,332 \cdot 10^{14}$	2,9
473	-	$0,363 \cdot 10^{14}$	$0,363 \cdot 10^{14}$	3,2
573	$2,40 \cdot 10^{14}$	$2,88 \cdot 10^{14}$	$0,48 \cdot 10^{14}$	4,2
623	$7,22 \cdot 10^{14}$	$7,71 \cdot 10^{14}$	$0,49 \cdot 10^{14}$	4,32
673	$2,01 \cdot 10^{15}$	$2,06 \cdot 10^{15}$	$0,50 \cdot 10^{14}$	4,4

Arrhenius koordinatlarından ($\lg w(H_2)$, $1/T$) istifadə edərək nano-Si-un reaksiya mühitində $\rho=8$ mq/sm³ sıxlıqda su buxarı ilə təmasda suyun termiki və γ -kvantların (⁶⁰Co, P=18,17 rad/san) təsiri ilə radiasiya-termiki parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin əmələgəlmə sürətinin temperatur asılılığından, proseslərin aktivləşmə enerjiləri təyin edilmişdir. $300 \leq T \leq 473$ K temperatur

dəyişmələrində nano-Si/H₂O sistemində suyun parçalanmasından molekulyar hidrogenin alınması prosesi yalnız radiasiya-termiki parçalanmadan alınır ki, bu prosesin aktivləşmə enerjisi 1,07 kC/mol (şəkil 4.3.5. (1a)) təyin edilmişdir. $573 \leq T \leq 673$ K temperatur dəyişmələrində isə həmin sistemdə suyun parçalanmasından molekulyar hidrogenin alınması prosesi həm radiasiya-termiki (şəkil 4.3.5. (1b)), həm də termiki (şəkil 4.3.5. (2)) parçalanma yolları ilə alınır ki, hər iki prosesə uyğun aktivləşmə enerjiləri 53,83 kC/mol və 68,6 kC/mol təyin edilmişdir.



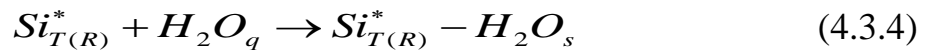
Şəkil 4.3.5. d=50 nm hissəcik ölçülü nano-Si-un reaksiya mühitində $\rho=8$ mq/sm³ sıxlıqda su buxarı ilə təmasda suyun termiki və γ - kvantların (⁶⁰Co, P=18,17 rad/san) təsiri ilə radiasiya-termiki (⁶⁰Co, P=18,17 rad/san) parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin əmələgəlmə sürətinin temperaturdan asılılığı

Metal və metal oksidləri səthində adsorbsiya, onların səthində doymamış-koordinasiyalı metal atomları və körpüsüz oksigen atomları vasitəsilə mümkündür. Elektrodonor xassəli su molekulasının nano-Si hissəciyi səthində güclü adsorbsiyası, lokal akseptor mərkəzi olan Si⁴⁺ ionu vasitəsilə yaranır ki, bu rabitə enerjisi 100-140 kC/mol-a bərabərdir. Nano-Si səthində katalitik aktiv mərkəz olan Si⁴⁺ionu ilə su molekulları arasında yaranan aktiv aralıq kompleksləri suyun termiki və radiasiya-termiki parçalanması proseslərindən molekulyar hidrogenin alınmasında böyük rol oynayır.

Suyun həm termiki (Si_T^*), həm də radiasiya-termiki (Si_{RT}^*) çevrilməsindən molekulyar hidrogenin alınması prosesində iştirak edən aktiv aralıq hissəciklər



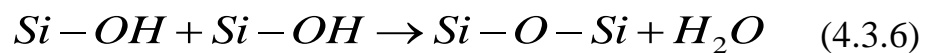
səthlə toqquşan su molekullarını müvəqqəti adsorbsiya edərək aktiv aralıq kompleksini yaradırlar [65, s.333-342]:



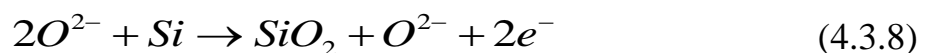
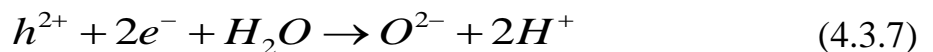
Aktiv aralıq kompleksi həyacanlanma enerjisini su molekuluna ötürərək, nəticədə suyun parçalanmasından H və OH aralıq məhsullarını əmələ gətirirlər.



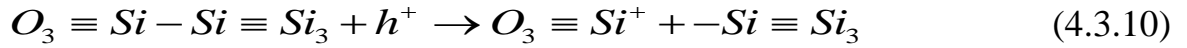
Qonşu Si–OH mərkəzlərinin birləşməsi nəticəsində səthdə körpü oksigeni yaranır ki, bu da səthin oksidləşməsi deməkdir:



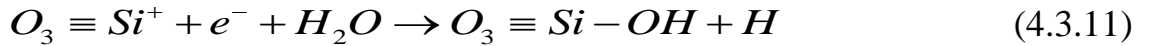
İonlaşdırıcı şüaların təsiri ilə əmələ gələn anion (oksigen, h^{2+}) mərkəzlərinin su ilə reaksiyasını [90, s.360]:



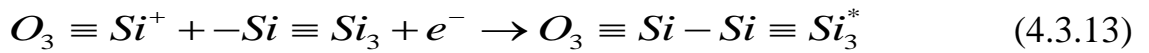
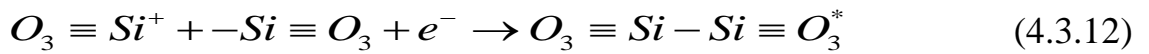
şəklində (4.3.7, 4.3.8) yazmaq olar. Deşiklər (h^+) dreyf nəticəsində səthdə yaranan oksid (SiO_2) təbəqəsi daxilində neytral oksigen vakansiyası ($O_3 \equiv Si - Si \equiv O_3$) və yarımqeçirici-dielektrik sərhəddində $Si - SiO_2$ ($O_3 \equiv Si - Si \equiv Si_3$) tərəfindən lokallaşmış, hər iki halda gərgin $Si - Si$ rabitəsi qırılaq paramaqnit xassəli, müsbət E' ($O_3 \equiv Si^+$) və uyğun amfoter xassəli P_b -mərkəzləri ($-Si \equiv O_3$, $-Si \equiv Si_3$):



əmələ (4.3.19, 4.3.10) gətirir. Su molekulları ilə təmasda olan E' mərkəzi yarımkeçirici daxilindən istilik və ya tunel-elektronları (e⁻) ilə təkrar yüklənərək suyun birbaşa (4.3.11) parçalamasında [21, s. 421-425], [22, s.503-510]:



və Si-Si rabitəsini (4.3.12, 4.3.13) bərpasında:



iştirak edə bilər. Bu halda matrisa elektron-həyacanlanma vəziyyətinə ($O_3 \equiv Si - Si \equiv O_3^*$, $O_3 \equiv Si - Si \equiv Si_3^*$) keçir. Bu hala uyğun elektron-həyacanlanma enerjisi (7,6 eV) su molekulasına ötürülərsə, suyu parçalaya bilər.

Alınmış nəticələr göstərir ki, şüalanmanın təsiri ilə Si/H₂O yaradılan adsorbsiyalı sistemdə suyun radiasiya-heterogen parçalanma prosesində enerjinin effektiv örtülmə prosesi səthin dördqat dolma dərəcəsinə uyğun məsafədə baş verir. Bu məsafə suyun diametrini d=0,276 nm qəbul etsək, təqribən l ≈ 1,0-1,2 nm intervalına uyğundur. Bu məsafədə qeyri tarazlıqlı enerji daşıyıcılarının hissəcikdən adsorbsiya vəziyyətində olan su molekulasına daha intensiv sürətlə baş verir.

Si/H₂O sistemində silisiumun reaksiya mühitində kütləsini sabit saxlamaqla suyun radiasiya-heterogen parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin energetik çıxımının ($G(H_2) = f(d_{Si})$) onun kütləsindən asılılığı sübut olunmuşdur. Göründüyü kimi, molekulyar hidrogenin energetik çıxımı hissəciyin ölçüsünün (d_{Si}) artması ilə azalır. Bu azalma nano-aralıqda (50-100 nm arasında) daha sürətlə baş verir. Bu oblast Si-un iştirakı ilə suyun radiasiya-heterogen parçalanmasında ölçü effektinin müşahidə olunduğu nano-Si hissəcik ölçülərinə uyğundur [5, s. 87-89], [6, s. 56-61], [7, s.116-122], [8, s.272-274], [9, s.53-59], [11, s.148-149].

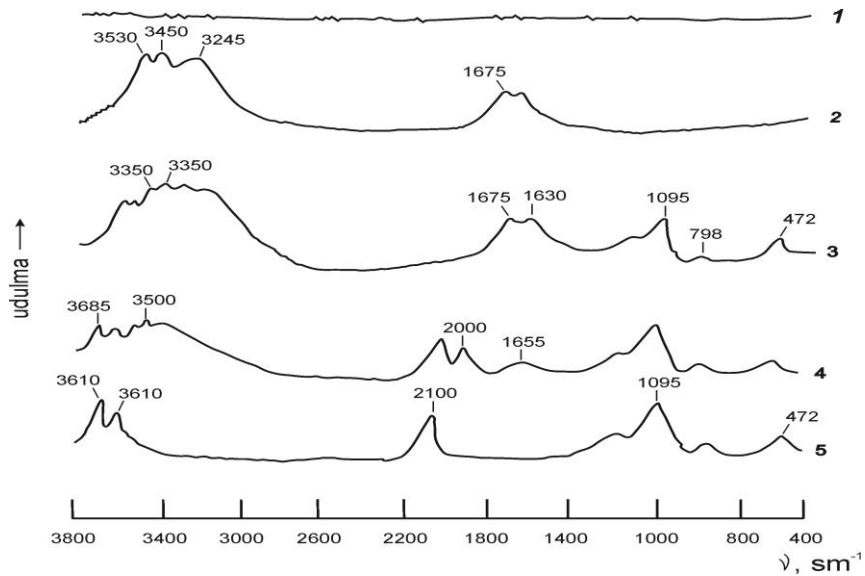
Göründüyü kimi, silisium hissəciklərinin $d=100\text{ nm}$ ölçülərinə qədər onun iştirakı ilə suyun radiasiya-heterogen parçalanmasında ölçü effekti özünü daha açıq şəkildə göstərir. Ölçü effektinin müşahidə olunduğu hissəcik ölçülərində səthi səviyyələrdə adsorbsiya olunmuş suyun radiasiya-heterogen parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin energetik çıxımı təmiz suya nisbətən ($G_{het}(H_2) > G_{hom}(H_2)$) böyük olur ki, bu da silisium tərəfindən udulan γ - kvantların enerjisinin enerji daşıyıcıları vasitəsilə səthi səviyyələrə ötürülməsinin sübutudur. Alınmış nəticələr göstərir ki, *nano-Si*-a γ - kvantların təsiri ilə əmələ gələn enerji daşıyıcılarının (elektron-deşik cütü və eksitonlar) sərbəst qaçış məsafələri $\lambda \leq 10^2\text{ nm}$ tərtibində olub, bu oblasta uyğun hissəciklərdə səthi səviyyələrə enerji daşınmasının effektivliyi artır.

