

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

Əlyazması hüququnda

**(RaO)_x(SiO₂)_y + H₂O SİSTEMİNDƏ GEDƏN RADİASIYA KİMYƏVİ
PROSESLƏRİN TƏDQIQI**

2305.01 – Nüvə kimyası

Kimya üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün təqdim edilmiş

DİSSERTASIYA

İddiaçı: _____ **Zaur Əflatun oğlu Mənsimov**

Elmi rəhbərlər: _____ kimya elmlər doktoru, Akademik
Adil Abdulxalıq oğlu Qəribov

_____ kimya elmlər doktoru, professor
Teymur Nəmətulla oğlu Ağayev

BAKI – 2022

M Ü N D Ə R İ C A T

İXTİSARLARIN SİYAHISI	4
GİRİŞ	5
İŞİN QISA MƏZMUNU	10
I FƏSİL. (RaO)_x(SiO₂)_y-İN SU İLƏ TƏMASINDA GEDƏN RADİASİYA KİMYƏVİ PROSESLƏRİN QANUNAUYGUNLUQLARI	
1.1. Atom-hidrogen energetikası və onun əsas istiqamətləri.....	14
1.2. Suyun radiolitik parçalanma proseslərinə təsir edən əsas faktorlar.....	16
1.3. Radiasiya-heterogen suyun parçalanma prosesləri.....	28
1.4. Suyun qəlpə radiolizi və onun perspektivləri	37
1.5. Radium və radium tərkibli birləşmələr və onların xassələri.....	42
1.6. Ədəbiyyat xülasəsinin nəticələri və dissertasiya işinin mövzusunun əsaslandırılması.....	44
II FƏSİL. EKSPERİMENTLƏRİN METODİKASI	
2.1. (RaO) _x (SiO ₂) _y tədqiqat obyektini kimi.....	46
2.2. (RaO) _x (SiO ₂) _y birləşməsinin fiziki-kimyəvi metodlarla analizi	54
2.3. Tədqiqatların aparılması və şüalandırılma metodikası	57
2.4. Heterogen və radiolitik proseslərdə məhsulların analizinin metodikası.....	59
2.5. Radiasiya-heterogen proseslərdə parametrlərin xətalının təyini	62
III FƏSİL. RADİUM TƏRKİBLİ SİLİKATA DAXİLİ VƏ XARİCİ ŞÜALANMANIN TƏSİRİNİN TƏDQIQI	64
3.1. Radium tərkibli silikatın rentgen və İQ Furiye spektrometrik metodlarla tədqiqi.....	65
3.2. Radium tərkibli silikatın hidrat örtüyünə daxili və xarici şüalanmanın təsiri.....	71
3.3 Radium tərkibli silikatlarda daxili və xarici şüalanmanın elektrik keçiriciliyinə təsiri.....	79
3.4. Daxili və qamma şüalanmasının təsiri altında radiumlu silikat sistemlərində paramaqnit deffektlərin əmələ gəlməsi	96

IV FƏSİL. RADIUM TƏRKİBLİ SİLİKATLARIN SUYUN RADİASİON-HETEROGEN PARÇALANMASINDAN HİDROGENİN ALINMA PROSESLƏRİNƏ TƏSİRİ	100
4.1 Radium tərkibli silikatlarda daxili şüalanma enerjisinin təyini	100
4.2 Radium tərkibli silikatların səthində adsorbsiya olunmuş suyun radiolitik parçalanmasından hidrogenin alınma kinatikasının tədqiqi.....	102
4.3 Qamma şüaların təsiri altında radium tərkibli silikatlardan təmas mühitinə emissiya edən ikinci elektron hallarının suyun radiolitik parçalanmasında rolunun qiymətləndirilməsi.....	106
V FƏSİL. RADIUM TƏRKİBLİ SİLİKATLARIN İŞTİRAKI İLƏ SUYUN RADİOLİZİ PROSESLƏRİNDƏN HİDROGENİN ALINMASINA TEMPERATURUN TƏSİRİ110
5.1 Radium tərkibli silikatların iştirakı ilə suyun radiasiya heterogen parçalanması nəticəsində hidrogenin alınmasına temperaturun təsiri	111
5.2 Radium tərkibli silikatların iştirakı ilə suyun radiasion-termokatalitik parçalanma proseslərin reaksiya mühitində su buxarlarının sıxlığından asılılığı.....	121
5.3 Radium tərkibli silikatların iştirakı ilə suyun radiasion və radiasion-termokatalitik parçalanmasının mexanizmləri	123
NƏTİCƏLƏR.....	128
DİSSERTASIYANIN ƏSAS NƏTİCƏLƏRİ ÜZRƏ ÇAP OLUNMUŞ	
ELMİ İŞLƏRİN SİYAHISI	130
İSTİFADƏ EDİLMİŞ ƏDƏBİYYAT SİYAHISI.....	134

İXTİSARLARIN SİYAHISI

- DTA**-Differensial termik analiz
- EPR**- elektron paramaqnit rezonans
- FK** - faza keçidi
- G (H₂)** – hidrogenin radiasiya kimyəvi çıxımı
- İQ** - infraqırmızı spektroskopiya
- N_{H2}** –hidrogenin konsentrasiyası
- TGA**-termoqravimetrik analiz
- (RaO)_x(SiO₂)_y** -radium-silikat sistemi
- W_{RT}** - prosesin sürəti (radiasiya-termiki)
- W_R** – prosesin sürəti (radiasiya)
- W_T** – prosesin sürəti (termiki)
- ρ_{H2O}** – suyun sıxlığı
- τ** – şüalanma vaxtı
- D** – udulma dozası
- \dot{D}** – şüalanma dozasının gücü
- A** – aktivlik
- RS** – radium silikat
- TEOS** – tetraetilortosilikat
- HPGe** – germanium dedektorlu qamma spektrometr

GİRİŞ

Mövzunun aktuallığı. Atom - hidrogen energetikası son illərdə yenidən dövrün ən mühüm elmi texniki problemi kimi irəli çıxıb. Belə ki, artıq karbohidrogen mənşəli enerji mənbələrinin istifadəsi katastrofik ekoloji vəziyyət yaratdığından və digər alternativ enerji mənbələri isə qeyri stabil və güc faktorlarına görə tələbatı ödəmədiyindən atom-hidrogen energetikası və atom energetikası son illərdə yenə də dövrün ən aktual elmi texniki tədqiqat istiqamətlərindən biri olmuşdur. Bu məqsədlə də atom-hidrogen energetikası sahəsində geniş tədqiqat işləri aparılmaqdadır. Məlum olduğu kimi Radiasiya Problemləri İnstitutunda uzun illər bu sahədə tədqiqatlar aparılıb. Atom - hidrogen energetikasının aktual istiqamətlərindən biri də nüvə çevrilmə proseslərinin əsas enerji daşıyıcı zərrəciklərinin enerjisinin birbaşa suyun parçalanma proseslərində istifadəsidir. Ədəbiyyatda uran və plutonium izotoplarının neytronların təsiri altında parçalanma qəlpələrinin enerjisi hesabına suyun radiolitik parçalanmasında hidrogenin çıxımında və əsasən də hidrogenin alınma sürətində artım müşahidə olunub. Nəzərə alsaq ki, mövcud nüvə materialları alfa aktivdir və qəlpə radioliz proseslərində parçalanma prosesindən alınan alfa-hissəciklər, qamma-şüalar və qəlpələrin kinetik enerjisi hesabına yaranan temperaturun təsirini qiymətləndirməklə proseslərin mexanizminin verilməsi və texnologiyaların işlənməsində böyük əhəmiyyət kəsb edir. Odur ki, model radioaktiv izotopların parçalanma prosesindən alınan alfa-hissəciklərin, temperatur və qamma-şüaların təsiri altında suyun radiolitik parçalanma proseslərinin tədqiqi və qanunauyğunluqlarının aşkar edilməsi atom-hidrogen energetikası və nüvə texnologiyaları istiqamətində aktual problemlərdəndir. Uran sırası elementlərin parçalanmasının qız izotoplarından biri olan radioaktiv Ra^{226} izotopunun iştirakı ilə suyun radioliz və termoradioliz proseslərinin tədqiqinin həsr olunduğu dissertasiya işinin mövzusu yüksək aktuallığa malik olub, böyük əhəmiyyət kəsb edir. Qəlpə radiolizində parçalanan nüvəni radiasiya-katalitik aktiv oksid daşıyıcıya daxil edirlər. Təqdim olunmuş dissertasiya işində də Ra^{226} izotopu suyun radiolizində radiasiya-katalitik aktiv silikat üzərinə daxil edilib. Beləliklə müxtəlif miqdarda radium tərkibli

silikat sistemi əsasında qəlpə radiolitik üsulla sudan hidrogenin alınması proseslərində göstərilən problemlərin aydınlaşdırılmasına həsr olunmuş dissertasiya işinin aktuallığına heç bir şübhə yeri qalmır.

Dissertasiya işində mövcud eksperimental təcrübələr AMEA-nın Radiasiya Problemləri İnstitutunun bir neçə laboratoriyalarında yerinə yetirilmişdir.

Dissertasiya işinin məqsədi – tərkibində müxtəlif miqdarda (aktivlikdə) radioaktiv radium daxil edilmiş radium-silikatın iştirakı ilə suyun radiasiya-kimyəvi parçalanmasından hidrogen alınması prosesinə daxili alfa hissəciklərin, xarici qamma şüaların və temperaturun təsiri qanunauyğunluqlarının aşkar edilməsidir.

Məqsədə nail olmaq üçün aşağıdakı məsələlərin həlli qarşıya qoyulmuşdur:

- tərkibində müxtəlif aktivlikli radium olan $(\text{RaO})_x(\text{SiO}_2)_y$ sisteminin sintezi,
- alınmış $(\text{RaO})_x(\text{SiO}_2)_y$ sistemində radiumun aktivliyindən asılı olaraq struktur xüsusiyyətlərinin tədqiqi,
- $(\text{RaO})_x(\text{SiO}_2)_y$ -in iştirakı ilə suyun radiasion-katalitik parçalanmasından molekulyar hidrogenin alınmasında daxili alfa, xarici qamma – şüalanmaların və temperaturun rolunun qiymətləndirilməsi,
- $(\text{RaO})_x(\text{SiO}_2)_y$ -dən qamma kvantların təsiri altında təmas mühitinə emissiya edən ikinci elektron şüaların təsiri altında suyun parçalanmasından hidrogenin alınmasının tədqiqi
- radiumun daxili və xarici qamma- şüalanma enerjilərinin səthi səviyyəyə ötürülməsi və radiasiya-heterogen proseslərdə suyun $(\text{RaO})_x(\text{SiO}_2)_y$ -in səthində parçalanması nəticəsində müxtəlif temperaturlarda molekulyar hidrogenin alınması,
- differensial termik analiz vasitəsi ilə $(\text{RaO})_x(\text{SiO}_2)_y$ sistemlərində termiki və səthi fiziki-kimyəvi proseslərin tədqiqi,
- daxili alfa şüalanmanın və xarici qamma şüalanmanın $(\text{RaO})_x(\text{SiO}_2)_y$ sisteminin elektrofiziki xassələrinə təsirinin tədqiqi,
- $(\text{RaO})_x(\text{SiO}_2)_y$ sistemində γ -şüalanmanın təsiri altında paramaqnit radiasiya defektlərinin əmələ gəlməsinin tədqiqi,
- alınmış nəticələrin müzakirəsi və proseslərin mexanizminin verilməsi.

Tədqiqat obyektı olaraq analiz üçün təmiz SiO_2 və xüsusi hidroliz və məhlulda çökdürmə üsulu ilə müəyyən olunmuş temperatur intervalında dəmləməklə alınmış müxtəlif aktivlikli radium tərkibli silikat sistemləri götürülmüşdür.

İşin elmi yeniliyi:

İlk dəfə olaraq:

- qəlpə radiolitik proseslər üçün model variant kimi götürülmüş $(\text{RaO})_x(\text{SiO}_2)_y$ sisteminin iştirakı ilə suyun radiasiya-kimyəvi parçalanma prosesindən molekulyar hidrogenin alınması proseslərinin kinetik qanunauyğunluqları tədqiq olunub və kinetik parametrlər təyin edilib,

- radiumun aktivliyinin $(\text{RaO})_x(\text{SiO}_2)_y$ sisteminin iştirakı ilə suyun radiasiya və radiasiya-termokatalitik parçalanmasında hidrogenin çıxımına təsiri aşkarlanıb və energetik payı qiymətləndirilib,

- $(\text{RaO})_x(\text{SiO}_2)_y$ sisteminin iştirakı ilə suyun radiasiya katalitik parçalanmasından hidrogenin alınması sürəti və radiasiya kimyəvi çıxımına temperaturun $T=300\div 673\text{K}$ oblastında təsiri qanunauyğunluğu aşkar olunub, proseslərin aktivləşmə enerjiləri müəyyən olunub,

- qamma şüaların təsiri altında $(\text{RaO})_x(\text{SiO}_2)_y$ sistemindən təmas mühitinə emissiya edən ikinci elektron şüaların suyun radiasion-heterogen parçalanmasında rolu aşkarlanıb,

- qamma şüaların təsiri altında radioaktiv $(\text{RaO})_x(\text{SiO}_2)_y$ sistemində enerji daşıyıcıları rolu oynayan qeyri tarazlı yükdaşıyıcılarının əmələ gəlməsini xarakterizə etmək üçün elektrik keçiriciliyi və elektron paramaqnit rezonans (EPR) üsulları dəqiq olunub, lokallaşmış yükdaşıyıcıların identifikasiyası aparılıb, daxili və xarici şüaların elektrik keçiriciliyinə təsiri aşkar olunub.

İşin praktiki əhəmiyyəti: Alınmış nəticələr müasir dövrün aktual elmi- texniki problemi olan atom-hidrogen energetikası sahəsində böyük əhəmiyyət kəsb edir. Belə ki, alınmış nəticələr qəlpə radiasiya katalitik üsulla hidrogen alınması üçün katalizator seçimində istifadə olunacaqdır.

Bundan başqa radioaktiv silikat sistemində gedən radiasiya və radiasiya-termik proseslər işlənmiş nüvə materialları və radiokativ maddələrin saxlanma sistemlərində

hidrogen təhlükəsizliyinin təminində və radiasiya kimyəvi çevrilmə proseslərin rolunun xarakterizə edilməsində istifadə üçün də təklif oluna bilər.

Müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar:

- tərkibində müxtəlif aktivlikli radium qrupu olan radium-silikat sisteminin alınması, radioaktivliyi, quruluş və hidrat örtüyünün tədqiqi,

- radiumun aktivliyindən asılı olaraq $(\text{RaO})_x(\text{SiO}_2)_y$ sisteminin su ilə təmasında gedən radioliz proseslərinin öyrənilməsi,

- radium-silikatın su ilə təmasında gedən radiasiya-kimyəvi prosesləri nəticəsində müxtəlif temperaturlarda molekulyar hidrogenin əmələgəlmə kinetikasının tədqiq edilməsi,

- radium silikat sisteminin iştirakı ilə suyun radiolitik parçalanma prosesində səthi səviyyəyə və təmas mühitinə enerji ötürülməsinin rolunun xarakterizə olunması,

- radioaktiv radiumun alfa şüalarının və xarici qamma şüalarının radium-silikat sisteminin elektrik keçiriciliyinə təsiri,

- radioaktiv radiumun alfa şüalarının və xarici qamma şüaların təsiri altında paramaqnit radiasion defektlərin yaranması,

- γ -şüalarının təsiri altında radium-silikatda qeyri-tarazlı yükdaşıyıcıların əmələgəlməsi və səthi səviyyələrə ötürülmə prosesləri nəticəsində radiasiya-kimyəvi proseslərdə suyun parçalanması proseslərinin tədqiqi,

İşin aprobasiyası. Dissertasiya işinin nəticələri aşağıda göstərilən elmi konfranslarda müzakirə edilmişdir: M.Məlikzadənin 100 illik yubleyinə həsr olunmuş Beynəlxalq Konfrans “Nüvə enerjisinin dinc məqsədlərlə istifadəsi” 8-10 noyabr, Bakı Azərbaycan, 2010; Azərbaycan Respublikasının müstəqilliyinin 20 illiyinə həsr olunmuş Respublika Konfransı “Alternativ və bərpa olunan enerji mənbələrindən istifadənin perspektivləri” 1-2 iyun 2011, Bakı Azərbaycan; IV Beynəlxalq konfrans “Nüvə enerjisinin dinc məqsədlərlə istifadəsi perspektivləri” 23-25 noyabr, 2011; 6-я Международная Конференция «Ядерная и радиационная физика» 20-23 сентября, 2011, Алма-Ата, Казахстан; International Conference “Nuclear science and its application”, Samarkand, Uzbekistan, September 25-28, 2012; The V international conference perspectives of peaceful Use of nuclear energy,

November 21-23, 2012 Baku-Azerbaijan; Fizikanın müasir problemləri 4-cü respublika konfransının materialları. Bakı: Azərbaycan 2012; 9th International Conference Nuclear And Radiation Physics, 24-27 september 24-27, Almaty, Kazakhstan-2013; 10-я Международная Конференция «Ядерная и радиационная физика», 08-11 сентября, 2015, Казахстан; Международный Симпозиум «Новые Тенденции Развития Фундаментальной и Прикладной Физики: Проблемы, Достижения и Перспективы» Ташкент, 10-11 ноября, 2016 г; 11-я международная конференция «Ядерная и радиационная физика», 12-15 сентября 2017, с.194, г. Алматы, Республика Казахстан; International Scientific Forum «Nuclear Science and Technologies» Almaty, 2017; VIII международная конференция Семипалатинский испытательный полигон, 11-13 сентября 2018.