4.4 Nano-Si/H₂O sistemində suyun radiasiya-termiki parçalanmasının Furiye İQ spektroskopiyaya tədqiqi

İonlaşdırıcı şüaların təsiri ilə müxtəlif ölçülü (nano-, mikro- və məsaməli) metal və metal oksidləri/su sistemlərində gedən radiasiya-heterogen proseslər zamanı suyun parçalanmasından alınan ilkin və aralıq məhsulların tədqiqi üçün müxtəlif üsullar mövcuddur. Bu üsullardan biri də İQ [43, s.813-816], [44, s.365-369] spektroskopiyadır. Bu paragrafda nano-Si/H₂O sistemində suyun radiasiya-termiki parçalanmasının spektroskopik tədqiqindən alınan nəticələr göstərilmişdir. Furiye İQ spektroskopiyaya üsulu ilə $T=300-673\text{ K}$ temperatur intervalında nano-Si/H₂O sistemlərində suyun radiasiya-termiki parçalanması prosesindən alınan aralıq məhsulları olan silisium hidridləri və hidrosil qruplar qeydə alınmışdır: γ - kvantların ($T=473\text{ K}$, $D=4\text{ kQr}$) nano-Si/H₂O sisteminə təsirinə baxılmış, su molekullarının və OH qrupların udulma zolaqlarının dəyişməsi izlənilmişdir.

Şəkil 4.4.1-də ($T=300\text{ K}$) təmiz nano-Si-un (əyri 1) və nano-Si səthində suyun adsorbsiyasından (əyri 2) alınan sistemlərin İQ – spektrləri verilmişdir. Silisium səthində su molekulları səthi doymamış koordinasiya ədədi (Si) və bir hissəsi də

müsbət Si^+ mərkəzlərində dissosiativ və molekulyar formada adsorbsiya olunmuş vəziyyətdə olurlar. Şəkil 4.4.1-dən (əyri 1) görüldüyü kimi, termiki işlənmiş nano-Si nümunəsinin səthi təmizdir, onun səthində suya və karbohidrogen birləşmələrinə uyğun udulma zolaqları müşahidə olunmamışdır. Nano-Si səthində suyun adsorbsiyası ilə yaradılan sistemlər $T=300$ (3), 473 (4), 673K (5) temperaturlarda γ -kvantların təsiri ilə 25 kQr dozada şüalandırılmışdır.



Şəkil 4.4.1. nano-Si (1), nano-Si/H₂O (2) sistemində 300 (3), 473 (4) və 673K (5) temperaturlarda γ - şüalanmadan sonra Furiye - İQ – spektrləri

Şüalanmamış heterosistemdə suyun adsorbsiyasından sonra nano-Si-un səthində OH – qruplarının valent rəqsləri oblastında adsorbsiyanın molekulyar formasının (3245 cm^{-1} maksimum geniş intensiv zolaq) və dissosiativ xemosorbsiyanın (3450 və 3530 cm^{-1} maksimum ensiz zolaqlar) baş verdiyini göstərən udulma zolaqları ($3500-3000 \text{ cm}^{-1}$) müşahidə olunur (əyri 2). İki növ adsorbsiyanın baş verməsi OH rəqslərinin deformasiya rəqsləri oblastında 1630 və 1675 cm^{-1} maksimumlu udulma zolaqlarının olması ilə təsdiq olunur.

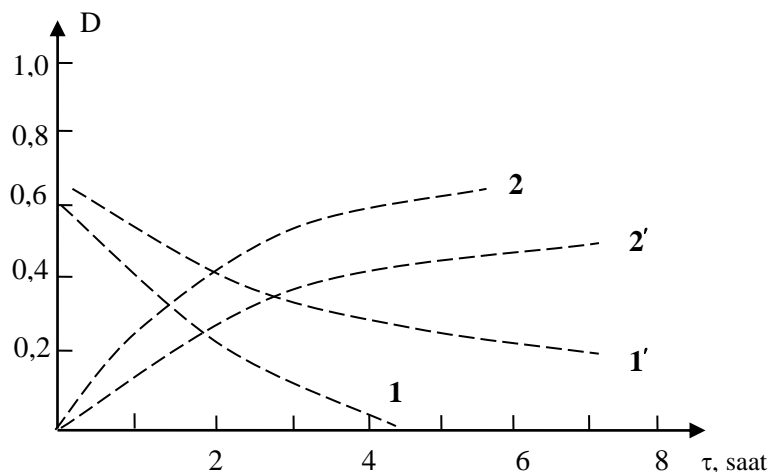
γ - kvantları ilə nano-Si/H₂O heterosisteminin otaq temperaturunda ($T=300\text{K}$) şüalanması suyun radiasiya parçalanmasına və parçalanmanın aralıq – aktiv

məhsullarının əmələ gəlməsinə gətirib çıxarır (əyri 3). Bu məhsullar arasında silisiumun səthi hidridləri xüsusi maraq kəsb edir.

Spektrdə 2000-1700 sm^{-1} tezlik oblastında 2100 və 2000 sm^{-1} maksimumlu udulma zolaqları Si – H valent rəqslərinin olmasını, eləcə də Si – H və Si – H₂ tip silisium hidridlərinin əmələ gəlməsini göstərir. Bunlar arasında Si – H₂ daha stabil formaya malikdir. Oksigen tərkibli aralıq aktiv məhsulların udulma zolaqlarını qeydə almaq mümkün olmamışdır, çünki həmin zolaqlarla S – O ($\nu=1200 - 900 \text{sm}^{-1}$) valent rəqslərinin udulma zolaqları bir-birini örtür. Suyun parçalanması zamanı $\nu=1400-400 \text{sm}^{-1}$ oblastında 472, 798, 1025 sm^{-1} (əyri 3) maksimumlu udulma zolaqları müşahidə olunur, bunlar da Si – O və Si – O – Si simmetrik və asimmetrik valent rəqslərinə aiddir. Bu da nano – Si səthinin oksidləşməsini göstərir, belə ki, parçalanma temperaturunun artması ilə bu zolaqların intensivliyi artır (əyri 4,5).

Otaq temperaturunda suyun radiasiya parçalanması molekulyar suyun udulma zolaqlarının intensivliyinin azalması nəticəsində 3350, 3500 sm^{-1} tezliklərində hidrogen rabitəli OH – qruplarının, eləcə də 3610 və 3685 sm^{-1} –də yeni zolaqların əmələ gəlməsi müşahidə olunur. Sonuncu udulma zolaqları izolə olunmuş OH – qruplarına aiddir. Nano-Si/H₂O sistemində suyun radiasiya-termiki parçalanması zamanı temperaturun 300K –dən 673K -ə qədər artması ilə hidrogen rabitəli OH – qruplarının parçalanması baş verir, bu da izolə olunmuş OH – qruplarının artması ilə müşayət olunur (əyri 3-5).

Nano-Si/H₂O sistemində γ - kvantların ($P=18,17 \text{ rad/san}$) və temperaturun ($T=300, 373, 473, 573, 623$ və 673 K) təsiri altında suyun termiki və radiasiya-termiki parçalanması zamanı hidrosil qruplarının udulma zolaqlarının optik sıxlıqlarının qiymətlərinin təmas zamanından kinetik asılılıqları öyrənilmişdir. Şəkil 4.4.2-də $T=473\text{K}$ -də suyun termiki (punktur) parçalanmasının asılılıqları göstərilmişdir.



Şəkil 4.4.2. Nano-Si/H₂O sistemində (T=473K) suyun radiasiya-termiki (1,2) və termiki (1', 2') parçalanması zamanı H – rabitəli (1, 1') və izolə olunmuş OH qruplarının (2', 2') udulma zolaqlarının optik sıxlıqlarının zaman asılılığı

Təmas zamanının artması ilə hidrogen rabitəli OH – qruplarının ($\nu=3685 \text{ sm}^{-1}$) artması baş verir. Müqayisəli analiz göstərir ki, radiasiya termiki prosesdə H – rabitəli qrupların parçalanma sürəti (əyri 1) və izolə olunmuş OH – qrupların toplanması (əyri 2) termiki prosesdəki parçalanma sürətindən (əyri 1', 2') böyükdür. Bu da radiasiyanın stimullaşdırıcı rolunu göstərir və molekulyar hidrogenin əmələgəlmə sürətinin və energetik çıxımının qiymətləri ilə uzlaşır [16, s.96].

1. Müəyyən olunmuşdur ki, nano-Si/H₂O sistemində suyun radiasiya-termiki parçalanması zamanı H – rabitəli qrupların parçalanma sürəti və izolə olunmuş OH – qrupların toplanması termiki prosesdəki parçalanma sürətindən böyükdür. Bu da radiasiyanın stimullaşdırıcı rolunu göstərir və molekulyar hidrogenin əmələgəlmə sürətinin və energetik çıxımının qiymətləri ilə uzlaşır.

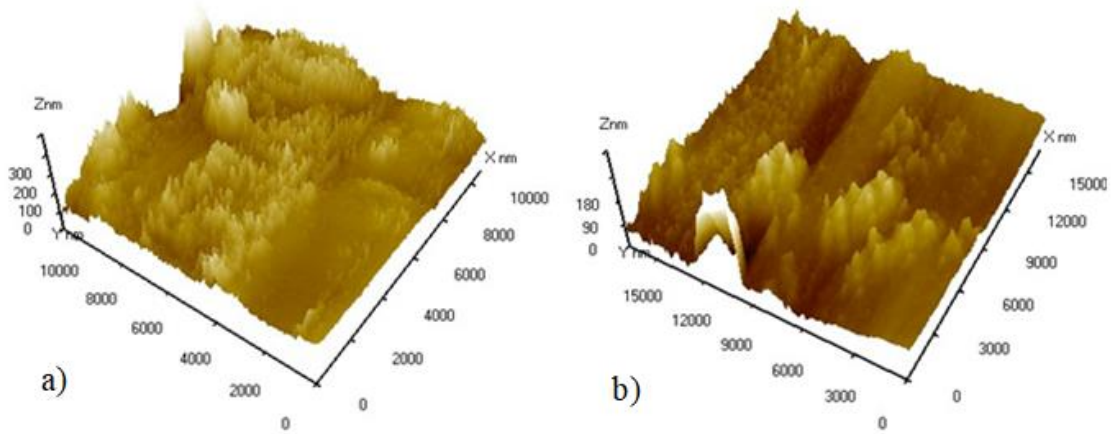
2. Müəyyən olunmuşdur ki, γ - kvantların təsiri ilə nano-Si/H₂O heterosistemində otaq temperaturunda (T=300K) suyun parçalanması zamanı aralıq – aktiv məhsullar (hidridlər və hidrosil qruplar) əmələ gəlir.

4.5. Si/H₂O sistemində silisium səthinin radiasiya-termiki oksidləşməsi prosesinin Atom-Qüvvə Mikroskopu vasitəsilə tədqiqi

4.3 bölməsində, 300-673K temperatur dəyişmələrində, 50 nm hissəcik ölçülü nano-Si-un müxtəlif təzyiqdə su buxarı ilə təmasda gedən termiki və radiasiya-termiki proseslərdən, suyun çevrilməsi zamanı molekulyar hidrogenin alınması qanunauyğunluqları verilmişdir. Hər iki proseslər zamanı nano-Si səthi oksidləşir [3, s.63-67], [32, s.55-60]. Si/H₂O sistemlərində suyun termiki və radiasiya-termiki çevrilməsindən molekulyar hidrogenin alınması prosesi Si-un hissəcik ölçülərindən və sistemin temperaturundan asılı olaraq dəyişir.

Bu məqsədlə səthi təmizlənmiş, pardaxlanmış və cilalanmış silisium folqası T=523K temperaturda hava şəraitində termiki işlənmişdir. Sonra tədqiqat işi iki mərhələdə aparılmışdır: 1 – ilkin olaraq; 2 – folqa ampulaya yerləşdirilərək, T=673K temperaturda, vakuum şəraitində (10^{-3} mm c. st.) termiki işlədikdən sonra onun üzərinə bidistillə olunmuş lazımı miqdarda su qovularaq (T=673K temperaturda su buxarının təzyiqi 3 atm olmaq şərti ilə) bağlanmışdır. Sonradan həmin ampula γ -kvantların təsiri ilə (T=673K) şüalandırılmışdır. Şüalanmanın təsiri ilə gedən radiasiya-termiki proseslər zamanı folqanın səthinin oksidləşməsi morfoloqiyası və nahamarlığı Atom-Qüvvə Mikroskopu (AQM) vasitəsilə tədqiq edilmişdir. AQM vasitəsilə silisium folqasının $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ səthində aparılan səth morfoloqiyaları və nahamarlığı 3D ölçüdə sistemdə silisiumun səthinin radiasiya-termiki oksidləşməsi çəkilmişdir (şəkil 4.5.1.).

Şəkil 4.5.1., 4.5.2. –də üçölçülü səth, onların histoqramları ilkin nümunədə silisium folqa spektrlərinin 3D ölçüdə histoqram (a) və sonra isə Silisium folqasının 673K temperaturda qamma-kvantların təsiri ilə, reaksiya mühitində su buxarının P=3 atm təzyiqdə su buxarı ilə birgə sistemdə silisiumun səthinin oksidləşməsi nəticəsində çəkilmiş histoqram (b) təqdim edilib.

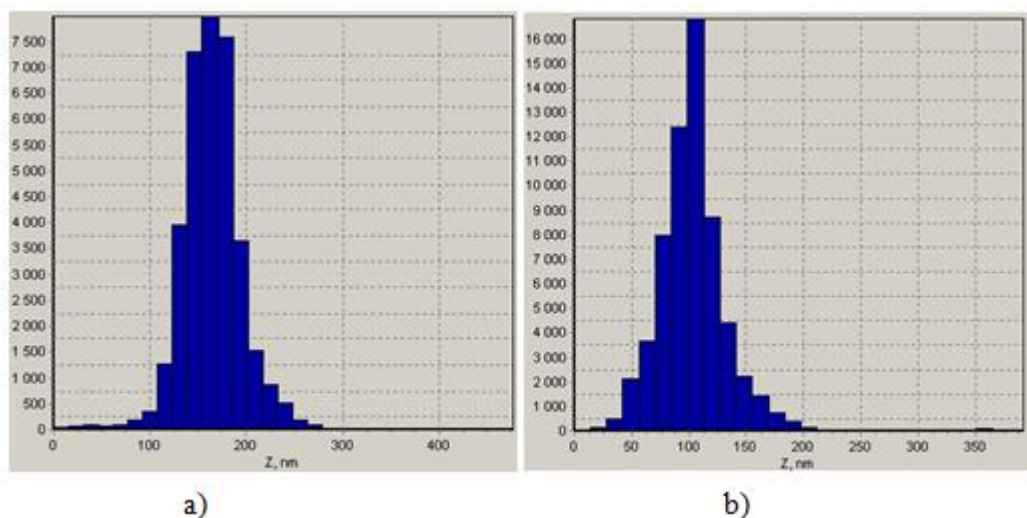


Şəkil 4.5.1. AQM vasitəsilə silisium folqasının $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ səthində aparılmış səth morfolojiyaları və nahamarlığı: a) 3D ölçüdə ilkin, b) 3D ölçüdə γ -kvantların ($T=673\text{K}$, $P=18,17 \text{ rad/san}$, $p=3 \text{ atm}$) təsiri ilə, reaksiya mühitində $\text{Si}/\text{H}_2\text{O}$ sistemdə silisiumun səthinin oksidləşməsi

Qüsurları səthi dəyişikliklər və bərk oksid qat ($d = 45-110 \text{ nm}$) formalaşması ilə müşayiət etmək olur (şəkil 4.5.1.b). Şəkil 4.5.1-də nanohissəciklər 150 nm ölçü ilə nazik oksid təbəqəşəklində alınır. Şəkil 4.5.2.-da silisium folqasında səth elementlərinin paylanma histoqramı göstərilmişdir. Burada ilkin olaraq silisium folqasında səth elementlərinin paylanma (a) və γ -kvantların təsiri ilə silisium folqasının $T=773\text{K}$ temperaturda ($P=18,17 \text{ rad/san}$, $t=5 \text{ saat}$) silisium səthinin radiasiya-termiki oksidləşməsi ilə səth elementlərinin paylanması histoqramı verilmişdir. Histoqramda silisium folqasında səth elementlərinin radiasiya-termiki oksidləşməsi zamanı paylanması $50 - 200 \text{ nm}$ -ə (şəkil 4.5.2. b) qədər ölçüləri ilə müxtəlif növ geniş sahə əhatə edir.

Eyni zamanda 15 dəqiqəlik əlaqə müddətinin artması ilə də paylama bölgəsinin başlanğıcı nisbətən böyük ölçüdə nanohissəciklərə doğru dəyişir və bir neçə dəfə kiçik ölçüdə olan hissəciklərin sayının azalması ilə müşayiət olunur (şəkil 4.5.2. b). Histoqramlardan görüldüyü kimi, γ -kvantların təsiri ilə şüalanma zamanı $t=1 \text{ saat}$ olduqda, nano ölçüsü paylama əyri şəkli simetrikə yaxınlaşır və sağ tərəfdə asimmetriyə çıxarılır. Histoqramın varlığı ilə xarakterizə olunan nanoklasterlərin meydana gəlməsini göstərən $400-600 \text{ nm}$ nanohissəciklərin 3800

ədədə bərabər olan paylanmadır. Göründüyü kimi, bu oksigen nanoklasterləri davamlı oksid təbəqələrinin meydana gəlməsinin əsas elementləridir.



Şəkil 4.5.2. Silisium folqasında səth elementlərinin paylanma histoqramı: ilkin (a) və γ -kvantların təsirilə ($T=773K$, $P=18,17$ rad/san, su buxarının təzyiqi 3 atm) folqa səthinin radiasiya-termiki oksidləşməsi

Orginal silisium şəhəsinin səthinin AQM şəkillərinin histoqramları əsasən 25-50 nm (nüsxə 2200 ədəd) olan nanohissəciklərə əsasən nazik oksid şəkilinin formalaşmasında iştirak edirlər (şəkil 4.5.2.a).

Radiasiyanın təsirilə oksidləşmiş silisium folqanın səthinin histogramı 30-45 nm (qiyməti 2000 ədəd) olan nanohissəciklərin paylama bölgəsi ilə xarakterizə olunur. Hər iki halda simmetrik nanohissəciklərin Gauss ölçüsü paylanması müşahidə olunur.

Radiasiya zamanı τ (oksid folqasının qalınlığının 8 nm-dən 200 nm-ə çatdırılmasına müvafiq olaraq) 5 dəqiqədən 18 saatadək daha da artması silisium səthində nanohissəciklərin formalaşmasına gətirib çıxarır ki, ölçüləri orginal nümunələrdən 2 dəfə böyükdür. Bu vəziyyətdə silisium səthində davamlı oksid təbəqəsi meydana gəlir.