Nəşrlər. Dissertasiyanın mövzusu üzrə 26 elmi iş dərc olunmuşdur. Bu işlərdən 12-si Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında AAK-ın tələblərinə tam cavab verən yerli və xarici jurnallarda, digərləri isə Beynəlxalq konfrans və seminarlarda müzakirə olunmuş, tezislər şəklində dərc olunmuşdur.

İşin strukturu və həcmi. Dissertasiya işi girişdən, beş fəsildən, nəticələrdən və istifadə edilmiş ədəbiyyat siyahısından ibarətdir. İş 146 səhifədə şərh olunmuşdur, işdə 48 qrafik və şəkil, 16 cədvəl vardır. İstifadə edilmiş ədəbiyyat siyahısına 144 adda iş, o cümlədən müəllifin şəxsi məqalələri daxildir.

İŞİN QISA MƏZMUNU

Girişdə həll edilən problemin aktuallığı və müasir elmdə onun yeri əsaslandırılmış, tədqiqatın məqsədi və qoyulan məsələlər qısaca və dəqiq ifadə edilmiş, işin elmi yeniliyi və praktiki əhəmiyyəti verilmişdir. Dissertasiyanın fəsilələrinin qısa məzmunu şərh edilmiş və dərc edilmiş işlərin siyahısı verilmişdir.

Birinci fəsil ədəbiyyat icmalına həsr edilmiş, silisiumun oksigenli birləşmələrinin alınması, onların fiziki-kimyəvi xassələri, nüvə texnologiyası istiqamətində tətbiqi, suyun radiolizinin ümumi qanunauyğunluqları, ionlaşdırıcı şüaların və temperaturun radium-silikat sistemlərinə təsiri haqqında ətraflı son illərin ədəbiyyat məlumatları verilmişdir. Eyni zamanda bu sistemlərə xarici şüalanmanın təsiri nəticəsində gedən proseslər və həmçinin silikatların da səthində gedən proseslər haqqında dərc olunmuş elmi ədəbiyyatların qısa icmalı verilmiş, mövcud elmi ədəbiyyatlarda aparılan axtarış-təhlil işinə yekun vurularaq radium-silikat sistemlərinin mövcud xüsusiyyətləri, tətbiq sahələri nəzərə alınmaqla dissertasiya işinin mövzusunun seçiminin əsaslandırılması aparılıb.

İkinci fəsildə tərkibində müxtəlif aktivliyə malik radium saxlayan radiumlu silikat sistemlərinin sintezi və bu sistemlərin xüsusi aktivliyinin yüksək təmizlikli Ge-əsaslı detektorlu qamma-spektrometrdə təyini metodikası verilmiş, alınmış nümunələrin quruluş xüsusiyyətlərinin öyrənmək məqsədi ilə rentgen difraksiyası, infraqırmızı- spektroskopiya, termik analiz və s. metodlarından bəhs olunmuşdur.

Eyni zamanda məlum metodikalarla aparılmış, tərkibində müxtəlif miqdarda radium olan radium silikat nümunələrinin sintezi üçün müəyyən sxematik və ardıcıl kimyəvi reaksiyaların aparılma sxemi verilmişdir. Sintez olunmuş radium-silikat sistemlərində radionuklidlərin xüsusi və effektiv aktivliyi - 186 keV enerjili qamma kvantlar əsasında qamma-spektrometrik metodla Canberra (ABŞ) firmasının istehsalı olan yüksək təmizlikli germanium detektorlu HPGe qamma-spektrometrdə təyin olunmuş və uyğun olaraq 260, 2500, 6100 Bk/q –a bərabər olmuşdur və HPGe qamma-spektrometrdə ölçmə metodikası verilmişdir.

Bundan əlavə, $(\text{RaO})_x(\text{SiO}_2)_y$ sistemində elektrofiziki xassələrin tədqiq edilmə üsulları, radiasiya-heterogen sistemlərin səthində gedən proseslərdə əmələgələn məhsulların analizinin metodikası, parametrlərin təyininin xətalalarının qiymətləndirmə metodikası verilmişdir. Alınmış müxtəlif aktivlikli nümunələrin quruluş forması rentgen difraksiya metodu ilə təyin olunmuşdur. Tədqiq olunan nümunələrin rentgen faza analizi D8ADVANCE (Almaniya) ovuntu difraktometrində yerinə yetirilmişdir. İş rejimi: 40kV, 40mA, CuK_2 şüalanma, $\lambda=1,5406\text{\AA}$, $05^\circ < 2\theta < 80^\circ$, $T=300\text{K}$ götürülmüşdür. Nümunələrin termik analizi Perkin-Elmer STA 6000 (Amerika) cihazında aparılmışdır. Ölçmə zamanı nümunələr 5°C/dəq sürəti ilə qızdırılmış və sistemin bircinsliyinin saxlanılması üçün arqon qazının sürəti 20 ml/dəq götürülmüşdür. Alınmış spektrlərdən endo- və ekzo- effektlərin enerjilərinin hesablanma metodikası verilmiş və temperaturdan asılı olaraq kütlənin müxtəlif temperatur intervalında dəyişməsinin metodikası verilmişdir.

Tədqiqatların müqayisəli aparılması üçün $(\text{RaO})_x(\text{SiO}_2)_y$ - la yanaşı təmiz SiO_2 birləşməsi də sintez olunmuş və sintez olunan bütün nümunələrin rentgen faza analizi aparılmışdır. Difraktoqrammalardan məlum olur ki, SiO_2 amorf quruluşlu, $(\text{RaO})_x(\text{SiO}_2)_y$ kristallik quruluşdadır və tərkibində müxtəlif sayda su molekulları laylar arası səviyyələrdə yerləşmişdir.

Üçüncü fəsildə radium izotopunun təbiətdə və nüvə materiallarında əsasən U^{238} izotopunun parçalanma zəncirində yaranması, silikat və radium silikat sisteminin İQ-Furye və DTA analizlərinin aparılmasının qanunauyğunluqları öyrənilmişdir. Müəyyən olunub ki, radiumun aktivliyindən asılı olaraq onun silikat sistemə daxil edilməsi həmin sistemdə yükdaşıyıcıların miqdarının artmasına səbəb olur. Tədqiqat obyektlərində radium ilk olaraq ətraf mühitlə təmasında formalaşan hidrat örtüyü və su örtüyünün elektrik keçiriciliyinə təsir göstərə bilməsini nəzərə alaraq ilkin bu faktorlarda dəyişikliklər tədqiq olunub. Radium-silikatın hidrat örtüyünə radiumun təsiri İQ-Furye spektrometrik və termoqravimetrik üsullarla tədqiq olunub. Radiumun kation və radiumun enerji mənbəyi kimi silikat sisteminin xassələrinə təsiri təmiz SiO_2 -in xassələri ilə müqayisəli tədqiqi əsasında müəyyən edilib. $(\text{RaO})_x(\text{SiO}_2)_y$ sistemində xarici gamma-şüalanmanın təsiri altında əlavə yükdaşıyıcıların

yanmasını xarakterizə etmək üçün müxtəlif aktivlikli nümunələrin elektrik keçiriciliyinə qamma şüalanma dozasının təsiri tədqiq olunub

Dördüncü fəsildə ilkin olaraq radium tərkibli silikatda daxili şüalanma nəticəsində sistemə verilə biləcək enerjinin qiymətləndirilməsi aparılıb. Suyun tərkibində radium saxlayan silikat sisteminin iştirakı ilə parçalanması proseslərində tədqiqi üzrə təcrübələrdə $(\text{RaO})_x(\text{SiO}_2)_y + \text{H}_2\text{O}$ sisteminin qapalı qalma müddətləri τ şüalanma vaxtına uyğun olduğundan ampula daxilində $\text{Ra} \rightarrow \text{Rn}$ radioaktivlik parçalanmasında tarazlı hal olmasını qəbul etmək olar. Suyun radiasion katalitik parçalanmasında reaksiya məhsulu olan hidrogen katalizatorun vahid çəkisinə nisbətən hesablandığından tarazlıqda olan izotopların vahid zamanda parçalanma miqdarına görə katalizatora verilən enerjinin hesablanması aparılıb. Odur ki, bu təsiri qiymətləndirmək və gələcək qəlpə radioliz proseslərində alfa şüaların rolunu aydınlaşdırmaq üçün suyun radium tərkibli silikatın iştirakı ilə $T=300\text{K}$ temperaturda qamma radiolizindən hidrogenin alınma kinetikasi tədqiq olunaraq ilkin silikat və radium tərkibli silikatın iştirakı ilə suyun radiolizi nəticəsində hidrogenin çıxımı hesablanıb. Nəticələr onu göstərir ki, silikat və radium tərkibli silikat suyun radioliz prosesində radiasion-katalitik aktivliyə malikdir. Radium tərkibli silikatda radiumun aktivliyi artdıqca radiasion-katalitik aktivlikdə artır. Müşahidə olunmuş $G_{\text{üm}}(\text{H}_2)$ qiymətləri göstərir ki, $T=300\text{K}$ -də suyun radium tərkibli silikatların iştirakı ilə radiolizində daxili və xarici şüa enerjilərinin hidrogenə çevrilmə proseslərinin effektivlikləri nisbətən aşağıdır. Bunun əsas səbəblərindən biri kimi yaranan ikinci elektronların təmas mühitinə emissiyası ola bilər. Bu faktoru nəzərə almaq üçün silikat sisteminin suda emulsiya halında radiolizindən hidrogenin alınmasının kinetikasi tədqiq olunub. Tədqiqatlar ilkin SiO_2 ilə ən yüksək aktivlikli radium tərkibli silikat timsalında suyun səthə adsorbsiya olunmuş və emulsiya hallarında müqayisəli aparılmışdır. Alınmış kinetik əyrlər əsasında şüalanma rejimində molekulyar hidrogenin alınmasının kinetik parametrləri təyin edilib. Alınmış nəticələr əsasında katalizator + su sistemində xarici şüalanma nəticəsində təmas mühitinə emissiya olunan ikinci elektron şüalanmasının və daxili şüalanmanın suyun heterogen radiolizində rolunu qiymətləndirmək olar.

Eyni zamanda bu fəsildə daxili və xarici qamma şüalanmanın təsiri altında radiumlu silikatlarda yaranan paramaqnit mərkəzlərin tədqiqindən bəhs olunmuş, EMX plus Bruker markalı elektron paramaqnit rezonans (EPR) spektrometrində aparılmış tədqiqatların nəticələri haqqında məlumat verilmişdir.

Beşinci fəsildə nüvə parçalanmasından alınan qəlpələrin kinetik enerjisi əsasən mühitdə istilik enerjisinə çevrilməsi, suyun silikat və radiumlu silikat sisteminin səthində parçalanması nəticəsində molekulyar hidrogenin əmələgəlmə proseslərinə temperaturun və radiumun radioaktivliyinin təsirinin tədqiqindən bəhs olunub. Bu məqsədlə radium tərkibli silikat sisteminin iştirakı ilə suyun radiolizindən molekulyar hidrogenin əmələgəlmə proseslərinə temperaturun təsiri $T=300\div 673K$ oblastında tədqiq olunub. Müəyyən olunub ki, qəlpə radioliz proseslərində reaksiya mühitində temperatur faktoru nəzərə alınmalıdır. Statistik şəraitdə katalizatorun sabit miqdarında suyun radium tərkibli silikat iştirakı ilə radiolitik parçalanmasından molekulyar hidrogenin alınma prosesi əsasən temperatur (T), şüa udulma dozası (D) və suyun reaksiya mühitində buxar sıxlığı ($\rho_{H_2O}=mq/sm^3$) kimi faktorlardan asılılığı əsaslandırılıb. Radium-silikat sistemlərinin iştirakı ilə suyun radiasion və radiasion termik parçalanma məhsulları “Agilent-7890” və “Svet-102” markalı qaz-xromatoqraflarında analiz olunmuşdur. Təcrübi xətlər təyin olunub. Qamma şüaların udulma dozası ferrosulfat dozimetrik üsulu ilə təyin olunub. Tədqiq olunmuş sistemlərin və etalon dozimetrin elektron sıxlıqları əsasında konkret tərkibli radium-silikat tərəfindən udulan doza qiymətləri təyin olunub. Qamma şüaların sabit intensivliyində udulma dozasının təsiri şüalanma vaxtı ilə xarakterizə olunaraq kinetik əyrlərdə ifadə olunub. Radiasiya-katalitik proseslərin sürətlərinin qiymətləri əsasında hidrogenin radiasiya-kimyəvi çıxımları təyin edilib. Suyun radium tərkibli silikatların iştirakı ilə radiasion-katalitik parçalanmasından hidrogenin alınmasına temperaturun təsiri müxtəlif aktivlikli ($A=260, 2500$ və 6100 Bk/q) radium tərkibli silikat üzrə tədqiq olunub.

Son nəticədə silikat sisteminin elektrofiziki xassələrini nəzərə almaqla xarici və daxili şüalanmanın təsiri altında suyun heterogen radiolitik parçalanma proseslərində enerji daşıyıcılarının əmələ gəlməsi, lokallaşma, rekombinasiya və diffuziya proseslərini nəzərə almaqla proseslərin mexanizmi təklif olunub.

I FƏSİL.

(RaO)_x(SiO₂)_y -IN SU İLƏ TƏMASINDA GEDƏN RADİASIYA KİMYƏVİ PROSESLƏRİN QANUNAUYĞUNLUQLARI

(Ədəbiyyat icmalı)

1.1 Atom-hidrogen energetikası və onun əsas istiqamətləri

Yer mənşəli təbii ionlaşdırıcı mənbələri xarici və daxili şüalanma növlərinə ayırırlar. Xarici şüalanma mənbələrinə misal olaraq, müxtəlif dağ saxurlarında, suda, torpaqda, havada, tikinti materiallarında və s. olan radionuklidləri göstərmək olar. Bu növ şüalanma insan orqanizmi üçün xarici radiasiya təsiri yaradır. İnsan orqanizminə kənarından qida məhsulları və udulan hava vasitəsilə daxil olan radionuklidlər orqanizmin daxili şüalanmasını yaradır ki, bunlar da ikinci növə aid edilir [1-5]. 1600 ilə bərabər yarımparçalanma perioduna malik olan Ra²²⁶ izotopu 4,76 MeV enerjili α- və 0,187 MeV enerjili γ-şüalanma mənbəyidir. Uranın toplandığı yerlərdə onu müşayət edən bu izotop kiçik dispers halında yer saxurlarında, torpaqlarda, müxtəlif mənşəli sulara paylanmışdır. Ra²²⁶ izotopunun ətraf mühitin ayrı-ayrı komponentlərində miqdarına dair məlumatlar cədvəl 1-də öz əksini tapmışdır.

Dəniz və okeanların hidrobiontları radiumu müxtəlif intensivliklə toplaya bilirlər. Şirin su hövzələrində radiumun toplanmasının tədqiqi göstərmişdir ki, şəraitdən asılı olaraq, bu izotop üçün toplanma əmsalı 14÷477 intervalında dəyişə bilər [6-7].

Radium torpaq və sudan asanlıqla bitkilərə keçə bilər. Müəyyən edilmişdir ki, radiumun bitkilərdə (onların külündə) miqdarı $2,1 \cdot 10^{-2}$ Bk/kq-dan 2,5 bk/kq-a qədər ola bilər. Radium izotopları orqanizmə heyvan mənşəli qida məhsullarından yalnız biri ilə südlə düşə bilər. Lakin radiumun orqanizmə su ilə düşməsi təhlükəsi də çox böyükdür. Radiumun 80%-i sümüklərdə toplanır.

Radiumun orqanizmdə toplanması nəticəsində digər bir təhlükə, onun parçalanmasından alınan məhsulların, ən əsası isə radonun yaratdığı ikinci dərəcəli şüalanmanın meydana çıxmasıdır. Radon orqanizmdə radiumun parçalanması məhsulu kimi yığıla bilər, lakin o həm də tənəffüs və su ilə orqanizmə düşə bilər.

Müəyyən edilmişdir ki, radonun çox miqdarı hüceyrələrin dağılmasına, az miqdarı isə genetik dəyişikliklərə səbəb olur.

Cədvəl 1.

Ra^{226} izotopunun ətraf mühit komponentlərində miqdarına dair göstəricilər

Ətraf mühit komponenti	Ra^{226} -nin miqdarı	Ətraf mühit komponenti	^{226}Ra -nin miqdarı
Dağ süxurları (Bk/kq)		Tikinti materialları (Bk/kq)	
Qranit	96÷114	Kərpic	23÷152
Bazalt	18,5÷40,7	Əhəngdaşı kərpic	6÷75
Qumdaşı	11,1÷25,9	Beton	11÷80
Əhəngdaşı	14,8÷25,9	Sement	9÷168
Şist	14,8	Gilli şist əsaslı qaz betonu	320÷2620
Alüminium şisti	2220	Ağac	0,3÷0,5
Su hövzələri (Bk/l)			
Çaylar	$1,85 \cdot 10^{-4} \div 2,96 \cdot 10^{-2}$	Torpaqda	3,3÷-29,6
Mineral su mənbələri	$2,59 \cdot 10^{-3} \div 5,1$		
Okeanlar	$7,4 \cdot 10^{-4} \div 1,1 \cdot 10^{-2}$		
Müxtəlif şəhərlərdə su kəmərlərindəki sular	$3,7 \cdot 10^{-3} \div 38,8 \cdot 10^{-2}$		

Mədən sularında neftli süxurların ilkin radioaktiv elementlərinin parçalanmasından əmələ gələn radionuklidlər – Ra^{226} (yarımparçalanma dövrü 1600 il), Ra^{228} (yarımparçalanma dövrü 1,9 il), Ra^{224} (yarımparçalanma dövrü 3,7 gün) və Rn^{222} (yarımparçalanma dövrü 3,84 gün) vardır. Yeni əmələ gələn radionuklidlərdən başqa neftin nəqli və emalı məhsullarında ana süxurdan qələvi ilə çıxardılmış törəmə izotopların parçalanmasından yaranan yeni izotoplar da iştirak edir. To^{228} izotopu ana süxurun izotopu kimi yox, ikinci dərəcəli radionuklid olan Ra^{228} radioaktiv parçalanması məhsulu kimi neft-mədən çöküntülərində iştirak edir. Buna görə də çöküntülərdə Ra^{228} miqdarı artdıqca, toriumun da miqdarı artır. Mədən sularında radiumu çökdürən sulfat ionlarının miqdarı çox olduqca, radioaktivlik aşağı olacaq. Aşağı minerallıqlı hidrokarbonat və natrium xloridli sular tərkibində radiumun az miqdarda olması ilə xarakterizə olunurlar. Qeyd etmək lazımdır ki, qələvi sularda

radiumun yüksək miqdarı onun kimyası ilə deyil, həmin sulara olan uranın parçalanması ilə bağlıdır [6-10].

Qeyd edək ki, radiumun parçalanması nəticəsində radiaktiv radon qazı əmələ gəlir ki [11-14], onun da parçalanması, öz növbəsində, az yaşama müddətinə malik radioaktiv elementlər zəncirini əmələ gətirir. Əsasən atmosferdə baş verən bu parçalanma nəticəsində Pb^{220} (yarımparçalanma periodu 22,3 il) və Po^{210} (yarımparçalanma periodu 138,4 gün) kimi radionuklidlər əmələ gəlir. Bu izotopların biosferdə özünəməxsus yayılması bioloji təsir baxımından xüsusi əhəmiyyət kəsb etdiyindən onların üzərində ətraflı dayanaq.

1.2 Suyun radiolitik parçalanma proseslərinə təsir edən əsas faktorlar

Radium və radium tərkibli silikatların alınması, sintezi və xassələrinin öyrənilməsi, tətbiqi nüvə kimyası və fizikası, eləcə də radiasiya katalizi kimi sahələrdə geniş istifadə olunur. Bununla belə, son illər radium tərkibli birləşmələrin alınması və onun xassələrinin öyrənilməsi böyük maraq kəsb edir. Ona görə də radioaktiv izotopların alınması ilə əlaqədar radium və urana əvvəlki tək marağ azalmamış, son illər əsasən analitik kimya üzrə radium və uran elementləri ilə tədqiqatlar daha geniş aparılır. Bu tədqiqat işlərində radium və onun izotoplarının radiokimyəvi metodlarla təmizlənməsi, ayrılması, daşınma proseslərinə xüsusi diqqət yetirilir. Beləliklə, təəssüflə qeyd etmək lazımdır ki, bütün torpaq elementlərindən radiumun indiyə qədər az tədqiq olunmuş elementlərdən biri sayılır.

Maddələrin çevrilmələrinin radiasiya-heterogen proseslərinə marağ radiasiya kimyasının inkişafının ilk dövrlərindən başlamışdır. Ədəbiyyat materiallarının təhlili göstərir ki, radiasiya kimyasının inkişafının müxtəlif dövrlərində bu proseslərə marağ eyni olmamışdır. Radiasiya kimyasının ümumi qanunauyğunluqlarının formalaşmasında suda və su məhlullarında radiasiya kimyəvi proseslərin tədqiqatlarına aid nəticələrin xüsusi yeri vardır.

Radiasiya kimyasında su və su məhlullarına tədqiqat obyektini kimi marağ, tərkibin sadəliyi və model sistemi olaraq münasibliyi, həmçinin təcrübi məsələlərin, atom-hidrogen energetikasında, istilik daşıyıcı nüvə reaktorlarının işlənməsi zamanı

yaranan problemlərin həllində əlverişli olması ilə əlaqəlidir. Bu nöqteyi nəzərdən su və su məhlullarının çevrilmə proseslərini radiasiya-heterogen proseslərin tədqiqatlarının aparılması ilə izah etmək olar [15-20]. Ona görə də ionlaşdırıcı şüaların enerjisinin təsiri altında Me-oksidlərdə, oksid sistemlərdə baş verən enerji verilməsi, udulması, bu enerjinin oksidlərin tərkibində ionlaşma, həyəcanlanma, struktur defektlərinin enerjisinə çevrilmə prosesləri, eləcə də suyun həmin oksidlərin səthində parçalanması, əmələ gələn hidrogenin çıxımına təsiri həm fundamental, həm də praktiki nöqteyi -nəzərdən böyük əhəmiyyət kəsb etdiyini nəzərə alaraq, son illər radiasiya-heterogen proseslərdə suyun parçalanması, mexanizminə aid ədəbiyyat materiallarının araşdırılması kimi məsələlər qarşıya qoyulmuşdur.

Suyun heterogen radiolizinin ilk işlərində radiasiya kimyəvi proseslərin ümumi qanunauyğunluqlarının aydınlaşdırılmasına cəhdlər edilmişdir.

Bu işlərdə [21-40] katalizatorların seçilməsi və heterogen radiolitik proseslərin aparılmasının elmi əsaslandırılması məlum olmadığından, katalizator kimi adətən, hərtərəfli öyrənilmiş yüksək məsaməyə malik seolit katalizatorları götürülmüşdür. Suyun NaX, NaCaX seolitlərinin iştirakı ilə heterogen radiolizi sahəsində ilk işlərin sırasında Allen və Sazerlend molekulyar hidrogenin müşahidə olunan çıxımının qiymətinə əsaslanaraq göstərmişlər ki, tədqiq olunan $\text{NaX} + \text{H}_2\text{O}$ və $\text{NaCaX} + \text{H}_2\text{O}$ sistemlərində adsorbsiya olunan fazada enerji ötürülməsi yoxdur. İşində [41] göstərilən nəticələr və mülahizələr müəlliflərin özlərinin sonrakı işləri ilə uyğun gəlmir, belə ki, müasir anlayışlarla suyun və digər maddələrin müxtəlif tip seolitlərin (X,A,Y) iştirakı ilə heterogen radiolizinin mexanizmi barəsində yeni faktlar, X-tip seoliddən adsorbsiya olunan molekulalara enerji ötürülməsi müşahidə olunmuşdur. Oksid birləşmələrinin geniş sinfinin iştirakı ilə digər maddələrin heterogen radiolizi sonrakı işlərdə Allen və b. yükdaşıyıcıların iştirakı ilə enerji ötürülməsi haqqında mülahizələr yürütmüşlər. Mümkün enerji daşıyıcısının –hidrogenin alınması məqsədi ilə ionlaşdırıcı şüaların və katalizatorların suyun və su buxarının parçalanmasına, birgə təsirinin öyrənilməsinə böyük diqqət yönəldilir.

Suyun heterogen radiolizinə aid [42-43]- işlərində müəyyən olunmuşdur ki, bəzi oksid birləşmələri suyun parçalanması zamanı hidrogenə və oksigenə katalitik

təsir göstərir. Buna görə sonralar suyun effektiv parçalanmasına effektiv rolu olan oksid katalizatorların axtarışına başlanmışdır.

Müəyyən olunmuşdur ki, oksid katalizatorların təsiri ilə əlavə enerjinin katalizatoradan adsorbsiya olunan su molekullarına ötürülməsindən ibarətdir. [44, 45-47] işlərində müxtəlif katalizatorların, silikat və seolitlərin, oksidlərin və onların modifikasiya olunmuş formalarından istifadə olunmuşdur. Katalizatorların yüksək adsorbsiya xassəsi olduqda onların tərkibinə müxtəlif kationlar daxil olunur.

Aşkar olunmuşdur ki, kationun ion radiusunun azalması su molekulunun kationlarla ion qarşılıqlı təsiri dipolunun artımına gətirib çıxarır, bu da adətən molekulyar hidrogenin daha yüksək radiasiya-kimyəvi çıxımına şərait yaradır [48].

İşdə [49] qələvi halogenidlərin iştirakı ilə suyun parçalanmasının heterogen prosesləri tədqiq olunmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, qələvi halogenidlərin səthinin oksidləşməsi adsorbsiya olunan suyun radiolizi nəticəsində hidrogenin ayrılması ilə baş verir.

[50-55] işlərində maye suyun radiolizinə aid eksperimentlərin nəticələri göstərilmişdir. Fərz olunur ki, reaksiya gedənə qədər, suyun parçalanmasının çıxımı ilkin anda ionlaşmanın hesabına 6-8 molekul/100eV olur, lakin həm ionlaşmanın, həm də elektron həyəcanlanma dissosiasiyası hesabına isə mümkün maksimal çıxım ~12 molekul/100eV-a bərabər olur.

İşdə [56] təyin olunmuşdur ki, Al^{+3} ionları turşu məhlullarında hidrogenin çıxımını təmiz su ilə müqayisədə ($G(H_2)=0,45$ molekul./100 eV)) 1,78-dən 2,05 -ə qədər artırır, bu isə Al əsaslı oksid katalizatorunun effektivliyi barədə yuxarıda gətirilən qiymətlərlə uyğunluq təşkil edir.

Suyun radiolizi zamanı hidrogenin yüksək çıxımı seolit katalizator kimi istifadə olunduğu zaman əldə etmək olur. Belə ki, işində [57-60] su buxarının radiolizi zamanı $T=140\div 400^{\circ}C$ və təzyiq 1atm olduqda seolit tərkibli "Seokar-2" katalizatorun iştirakı ilə buxar fazasında udulan ionlaşdırıcı şüalanma dozasına hesablanmış radiasiya-kimyəvi çıxımı $G(H_2)=3,8$ molekul/100eV olan hidrogenin əmələ gəlməsi qeydə alınmışdır. Heterogen katalizatorun tərkibinin və strukturunun

optimallaşdırılması suyun parçalanmasının tam radiasiya çıxımının kifayət qədər artımına gətirib çıxara bilər.

Metalların su ilə qarşılıqlı təsiri zamanı baş verən proseslər müəyyən marağa səbəb olur, belə ki, hidrogenin əmələ gəlməsi ilə bərabər, həm də metalın oksidləşməsi baş verir. Belə tədqiqatlara göstərilən işlər [61] aiddir. Həmin bu işlərdə metalın oksidləşməsinin radiasiya, radiasiya-termiki və termiki proseslərinin kinetikasi $T=300-973\text{K}$ -də Al-un su ilə qarşılıqlı təsiri nəticəsində hidrogen əmələgəlməsi tədqiq olunmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, radiasiya prosesləri Al-un su ilə təmasında radioliz prosesini sürətləndirir. Al səthinin oksidləşmə proseslərinin sürəti temperaturunun artması ilə hidrogenin əmələgəlməsi də artır, $T \geq 900\text{K}$ olduqda isə oksidləşmə prosesi dağıdıcı xarakter daşıyır. Bəzi işlərdə [62-65] göstəriləndiyi kimi, suyun radiolitik parçalanması üçün daha effektiv oksid katalizatorları BeO və Al_2O_3 -dür. Həmin işlərin [66-68] müəllifləri tərəfindən BeO ilə adsorbsiya olunan suyun radiolizi aparılmışdır. Bu işdə suyun radiolizi zamanı BeO katalizatorunun səthi strukturunun suyun parçalanmasının effektivliyinə təsiri tədqiq olunmuşdur. Şüalanma lehirlənmiş xüsusi ampulalarda $T=77\text{K}$ -də qamma-kvantlarla Co^{60} izotop mənbəyindən $D=7,2\text{Qr/s}$ udulma dozasında aparılmışdır. EPR-spektrində hidrogenin dublet xətti müşahidə olunur. Bu işdə göstərilmişdir ki, parçalanma prosesi katalizatorun səthində dəşik mərkəzləri arasında baş verir, sistemin temperaturunu $T=300\text{K}$ -ə qədər qızdırdıqda lokallaşmış yüklər əmələ gəlir və nəticədə su ilə qarşılıqlı təsiri ilə molekulyar hidrogenin əmələgəlmə mexanizmi verilmişdir. Məqaləsinin [69-70] müəllifləri müxtəlif oksidlərdə suyun qamma-radiolizini tədqiq etmişlər. Suyun qamma-radiolizi zamanı hidrogenin radiasiya-kimyəvi çıxımına təsir edən oksidləri üç yerə bölmək olar:

1. Hidrogenin çıxımını azaldan oksidlər: MnO_2 , Co_3O_4 , CuO .
2. Hidrogen çıxımına təsir etməyən oksidlər: MgO , CaO , BaO , ZnO , Cu_2O , Cr_2O_3 .
3. Hidrogenin çıxımını artıran oksidlər: Ga_2O_3 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , ZrO_2 , Er_2O_3 .

Hidrogenin çıxımının artma effekti həyəcanlandırma enerjisinin faza sərhəddi vasitəsilə oksiddən suya ötürülməsi effektivliyi ilə şərtlənir. Bu prosesin

effektivliyinə aşağıdakı faktorlar təsir edir: qadağan olunmuş zolağın eni (E_g), (rezonans maksimumu $E=5eV$ olduqda, su molekulunda H-OH rabitəsinin qırılması üçün $5,1eV$ enerjisinə uyğun gəlir), oksidlərdə suyun adsorbsiya forması və enerjinin miqrasiya məsafəsi. Bu nəticələr suyun radiolizində effektiv oksid katalizatorlarının seçilməsində əhəmiyyətli ola bilər. Oxşar tədqiqatlar müəlliflər [71] tərəfindən aparılmışdır. Onların işində oksid katalizatorların iştirakı ilə suyun radiolizi nəticəsində hidrogenin əmələ gəlməsi öyrənilmişdir. Mass-spektroskopiya metodu ilə göstərilmişdir ki, bu oksidlərin iştirakı ilə hidrogenin radiasiya-kimyəvi çıxımı 10 dəfə və daha çox arta bilər.

Müəlliflər tərəfindən EPR metodu [72] ilə suyun radiolizinin mexanizmi NaA, CaA, NaX, CaX seolitlərin iştirakı ilə tədqiq olunmuşdur. Suyun heterogen radiolizi zamanı su molekulunun radikal parçalanma məhsulları seolit strukturunda stabilləşir və asanlıqla EPR metodu ilə identifikasiya olunur. Suyun heterogen və homogen radiolizi radikal məhsullarının toplanması kinetikasının tədqiqatı əsasında seoliddən adsorbsiya olunan su molekullarına enerji ötürülməsinin mövcud olması nəticəsi çıxarılmışdır. Bu işlərin nəticələrinin analizi göstərir ki, enerji ötürülməsinin effektivliyi adsorbsiya olunan suyun molekullarının sayından asılıdır. Seolitlərin səthində suyun tərkibinin 180-202 mq/q olduqda OH radikallarının çıxımı təxminən təmiz suyun 77K-də homogen radiolizi zamanı elektron payına hesablanmış nəticəyə uyğun gəlir. Seolit səthində olan suyun tərkibinin >200 mq/q çox olduqda isə OH radikallarının çıxımı additiv çıxımı artırır və bu onunla izah olunur ki, radikalların əmələgəlməsi seolit tərəfindən udulan ionlaşdırıcı şüalanmanın enerjisinin adsorbsiya olunan suyun molekullarına ötürülməsi hesabına baş verir. Təmiz suyun radiolizi ($D=100kQr$) OH radikallarının $D\sim 300kQ$ qiymətində stasionar konsentrasiyası müşahidə olunur. Radikal məhsullarının çıxımının qiymətlərində müəlliflər tərəfindən təmiz su ilə müqayisədə müşahidə olunan fərqi $H+OH\rightarrow H_2O$ sistemində seolit+ H_2O temperatur 77K olduqda rekombinasiyanın yavaşması ilə izah olunur. Təyin olunmuşdur ki, ikincili reaksiyalar zamanı radikalların məhvinə səbəb olan seolit səthində və adsorbsiya fazasında molekullar arasındakı qarşılıqlı təsir xarakterli prosesləri limit (yavaş) edən radikalların diffuziyasıdır [73-75].