Beləliklə, ilkin və radiasiya-termiki oksidləşmiş silisiumun səthlərinin müqayisəli AQM analizi aşağıdakı nəticələri söyləməyə əsas verir:

1. Oksidləşmiş səth nisbətən daha nizamlı quruluşa malikdirlər,
2. Radiasiya termiki oksidləşmiş təbəqələr daha kiçik ölçülü hissəciklərin (1,5 dəfə kiçik, maksimum paylanma 100-150 nm) iştirakı xarakterizə olunurlar. Bu zaman hissəcikləri sayı ~2 dəfə (14000:650) artır.

IV fəslin nəticələri

1. γ -kvantların (^{60}Co , $P=22$ rad/san, $T=300\text{K}$) təsiri ilə $d=50, 100$ və $300\div 500$ nm hissəcik ölçülü $\text{Si}/\text{H}_2\text{O}$ yaradılan suspenziyalı sistemlərdə, silisium hissəciyindən suya ötürülən enerji daşıyıcıları (elektron-deşik cütü, eksitonlar, müxtəlif tipli radiasiya defektləri və s.) hesabına, suyun radiasiya-heterogen parçalanmasından alınan ümumi sistemə (suya) və ya suya görə təyin edilən molekulyar hidrogenin miqdarı, əmələgəlmə sürəti və energetik çıxımları suya əlavə olunan silisiumun kütləsinin $m_{\text{Si}} \leq 0,02$ q qiymətlərində, onunla düz mütənasib olaraq artır, $m_{\text{Si}} > 0,02$ q qiymətlərində isə hissəcik ölçülərindən asılı olaraq meyl bucağı kəskin azalır. Həmin ölçülərə uyğun molekulyar hidrogenin energetik çıxımları $G(\text{H}_2) = 10,9; 8,07$ və $5,24$ molekul/(100 eV) almışdır ki, bu da təmiz su ilə müqayisədə ($G_0(\text{H}_2) = 0,45$ molekul/(100 eV)) hiss olunacaq dərəcədə böyükdür. Nano-Si-a ($d=50$ nm) görə təyin edilən molekulyar hidrogenin əmələgəlmə sürəti və energetik çıxımı $m_{\text{Si}} \leq 0,02$ q qiymətlərində demək olar ki, dəyişməyir ($G(\text{H}_2)=1788$ molekul/(100 eV)), $m_{\text{Si}} > 0,02$ q qiymətlərində isə azalma müşahidə olunur.

2. γ -kvantların (^{60}Co , $P=18,17$ rad/san, $T=300\text{K}$) təsiri ilə $d=50$ nm hissəcik ölçülü nano-Si səthinin suyun müxtəlif dolma dərəcəsində ($\theta=0,25; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0$ və $10,0$) aparılan tədqiqatlar göstərir ki, molekulyar hidrogenin energetik çıxımı, $\theta < 4$ olduqda səthin dolma dərəcəsilə düz mütənasib olaraq artır, $\theta \geq 4$ qiymətlərində isə meyl bucağı kəskin azalır. Səthin dolma dərəcəsinin $\theta=4$ qiymətində $d=50, 100, 300\div 500$ nm hissəcik ölçülü $\text{Si}/\text{adsorbsiya}$ olunmuş su sistemlərində suyun radiasiya-heterogen parçalanmasından alınan molekulyar

hidrogenin energetik çıxımları uyğun olaraq $G(H_2)=2,7; 1,7; 1,15$ molekul/(100 eV) qiymətlərini alınmışdır.

3. $T=673K$ temperaturda, $d=50$ nm hissəcik ölçülü nano- Si/H_2O sistemlərində, su buxarının sıxlığını $\rho_{H_2O}=0,25; 0,5; 1; 3$ və 8 mq/sm³ qiymətlərində suyun termiki və γ - kvantların (⁶⁰Co, $P=18,17$ rad/san) təsirlə radiasiya-termiki parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin miqdarı, əmələgəlmə sürəti və energetik çıxımı $\rho < 3$ mq/sm³ qiymətlərində, onunla düz mütənəsib olaraq artır, $\rho \geq 3$ mq/sm³ qiymətlərində isə artım sürəti kəskin azalır.

4. $d=50$ nm hissəcik ölçülü nano- Si/H_2O sisteminlərində, reaksiya mühitində su buxarının sıxlığının sabit $\rho=8$ mq/sm³ qiymətində, suyun termiki və radiasiya-termiki parçalanmasından alınan molekulyar hidrogen, $300K \leq T \leq 473K$ temperatur dəyişməsində yalnız radiasiya-termiki proseslərdən alınır ki, bu prosesin aktivləşmə enerjisi-1,07 kC/mol təyin edilmişdir. $573K \leq T \leq 673K$ temperatur dəyişməsində isə həm termiki, həm də radiasiya-termiki proseslərdən alınır ki, həmin proseslərin aktivləşmə enerjiləri uyğun olaraq - 68,6 kC/mol və 53,83 kC/mol-a bərabər təyin edilmişdir.

5. $300K \leq T \leq 673K$ temperatur dəyişmələrində, nano- Si/H_2O sistemində suyun termiki və γ - kvantların (⁶⁰Co, $P=18,17$ rad/san) təsirlə radiasiya-termiki parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin energetik çıxımında radiasiyanın payına $G(H_2)=2,87 \div 4,4$ molekul/(100 eV) aralığında dəyişir.

6. İlkin və radiasiya-termiki oksidləşmiş silisiumun səthlərinin müqayisəli AQM analizi aşağıdakı nəticələri söyləməyə əsas verir: 1) Oksidləşmiş səth nisbətən daha nizamlı quruluşa malikdirlər, 2) Radiasiya-termiki oksidləşmiş təbəqələr daha kiçik ölçülü hissəciklərin (1,5 dəfə kiçik, maksimum paylanma 100-150 nm) iştirakı xarakterizə olunurlar. Bu zaman hissəcikləri sayı ~2 dəfə (14000:650) artır.

NƏTİCƏLƏR

1. Model əsasında kiçik enerjili elektronlarla Si atomları arasında prosesin fiziki mərhələsində hesablanan qeyri-elastiki toqquşma məhsulların energetik çıxımları: -müxtəlif MO-ların birbaşa birqat ionlaşmasından alınan elektron-deşik cütü $G(h^+e^-) = 6,06 \div 3,66$ elektron-deşik cütü/(100 eV) və müxtəlif elektron-həyəcanlanma hallarının $G(Si^*) = 18,9 \div 9,55$ həyəcanlanma halı/(100 eV), sonrakı fiziki-kimyəvi mərhələsində isə elektron-deşik cütünün $G(h^+e^-) = 24,97 - 13,21$ elektron-deşik cütü/(100 eV) alınmışdır.

2. Müəyyən edilmişdir ki, γ -kvantların təsiri ilə nano-Si daxilində əmələ gələn və hissəcik səthindən su daxilinə emissiya olunaraq orada solvatlaşan elektronların energetik çıxımı hissəciyin ölçüsündən və elektronun kinetik enerjisindən asılı olaraq dəyişir. Orta qaçış məsafəsi $\lambda \geq 2R$ şərtini ödəyən elektronların hamısı nanohissəcik səthindən su daxilinə emissiya olunurlar.

3. γ -kvantların təsiri ilə, nano-Si($d=50$ nm)/H₂O sistemində suyun parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin energetik çıxımı, $\theta \leq 2$ qiymətlərində səthin dolma dərəcəsilə düz mütənasib olaraq artması, $\theta > 2$ isə meyl bucağının kəskin azalması müəyyən edilmişdir. $d=50, 100, 300 \div 500$ nm hissəcik ölçülü Si/H₂O adsorbsiyalı ($\theta=4$) sistemlərdə suyun radiasiya-heterogen parçalanmasından alınan silisiuma görə təyin edilən molekulyar hidrogenin energetik çıxımları uyğun olaraq $G(H_2)=2,7; 1,7$ və $1,15$ molekul/(100 eV) nüəyyən edilmişdir. Bu sistemdə enerjinin rekombinasiya və eksiton mexanizmlərinə görə ötürülməsindən model əsasında hesablanan molekulyar hidrogenin energetik çıxımı $G_n(H_2)=2-3,6$ molekul/100 eV alınmışdır.

4. γ -kvantların təsiri ilə $d=50, 100$ və $300 \div 500$ nm hissəcik ölçülü Si/H₂O yaradılan suspenziyalı sistemlərdə, suyun parçalanmasından alınan və suya görə təyin edilən molekulyar hidrogenin maksimum energetik çıxımları üçün uyğun olaraq $G(H_2)=10,9; 8,07$ və $5,24$ molekul/100eV qiymətləri almışdır. Bu sistemdə molekulyar hidrogenin əmələgəlmə sürəti və energetik çıxımının Si-un kütləsinin $m_{Si} \leq 0,02q$ qiymətlərində, onunla düz mütənasib olaraq artması,

$m_{Si} > 0,02q$ qiymətlərində isə hissəcik ölçülərindən asılı olaraq meyl bucağının kəskin azalması müəyyən edilmişdir. Model əsasında enerjinin rekombinasiya və eksiton mexanizmlərinə görə ötürülməsi və nanohissəcik səthindən su daxilinə emissiya olunaraq orada solvatlaşan elekytonlara görə hesablanan molekulyar hidrogenin energetik çıxımı $G_n(H_2) = 6,6-12,5$ molekul/100 eV alınmışdır.

5. Nano-Si($d=50$ nm)/H₂O sistemində $T=673K$ temperaturda, reaksiya mühitində su buxarının sıxlığının $\rho=0,25; 0,5; 1; 3$ və 8 mq/sm³ qiymətlərində suyun termiki və γ -kvantların təsiri ilə radiasiya-termiki parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin energetik çıxımı $0 < \rho < 3$ mq/sm³ qiymətlərində onunla düz mütənasib olaraq artması, $\rho \geq 3$ mq/sm³ qiymətlərində isə artım sürətinin kəskin azalması müəyyən edilmişdir.