Seolitdə suyun miqdarının aşağı qiymətlərində onların əsas hissəsi kation səthi ilə koordinasiya rabitə yaradaraq adsorbsiya olunur, lakin dolmanın artımı ilə hidrogen rabitəsi yarandıqca suyun molekulları arasında qarşılıqlı təsir başlayır. Nüvə maqnit rezonansının (NMR) nəticələri göstərir ki, yalnız kationlarla rabitədə olan su molekulunun yürüklüyü az olduqda hidrogen rabitələri ilə bağlı olan molekullardan daha artıq tutulmalardan yüksəkdir. [76] işində müəlliflər müəyyən etmişlər ki, adsorbsiya olunmuş suda hərəkətin başlanğıcına uyğun gələn temperatur və NMR metodunun köməyi ilə müəyyən olunan OH radikallarının məhvi temperaturuna uyğun gəlir. Beləliklə, NaX seolitində OH radikallarının stabilliyi radikalların yürüklüyünü və onların ətrafını xarakterizə edən parametrlər kimi müəyyən olunur. H və OH radikallarının rekombinasiyasının kinetikası öyrənilmişdir, hidrogen atomlarının rekombinasiyası sürətlərinin sabitləri müəyyən olunmuşdur:

$$K_H=4,2 \cdot 10^{-16} \text{e} \rightarrow \text{sm}^3/\text{s}$$

NaX seolitində hidrogen atomunun rekombinasiya sürətinin sabit vuruğunun eksponensiyasının ilkin qiyməti homogenəkindən 5-6 tərtib aşağıdır. OH radikallarının stabilizasiya enerjisi müəyyən olunmuşdur, uyğun olaraq $E=6,5 \text{ kkal/mol}$ və $E=11,0 \text{ kkal/mol}$ -a bərabərdir. [77] işində suyun elektron payının maksimal qiymətinə hesablanmış konsentrasiyasının qiyməti $0,1 \text{ mQ/q}$ -a bərabərdir. Seolit+H₂O sistemində səthin su ilə dolmasının belə aşağı qiymətlərində nəticələrə uyğun olaraq suyun parçalanmasının radikal məhsullarının rekombinasiyası üstünlük təşkil edir və ona görə də işin [78-80] müəllifləri tərəfindən X-tip seolitinin iştirakı ilə suyun heterogen radiolizi zamanı H₂ əhəmiyyətsiz, nəzərə çarpmayan çıxımı müşahidə olunmuşdur.

Həqiqətən, işdə [81] NaX seolitinin iştirakı ilə suyun heterogen radiolizində su molekulunun konsentrasiyasının artması ilə H₂-nin çıxımının artımı müşahidə olunmuşdur. Bu zaman molekulyar hidrogenin radiasiya-kimyəvi çıxımının hər bir elementar yuvacıqdakı suyun konsentrasiyasından asılılığının əsasında belə nəticəyə gəlmək olar ki, NaX+H₂O seolit sistemində enerji ötürülməsi əsasən aktiv mərkəzlərin monomolekulyar dolması həddlərində həyata keçirilir. Adsorbsiyanın aktiv mərkəzləri, həmçinin suyun seolit səthində radiolitik parçalanması qismində

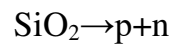
NaX seolitin kationu kimi xidmət edir. Həmin işdə seolit+H₂O sisteminin EPR tədqiqatı əsasında təyin olunmuşdur ki, bu sistemlərdə enerji ötürülməsi qeyri-tarazlıq yükdaşıyıcılarının iştirakı ilə həyata keçirilir.

Seolit sistemləri tərkibinə və strukturuna görə mürəkkəb olduğundan sonradan heterogen-radiolitik proseslərinin əsasən mexanizmini aydınlaşdırmaq məqsədi ilə individual məsaməli oksidlərin iştirakı ilə suyun radiolizinin öyrənilməsinə əsas diqqət yönəldilmişdir. İşlərində [82-85] silikagelin, həmçinin ZnO iştirakı ilə suyun qamma radiolizi tədqiq olunmuşdur. Suyun homogen radiolizi zamanı qamma şüalanma enerjisinə hesablanmış molekulyar hidrogenin radiasiya-kimyəvi çıxımına və adsorbsiya olunmuş su molekulu tərəfindən G(H₂) udulmasına əsaslanaraq müəlliflər belə qərara gəlmişlər ki, istifadə olunmuş oksid birləşmələri radiasiya-katalitik təsirə malikdirlər. Suyun radiolizi prosesində oksidlərin radiasiya-katalitik təsiri birinci adsorbsiya təbəqəsi həddlərində oksidlər tərəfindən udulan ionlaşdırıcı şüalanma enerjisinin adsorbsiya fazasına ötürülməsindən ibarətdir. Müəlliflər təyin etmişlər ki, molekulyar hidrogenin çıxımının tutulma dərəcəsindən asılı olaraq stasionar oblast $\Theta \geq 0,25$ qiymətlərində müşahidə olunur, bu da öz növbəsində oksidlərin səthində aktiv mərkəzlərin sayının məhdud olması ilə bağlıdır. Temperaturun 300-dən 77K-ə qədər aşağı düşməsi molekulyar hidrogenin çıxımının 30 dəfə azalmasına səbəb olur. Bu nəticə onunla izah oluna bilər ki, enerjinin ötürülməsi prosesi suyun parçalanmasının limit mərhələsidir, molekulyar hidrogen isə suyun parçalanmasının aktiv məhsullarının (H və OH) ikinci mərhələli prosesləri nəticəsində alınır.

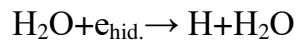
Enerji ötürülməsi mexanizminin aydınlaşdırılması məqsədi ilə SiO₂-də paramaqnit radiasiya defektlərinin və SiO₂+H₂O sistemində suyun parçalanmasının radikal məhsullarının əmələ gəlmə kinetikası [86] işində öyrənilmişdir. Qamma-kvantların hidrosil tutumlu SiO₂ nümunələrinə 77K-də qarşılıqlı təsirindən qeyri-taraz yükdaşıyıcılarının və H atomlarının lokal vəziyyətlərinin yaranması müşahidə olunur. Paramaqnit radiasiya defektlərinin və H atomlarının SiO₂+H₂O sistemində qamma-kvantların 77K-də qarşılıqlı təsirindən suyun parçalanmasının OH, HO₂, H lokal radikal məhsullarının müşahidə olunması tədqiq olunub. Bu zaman SiO₂-də

qeyri-tarazlı yükdaşıyıcıları qamma kvantların $\text{SiO}_2+\text{H}_2\text{O}$ sisteminə təsirlə kəskin azalır, yaxud tamam müşahidə olunmur. Bu keyfiyyətli təsdiq onu sübut edir ki, SiO_2 -nin iştirakı ilə suyun heterogen radiolizi zamanı su molekullarının parçalanması onların qeyri-tarazlı yükdaşıyıcılar ilə qarşılıqlı təsiri nəticəsində baş verir. Su molekullarının parçalanmasının radikal məhsulları səthin müxtəlif SiO_2 mərkəzlərində lokallaşır, buna sübut müşahidə olunan radikalların termiki məhv olması xarakter əyri-lərinin pilləli olmasıdır. Paramaqnit radiasiya defektlərindən daha stabili SiO_2 -də elektron mərkəzləridir.

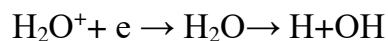
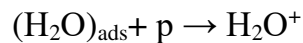
Alınmış nəticələrə əsaslanaraq müəlliflər [87] radiasiya heterogen proseslərə $\text{SiO}_2+\text{H}_2\text{O}$ sistemində gedən mexanizmi təklif etmişlər. Bu zaman ilkin akt kimi SiO_2 -də ionlaşdırıcı şüalanmanın təsiri nəticəsində səthdə qeyri-tarazlı yükdaşıyıcıların əmələ gəlməsi kimi qəbul olunmuşdur:



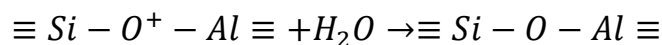
Əmələ gələn qeyri-tarazlı yükdaşıyıcıları adsorbsiya olunan su molekulları ilə qarşılıqlı təsirdə olurlar. Bu zaman müəlliflər hesab edir ki, [88] sərbəst elektronların su ilə qarşılıqlı təsiri nəticəsində e_{hid} əmələ gəlir, bu da sonradan hidrogen atomunun əmələ gəlməsinə gətirib çıxarır:



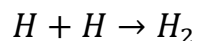
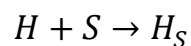
Bu işlərdə [89-90] dəşik mərkəzlərinin səthdə adsorbsiya olunan molekullarla qarşılıqlı təsiri zamanı su molekulunun parçalanması rekombinasiya mexanizminə uyğun təqdim olunur:



Bu zaman müəllif tərəfindən suyun parçalanması prosesində fərz olunur ki, dəşik mərkəzləri ilə yanaşı sərbəst dəşiklər də həmən proseslərdə iştirak edirlər:



Aşağı temperaturlarda (77 K) su molekullarının parçalanmasının aktiv məhsulları olan (H və OH) çətinləşmiş diffuziya nəticəsində əks rekombinasiya proseslərinə daxil olurlar. Onların yalnız cüzi hissəsi lokallaşır, yaxud molekulyar hidrogenin əmələ gəlməsi ilə rekombinasiya olunur:



H_S – hidrogen atomlarının səthi-lokallaşmış halı

Bu işlərdən [91-98] görüldüyü kimi, radiasiya–heterogen proseslərin aşkar olunması cəhdləri edilmişdir. Bu zaman alınmış nəticələrin əsasında enerjinin qeyri-tarazlı yükdaşıyıcıları vasitəsilə ötürülmə mexanizmi təklif olunmuşdur. Lakin, alınmış nəticələri araşdırarkən bu fərziyyəvi xarakter daşıyır, belə ki, onlarda qeyri-tarazlı yükdaşıyıcılarının çıxımı ilə hidrogenin çıxımının arasında kəmiyyət uyğunluğu mövcud deyildir.

İşlərdə [99-100] suyun heterogen radiolizi zamanı enerjinin ötürülməsi mexanizmini aydınlaşdırmaq məqsədi ilə müxtəlif tip oksidlərin və birləşmələrinin iştirakı ilə su buxarının radiolizi tədqiq olunmuşdur. Suyun heterogen radiolizində su molekullarının parçalanması həm səthdə adsorbsiya olunmuş vəziyyətdə, həm də qaz halında olduğu kimi baş verir. Birinci halda su molekulunun parçalanması prosesində əsas pay enerjinin bərk cisimdən adsorbsiya fazasına ötürülməsi prosesidir. Qaz halında su molekulunun parçalanması prosesində, buxarın birbaşa udulan ionlaşdırıcı şüalanma enerjisindən başqa bərk fazadan ionlaşdırıcı şüalanmanın təsiri altında qopan δ -elektronları böyük rol oynayır. Bu proseslərin payı geniş oksid sinfinin iştirakı ilə suyun heterogen radiolizinə həsr olunmuş işlərində öz əksini tapıb.

Müəllif [101] tərəfindən göstərilir ki, oksidlərdən ionlaşdırıcı şüalanmanın təsiri nəticəsində qopan δ -elektronlarının enerjisi ümumi udulan qamma kvantların enerjisinin 5%-ni təşkil edir. Lakin, nəzərə alsaq ki, bərk oksidlər tərəfindən bilavasitə udulan və onunla təmasda olan, adətən, suyun parçalanması prosesində optimal rejimlərdə hiss olunan effekt qaz fazasında udulan dozanın qiymətlərinin nisbəti adətən hüdudlar daxilində olur. Qamma kvantların bərk cisimlə qarışıqlıq təsiri prosesini və δ -elektronlarının çıxımını xarakterizə edən əsas parametrlərdən biri tərkibinə daxil olan elementlərin atom nömrəsidir. Ona görə müəlliflər su buxarının tərkibində müxtəlif atom nömrələri olan MgO, TiO₂, ZnO bərk cisimlərin iştirakı ilə heterogen radiolizini tədqiq etmişlər və təyin olunmuşdur ki, su

buxarlarının udduğu enerjiyə hesablanmış hidrogenin çıxımı elementlərin atom sırası artdıqca artır. Müxtəlif atom sırasına malik maddələrin iştirakı ilə heterogen radioliz zamanı suyun udulma enerjisinə hesablanmış hidrogenin çıxımı SnO₂, Al, MgO üçün 1,7-2,2 molekul/100eV-qədər, PbO üçün isə 29,6-ya qədər artır.

Oksid birləşmələri tərəfindən udulan ionlaşdırıcı şüalanma enerjisinin müəyyən hissəsi defektlərin məhvinin müxtəlif prosesləri nəticəsində kvantların işıqlanması şəklində ayrıla bilər. Səth qatı fotonlarının ayırdığı enerji adsorbsiya olunan və qaz fazasında olan su molekulları tərəfindən udula bilər. Bu məqsədlə enerjinin ötürülməsi mexanizminin aydınlaşdırmaq üçün müəlliflər [102] tərəfindən su buxarının yarımkeçirici oksidin iştirakı ilə heterogen radiolizi tədqiq olunmuşdur. ZnO iştirakı ilə buxar tərəfindən udulan enerjiyə hesablanmış hidrogenin çıxımı 10,5 V₂O₅ –in iştirakı ilə isə 4,0 molekul/100eV-dur. Su buxarının ZnO iştirakı ilə heterogen radiolizində termoluminensensiya zamanı su molekulunun parçalanmasında hidrogenin yüksək çıxıma malik enerjisinin payı ilə izah olunur.

Müxtəlif tip birləşmələrin iştirakı ilə suyun heterogen radioliz üzrə aparılan işlərin nəticəsində belə fakt təyin olunmuşdur ki, geniş qadağan olunmuş zonaya malik oksid birləşmələrinin çoxu su molekullarının parçalanması zamanı H₂ və O₂ molekulyar məhsulları alınır. Bu fakt universal enerji daşıyıcısı olan hidrogen vasitəsilə nüvə enegetikasının dinc məqsədlərlə istifadəsi yollarının axtarışı zamanı tədqiqatçıların marağına səbəb olmuşdur. Buna görə ötən əsrin 70-ci illərinin ikinci yarısından başlayaraq suyun radiasiya-heterogen proseslərinin elmi-tədqiqat işləri genişləndi. Suyun heterogen radiolizi zamanı H₂ –nin əmələgəlmə prosesinin katalizatorun tipindən, tərkibindən, prosesin aparılması şəraitindən asılılıqlarının qanunauyğunluqlarının hərtərəfli tədqiqatına başlanmışdır. Bu zaman alınmış nəticələr sistemləşdirilmiş və bu sahədə yeni məsələlər aydınlaşdırılmışdır. Bu zamana kimi müəyyən olunmuş fakt odur ki, suyun parçalanması prosesində oksid katalizatorlarının radiasiya-katalitik təsiri əlavə enerjinin katalizatordan adsorbsiya olunmuş fazaya ötürülməsindən ibarətdir. Buna görə enerji ötürülməsinin optimal rejimini aydınlaşdırmaq üçün silikat, seolittərkibli və seolit sistemlərində, onların modifikasiya olunmuş formalarında məxsusi oksidlərin iştirakı ilə suyun radiolizi

aparılmışdır. Təyin olunmuşdur ki, heterogen radioliz zamanı su molekullarına enerji daşınması güclü adsorbsiya rəbitəsi olduqda baş verir. Su molekulunun güclü adsorbsiya rəbitəsi oksid birləşmələrin səthində suyun dipolunun kation oksidləri ilə koordinasiya rəbitəsinə görə yaranır. Oksid birləşmələrin adsorbsiya xassələrinin modifikasiyası məqsədilə onların tərkibinə müxtəlif kationlar daxil olunmuşdur. Su molekullarının turşu kationu ilə qarşılıqlı dipol-ion təsirinin enerjisi kationların ion radiusunun azalması ilə artır. Buna görə suyun heterogen radiolizdə onların iştirakı ilə Mordenit tipli silikat və seolitlərdə kationların ion radiusunun kiçilməsilə molekulyar hidrogenin radiasiya–kimyəvi çıxımı artır [103-106].

Müxtəlif sinif oksid birləşmələrinin iştirakı ilə suyun heterogen radiolizi zamanı müşahidə olunan $G(H_2)$ qiymətinin müqayisə olunması göstərir ki, hidrogenin nisbətən yüksək çıxımı $Be+H_2O$ sistemində müşahidə olunur. Bu sistemlərdə hidrogenin yüksək radiasiya–kimyəvi çıxımı BeO elektrofiziki xassələrinin xüsusiyyətləri, enerjinin ötürülməsi və kationun digər oksidlərlə müqayisədə kiçik ion radiusuna malik olması ilə bağlıdır. Bu işlərdə müşahidə olunan nəticələrin əsasında məlum olmuşdur ki, oksidlərin tərkibində adsorbsiya olunmuş elektroakseptor mərkəzlər elektrodonor su molekullarının heterogen radiolizi zamanı molekulyar hidrogenin çıxımının artımına gətirib çıxarır. Katalizator+su oksid katalizator sistemlərində SiO_2 –nin iştirakı ilə suyun heterogen radiolizi zamanı molekulyar hidrogenin çıxımına temperaturun təsirinin nəticələri su molekullarının səth rəbitəsinin rolundan xəbər verir. Həmin bu işdə temperatur $T \sim 300-573$ K intervalında dəyişmiş, bu zaman suyun parçalanması prosesində SiO_2 -in termokatalitik aktivliyi bürüzə vermir. Müəyyən olunmuşdur ki, temperaturun artması ilə molekulyar hidrogenin çıxımının azalması müşahidə olunmuş, bu isə su molekullarının səthdən desorbsiyası ilə əlaqədardır.

Bərk cisimlərdə suyun olma forması kristallaşmış su və strukturun hidrosil qruplarıdır. Buna görə də effektiv enerji ötürülməsi kristalhidratlarda və hidrosillərdə gözlənilməsi daha məqsədəuyğun hesab olunur. [107-120] işlərində eksperimental olaraq duzların kristalhidratların radiolizi öyrənilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, kristallaşmış su müxtəlif sistemlərdə duzun özünü ya qoruyur, ya da

parçalanmasını sürətləndirir. Mis, maqnezium, sink və xromun sulu sulfatları qamma-şüalanmanın təsirindən praktiki olaraq parçalanmırlar, bu zaman yalnız su hidrogenin və oksigenin ayrılması ilə parçalanır. Müəyyən olunmuşdur ki, kristallaşmış suyun miqdarı BeSO_4 , $\text{BeSO}_4+\text{H}_2\text{O}$, $\text{BeSO}_4+2\text{H}_2\text{O}$, $\text{BeSO}_4+4\text{H}_2\text{O}$ sırasında artdıqca SO_3^- -ün çıxımı bir tərtib azalır. Alınmış nəticələr əsasında belə qərara gəlmək olar ki, kristallaşmış su matrisasını dağılmaqdan o halda qoruya bilər ki, suyun radioliz məhsulları həmin birləşmələrin ionları və ya radikalları ilə kimyəvi reaksiyalarda iştirak etməsin.

Qələvi - hallogenlərin iştirakı ilə suyun parçalanmasının heterogen – radiolitik prosesləri işlərində [121-125] tədqiq olunmuşdur. Bu işlərdə təyin olunmuşdur ki, qələvi hallogenlərin səthinin oksidləşməsi adsorbsiya olunmuş suyun radiolizi nəticəsində molekulyar hidrogenin qaz fazasına ayrılması və oksihallogen qələvi metalın ekvivalent miqdarının əmələ gəlməsi ilə həyata keçirilir. Sübut olunmuşdur ki, şüalanma ilə qenerasiya olunan radiusu 0,1 mm-ə qədər olan kristallarda elektronların və deşiklərin əsas hissəsi diffuziya edərək səthə çıxır və fazaarası proseslərdə sərf olunur.

Işın [126] müəllifləri qələvi-torpaq metallarının hidroksidlərinin radiolizi zamanı qaz ayrılmasını müşahidə etmişlər. Bu zaman göstərilir ki, nümunənin həcmində oksigen stabilləşir, hidrogen isə qaz fazası ilə bərk faza arasında paylanır. Hidrogenin və oksigenin nisbətən yüksək radiasiya-kimyəvi çıxımı böyük xüsusi $\Sigma G=0,42$ molekul/100eV səthə malik $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -nin radiolizi zamanı müşahidə olunmuşdur. Şüalandırılmış nümunələrin strukturunda hidrogenin stabilləşmiş miqdarı $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ sırasında artır. Stexiometriyanın O_2 və H_2 -nin qaz halına ayrılması zamanı olmaması müəlliflər tərəfindən matrisada ilkin radioliz məhsullarının yürüklüyü ilə müəyyən olunan diffuziya proseslərinin təsirinin üstünlüyü ilə izah olunur. Kationun ion radiusunun suyun radiolizi zamanı hidrogenin radiasiya-kimyəvi çıxımına təsiri qanunauyğunluğu və qələvi-torpaq hidroksidlərin silikatların və seolit sistemlərinin mühitində radiolizi ilə üst-üstə düşür.

Suyun parçalanmasının heterogen-radiolitik prosesləri hidrogeokimya sahəsində dağ süxurlarının mexanizmini aydıləşdırmaq məqsədilə ionlaşdırıcı şüalanmanın təsiri şəraitində suyun iştirakı ilə dağ süxurlarında qazların əmələ gəlməsi və toplanması böyük maraq doğurur.

İşdə [127] dağ süxurlarının iştirakı ilə suyun radiolizi zamanı qaz ayrılmasının qanunauyğunluqları təyin olunmuş və bu proseslərin mexanizmi təklif olunmuşdur.

Alınmış nəticələrin analizi göstərir ki, suyun heterogen radiolizi zamanı müxtəlif sinifdən olan bərk cisimlərin iştirakı ilə radiasiya–kimyəvi çıxımın məhsulları geniş intervalda, 0,3÷4,5 molekul/100eV dəyişir. Radiolizə məruz qalan maddənin udulma enerjisinə hesablanmış hidrogenin radiasiya–kimyəvi çıxımının, $G_{\text{ads}}(\text{H}_2) \geq 10$ molekul/100eV, yüksək qiymətləri istifadə olunan oksid birləşmələrinin radiasiya-katalitik təsiri ilə izah olunur. Suyun radiolizində oksid katalizatorlarının radiasiya-katalitik təsiri əsasən əlavə enerjinin bərk fazadan adsorbsiya olunan fazaya ötürülməsindən ibarət olur.

Buna görə də radiasiya-heterogen proseslərinin tədqiqinə həsr olunmuş işlərdə əsas diqqət bu sistemlərdə enerjinin ötürülməsi mexanizminin öyrənilməsinə və maddələrin çevrilmələrinin səthi kimyəvi proseslərin mexanizminin öyrənilməsidir [128].

1.3 Radiasiya-heterogen suyun parçalanma prosesləri

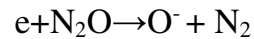
Radiasiya-heterogen proseslərə aid ədəbiyyat materiallarının analizi onu göstərir ki, bu proseslərdə əsas etap katalizator tərəfindən udulan enerjinin radiolizə məruz maddəyə ötürülməsidir. İonlaşdırıcı şüalanmanın enerjisinin katalizatoradan adsorbsiya olunmuş maddənin molekullarına ötürülməsi faktı uzun müddət tam məhsulun G_{ads} radiasiya-kimyəvi çıxımının qiymətinin bu maddənin homogen radiolizi zamanı müşahidə olunan çıxımın qiymətinin müqayisəsi ilə təsdiq edilmişdir. İşdə [129] alınmış nəticələrin ümumiləşdirilməsi və bu proseslərin bəzi ümumi qanunauyğunluqları təklif olunmuşdur. Bu zaman heterogen sistemlərdə enerjinin ötürülməsinin əsas yolu kimi ionlaşdırıcı şüalanmanın təsiri altında bərk cisimlərdə yaranan həyəcanlanmış halların və qeyri-tarazlı yükdaşıyıcıların iştirakı ilə enerjinin ötürülməsi mexanizmi təklif olunmuşdur. Heterogen radioliz zamanı maddənin parçalanması prosesində qeyri-tarazlı yükdaşıyıcıların rolu müşahidə

olunan $G_{\text{üm}}$ çıxımı və katalizator+maddə sisteminin EPR tədqiqatları əsasında xarakterizə olunmuşdur [130-132]. Silikagellə təmasda metanolun radiolizinin tədqiqatları zamanı müəlliflər [133] tərəfindən məhsulların çıxımının tutulma dərəcəindən asılılığı müşahidə olunmuş və $G_{\text{üm}}=4,4$ molekul/100eV təşkil etmişdir. Qadağan olunmuş zolağının eni $E_g=10\text{eV}$ olan dielektriklərin ionlaşdırıcı şüalanmanın təsiri zamanı yükdaşıyıcıların çıxımı ilə və $G_{\text{üm}}$ müşahidə olunan qiymətlərinin yaxın olması müəlliflər qeyri-tarazlı yükdaşıyıcıların iştirakı ilə heterogen radiolizin mexanizminin sübutu kimi vermişlər.

Müəlliflər [134-136] qadağan olunmuş zonasının qiymətləri müxtəlif olan bərk cisimlərin iştirakı ilə radiasiya-heterogen proseslər tədqiq etmiş və radiasiya-katalitik aktivliyə əsasən dielektriklərin malik olması nəticəsinə gəlmişlər. Belə korrelyasiya onunla izah olunur ki, adsorbsiya olunmuş molekullara enerjinin ötürülməsi adsorbsiyanın lokal mərkəzlərinə yükdaşıyıcıların rekombinasiyası zamanı ayrılan enerji katalizatorun qadağan olunmuş zonanın eni uyğun gəlir ($E_r \sim E_g$) və adsorbsiya olunmuş molekullara ötürülür. Tədqiqat obyektlərinin bir çoxunun rabitə enerjisi 3-5 eV intervalında dəyişir, qadağan olunmuş zonasının eni $E_g \geq 4$ eV olan oksid birləşmələri radiasiya-katalitik aktivliyə malik olur. Eləcə də, $E_g \leq 4$ eV olan oksidlər də radiasiya-katalitik aktivliyə malik olurlar, məsələn, CH_3OH spirtinin ZnO və CdO –in səthində radiolizi proseslərini göstərmək olar [137]. Bu zaman müşahidə olunan proseslərin yüksək çıxımı δ -elektronların hesabına baş verir.

Bu işlərdə [137-140] katalizatorlarda şüalanmanın təsiri altında yaranan qeyri-tarazlı yükdaşıyıcıların təsiri altında çevrilmə prosesləri zamanı informasiya demək olar ki, yoxdur. Bu məqsədlə bir sıra işlərdə [141-144] radiasiya-heterogen proseslərin və radiasiya defektlərinin əmələgəlmə prosesləri tədqiq edilmişdir. Bir çox işlərdə enerjinin ötürülməsinin rekombinasiya modeli verilmişdir. Heterogen sistemlərdə ionlaşdırıcı şüalanmanın təsiri ilə qeyri-tarazlı yükdaşıyıcıların rekombinasiya, generasiya, lokallaşma prosesləri baş verir. Bu proseslərin sürətləri oksidlərin tərkibindən, elektrofiziki xassələrindən, proseslərin temperaturundan asılıdır. Bu proseslər nəticəsində lokallaşmış qeyri-tarazlı yükdaşıyıcıların müşahidə olunan çıxımları çox hallarda tam məhsulların çıxımından azdır.

Heterogen radiolizə həsr olunmuş işlərdə [53-57] müəyyən olunmuşdur ki, enerjinin katalizatorndan səthi adsorbsiya olmuş molekullara ötürülməsi prosesində qeyri-tarazlı yükdaşıyıcılardan başqa ionlaşdırıcı şüalanmanın təsiri altında bərk cisimdə yaranmış həyəcanlanmış hallar da iştirak edir. Nəzərə alsaq ki, oksid birləşmələrdə həyəcanlaşma enerjisinin ötürülməsi məsafədə məhduddur, onda səthi-heterogen çevrilmələrdə həyəcanlanmış halların payı əsasən səthi ($ZrO_2-S_{max} \geq 100 \text{ m}^2/\text{q}$ [53], $Al_2O_3-S_{max} \geq 200 \text{ m}^2/\text{q}$ [54] və s.) olan oksidlərdə müşahidə olunur. [54-57] işlərin nəticələrinə görə $\Sigma G_i \sim 7-8$ zərrəcik/100eV intervalında dəyişən qeyri-tarazlı yükdaşıyıcıların və həyəcanlanmış halların ilkin çıxımlarının cəmini hesablamaq olar. Əgər qəbul etsək, SiO_2 və Al_2O_3 nümunələrində N_2O -nun parçalanması qeyri-tarazlı yükdaşıyıcıların iştirakı ilə baş verir:



onda müşahidə olunan çıxım $G(N_2)$ qeyri-tarazlı yükdaşıyıcıların çıxımına bərabər olacaq və $G_e \sim 4-5$ zərrəcik/100eV-dur. Bu zaman həyəcanlanmış halların payı isə $\sim 2-3$ zərrəcik/100eV olacaq.

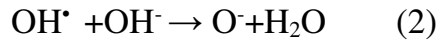
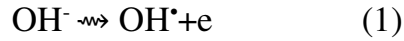
EPR tədqiqatları əsasında oksid sistemlərdə qeyri-tarazlı yükdaşıyıcıların ilkin çıxımı haqqında birbaşa informasiyanı lokalizasiya prosesləri böyük olan sistemlərdə almaq olar. Bunu əldə etməyin yollarından biri oksid sisteminin tərkibinə böyük miqdarda qeyri-tarazlı yükdaşıyıcıların lokallaşma mərkəzlərinin daxil edilməsidir. Lokallaşma mərkəzləri kimi aşqar atomları, ionlar, bioqrafik defektlər və səthi funksional qruplar ola bilər [35, 58-66]. Bu sistemlərdə müşahidə olunan çıxım elektron-deşik çütünün energetik çıxımına uyğun gəlir [67]:

$$G_0(\text{en. çıxım}) = \frac{100}{2E_g} \text{cüt}/100\text{eV}$$

Bu işlərdə [35,50,63,68] oksid birləşmələrdə radiasiya defektlərinin əmələgəlməsinin ümumi qanunauyğunluqları verilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, oksid birləşmələrinin tərkibinə aşqarların daxil edilməsi və ya strukturda nizamsızlığın çoxluğu qeyri-tarazlı yükdaşıyıcıların lokallaşmış hallarını çıxımının artmasına səbəb olur. Qeyri-tarazlı yükdaşıyıcılarda lokallaşma hallarının əmələgəlmə proseslərini silikatın kation tərkibinin [66] dəyişməsi yolu ilə və ya

silikagelin tərkibinə kationların (B^{3p} , Al^{3p} və s.) daxil edilməsi [34,51] ilə mümkündür.

Aşqar OH^- ionları olan oksidlərdə və qələvi-torpaq metallarda [58-62] sərbəst deşiklər OH qrupları tərəfindən tutulur. Müəlliflər [60] hidrokسيد qələvi-torpaq elementlərində O^- ion radikalının yaranmasını aşağıdakı reaksiyalar ilə izah edirlər:



Bu proseslər nəticəsində, eləcə də bioqrafik defektlər tərəfindən deşiklərin tutulması oksidlərdə OH^- aşqar ionları ilə birlikdə və hidrokسيدlərdə deşik mərkəzlərinin çıxımı $4,0 \div 6,5$ zərrəcik/100eV qiymətinə çatır. Silikatda qeyri-tarazlı yükdaşıyıcıların lokallaşmış halların çıxımı isə 4 zərrəcik/100eV-a bərabər olur [89].

Bu işlərdə [69-70] EPR metodu ilə B_2O_3 -də γ -şüalanmanın gücündən asılı olaraq radiasiya defektlərinin əmələgəlmə kinetikasi tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, γ -kvantların B_2O_3 -lə təsir sahəsində qeyri-tarazlı yükdaşıyıcıların lokallaşma prosesi onların rekombinasiya prosesi ilə bərabər gedir. Ona görə də şüalanma dozasının artması lokallaşmış qeyri-tarazlı yükdaşıyıcıların radiasiya-kimyəvi çıxımının azalmasına səbəb olur. Şüalanma dozasının kiçik qiymətlərində ($D_\gamma \sim 0,16$ Qr/s) radiasiya-kimyəvi çıxım ~ 5 zərrəcik/100eV-a bərabər olur. Beləliklə, aparılmış işlərin analizi göstərir ki, ionlaşdırıcı şüalanmanın təsiri altında elektron-deşik cütlərinin generasiyası 4-5cüt/100eV çıxımla baş verir. Oksidlərin həcmində qeyri-tarazlı yük daşıyıcıların rekombinasiya və lokallaşma prosesləri baş verir.

Oksidlərin səthində adsorbsiya olmuş molekulların çoxluğu zamanı enerjinin səthə ötürülməsi baş verir. Enerjinin səthi adsorbsiya olunmuş molekullara ötürülməsi birbaşa həcmi lokallaşma və rekombinasiya prosesləri nəticəsində baş verir. Ona görə də oksid+ H_2O_s sistemlərində enerjinin ötürülməsi strukturun nizamlılıq dərəcəsiindən, oksidin səth halından, səthdə adsorbsiyanın formasından və temperaturdan asılıdır [25,33-34,50,65,61]. Bu işində [65] qələvi-haloid kristalların səthində suyun heterogen radiolizinin nəticələri verilmişdir. Bu zaman suyun səthə adsorbsiyasının iki variantında enerjinin ötürülməsi mexanizmi verilmişdir. Birinci

halda qələvi metalların kationları ilə ion-dipol qarşılıqlı təsiri zamanı, ikinci halda anion alt qəfəsində suyun adsorbsiyasına baxılmışdır. I halda adsorbsiya elektron-deşik cütünün enerjisinin reabsorbsiyasının baş verməsi, II halda isə elektronun dissosiativ birləşməsi baş verir.