6. Nano-Si/H₂O sistemində, reaksiya mühitində suyun sıxlığının $\rho=8$ mq/sm³ qiymətində suyun termiki və γ -kvantların təsiri ilə radiasiya-termiki parçalanmasından alınan molekulyar hidrogen $300K \leq T \leq 473K$ temperatur dəyişməsində yalnız radiasiya-termiki proseslərdən alınır ki, bu proseslərin aktivləşmə enerjisi $1,07$ kC/mol, $573K \leq T \leq 673K$ temperatur dəyişməsində isə həm termiki, həm də radiasiya-termiki proseslərdən alındığı göstərilmiş, həmin proseslərin aktivləşmə enerjiləri uyğun olaraq $68,6$ kC/mol və $53,83$ kC/mol-a bərabər təyin edilmişdir. $300K \leq T \leq 673K$ temperatur dəyişmələrində, həmin sistemdə suyun parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin radiasiyanın payına görə hesablanan energetik çıxımının $G(H_2) = 2,7-4,4$ molekul/100·eV aralığında dəyişir.

ƏDƏBİYYAT SİYAHISI

1. Bəşirova, S.M. Elektronların təsirlə nanohissəcik/su sistemində nanohissəcik səthindən su daxilinə emissiya olunan elektronların hesablanması // –Bakı: Azərbaycan Milli Aerokosmik Agentliyinin xəbərləri, –2019, №3(22), –s. 62-68.
2. Bəşirova, S.M. İonlaşdırıcı şüaların təsirlə nanohissəcik/su sistemində nanohissəcik səthindən su daxilinə emissiya olunan elektronların faiz nisbətinin hesablanması / S.M. Bəşirova, Y.D. Cəfərov, V.S. Mirzəyev, K.T. Eyubov // –Bakı: AMEA Radiasiya Problemləri İnstitutu, –2018, cild5, №2, –s.133-139.
3. Bəşirova, S.M. Qamma-kvantların təsirlə nano- Si/H₂O suspenziyalı sistemdə suyun radiolizi prosesinə silisiumun kütləsinin təsiri // –Bakı: Azərbaycan Milli Aerokosmik Agentliyinin xəbərləri, –2019, №4(22), –s. 63-67.
4. Bəşirova, S.M. Qamma-kvantların təsirlə nano-Si+H₂O sistemində gedən suyun radiolizi prosesində silisiumun rolu // –Bakı: Qafqaz Universiteti, Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 93-cü ildönümünə həsr olunmuş Gənc Tədqiqatçıların IV Beynəlxalq Elmi Konfransının materialları, –29-30 aprel, –2016, –s. 88-90.
5. Bəşirova, S.M. Qamma-kvantların təsirlə nano-Si+H₂O sistemində suyun radiolizindən alınan molekulyar hidrogenin radiasiya-kimyəvi çıxımının silisium kütləsindən və hissəcik ölçüsündən asılılığı // –Bakı: BMU, Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 95-ci ildönümünə həsr olunmuş Gənc Tədqiqatçıların II Beynəlxalq Elmi Konfransının materialları, –2018, –s. 87-89.
6. Bəşirova, S.M. Nano - Si-un müxtəlif sıxlıqda su buxarı ilə təmasda, suyun termiki və radiasiya-termiki çevrilməsindən molekulyar hidrogenin alınması / S.M. Bəşirova, A.P. Abdullayev, S.İ. Hüseynova, Y.D. Cəfərov // –Bakı: Azərbaycan Milli Aerokosmik Agentliyinin xəbərləri, –2018, №2(21), –s. 56-61.

7. Bəşirova, S.M. Nano-Si+H₂O sisteminə qamma-kvantların təsirlə suyun radiolizindən alınan molekulyar hidrogenin radiasiya-kimyəvi çıxımının silisim hissəciklərinin kütlə və ölçüsündən asılılığı // –Bakı: Milli Aviasiya Akademiyasının Elmi Əsərləri, –2018, №1, –s. 116-122.
8. Bəşirova, S.M. Si+H₂O sisteminin radiolizində molekulyar hidrogenin radiasiya-kimyəvi çıxımına kütlənin və ölçünün təsiri // –Bakı: “Akademik Elm Həftəliyi - 2015”, Beynəlxalq multidissiplinar forumun materialları, – 2015, –s. 272-274.
9. Bəşirova, S.M., Cəfərov, Y.D. Qamma-kvantların təsirlə Si+H₂O sistemində gedən suyun radiolizi prosesinə silisiumun kütlə və ölçü effektlərinin təsiri // – Bakı: Azərbaycan Milli Aerokosmik Agentliyinin xəbərləri, –2017, №1(20), – s. 53-59.
10. Bəşirova, S.M., Cəfərov, Y.D. Si+H₂O sistemində suyun radiolizi prosesində kütlə effekti // –Bakı: Azərbaycan Milli Aerokosmik Agentliyinin xəbərləri, – 2016, №2(19), –s. 52-60.
11. Bəşirova, S.M., Cəfərov, Y.D. Si+H₂O sistemində suyun termiki və radiasiya-termiki parçalanmasından alınan molekulyar hidrogenin tədqiqi // –Bakı: BDU, “Ekologiya: təbiət və cəmiyyət problemləri” mövzusunda III Beynəlxalq Elmi konfransın materialları, –2017, –s. 148-149.
12. Bəşirova, S.M., Cəfərov, Y.D., Axundzadə, H.N. Kiçik enerjili elektronlarla silisium atomları arasında qeyri-elastiki toqquşmaların riyazi modelləşdirilməsi // –Bakı: AzTU, Azərbaycan xalqının ümummilli lideri Heydər Əliyevin anadan olmasının 94-cü ildönümünə həsr olunmuş tələbə və gənc tədqiqatçıların “Gənclər və elmi innovasiyalar” mövzusunda respublika elmi-texniki konfransının materialları, –2017, –s. 338-342.
13. Bəşirova, S.M., Cəfərov, Y.D., Əliyev, S.M. Qamma-kvantların təsirlə kiçik ölçülü Si+H₂O sistemində gedən suyun radiolizi prosesindən molekulyar hidrogenin alınması // –Bakı: BDU, “Koordinasion birəşmələr kimyası: Analitik kimyanın aktual problemləri” mövzusunda Beynəlxalq Elmi konfransın materialları, –2017, –s. 159-160.

14. Cəfərov, Y.D., Bəşirova, S.M. Si+H₂O sistemində suyun radiolizi prosesində kütlə effekti // –Bakı: ANSU, “XəzərNeftQazYataq - 2016” elmi-praktiki konfransın materialları, –22-23 dekabr, –2016, –s. 640-645.
15. Ramazanov, M.Ə., Həsənov, A.Q. Nanotexnologiyadan Laboratoriya işləri // – Bakı: –2019. –s.51-70.
16. Агаев, Т. Н., Гаджиева, Н.Н., Меликова, С.З. Радиационное разложение воды в системе n-ZrO₂+n- SiO₂+H₂O // Международный форум «Ядерная наука и технологии», посвященный 60-летию Института Ядерной физики, –2017, –с.96-98.
17. Батурицкий, М.А. Взаимодействие ионизирующего излучения с веществом: учебное пособие. – Мн.: МГЭУ им. А.Д. Сахарова, 2005, – 118с.
18. Баширова, С.М. Влияние массы кремния на процесс радиолiza, протекающего при воздействии γ-квантов на суспензионную систему нано- Si/H₂O // “EurasiaScience” XXV Международная научно-практическая конференция, Научно-издательский центр “Актуальность.РФ”, Москва: –2019, часть II, –с.3-4.
19. Бугаенко, В.Л., Бяков, В.М., Гришкин, В.Л. Вторая всесоюзн. конф. по теор. и прикл. радиационной химии //Обнинск, 1990. Тез.докл. М.:НИИ техн.-эк. исслед., 1990, –29с.
20. Воеводин, В.Н. Конструкционные материалы ядерной энергетики – вызов 21 века // Вопросы атомной науки и техники. Серия: «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение», – Украина: – 2007, №2, – с.10-22.
21. Гарибов, А.А. Влияние адсорбционных процессов на протекание гетерогенного радиолiza воды в присутствии силиката бериллия / Я.Д. Джафаров, Г.З. Велибекова, Э.А. Самедов // Химия высоких энергий. – 2000, т. 34, №6, –с.421-425

22. Гарибов, А.А. Влияние концентрации воды в адсорбированной фазе на выход водорода при гетерогенном радиолизе воды / Х.Б. Гезалов и др // Химия высоких энергий, –1987, т.21, №6, –с.503-510.
23. Гарибов, А.А. Влияние отношения [Be]/[Si] в составе бериллийсиликата на его радиационно-каталитическую активность в процессе радиолитического получения водорода из воды / Я.Д. Джафаров, Р.Д. Касумов, Х.Б. Гезалов // Химия высоких энергий, –1990, т. 24, №2, – с.183-184.
24. Гарибов, А.А. Зависимости радиационно-каталитического действия Me^{2+} - SiO_3 в процессе радиолиза воды / М.Я. Бакиров, Я.Д. Джафаров, Г.З. Велибекова // Химия высоких энергий, –1984, Т.18, №6, –с.502-505.
25. Гарибов, А.А. Изучение радиационно-термического разложения воды на нано- ZrO_2 методом ИК-спектроскопии / Т.Н. Агаев, Г.Т. Иманова, С.З. Меликова, Н.Н. Гаджиева // Химия высоких энергий, –2014, т. 48, – с.239-243.
26. Гарибов, А.А. Кинетика радиационного и терموкаталитического разложения воды в присутствии нанодиоксида циркония / Т.Н. Агаев, Г.Т. Иманова, К.Т. Эюбов // ВАНТ. Серия «ФРП и РМ» –2015, №5, –с. 48-52.
27. Гарибов, А.А. Радиационно-гетерогенные процессы в контакте Al с водой / Г.З. Велибекова и др. // Химия высоких энергий, –1992, т.26, №3, –с.235-238.
28. Гарибов, А.А., Джафаров, Я.Д., Ширшов, Е.А. Спектр поглощения энергии при воздействии гамма-квантов на BeO // 4-я Международная конференция “Ядерная и радиационная физика”, Алма-Ата: –2003, – с.335-337.
29. Гарибов, А.А., Меликзаде, М.М. и др., Радиолиз адсорбированных молекул воды на окислах Al_2O_3 , La_2O_3 , Er_2O_3 , BeO // Химия высоких энергий, –1982, т.16, №3, –с.225-227.