Enerjinin ötürülməsi prosesinə və ümumilikdə heterogen proseslərin gedişinə səthi elektrik sahəsi böyük təsir edir [64-65,68,73]. Adətən bərk cisimlərdə sərbəst qeyri-tarazlı yükdaşıyıcılarda diffuziyanın uzunluğu onların yaşama müddətində $1 \div 10$ nm intervalında dəyişir [67, 74]. Radiasiya-heterogen proseslərdə əsasən ayrı-ayrı zərrəciklərinin ölçüləri $R_0 \sim 1 \div 100$ mkm olan katalizatorlardan istifadə olunur. Belə katalizatorlarda həcmdən səthi səviyyələrə ötürülməni şüalanma zamanı yaranan həcmi yükün sahəsində qeyri-tarazlı yükdaşıyıcıların dreyfi nəticəsində baş verir [64-65].

Səthi elektrik sahəsi fazalar sərhəddində [68,73] radiasiya-kimyəvi proseslərin məhsullarının çıxımına və elektron-deşik cütünün bölünməsinə [75] böyük təsir edir. Bu işlərdə [68,73] ZnO-nin səthində izobutilenin polimerizasiyası təmsalında radiasiya-kimyəvi çıxımın katalizatorun qadağan olunmuş zonasının enindən və səthində elektrik sahəsinin gərginliyinin qiymətindən asılılığının analitik ifadəsi verilmişdir.

Digər tərəfdən ayrı-ayrı işlərdə enerjinin ötürülməsi proseslərində oksid katalizatorlarında həyəcanlaşma hallarının iştirakı haqqında informasiya verilir [54-56].

Radiasiya-heterogen proseslərin mexanizmini aydınlaşdırmaq məqsədi ilə katalizatorun strukturu və tərkibinin enerjinin ötürülməsi prosesinə təsiri, oksid katalizatorlarda γ -kvantların təsiri ilə yaranan bu və ya digər zərrəciklərin payı haqqında təcrübi təsdiqlər almaq lazımdır. Radiasiya-heterogen proseslərinin mexanizmi haqqında dəqiq təsəvvürlərin olmaması heterogen proseslərdə ionlaşdırıcı şüalanmanın enerjisinin çevrilmələrinin faydalı iş əmsalının mümkün potensial qiymətinin müəyyən edilməsini çətinləşdirir. Son illər tədqiqat obyektini kimi müxtəlif adsorbsion katalitik proseslərdə fərqli aktivliyə malik olmuş, praktiki nöqtəyindən əhəmiyyətli sistemlər, ilkin növbədə adsorbsiya və mürəkkəb tərkibli katalizatorlar üçün inert daşıyıcısı olan silikat sistemləri, həmçinin bu məqsədlə həm

sənayedə tətbiq olunan, həm də laboratoriya şəraitində sintez olunmuş silikat sistemləri böyük əhəmiyyət kəsb edir.

Strukturundan, tərkibindən və temperaturdan asılı olaraq radiasiya-heterogen proseslərinin qanunauyğunluqları öyrənmək üçün ən praktik model alümosilikat sistemidir. Silikatlar, alümosilikatlar (kristallik və amorf) kimya və neft kimyası sahəsində ən geniş yayılmış katalizatorlardan, eləcə də yüksək temperaturlu nüvə reaktorlarının yaradılmasında ən perspektivli materiallardan biridir [76-78].

Silikat sistemlərə müxtəlif variantlı (laylı, zəncirvari, lentşəkilli, karkas) SiO_4 teraedrlərinin birləşməsi kimi baxmaq olar. Kristallik və amorf silikatları əsasən kristallarda yüksək tərtibin olması ilə fərqlənirlər. Silikatların Si^{4+} ionları Al^{3+} üçvalentli ionu ilə izomorf əvəz oluna bilər və bu zaman quruluş və xassələri artır. Silikatların tərkibinə alüminiumdan başqa digər metal ionları – Mg^{2+} , Be^{2+} , Ra^{2+} daxil ola bilər.

İşlərində [79-80] rentgenflüoressensiya spektroskopiyası ilə sintetik alümosilikatların strukturu tədqiq olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, alümosilikatların tərkibində Al^{3+} kationların koordinasiyası Al-un miqdarından asılıdır. Al-un miqdarı 40%-ə qədər olduqda Al^{3+} ionları tetraedrik koordinasiya üsulu ilə tərkibə daxil olur. Al-un miqdarının artması ilə altı koordinasiyada ionların miqdarı artır. Alümosilikatların hidratasiyasında Al-un koordinasiyası altı koordinasiyaya keçir. Termo işlənmə zamanı alümosilikatın dehidratasiyası 773K-də bitir. Nümunələrin strukturunda $T \geq 743\text{K}$ olduqda 2 tip $[\text{AlO}_4]$ teraedrləri mövcud olur. I tip – SiO_4 ilə bağlı $[\text{AlO}_4]$ teraedrləri, II tip $[\text{AlO}_4]$ poliedrləri ilə bağlı olan “kondensə olunmuş” $[\text{AlO}_4]$ teraedrləri adlanır. $T \geq 773\text{K}$ temperaturda işlənmiş tərkibində 40 mol.% Al_2O_3 olan sintetik alümosilikatlarında yalnız $[\text{AlO}_4]$ qrupları mövcuddur.

Alümosilikatların tərkibi və strukturu onların səthi turşu-əsas xassələrinə təsir edir. Alümosilikatların səthi turşu-əsas xassələri $[\text{SiO}_4]$ və $[\text{AlO}_4]$ poliedrlərin xassələri və dehidratasiya dərəcəsi ilə müəyyən olunur [81].

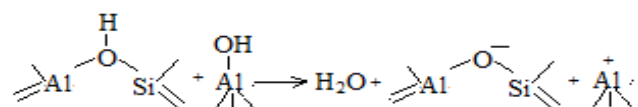
Səthin və ona adsorbsiya olunmuş müxtəlif zondların (piridin, ammiak və s.) İQ-spektroskopiyası alümosilikat sistemlərində səthi turşu mərkəzlərinin

identifikasiyası olunub. Proton turşu mərkəzləri protonlaşmış hidroksil qruplarından ibarətdir. İQ-spektroskopiya, adsorbsiya metodlarına aid tədqiqatların təcrübi nəticələri əsasında, eləcə də nəzəri kvant mexaniki metodlar [94] əsasında alümosilikat sistemlərinin brensted turşuluğunun təbiəti müəyyən edilmişdir. Alümosilikatların OH⁻ qruplarının turşuluğu alümosiliatın karkasında bu qrupların yerləşməsindən və tərkibindən asılıdır. Eksperimental təcrübələr göstərir ki, H-O < körpü hidroksil qruplarının turşuluğu $\begin{matrix} \text{OH} \\ | \\ \text{---Si---} \\ | \end{matrix}$ OH-qruplarından yüksəkdir.

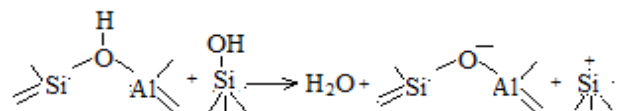
İşində [94] çoxsaylı brensted turşu mərkəzləri arasında OH-qruplarla yanaşı Al atomlarının miqdarı ilə fərqlənən 4 əsas tipə ayrılması göstərilir.

Nəzəri hesablamalarda [95] alümosilikat sistemlərində hidroksil qruplarının turşuluq dərəcəsi kimi hidrogenin q(H) atom yükündən və ΔE_{H+} protonunun qopma enerjisindən istifadə edilmişdir. Bu zaman müəyyən edilmişdir ki, körpü qruplarının turşuluğu lüis Al- mərkəzləri ilə $\begin{matrix} \text{OH} \\ | \\ \text{---Al-O---Si---} \\ | \end{matrix}$ yanaşı olan silanol qruplarının turşuluğundan yüksəkdir. Proton-donor turşu mərkəzlərinə silikatların və alümosilikatların səthi funksional qruplarını aid etmək olar.

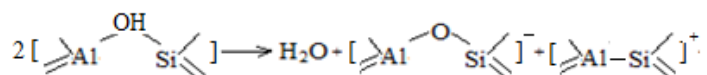
Ona görə də suyun adsorbsiyası zamanı, eləcə də termik və termovakuum işlənməsi zamanı alümosilikatlar güclü dəyişikliyə məruz qalır. T_≥700÷800K temperaturlarda alümosilikat sisteminin dehidratasiyası proton donor turşu mərkəzlərinin konsentrasiyasının azalmasına gətirib çıxarır və lüis turşu mərkəzlərinin spektral zondunun adsorbsiyasının artması ilə müşahidə olunur [88-90]. Alümosilikatların dehidroksilləşməsi zamanı suyun ayrılması və $\text{Si}^+ \text{Al}^+$ lüis turşu mərkəzlərinin yaranması baş verir [96]. Həmin bu işdə kvant-kimyəvi hesablamalar əsasında alümosilikat sistemlərinin dehidroksilləşməsinin müxtəlif mümkün yolları göstərilmişdir. Alümosilikat sistemlərinin dehidroksilləşmə mexanizmi onun strukturundan və tərkibindən asılıdır. Amorf alümosilikatlarda, termovakuum işlənmə zamanı qismən amorflaşmış və dealiminiumlaşmış seolitlərdə dehidroksilləşmə bu yolla baş verir:



Kristallik alümosilikatlar üçün dehidroksilləşmə aşağıdakı sxemlə baş verir:



Yüksək silisiumlu seolitlərin (HZSM və Y) dehidroksilləşməsi kifayət qədər sərt şərtlərdə



sxem üzrə baş verir.

Sərt şəraitdə işlənmə nəticəsində, eləcə də müxtəlif aşqar atom, ion və qrupların daxil edilməsi zamanı lokal defektlərin yaranması alümosilikatların səth xassələrində öz əksini tapır [95-97]. Termoişlənmə və ya alümosilikatların strukturunun formalaşması zamanı mümkün proseslərdən biri Al^{3+} və Si^{4+} koordinasiya-doymamış ion tipli lokal defektlərin yaranmasıdır. Bu alümosilikatların luis turşuluğu ilə bağlıdır. [95] işində aparılmış hesablama göstərir ki, alümosilikatların dehidroksilləşməsi zamanı ilk növbədə Al ionlarından hidroksil qrupları ayrılır. Ona görə də alümosilikatın termoişlənməsi zamanı ilk növbədə tam koordinasiya olmayan Al-mərkəzlərinin yaranması ehtimal olunur.

Luis turşu mərkəzlərinin (LTM) gücünü xarakterizə edən parametr kimi uyğun səthi atomda lokallaşmış akseptor halını energetik vəziyyəti ola bilər [98-100]. Al-LTM və Si-LTM energetik səviyyələrinin müqayisəsi göstərir ki, Si-LTM (1,5 eV) daha aşağı akseptor səviyyəyə malikdir. Bu onu göstərir ki, Al-LTM müqayisəli Si-LTM daha güclü olmalıdır. Nəzərə alsaq ki, Si-LTM –nin yaranması energetik cəhətdən daha sərfəlidir, onda alümosilikat sistemlərinin luis turşuluğu Al-LTM –nin miqdarı ilə xarakterizə olunur. Alümosilikata və Al_2O_3 luis turşuluğuna qonşu mərkəzlərin xassələri böyük təsir edir. [96, 99] işlərində göstərilmişdir ki, qonşu elektrodonor qrupları LTM-ni zəiflədir, elektroakseptor qrupları isə gücləndirir.

Qonşu mərkəzinin xassəsinin Al-LTM –nin turşuluğuna təsiri Al_2O_3 -n alümosilikata keçidi zamanı $\text{Al}^{3+}_{\text{kr}=3}$ akseptor xassələrinin dəyişməsi zamanı aydın müşahidə olunur [97].

Alümosilikatlarda və Al_2O_3 -ə adsorbsiya olunmuş zondların (NO, tanan) EPR tədqiqatları zamanı müəyyən olunmuşdur ki, SiO_4 -tetraedrlərinin ətrafında yerləşən koordinasiya-doymamış Al^{3+} ionlarının akseptor xassələri Al_2O_3 ilə müqayisədə böyükdür Al_2O_3 -n səthində koordinasiya-doymamış Al^{3+} ionları ilə müqayisədə bu ionların yüksək akseptor xassələri Al ionunun ətrafında yerləşən və yüksək yükə, kiçik radiusa malik Si^{4+} -n induksion təsiri ilə bağlıdır.

Al_2O_3 -n tərkibində Al ionları 20%-ə qədər ($T_{\text{isl}}=932\text{K}$) olduqda silisium-oksigen karkası qurulur. Daha böyük konsentrasiyalarda alüminium oksidin amorf fazasının və bu oblastda koordinasiya-doymamış mərkəzlərin artması müşahidə olunur.

Beləliklə, alümosilikat və silikat sistemlərinin quruluşu, turşu-əsas xassələri haqqında ədəbiyyat materiallarının analizi göstərir ki, tərkibindən və quruluşdan asılı olaraq elektroakseptor və protondonor səthi mərkəzləri yaranır. Bu mərkəzlərin stabilliyi və gücü silikatların tərkibindən asılıdır. Müxtəlif ionların izomorf yerləşdirilməsi yolu ilə SiO_2 -in daxil edilməsi səthi luis turşuluğu ilə idarə etmək olar. Alümosilikatları $T \geq 680\text{K}$ temperatur intervalında termovakuum işlənməsi zamanı proton turşu mərkəzləri parçalanır və elektronakseptor generasiya edir.

Alümosilikatların bir çox səthi fiziki-kimyəvi xassələri protondonor və elektroakseptor mərkəzləri ilə bağlıdır. Onlar karbohidrogenlərin və digər molekulların katallitik parçalanması və adsorbsiya mərkəzləri hesab olunurlar. Molekulun adsorbsiya istiliyi və mexanizmi bu mərkəzlərdən fərqlənir [101,102]. Al^{3+} və Si^{4+} elektronakseptor mərkəzləri elektrondonor molekullar üçün güclü adsorbsiya mərkəzləri hesab olunur. Elektrondonor maddələri arasında su böyük maraq kəsb edir. Ona görə də Al-Si-un səthində suyun adsorbsiyasının istiliyi “pilləli” dəyişir.

T~1073K –də uzun müddətli termoişlənmədən sonra alümosilikatın səthində əsasən LTM yaranır və su buxarının adsorbsiyasının ilkin adsorbsiya istiliyi 25 kkal/mol –a çatan güclü mərkəzlərdə baş verir.

Alümosilikatın bu mərkəzlərində adsorbsiya olmuş su molekullarının miqdarı $\mu=3\text{mkmol/q}$ təşkil edir. Suyun sonrakı adsorbsiyasında zəif mərkəzlərdə və səthdə suyun miqdarı 0,2% , adsorbsiya təqribən 17,5 kkal/mol təşkil etdikdə baş verir. Bu zaman katalizatorun üstündə su buxarının təzyiqinin tarazlığı dəyişməz qalır. Güclü elektronakseptor mərkəzlərə suyun adsorbsiyasının ilk porsiyalarından sonra səthdə proton turşu mərkəzləri generasiya olur [102]. Alümosilikatın səthi tutulduqda səthin proton mərkəzlərində də adsorbsiya olur.

[91, 102] işlərində göstərilmişdir ki, alümosilikatın dehidroksilləşmiş səthinə suyun adsorbsiyasından sonra hidroksil qruplarının valent rəqslərinə uyğun olan 3500 sm^{-1} udulma zolağı və suyun deformasiya rəqslərinə uyğun 1633 sm^{-1} udulma zolağı müşahidə olunur. Bu nəticələr sübut edir ki, su bu nümunələrinin səthinə həm dissosativ, həm də molekulyar formalarda adsorbsiya edir. Alümosilikatın səthində suyun böyük konsentrasiyalarında adsorbsiya protondonor mərkəzlərində əsasən hidrogen rabitəsi baş verir. Adsorbsiya olmuş su molekulunun bu formaları zəif bağlanmışdır və T~673K temperatürə qədər qızdırdıqda yüngül desorbsiya olur [102].

Beləliklə alümosilikat sistemlərində strukturunda baş verən dəyişikliklər ionlaşdırıcı şüalanmanın təsiri altında da baş verə bilər və defekt əmələgəlmə prosesləri alümosilikatın səth halından ($T_{i\text{şl}}$) və şüalanma şəraitindən asılıdır.