30. Джафаров, Я.Д., Влияние массового и размерного эффектов кремния на процесс радиолиза воды, протекающего в системе $\text{Si}+\text{H}_2\text{O}$ под воздействием гамма – квантов / С.М. Баширова, А.А. Гарибов, К.Т. Эюбов // Вопросы атомной науки и техники (ВАНТ), Национальный научный центр “Харьковский физико-технический институт” Ул. Академическая, 1, г. Харьков, 61108, Украина: –2018, –с.35-39.
31. Джафаров, Я.Д., Гарибов, А.А. Mathematical modelling of physical stage of processes in BeO stimulated by low energy electrons // Международная конференция “Физико-химические процессы в неорганических материалах (ФХП-9)” Кемерово, –2004, т.1, –с.32-34.
32. Джафаров, Я.Д., Получение молекулярного водорода, образованного термическим и радиационно-термическим превращением воды в системе нано- $\text{Si}+\text{H}_2\text{O}$ / С.М. Баширова, А.А. Гарибов, К.Т. Эюбов // Вопросы атомной науки и техники (ВАНТ), Национальный научный центр “Харьковский физико-технический институт” Ул. Академическая, 1, г. Харьков, 61108, Украина, №1, –2019, –с.55-60.
33. Джафаров, Я.Д., Расчет поглощенной дозы гамма-облучения в оксидных диэлектриках / А.А. Гарибов, С.А. Алиев и др. // Атомная энергия, – 1987, т.63, вып.4, –с.269-270.
34. Ковалев, В.П. Вторичные электроны. М: Энергоатомиздат, –1987, –329с.
35. Левин, М.Н. и др. //Вестник ВГУ, Серия: Физика. Математика, –2008, №2, –с.30-36.
36. Максимкин, О.П. Влияние нейтронного облучения на межкристаллитную коррозию и коррозионное растрескивание низколегированного алюминиевого сплава САВ-1 / А.В. Яровчук, Л.Г. Турубарова, Д.С. Аулова, С.А. Карбышева, А.В. Русакова //ВАНТ Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение, –2011, (97), №2, –с.108-115.

37. Мамедов, С.Г. Гетерогенный радиолиз воды в присутствии цеолит содержащего катализатора Цеокар-2 / Дис. На соиск. Ученой степени канд. Хим. Наук, Баку. –1987, –40с.
38. Матясова, В.Е. Получения облучение бериллиевых материалов для ядерной и термоядерной энергетики избериллийсодержащих отходов ISSN / М.Л. Коцарь, С.Л. Кочубеева, В.И. Никонов // Вопросы атомной науки и техники, –2013, №2(84), –с.3-12.
39. Пикаев, А.К. Дозиметрия в радиационной химии. М.: Наука, –1975, – 312с.
40. Пикаев, А.К. Современная радиационная химия. Радиолиз газов и жидкостей. М., Наука, –1986, –360с.
41. Смоляр, В. А. Вычисление неупругого рассеяния электронов в твёрдых телах по теории Гризинского и по экспериментально измеренной диэлектрической функции / В. А. Смоляр, Чан Хай Кат // Известия ВолгГТУ. Серия электроника, измерительная техника, радиотехника и связь. – Волгоград, 2012, – № 6. – с.15-21.
42. Черняев, А. П. Взаимодействие ионизирующего излучения с веществом, М.; Физматлит –2004. –152с.
43. Agayev, T. N. An IR spectroscopic study of the gamma radiation on the nano-ZrO₂+nano- SiO₂+H₂O systems / T. N. Agayev, N.N. Gadzhieva, S.Z. Melikova, G.T. İmanova, I.A. Faradjzade // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surface, –2018, v.54, №5, –p.813-816.
44. Agayev, T.N., Gadzhieva, N.N., Melikova, S.Z. Fourier transform IR spectroscopic study of nano-ZrO₂+nano- SiO₂+H₂O systems upon the action of gamma radiation // Journal of Applied Spectroscopy, –2018. v. 85, №2, – p.365-369.
45. Ballrini, F. Stochastic aspects and uncertainties in the prechemical and chemical stages of electron tracks in liquid water: a quantitative analysis based on Monte Carlo simulations / F. Ballrini, M. Biggi, M. Merzagova, A.

- Ottolenghi, M. Dingfelger, W. Friedland, P. Jacob, H.G. Peretzke // *Radiation and Environmental Biophysics*, –2000. v.39, –p.179-188.
46. Barter, C.W., Wagner, C.D. Generation of catalytic activity in silica gel by ionizing radiation // *Journal of Physical Chemistry*, –1964. v.68, –p.2381-2383.
 47. Bautin, K.V. Exciton dynamics and energy transfer in beryllium oxide crystals with defects / K.V. Bautin, S.V. Kudyakov, I.N. Ogorodnikov, A.V. Kruzhalov, V.Y. Yakovlev // *Journal of Luminescence*, –1998. v.76-77, –p.467-469.
 48. Bigildeev, E.A., Michalik, V. Charged particle tracks in water of different phases. Monte Carlo simulation of electron tracks // *Radiation Physics and Chemistry*, –1992. v.47, –p.197-207.
 49. Björkbacka, Å. Role of the Oxide Layer in Radiation-Induced Corrosion of Copper in Anoxic Water / Å. Björkbacka, C. M. Johnson, Leygraf C., Jonsson M. // *Journal of Physical Chemistry C*, –2016. v.120 (21), –p.11450-11455.
 50. Borrmann, W., Fulde, P. Exchange and correlation effects on the quasiparticle band structure of semiconductors // *Physical Review B*, –1987. v.35, –p.9569-9580.
 51. Bouniol, P., Bjergbakke, E.A. Comprehensive model to describe radiolytic processes medium // *Journal of Nuclear Materials*, –2008. v.372(1), –p.1-15.
 52. Brodie-Linder, N. H₂ formation by electron irradiation of SBA-15 materials and the effect of CuII grafting / N. Brodie-Linder, S. Le Caër, M.S. Alam, J.P. Renault, C. Alba-Simionesco // *Physical Chemistry Chemical Physics*, –2010. v.12, –p.14188-14195.
 53. Brunet, F. Solid state NMR characterization of a controlled-pore glass and of the effects of electron irradiation / F. Brunet, T. Charpentier, S. Le Caër, J.P. Renault // *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, –2008. v.33, –p.1-11.
 54. Buck, E.C. Radiolysis Process Modeling Results for Scenarios, Prepared for U.S. Department of Energy Separations / E.C. Buck, R.S. Wittman, F.N. Skomurski, K.J. Cantrell, B.K. McNamara, C.Z. Soderquist // *Waste Form*

- Campaign Pacific Northwest National Laboratory, Radiolysis Process Model, –2012. –p.1-20.
55. Burns, P.C., Ewing, R.C., Navrotsky, A. Nuclear fuel in a reactor accident // Science // –2012. 335, –p.1184-1188.
 56. Buxton, G.V. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($^*OH/^*O^-$) in aqueous solution / G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross // Journal of Physical and Chemical Reference Data, –1988. v.17, –p.513-531.
 57. Caffrey, J.M., Allen, A.O. Radiolysis of pentane adsorbed on mineral solids // Journal of Physical Chemistry, –1958. v.62, –p.33-37.
 58. Carbol, P. Corrosion of irradiated MOX fuel in presence of dissolved H_2 / P. Carbol, P. Fors, S.V. Winckel, K. Spahiu, // Journal of Nuclear Materials, –2009. 392, –p.45-54.
 59. Cera, E., Bruno, J., Duro, L. Experimental determination and chemical modeling of radiolytic processes at the spent fuel /water interface // journal Radiochimica Acta, Stockholm, Sweden, –2007. –p.1-51.
 60. Champion, C., Hanssen, J., Hervieux, P.A. Moving from organ dose to microdosimetry: contribution of the Monte Carlo simulations // Journal of Chemical Physics, –2002. v.117, –p.197-204.
 61. Champion, C., Hanssen, J., Hervieux, P.A. Theoretical differential and total cross sections of water-molecule ionization by electron impact // Physics Review A, –2002. v.65, –p.102-111.
 62. Chan, W.F., Cooper, G., Brion, C.E. The electronic spectrum of water in the discrete and continuum regions. Absolute optical oscillator strengths for photoabsorption (6–200 eV) // Journal of Chemical Physics, –1993. v.178, –p.387-400.
 63. Chelnokov, E. Induced by Ionizing Radiation Electron Transfer at Oxide/Water Interfaces / E. Chelnokov, V. Cuba, D. Simeone, J.-M. Guigner,

- U. Schmidhammer, M. Mostafavi, S. Le-Caer // Journal of Physical Chemistry C, –2014. v.118 (15), –p.7865-7873.
64. Chemirisov, S.C., Werst, D.W., Trifunac, A.D. Formation, trapping and kinetics of H atoms in wet zeolites and mesoporous silica // Radiation Physics and Chemistry, –2001. v.60, –p.405-410.
65. Cobut, V. Monte-Carlo simulation of fast electron and proton tracks in liquid water / V. Cobut, Y. Frongillo, J.P. Patau, T. Goulet, M-J. Fraser, J-P. Jay-Gerin // Physical and physicochemical aspects Radiation Physics and Chemistry, –1998. 51, p.229-243.
66. Davidson, A.R., Ting, G. Average Physical Enhancement by Nanomaterials under X-ray Irradiation // Journal of Physical Chemistry C, –2014. v.118 (51), –p.30221–30228.
67. Dimitrijevic, N.M., Henglein, A., Meisel, D. Charge separation across the silica nanoparticle/water interface // Journal of Physical Chemistry B, –1999. v.103, –p.7073-7076.
68. Dingfelder, M. Comparisons of calculations with PARTRAC and NOREC: transport of electrons in liquid water / M. Dingfelder, R.H. Ritchie, J.E. Turner, W. Friedland, R.N. Hamm, // Radiation Research, –2008. 169, –p.584-594.
69. Dingfelder, M. Electron inelastic-scattering cross sections in liquid water / M. Dingfelder, D. Hantke, M. Inokuti, H.G. Paretzke // Radiation Physics and Chemistry, –1998. v.53, –p.1-18.
70. Ekeroth, E., Roth, O., Jonsson, M. The relative impact of radiolysis products in radiation induced oxidative dissolution of UO₂ // Journal of Nuclear Materials, –2006. 355, –p.38-46.
71. Emaietzoglou, D. Monte Carlo simulation of the energy loss of low-energy electrons in liquid water / D. Emaietzoglou, K. Karava, G. Papamichael, M. Moscovich // Physics in Medicine & Biology, –2003. v.48, –p.2355-2371.
72. Garibov, A.A. Radiation-heterogenic processes of hydrogen accumulation in water-cooled nuclear reactors // NUKLEONIKA, –2011, v.56(4), –p.333-342.

73. Garibov, A.A. Water Radiolysis in the Presence of Oxides // 5-th Tihany Symposium on Radiation Chemistry, –1983. v.1, –p.377-384.
74. Garibov, A.A., Heterogeneous radiolysis of water: effect of the concentration of water in the adsorbed phase on the hydrogen yield / A.A. Garibov, K.B. Gezalov, G.Z. Velibekova, M.K. Ramazanova, R.D. Kasumov, T.N. Agaev, A.M. Gasanov // High Energy Chemistry, –1987. v.21, –p.416-420.
75. Glinka, Y.D., Lin, S.-H., Chen, Y.-T. Two-photon-excited luminescence and defect formation in SiO₂ nanoparticles induced by 6.4-eV ArF laser light. Physical Review B, –2000. v.62, –p. 4733-4743.
76. Goddard, W.A., Hunt, W.J. The Rydberg nature and assignments of excited states of the water molecule // Chemical Physics Letters, –1974. v.24, – p.464-471.
77. Gorfinkiel, J.D., Morgan L.A., Tennyson J. Electron impact dissociative excitation of water within the adiabatic nuclei approximation // Journal of Physics B, –2002. v.35, –p.543-555.
78. Griscom, D.L. Defect structure of glasses // Journal of Non-Crystalline Solids, –1985. v.73, –p.51-77.
79. Gryzinsky, M.M. Two-particle collisions. II. Coulomb collisions in the laboratory system of coordinates / Physics Review, –1965. v.138, №2A, – p.322-335.
80. Gürtler, P., Saile, V., Koch, E.E. Rydberg series in the absorption spectra of H₂O and D₂O in the vacuum ultraviolet // Chemical Physics Letters, –1977. v.51, –p.386-391.
81. Haynes, M.A., Lohmann, B. Low-energy triple differential cross sections for argon 3s electron impact ionization // Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, –2000. v.33(21), –p. 4711-4721.
82. Hollman, K.W. Differential cross sections for secondary electron production by 1.5-keV electrons in water vapor / K.W. Hollman, G.W. Kerby, M.E. Rudd, J.H. Miller, S.T. Manson // Physical Review A, –1988. v.38, –p.3299-3302.

83. Hosono, H., Kawazoe, H., Matsunami, N. Experimental evidence for Frenkel defect formation in amorphous SiO₂ by electronic excitation // *Physical Review Letters*, –1998. v.80, –p.317-320.
84. Ismail-Beigi, S., Louie, S.G. Self-trapped excitons in silicon-dioxide: mechanism and properties // *Physical Review Letters*, –2005. v.95, – p.154601-15625.
85. Itoh, C., Tanimura, K., Trukhin, A.N. Time-resolved spectroscopic study of self-trapped excitons in germanium oxides // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 1996. v.116, –p.72-76.
86. Itoh, N. Self-trapped exciton model of heavy-ion track registration // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, –1996. v.116, –p.33-36.
87. Iwamatsu, K., Sundin, S., LaVerne, J. A. Hydrogen peroxide kinetics in water radiolysis // *Radiation Physics and Chemistry*, –2018. v.145, –p.207-212.
88. Jafarov, Y.D. Mathematical modeling of radiolysis process of water under the impact of low-energy electrons // *Problems of Atomic Science and Technology*, N5, Series: Nuclear Physics Investigations, 56, –2011. –p.42-47.
89. Jafarov, Y.D., Bashirova, S.M., Aliyev, S.M. Dependence of the yield of molecular hydrogen obtained from radiation- heterogeneous decomposition of water on particle size of silica and filling rate of particle surface of water in Si+H₂O system by the influence of gamma-quanta // *Azerbaijan National Academy of Sciences Institute of Radiation Problems, Journal of Radiation Researches*, Volume 4, №2, –2017. –p.16-23.
90. Jafarov, Y.D., Bashirova, S.M., Aliyev, S.M. The impact of mass and size effects on the water Radiolysis process in Si+H₂O system // *Azerbaijan National Academy of Sciences Institute of Radiation Problems, Journal of Radiation Researches*, Volume 2, №2, –2015. –p.21-26.
91. Kaplan, I.G., Sukhonosov, V.Y. Simulation of the passage of fast electrons and the early stage water radiolysis by the Monte Carlo method // *Journal of Radiation Research*, –1991. v.127, –p.1-10.

92. Kim, Y.K., Desclaux, J.P. Ionization of carbon, nitrogen, and oxygen by electron impact // *Physical Review A*, –2002. v.66, –p.012708-012712.
93. Kim, Y.K., Johnson, W.R., Rudd, M.E. Cross sections for singly differential and total ionization of helium by electron impact // *Physical Review A*, –2000. v.61, –p.032702-032706.
94. Kim, Y.K., Rudd, M.E. Binary-encounter-dipole model for electron impact ionization // *Physical Review A*, –1994. v.50, –p.3954-3967.
95. Kimura, M. A comparative study of electron and positron-polyatomic molecule scattering / M. Kimura, O. Sueoka, A. Hamada, Y. Itikawa // *Advances in Chemical Physics*, –2000. v.111, –p.537-622
96. Koutsky, J., Kosik, J. Radiation damage of structural materials // *Materials science monographs*. Elsevier Science, 1st Edition, –1994. v. 79, –360p.
97. Kumagai, Y. Hydrogen Production by γ -Ray Irradiation from Different Types of Zeolites in Aqueous Solution / Y. Kumagai, A. Kimura, M. Taguchi, M. Watanabe // *Journal of Physical Chemistry C*, –2017. v.121 (34), –p.18525–18533.
98. Kutcher, G.J., Green, A. A model for energy deposition in liquid water / *Radiation Research*, –1976. 67, –p.408-425.
99. LaVerne, J.A. H₂ formation from the radiolysis of liquid water with zirconia // *Journal of Physical Chemistry B*, –2005. v.109, –p.5395-5397.
100. LaVerne, J.A., Dowling –Medley, J. Combinations of Aromatic and Aliphatic Radiolysis // *Journal of Physical Chemistry A*, –2015. v.119(40), –p.10125-10129.
101. LaVerne, J.A., Pimblott, S.M. New mechanism for H₂ formation in water electron // *Journal of Physical Chemistry A*, –2000. v.104, –p.9820-9822.
102. LaVerne, J.A., Tandon, L. H₂ production in the radiolysis of water on CeO₂ and ZrO₂ // *Journal of Physical Chemistry B*, –2002. v.106, –p.380-386.
103. LaVerne, J.A., Tonnies, S.E. H₂ production in the radiolysis of aqueous SiO₂ Suspensions and Slurries // *Journal of Physical Chemistry B*, –2003. v.107, –p.7277-7280.

104. Le Caër, S. Radiolysis of confined water: Hydrogen production at a high dose rate / S. Le Caër, P. Rotureau, F. Brunet, T. Charpentier, G. Blain, J.P. Renault, J.-C. Mialocq // *ChemPhysChem*, –2005. v.6, –p.2585-2596.
105. Le Caër, S. Water Radiolysis: Influence of Oxide Surfaces on H₂ Production under Ionizing Radiation // *Water*, –2011. v.3, –p.235-253.
106. Lindsay, B.G., Mangan, M.A. In Photon and Electron Interactions with Atoms, Molecules and Ions // *Landolt- Börnstein*, New York, v.17, –2003. – p.5001-5077.
107. Liu, X., Zhang, G., Thomas, J.K. Spectroscopic Studies of Electron and Hole Trapping in Zeolites: Formation of Hydrated Electrons and Hydroxyl Radicals // *Journal of Physical Chemistry B*, –1997. v.101, –p.2182-2194.
108. Matsunami, N., Hosono, H. Bi-self trapped-exciton model for Frenkel defect formation in amorphous SiO₂ by proton irradiation // *Physical Review Letters B*, –1999. v.60, –p.10616-10619.
109. Merga, G., Milosavijevic, B.H., Meisel, D. Radiolytic hydrogen yields in aqueous suspensions of gold particles // *J. Phys. Chem. B*. –2006. v.110, – p.5403- 5408.
110. Milne-Brownlie, D.S. Dynamics in electron-impact ionization of H₂O / D.S. Milne-Brownlie, S.J. Cavanagh, B. Lohmann, C. Champion, P.A. Hervieux, J. Hanssen // *Physics Review A*, –2004. v.69, –p.032701-032704.
111. Musat, Raluca M. Nanosecond Pulse Radiolysis of Nanoconfined Water / R.M. Musat, A.R. Cook, J.P. Renault, R.A. Crowell // *Journal of Physical Chemistry C*, –2012. v.116 (24), –p.13104-13110.
112. Nakashima, M., Masaki, N.M. Radiolytic hydrogen gas formation from water adsorbed on type Y zeolites // *Radiation Physics and Chemistry*, –1996. v.47, –p.241-245.
113. Nikjoo, H. Heavy charged particles in radiation biology and biophysics / H. Nikjoo, S. Uehara, D. Emfietzoglou, A. Brahme // *New Journal of Physics*, – 2008. 10 075006, –p.1-29.