1.4 Suyun qəlpə radiolizi və onun perspektivləri

Radium tərkibli birləşmələrin quruluşunu, parametrlərini, elektirik, dielektirik, termik xassələrinin öyrənilməsinə həsr edilmiş elmi ədəbiyyatların [130] araşdırılması göstərir ki, $(\text{RaO})_x(\text{SiO}_2)_y$ birləşmələri həm elmi, həm də praktiki cəhətdən çox zəngin fiziki xassələrə malik materialdır. Bu materialın zəngin fiziki xassələrə malik olması onun alınma texnologiyasından aslı olaraq iki quruluş formasında yaranırlar. Hər bir quruluş formasının məxsusi xüsusiyyətləri onlarda yeni fiziki xassələrin müşahidə olunmasına səbəb olur. Qeyd olunan formaların

haqqında məlumat [45, 46] işlərində göstərilmişdir. Bu təcrübələrdə mikro ölçülü $(\text{RaO})_x(\text{SiO}_2)_y$ -in səthində suyun parçalanması nəticəsində H_2 -in əmələgəlmə kinetikasi tədqiq olunmuşdur. Hidrogenin əmələgəlmə kinetikasi iki metodla buxar (H_2O) və maye (H_2O) halda öyrənilmişdir. H_2 -in radiasiya-kimyəvi çıxımı $(\text{RaO})_x(\text{SiO}_2)_y$ mühitində maye suyun radiolizi nəticəsində 0,47 molekul /100 eV, su buxarı üçün H_2 çıxımının qiyməti isə təqribən 0,13 molekul/100eV təşkil edir. Radium-silikatın suda asılqan vəziyyətdə olduğu sistemdə molekulyar hidrogenin əmələgəlmə sürəti və 100 eV udulmuş qamma-şüaların enerjisinə düşən hidrogenin çıxımı adsorbsiya olunmuş vəziyyətlə müqayisədə 3,1-3,6 dəfə yüksəkdir. Buradan belə nəticəyə gəlmək olur ki, $(\text{RaO})_x(\text{SiO}_2)_y$ su ilə əhatə olunduqda onun səthində qamma-şüaların təsiri ilə yaranan enerji daşıyıcılarının (elektron, deşik, həyəcanlanmış hallar- eksitonlar) həm səthi səviyyələrdə, həm də təmas mühitində su molekullarının radiolitik parçalanma proseslərini aparırlar.

Radiasiya fizikası üsullarına əsaslanaraq nüvə yanacaq materialların alınması müasir dövrün aktual problemlərindən biri olmaqda qalır. İonlaşdırıcı şüaların olduğu mühitdə onların tətbiqi, eləcə də radiyasiya fizikası üsullarının bu birləşmələrdə radiyasiya defektlərinin yaranma mexanizminin, yaranmış defektlərin miqراسiyasını və birləşmənin digər çatışmamazlıqları ilə qarşılıqlı təsirinin öyrənilməsini tələb edir [123].

Ümumiyyətlə istənilən RaO tipli birləşmələrin alınması zamanı eləcə də sonrakı texnoloji proseslər zamanı sistemdə müəyyən qədər məxsusi defektlər yaranır [124]. Yüksək enerjiyə malik zərrəciklərin təsiri nəticəsində bu tip materiallarda həm də radiyasiya defektləri, yəni az və ya çox dayanıqlı olan struktur pozulmalar yaranır. Radium birləşmələrin elektirik xassələri bu defektlərin mövcud təbiətindən güclü sürətdə aslıdır. Radiumsilikat sistemlərinin kation və anion tərkib hissəsi oksigenli qruplardan ibarətdir [134]. Odur ki, bu birləşmədə anion və kation arası rabitə, onların yürüklüyü və yük xarakteristikası onların fiziki xassələrinə əsas təsir göstərən faktorlardandır.

Müxtəlif şüalanmaların nəticəsində bu tip birləşmələrdə yaranan radiasiya defektləri müxtəlif energetik səviyyələrin alınmasına səbəb olur [138]. Radium silikat

sistemində radiyasiya defektlərin yaranması yük daşıyıcıların konsentrasiyasını da dəyişir [136]. Bu defekt səviyyələrinin yük daşıyıcılar tərəfindən tutulmasına və ya defektlərin ionlaşması yolu ilə mümkün ola bilər [138]. Məlumdur ki, dielektriklər ilkin olaraq “elektrolitlər” elektrik yükünün ion nəqli üstün olan maddələr kimi müəyyən olunur və ona görə də bu maddələr üzərində müxtəlif metodlarla, geniş temperatur və elektrik gərginliyi intervallarında aparılan əvvəlki tədqiqatlarda geniş diqqət yetirilmişdir [139].

Məlumdur ki, kristallarda ionlarının əksəriyyəti qəfəsin düyün nöqtələrində yerləşir və olduqca dayanıqlıdır. Kristala tətbiq olunan elektrik sahəsi, ion qəfəsində sürüşmə yəni elastiki ion polyarlaşması vəziyyətini yarada bilmir. Lakin, kristallik qəfəsdə fərqli olaraq nisbətən zəif rabitələrə malik ion aşqarlarında (konsentrasiyası n_0 olan) nizamlılığın pozulması qaçılmazdır. Bu zaman onlarda düyünlər arası (Frenkel defektləri) yaranır, ya da özünü yüklü vakansiya kimi bürüzə verə bilər. Bu zəif rabitəli hissəciklər, xüsusilə, ion keçiriciliyinə səbəb olurlar. Sabit elektrik sahəsində ionların istiqamətlənmiş hərəkəti zamanı təkcə elektrik yükü deyil, həm də dielektrik maddənin hissəcikləri daşınır. Elektronlarla baş verən elektrik keçiriciliyi zamanı katoddan elektrik yükünü sistemdə daşınmasıdır, onda burada ion keçiriciliyi zamanı həmin keçiricilikdə yük daşıyıcıların sistemdə daşınması ilə müşayiət olunan proses baş verir. Bu səbəbdən ion keçiriciliyinin qiyməti zamandan asılıdır. Belə ki, dielektrikdə olan yükdaşıyıcılarının konsentrasiyası tədricən azalır, ionlar sahə ilə elektrodyanıqlı oblasta aparılır. Əks yüklü daşıyıcılar anionlara toplanır və anod oblastında yüklərin rekombinasiya olması baş verir. Müsbət yüklü daşıyıcılar kationlar isə katod oblastında toplanırlar. İonlarla daşınan maddənin miqdarını müəyyən edərək təyin etmək olar ki, bu və digər dielektriklərdə elektrik keçiriciliyi prosesində hansı ionlar xüsusilə iştirak edirlər [129].

Bu birləşmə elektrofiziki xassələrinə görə dielektrik olub, yükdaşıma proseslərində Ra-O-Si-O əlaqələrini təşkil edən və yaxud da hidrat özlüyü olduğu halda isə -OH funksional qruplarına məxsus sərbəst olan valent elektronların və təşkil olunan ionlar (Ra^{+2} , O^{-2} , Si^{+4}) iştirak edə bilər. Radiumsilikatın elektron sıxlığına ən çox təsir edən element təbii tarazlı izotop tərkibinə malik olan radium elementidir və

daha çox ion rabitəsi Ra-O-ə məxsusdur. Həm də radiumun müxtəlif yüklü ion halları (Ra^{+2} , Ra^{+3} , Ra^{+4} ,) arasında nisbətən daha asan keçidlər mümkündür [84]. Bu keçidlər temperatur, ionlaşdırıcı şüalar, elektrik sahəsi və işıq kvantlarının təsiri altında da baş verə bilər. RaO–in məxsusi elektrik keçiriciliyində radium kationun disproporsionlaşma prosesinin rolu aşkar olunub [49].



Burada Ra^{+1} elektron, Ra^{+3} deşik mərkəzi rolu oynayır. Radiumsilikatda oksigen vakansiyaları həm RaO kation qrupunda, həm də SiO_2 silikat qrupunda mövcud ola bilər. Radium qrupunda oksigen mühitində oksidləşmə prosesi $T \geq 473$ K-də, Ra- SiO_3 -də isə $T \geq 673$ K-də başlayır və hər iki proses nəticəsində radium yüksək valent halına keçir [50].

Beləliklə, radium silikat sistemində sərbəst yük daşıyıcıları kimi elektron-deşik və anion-vakansiyası olan cütlərin iştirak etməsi gözlənilir. Bu yükdaşıyıcılarının diffuziyası və onların iştirakı ilə elektrik keçiriciliyi proseslərinin aktivləşmə enerjiləri də təyin edilib. Radium silikat sisteminin elektrik keçiriciliyi yükdaşıyıcılarının energetik baryerlərini termiki yolla aşması proseslərini nəzərə almaqla elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılığı ümumi olaraq Appenius koordinatlarında ifadə oluna bilər və (2) düsturla təyin edilə bilər [67].

$$\sigma = \frac{n_0 q^2 \delta^2 v}{6 kT} e^{-U/kT} \quad (2)$$

Harada $\delta = A e^{-U/kT}$. Bu düstur SiO_2 və müxtəlif tərkibli uranil silikatın elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılığının ifadə edilməsində istifadə olunub. Tədqiqat aparılmış temperatur oblastı anion vakansiyalarının diffuziyası və radium kationun yük halının dəyişmə temperaturları [87-90] ilə $T \leq 500$ K ilə məhdudlaşmış. Bu temperatur oblastında qadağan olunmuş zonanın eni $E_g \geq 10$ eV tərkibində olan təmiz SiO_2 –də valent zonadan keçiricilik zonasına keçid əsasında elektrik keçiriciliyinin tədqiq olunmasında istifadə olunur. Bu temperatur oblastı silikat tərkibli birləşmələr üçün adətən $T \geq 1000$ K-dən yüksək temperatur oblastını əhatə edir və bu oblastda elektrik keçiriciliyi temperatur artdıqca artır. Bizim tədqiq etdiyimiz temperatur oblastında adətən bioqrafik və yaxud da radiasion defektləri elektrik keçiriciliyində

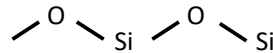
iştirak edir. Radiumsilikat və silikat quruluşunda daha sərbəst və kiçik energetik baryerə (Ra) malik olan anion strukturunda defektlər mövcuddur [86]. Temperatur artdıqca vakansiya və qəfəs düyünlər arasında yerləşən atomlar diffuziya edir və son nəticədə onların məhvi və (1)-in əks prosesi baş verir.



Harada O_i - düyünlər arası oksigen, V_A -onların vakansiyası, O_q - qəfəsdə oturan oksigendir.

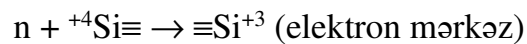
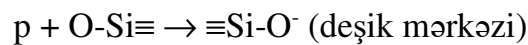
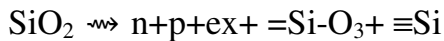
Göstərilən temperatur oblastı həm də texniki və texnoloji proseslərdə ən çox müşahidə olunan işçi temperatur oblastları ilə uzlaşır. Temperatur artdıqca yükdaşıyıcı rolunu oynayan defektlərin məhvi olduğundan keçiricilik aşağı düşür. Qamma şüalanmanın təsiri altında udulma dozasının 0÷50 kQr oblastında SiO_2 -nin defekt keçiriciliyi şüalanmış nümunələrə nisbətən artır.

Qamma-şüaların təsiri altında SiO_2 -də qeyri-tarazlı yük daşıyıcıları



rabitələrinin qırılması nəticəsində isə kation ($=Si-O$) və anion vakansiyaları $d(\equiv Si)$ və həyəcanlanmış hallar əmələ gəlir [100-120].

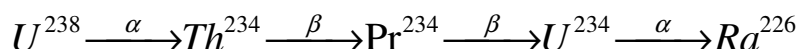
Kation və anion vakansiyaları bizim metodika ilə alınmış silikat sistemində $T \geq 240-300K$ temperatur intervalında sürətli məhv olması prosesləri baş verir [111]. Aşağı temperaturlarda qamma-şüalanma zamanı əmələ gələn qeyri-tarazlı yükdaşıyıcıları silikat qəfəsində mövcud olan anion və kation vakansiyalarında lokallaşma bilər. Bu prosesləri sxematik olaraq aşağıdakı kimi göstərmək olar:



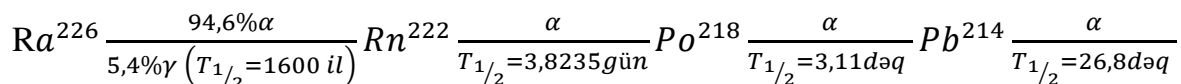
Əmələ gəlmiş qeyri-tarazlı yük daşıyıcılarının stabil lokallaşmış hallarından çıxaraq elektrik keçiriciliyində iştirakı üçün həmin mərkəzlərin energetik baryerini aşmalıdır.

1.5 Radium və radium tərkibli birləşmələr və onların xassələri

Radium məlum olan ən ağır qələvi torpaq metalı olub bariuma xas xüsusiyyətlərə malik radioaktiv elementdir. Bir sıra radioaktiv izotopları mövcuddur ki, onlardan ən uzun müddət yaşayanı Ra^{226} və Ra^{228} izotopudur (uyğun olaraq 1600 il və 5.75 il). Təbiətdə əsasən U^{238} izotopu və digər radioaktiv elementlərin davamlı parçalanması zamanı yaranır (bunun üçün də bütün uran filizlərinin tərkibində mövcuddur) və suda həll olan birləşmələr əmələ gətirdiyi üçün daha geniş yayılmışdır [89].



Yer səthində təxmini 2×10^7 ton radium vardır. Hava ilə təmasda olduqda ağ rəngli metalın qaralmasına səbəb olan radium nitriti əmələ gətirir. Onun birləşmələri qaranlıqda zəif mavi parıltı nümayiş etdirir, bu onların radioaktivliyinin nəticəsidir ki, yayılan alfa hissəcikləri birləşmənin digər elementlərindəki elektronları həyəcanlandırır və elektronlar həyəcanlandığında enerjilərini işıq kimi buraxırlar. Radium izotopları müxtəlif radioaktiv şüalanma (alfa, beta, qamma) verir. Radiumun yaydığı alfa hissəcikləri nüvə reaksiyalarını başlatmaq üçün istifadə edilə bilər.

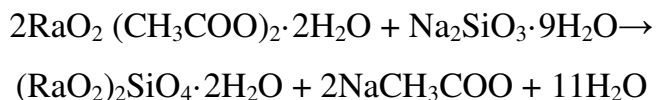


Ra^{2+} ionu rəngsizdir, təzə hazırlandıqda radium duzlarını ağ edir, alfa radiasiyasının öz-özünə parçalanması səbəbindən tündləşir. Radiumun birləşmələri qırmızı-bənövşəyi alov alır və xarakterik bir spektr verir. Digər qələvi torpaq metalları kimi, radium da su ilə şiddətlə reaksiya verir və radium hidrogenini əmələ gətirir və bariumdan bir qədər daha uçucudur, bu da müvafiq barium birləşmələri ilə müqayisədə radium birləşmələrinin daha az həll olmasına səbəb olur.

Radiumun bir çox birləşmələri - radium xlorid, radium bromid, radium hidrogenid və radium nitrat suda həll olunur, həllolma qabiliyyəti bromid və xlorid üçün barium analoqlarından bir qədər aşağı, nitrat üçün isə daha yüksəkdir. Radium hidrogenid digər qələvi torpaq metallarının, aktinium və toriumun hidrogenidlərindən

daha çox həll olunur və barium hidroksidindən daha əsasdır. Bu elementlərdən ammoniakla yağıdırmaqla ayrıla bilər. Həll olunmayan radium birləşmələrindən radium sulfat, radium xromat, radium yodat, radium karbonat və radium tetrafluoroberillat xarakterizə olunur. Radium oksidi, digər qələvi-yer metallarının oksidlərinin müvafiq metallar üçün ümumi birləşmələr olmasına baxmayaraq, xarakterik deyildir.