114. Nikjoo, H., Uehara, S., Emfietzoglou, D., Cucinotta, F. A Track-structure codes in radiation research / *Radiation Measurements*, –2006. 41, –p.1052-1074
115. Norrfors K. K. γ -radiation induced corrosion of copper in bentonite-water systems under anaerobic conditions / K.K. Norrfors, A. Björkbacka, A. Kessler, S. Wold, M. Jonsson // *Radiation Physics and Chemistry*, v.144, –2018. –p.8-12.
116. Olivero, J.J., Stagat, R.W., Green, A.E.S. Electron deposition in water vapor, with atmospheric applications // *Journal of Geophysics Reseach*, –1972. v.77, –p.4797-4811.
117. Ouerdane, H. Radiolysis of water confined in porous silica: a simulation study of the physicochemical yields / H. Ouerdane, B. Gervais, H. Zhou, M. Beuve, J.P. Renault // *Journal of Physical Chemistry C*, –2010. v.114, –p.12667-12674.
118. Paretzke, H.G. Calculated yields and fluctuations for electron degradation in liquid water and water vapor / H.G. Paretzke, J.E. Turner, R.N. Hamm, H.A. Wright, R.H. Ritchie // *Journal of Chemical Physics*, –1986. v.84, –p.3182-3188.
119. Pasitina, B., Isabey, J., Hickel, B. The influence of water chemistry on the radiolysis of the primary coolant water in pressurized water reactors // *Journal of Nuclear Materials*, –1999. v.264, –p.309-318.
120. Pastina, B., LaVerne, J.A. Effect of molecular hydrogen on hydrogen peroxide in water radiolysis // *Journal of Physical Chemistry A*, –2001. v.105, –p.9316-9322.
121. Pastina, B., LaVerne, J.A., Pimblott, S.M. Dependence of molecular hydrogen formation in water on scavengers of the precursor to the hydrated electron // *Journal of Physical Chemistry A*, –1999. v.103, –p.5841-5846.
122. Petrik, N.G., Alexandrov, A.B., Vall, A.I. Interfacial energy transfer during gamma-radiolysis of water on the surface of ZrO_2 and some other oxides // *Journal of Physical Chemistry B*, –2001. v. 105, –p.5935-5944.

123. Pimblott, S.M., LaVerne, J.A. Stochastic simulation of the electron radiolysis of water and aqueous solutions // *Journal of Physical Chemistry A*, –1997. v.101, –p.5828-5838.
124. Plante, I., Francis, A. Cucinotta Cross sections for the interactions of 1 eV–100 MeV electrons in liquid water and application to Monte-Carlo simulation of HZE radiation tracks // *New Journal of Physics*, –2009. –p.2-24.
125. Rabe J.G., Rabe, B., Allen, A.O. Radiolysis in the adsorbed state // *Journal of the American Chemical Society*, –1964. v.86, –p.3887-3888.
126. Rabe, J.G., Rabe, B., Allen, A.O. Radiolysis and energy transfer in the adsorbed state // *Journal of Physical Chemistry*, –1966. v.70, –p.1098-1107.
127. Rao, V.S.M.V., Iga, I., Srivastava, S.K. Ionization cross- sections for the production of positive ions from H₂O by electron impact // *Journal of Geophysical Research*, –1995. v.100, –p.421-426.
128. Reiff, S. C., LaVerne, J. A. Gamma and He Ion Radiolysis of Copper Oxides // *Journal of Physical Chemistry C*, –2015. v.119(16), –p.8821-8828.
129. Reiff, S.C., LaVerne, J.A. Radiation-Induced Chemical Changes to Iron Oxides // *Journal of Physical Chemistry B*, 2015. –v.119(24), –p.7358-7365.
130. Reiff, S.C., LaVerne, J.A. Radiolysis of water with aluminum oxide surfaces // *Radiation Physics and Chemistry*, –2017. v.131, –p.46-50.
131. Rohlfig, M., Krüger, P., Pollmann, J., Quasiparticle band-structure calculations for C, Si, Ge, GaAs, and SiC using Gaussian-orbital basis sets // *Physical Review B*, –1993. 48, –p.17791-17805.
132. Roth, O., Hiroki, A., LaVerne, J.A. Effect of Al₂O₃ Nanoparticles on Radiolytic H₂O₂ Production in Water // *Journal of Physical Chemistry C*, –2011. v.115 (16), –p.8144-8149.
133. Roth, O., Dahlgren, B., LaVerne, J.A. Radiolysis of Water on ZrO₂ Nanoparticles // *Journal of Physical Chemistry C*, –2012. v.116 (33), –p.17619-17624.
134. Roth, O., LaVerne, J.A. Effect of pH on H₂O₂ production in the radiolysis of water // *Journal of Physical Chemistry A*, –2011. v.115(5), –p.700-708.

135. Rotureau, P. Radiolysis of confined water: Molecular hydrogen formation / P. Rotureau, J.P. Renault, B. Lebeau, J. Patarin, J.C. Mialocq // *ChemPhysChem*, –2005. v.6, –p.1316-1323.
136. Saeta, P.N., Greene, B.I. Primary relaxation processes at the band edge of SiO_2 // *Physical Review Letters*, –1993. v.70, –p.3588-3591.
137. Saglam, Z., Aktekin, N. Absolute total cross section for electron scattering on water in the energy range 25-300 eV // *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, –1990. v.23, –p.1529-1536.
138. Sander, M. U., Luter, K., Troe, J. On the Photoionization Mechanism of Liquid Water Bunsen-Ges // *Physical Chemistr*, –1993. v.97, –p.953-961.
139. Schatz, T., Cook, A.R., Meisel, D. Charge carrier transfer across the silica nanoparticle/water interface // *Journal of Physical Chemistry B*, –1998. v.102, –p.7225-7230.
140. Schofield, J. Radiolytic hydrogen generation at silicon carbide-water interfaces / J. Schofield, S.C. Reiff, S.M. Pimblott, J.A. LaVerne // *Journal of Nuclear Materials*, –2016. v.469, –p.43-50.
141. Shkrob, I.A., Trifunac, A.D. Spin-polarized H/D atoms and radiation chemistry in amorphous silica // *Journal of Chemical Physics*, –1997. v.107, –p.2374-2385.
142. Shluger A.L. Atomistic modelling of radiation effects: Towards dynamics of exciton relaxation / A.L. Shluger, J.L. Gavartin, M.A. Szymanski, A.M. Stoneham // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, –2000. v.166-167, –p.1-12.
143. Shluger, A., Stefanovich, E. Models of the self-trapped exciton and nearest-neighbor defect pair in SiO_2 // *Physical Review B: Condensed Matter*, –1990. v.42(15), –p.9664-9673.
144. Shoesmith, D. W., Kolar, M., King, F. A mixed-potential model to predict fuel (uranium dioxide) corrosion within a failed nuclear waste container // *Corrosion*, –2003. 59, –p.802-816.

145. Stevens-Kalceff, M.A. Electron-irradiation-induced radiolytic oxygen generation and microsegregation in silicon dioxide polymorphs // *Physical Review Letters*, –2000. v.84, –p.3137-3140.
146. Straub, H.C. Absolute partial cross sections for electron-impact ionization of H₂O and D₂O from threshold to 1000 eV / H.C. Straub, B.G. Lindsay, K.A. Smith, R.F. Stebbings // *Journal of Chemical Physics*, –1998. v.108, –p.109-116.
147. Stroes-Gascoyne, S., Garisto, F. Betteridge, J.S. The effects of alpha-radiolysis on UO₂ dissolution determined from batch experiments with ²³⁸Pu-doped UO₂ // *Journal of Nuclear Materials*, –2005. 346, –p.5-15.
148. Tarasov, V.F., Chemerisov, S.D., Trifunac, A.D. H-atom electron-spin polarization in irradiated water and ice confined in the nanopores of Vycor glass // *Journal of Physical Chemistry B*, –2003. v.107, –p.1293-1301.
149. Thomas, J.K. Physical aspects of radiation-induced processes on SiO₂, gamma-Al₂O₃, zeolites and clays // *Chemical Reviews*, –2005. v.105, –p.1683-1734.
150. Turner, J. E. A Monte Carlo of initial energies of Compton electrons and photoelectrons in water irradiated by photons with energies up to 2MeV / J.E. Turner, R.N Hamm, H.A. Wright, J.T. Módodo, G.M.A. Sordi // *Health Physics*, –1980. 39, –p.49-55.
151. Turner, J.E. Studies to link the basic radiation physics and chemistry of liquid water / J.E. Turner, R.N. Hamm, H.A. Wright, R.H. Rachie, J.L. Magee, A. Chatterjee, W.E. Bolch // *Radiation Physics and Chemistry*, –1988. v.32, –p. 503-510.
152. Uehara, S., Nikjoo, H. Monte Carlo simulation of water radiolysis for low-energy charged particles // *Journal of Radiation Research*, –2006. v.47, –p. 69-81.
153. Williamson, A. J. Diffusion quantum Monte Carlo calculations of the excited states of silicon / A. J. Williamson, Q. H. Randolph, R.J. Needs, G. Rajagopal // *Physical Review B*, –1998. v.57, №19, –p.12140-12145.

154. Yamada, R. Hydrogen production in the γ -radiolysis of aqueous sulfuric acid solutions containing Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 or ZrO_2 fine particles / R. Yamada, R. Nagaishi, Y. Hatano, Z. Yoshida // International Journal of Hydrogen Energy, v.33(3), –2008. –p.929-936.
155. Yamada, R., Kumagai, Y., Nagaishi, R. Effect of alumina on the enhancement of hydrogen production and the reduction of hydrogen peroxide in the γ -radiolysis of pure water and 0.4 M H_2SO_4 aqueous solution // International Journal of Hydrogen Energy, v.36(18), –2011. –p.11646-11653.
156. Yamamoto, T.A. Hydrogen gas evolution from alumina nanoparticles dispersed in water irradiated with γ -ray / T.A. Yamamoto, S. Seino, M. Katsura, K. Okitsu, R. Oshima, Y. Nagara // Nanostructured Materials, – 1999. v. 12, №5, –p.1045-1048.
157. Zaider, M., Brenner, D.J., Wilson, W.E. The application of track calculations to radiobiology. I. Monte Carlo simulation of proton tracks // Journal of Radiation Research, –1983. v.95, –p.231-247.

İXTİSARLARIN SİYAHISI

AQM – atom qüvvə mikroskopu

MO- molekulyar orbitallar

IQ - infraqırmızı spektroskopiya

H_2O_2 - hidrogen peroksid

ρ_{H_2O} - suyun sıxlığı

\dot{D} - udulma dozasının gücü

$\sim W \rightarrow$ - şüalanma

$G(H_2)$ - molekulyar hidrogenin energetik çıxımı

ω_{RT} - radiasiya-termiki proseslərin sürəti

ω_T - termiki proseslərin sürəti

ω_r - radiasiya proseslərinin sürəti

T - temperatur, K

τ - şüalanma vaxtı

P - təzyiq