$MRaO$ ($M=ZrO_2, Al_2O_3, SiO_2, SeO_4, ThO_2$) qurupuna daxil olan sistemlər ikili faza quruluşuna malik birləşmələr sinifinə daxildir. Son illərdə geniş tədqiq olunan radium tərkibli birləşmələrin tamamilə yeni metodlarla alınması məlumdur [55-57]. Bu birləşmələrin içərisində daha böyük maraq doğuran, müasir sintez metodları ilə alınan sistemlərdən biri də radium-silikat və onun birləşməsidir. Radium-silikat birləşməsi ortorombik və fəza quruluşuna malik bir sistemdir [68]. İlk olaraq bu nümunənin sintezi [69] tərəfindən aparılmış və başlanğıc nümunə kimi $RaOF_2$ birləşməsinin suda məhlulu ilə silisium-oksidin götürməklə Parr qurğusunda 573 K temperaturda 16 saat müddətində saxlanılmaqla alınmışdır. Digər müəlliflər [20-26] tərəfindən isə 373 K temperaturda $RaO(CH_3COO)_2$ -nin suda məhlulu ilə Na_2SiO_3 birləşmə reaksiyası nəticəsində sintez olunmuşdur. [27-30] digər həm müəlliflər tərəfindən amorf SiO_2 ilə $\alpha-RaO \cdot 6H_2O$ birləşməsinin Parr qurğusunda qarşılıqlı təsiri nəticəsindən alınmışdır. Sintez metodlarından biri turşuluğu $pH=5$ olan radium-asetatın $RaO(CH_3COO)_2$ suda həll olunmuş 0,1 M məhlulu ilə $Na_2SiO_3 \cdot 6H_2O$ birləşməsinin 373 K temperaturda fasiləsiz 10 gün qızdırılmaqla Parr qurğusunda aparılan reaksiyası nəticəsində alınmış və reaksiyanın sonunda sistem 1K/dəq sürəti ilə soyudulmuşdur [31]. Reaksiya məhsulu kimi alınan rəngli kristalların ölçüsü təqribən 0,45 μm tərtibindədir. Reaksiya məhsulunda yaranmış əlavə reaktivlərin təmizlənməsi məqsədi ilə yüksək temperatura malik distillə olunmuş su ilə bir neçə dəfə yuyulmuşdur [32]:



Reaksiya məhsulundan alınan son nümunə 383 K temperaturda 24 saat müddətində qurudulmuş və homogenləşdirilmişdir. Reaksiya sonunda radium-

silikatın alınma məhsulu $81\pm 2\%$ olmuşdur. [33] ədəbiyyatında isə radium-silikatın reaksiya məhsulu $61\pm 6\%$ olmuşdur. Reaksiyanın aparılma müddəti və molyar qatılığı reaksiyanın məhsuldarlığına ciddi təsir göstərir. Reaksiyanın müddətini 5 günə saldıqda reaksiyanın məhsuldarlığı $70\pm 2\%$, molyar qatılığı 1 mol olan natrium silikatdan istifadə etdikdə reaksiyanın məhsuldarlığı $40\pm 10\%$ olmuşdur [34]. Reaksiyanın zamanı ilk olaraq 10 gündən 5 günə kimi azaldılmışdır. Bu zaman radium-silika rının alınma faizi $81\pm 2\%$ -dən $70\pm 2\%$ -ə kimi azalmışdır. [35]-də 1 mol Na_2SiO_3 -dən götürüldükdə radium-silikatın alınma faizi $40\pm 10\%$ -qədər azalmışdır. [36]-də tədqiq olunan nümunələrin rentgen faza analizindən məlum olur ki, toz halına salınmış bu birləşmənin difraktometrinin iş rejimi: 40kV, 40mA, CuK_2 şüalanma, $\lambda=0,1542$ nm, $08^\circ < 2\theta < 60^\circ$ götürülməklə ölçülmüşdü [37]. Şüa mənbəyinin ölçüsü 0,52 nm tərtibində və səpilmə bucağı 20 mrad olmuşdur. Difraktoqrammadan alınan bütün piklərin qiymətləri digər ədəbiyyat məlumatları ilə müqayisə olunaraq və radium-silikat nümunəsinin ortorombik quruluşu malik olması göstərilmişdir [38-40]. Müxtəlif metodlarla alınmış radium-silikat birləşməsinin rentgenogramalarının təhlilindən aydın olur ki, bu sistem ortorombik quruluşu malik olub, sistemin qəfəs sabitləri isə $a=0,8306$ (3) nm, $b=1,1245$ (6) nm və $c=1,8622$ (8) nm-ə bərabər birləşmədir [41].

Rentgenoqrafik tədqiqatlar göstərir ki, $(\text{RaO})_x(\text{SiO}_2)_y$ birləşmələri iki fazalı quruluşa malik və rəngsiz kristal olub, kristallohidrat əmələ gəlir, olduqca maraqlı kimyəvi xüsusiyyətlərə malikdirlər [42]. $(\text{RaO})_x(\text{SiO}_2)_y$ birləşməsinin kristallik quruluşunun öyrənilməsi empirik üsulla aparılmışdır [43].

1.6 Ədəbiyyat xülasəsinin nəticələri və dissertasiya işinin mövzusunun əsaslandırılması

Radium tərkibli silikat sistemlərinin fiziki-kimyəvi parametrlərin, elektrik, termik xassələrinin öyrənilməsinə həsr edilmiş elmi ədəbiyyatların araşdırılması göstərir ki, belə sistemlər həm elmi, həm də praktiki cəhətdən çox geniş fiziki xüsusiyyətlərə malik materiallardır. Bu materialların alınma üsullarından aslı olaraq müxtəlif quruluş formasında və tərkibində olması bu maddələrin zəngin fiziki

xassələrə malik olması onların əhəmiyyətini daha da artırır. Bütün bunları nəzərə alaraq radium-silikat sisteminin yeni analitik metodlarla alınması və alınmış birləşmənin müasir avadanlıqlar vasitəsi ilə tədqiqi əsas aktual məsələlərdən biri olduğu ədəbiyyat icmalındanada məlum olur. Həmçinin qamma şüalarla bu sistemlərə təsir və sistemdə baş verən fiziki proseslərin mexanizmi ədəbiyyat icmalına verilməmiş və açıq sual kimi qalmışdır.

II FƏSİL.

EKSPERİMENTLƏRİN METODİKASI

Atom-hidrogen energetikasının sürətli inkişafı yeni nüvə materiallarının alınması və atom-hidrogen energetikasında nüvə çevrilmə proseslərinin əsas enerji daşıyıcı zərrəciklərinin enerjisinin parçalanma proseslərində birbaşa istifadəsidir ki, bu da yüksək məhsuldarlığın alınması ilə sıx bağlıdır. Həmin materiallara qoyulan tələblərdən biri də, onların radiyasiyaya davamlılığının artırılması istiqamətində problemlərin həll edilməsidir. Belə materiallardan biri də $(\text{RaO})_x(\text{SiO}_2)_y$ birləşməsidir. $(\text{RaO})_x(\text{SiO}_2)_y$ birləşməsi təbii mühitə daha yaxın olan radiyasiyaya yüksək davama malik silikat sistemi olduğundan model kimi götürülmüş və tərkibinə müxtəlif miqdarda təbii radium izotopları daxil edilmişdir. Bu fəsildə $(\text{RaO})_x(\text{SiO}_2)_y$ birləşməsinin alınma texnologiyası, fiziki-kimyəvi metodla analizi və həmin birləşmənin parametrləri və ölçmə üsulları haqqında məlumatların şərh verilmişdir.

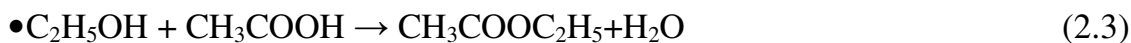
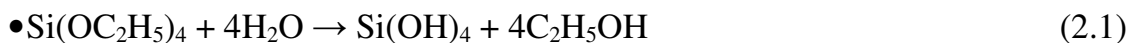
2.1 $(\text{RaO})_x(\text{SiO}_2)_y$ tədqiqat obyektini kimi

Silisiyum oksid və onun radiumun silikatlı sistemləri radiasiya və temperatura davamlı, özünə məxsus kimyəvi və fiziki–kimyəvi xassələrə malik olmasına görə perspektivli nüvə material kimi böyük əhəmiyyət kəsb edir. Bu nöqtəyi nəzərdən radiumun silikatlı sistemləri davamlı nüvə materialı kimi tədqiqatçıların diqqət mərkəzindədir.

$(\text{RaO})_x(\text{SiO}_2)_y$ nümunələrinin sintezi üçün RaCl_2 və TEOS (tetraetilortosilikat) məhlullarından, reaksiyanın aralıq məhsullarının təmizlənməsi üçün sirkə turşusundan istifadə olunmuşdur. Əvvəlcə TEOS məhluluna RaCl_2 sonra isə müəyyən ($T > 60^\circ\text{C}$) temperaturda CH_3COOH qatılmışdır. Əmələ gələn $\text{C}_2\text{H}_3\text{OH}$ aralıq məhsulu CH_3COOH ilə reaksiyaya girir və nəticədə etilasetat efiri əmələ gəlir. Müxtəlif tərkibli silikatların alınması üçün məhlullar TEOS və RaCl_2 1:1, 1:10, 1:20 nisbətində götürülmüşdür. Reaksiyanın tənliyi aşağıdakı şəkildə yazmaq olar.

Sintez əsasən aşağıdakı sxemlər üzrə aparılıb. Sistemin sintezi aşağıdakı kimyəvi reaksiyalar üzrə aparılıb:

Yerinə yetirilmiş tədqiqat işində baza matrisi SiO₂ olan və Ra²²⁶ təbii radioaktiv izotopunun duzu olan RaCl₂-lə qarşılıqlı təsirdə radium-silikat sistemləri sintez olunub [76,106]. Sintez əsasən aşağıdakı sxematik ardıcılıq üzrə aparılaraq məhluldan çökdürmə üsulu ilə baş verən kimyəvi reaksiyalar nəticəsində alınmışdır:



Sintez olunmuş nümunələrin tərkibini ümumi olaraq (RaO)_x(SiO₂)_y kimi ifadə etmək olar. Əsasən üç tərkibdə radium-silikat sistemləri sintez olunub:

I tərkib- 0,60 % Ra olan (RaO)_x(SiO₂)_y

II tərkib- 4,80 % Ra olan (RaO)_x(SiO₂)_y

III tərkib- 10,1 % Ra olan (RaO)_x(SiO₂)_y

Alınmış nümunələr T=373K-də hava mühitində 24 saat müddətində termiki işləməyə məruz qalıb. Sintez olunmuş radium-silikat nümunələri Retsch AS-200 ələyi vasitəsi ilə d≤20 mkm ölçülü fraksiyalara ayrılıb.

Sintez olunmuş radium tərkibli silikat sistemlərində termiki işlənmədən sonra radionuklidlərin xüsusi və effektiv aktivliyi - 186 keV enerjili qamma kvantlar əsasında qamma-spektrometrik metodla Canberra (ABŞ) firmasının istehsalı olan yüksək təmizlikli germanium detektorlu HPGe qamma-spektrometrdə təyin olunmuş və uyğun olaraq 260, 2500, 6100 Bk/q –a bərabər olmuşdur.

Cədvəl 2.1.

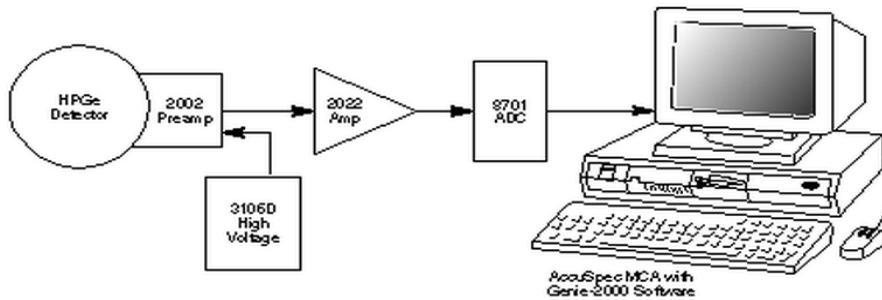
(RaO)_x(SiO₂)_y birləşmələrində radiumun aktivliyi və miqdarı

S/N	Nümunənin adı	Aktivliyi, Bk/q	Nümunənin tərkibində radiumun miqdarı, %-lə
1	(RaO) _x (SiO ₂) _y	260	0.6
2	(RaO) _x (SiO ₂) _y	2500	4.8
3	(RaO) _x (SiO ₂) _y	6100	10.1

HPGe detektorlu qamma spektrometrdə radionuklidlərin təyini metodikası

Nümunələrdə radionuklidlərin xüsusi və effektiv aktivliyi Canberra (ABŞ) firmasının istehsalı olan yüksək təmizlikli germanium detektorlu HPGe qamma-spektrometrdə təyin edilmişdir. Tədqiqatda istifadə edilmiş HPGe qamma-spektrometri effektivliyi 30% germanium detektorundan, ilkin gücləndiricidən, yüksək gərginlik blokundan və enerjiyə görə ayırdetməsi 2.1keV (^{60}Co 1173 və 1332 keV xətləri üçün) olan DSA 1000 rəqəmsal analizatorundan ibarətdir.

HPGe qamma-spektrometri işə salınarkən aşağıdakı proseduralar ardıcılıqla yerinə yetirilməlidir:



Şəkil 2.1. HPGe qamma -spektrometrinin ümumi sxemi

- qamma spektrometri işə salınmazdan əvvəl germanium kristalı maye azot temperaturuna (77K) qədər soyudulmasına əmin olunmalıdır,

- Genie 2000 paneli açılır və “Gamma Acquisition & Analysis” operator proqramı işə salınır,

- analizatora qoşulan GX 3020 tipli germanium detektoru seçilir və yüklənilir,

- dsa 1000 çox kanallı rəqəmsal analizatoru vasitəsilə yüksək gərginlik blokundan germanium kristalına 3000V sabit gərginlik qoşulur,

- qa/QC yardımçı proqramı işə salınır analizinin keyfiyyətinə nəzarət məqsədi ilə “Chek Sours $^{22}\text{Na}/^{155}\text{Eu}$ ” 1 μKi aktivlikli standart radioaktiv mənbə vasitəsi ilə spektrometrin aşağıda sadalanan parametrləri nəzarət edilir,

- “Pick 48entroid 86.5keV”, ^{155}Eu nuklidinin birinci fotopikinın mərkəzi;
- “Pick 48entroid 105.3keV”, ^{155}Eu nuklidinin ikinci fotopikinın mərkəzi;
- “Pick 48entroid 1274.5keV”, ^{22}Na nuklidinin fotopikinın mərkəzi;

- FWHM 86.5keV, ^{155}Eu -in birinci fotopikin yarım hündürlükdəki tam eni;

$\text{FWHM}_{86.5\text{keV}, \text{Eu}155} = 0.86\text{keV}$;

- FWHM 105.3keV, ^{155}Eu -in ikinci fotopikin yarım hündürlükdəki tam eni FWHM

$105.3\text{keV}, \text{Eu}155 = 1.03\text{keV}$,

- FWHM 1274.5 keV, ^{22}Na nuklidinin fotopikin yarım hündürlükdəki tam eni

$\text{FWHM}_{1274.5\text{keV}, \text{Na}22} = 2.13\text{keV}$;

- Chek Activity ^{155}Eu , 1 μKi ;

- Chek Activity ^{22}Na , 1 μKi .

Əgər yoxlanılan parametrlərdə kənarçıxma və yaxud sürüşmələr aşkar edilərsə “Energy Recalibration” yardımçı proqramı və ^{241}Am , ^{137}Cs və ^{60}Co standart nöqtəvi radioaktiv mənbələri vasitəsi ilə yenidən HPGe spektrometri kalibrə olunur:

- nümunələrdə təyin olunan radionuklidlərin xüsusi aktivliklərini təyin etmək üçün “Simple Information” panelindən nümunə haqqında informasiya (kütləsi, həcmi, nümunənin ID kodu, nümunə qabının həndəsi ölçüləri, kalibrə faylının ID kodu və analiz tarixi) daxil edilir,

- analiz edilən nümunə detektor üzərinə yerləşdirilir və “Analyze” panelindən “Acquisition” aləti ilə spektrin çəkiləcək vaxtı daxil edilir $t_{\text{acquisition}}=86400\text{san}$. Genie 2000 proqramından “Start” düyməsi sıxılmaqla qamma spektrin çəkilişinə başlanılır,

- analiz olunan pikin sahəsinin xətası 2σ -dan kiçik qiymət ($P=95\%$ etibarlılıq) aldıqda spektrin çəkilişi dayandırılır və qamma spektr eyni ID kodla saxlanılır,

- HPGe spektrometrdə qamma spektrin emalı və radionuklidlərin aktivliyinin təyini üçün aşağıdakı əməliyyatlar göstərilən ardıcılıqla aparılır:

- “Peak Locate & Unidentified and Diffinition” əmri vasitəsilə 0-8192 kanal intervalında qamma piklər tapılır, onların mərkəzinin enerjiləri müəyyənləşir.

- “Peak Area” əmri vasitəsilə 0-8192 kanal intervalında tapılmış qamma piklərin sahələri və yarım hündürlükdəki tam enləri (FWHM) hesablanır.

- “Area Corection & Std. Bkg Subtraction” əmri vasitəsilə tapılmış qamma piklərin sahələrindən radiasiya fonu hesabına yaranmış sahə korreksiya olunduqdan sonra çıxılaraq, nümunə hesabına formalaşmış qamma piklərin sahəsi hesablanır.

- Nümunələrin effektivliyə görə kalibrəməni aparmaq üçün “Geometry Composer” proqram təminatı vasitəsilə nümunə qabının həndəsi ölçüləri, nümunənin matrisinin element tərkibi, nümunə ilə detektor arasındakı məsafə, detektor üzərindəki adsorberlərin materialı və qalınlığı daxil edilir.

- “Efficiency Correction” əmri vasitəsilə həndəsi və daxili effektivliyə görə korreksiya olunur:

$$\mathcal{E}_{total} = \phi \cdot \psi \quad (2.4)$$

$$\psi = \frac{N}{N_D}, \quad \phi = \frac{N_D}{N_R} \quad (2.5)$$

$$\mathcal{E}_{total} = \frac{N}{N_R} \quad (2.6)$$

burada: \mathcal{E}_{total} – ümumi effektivlik;

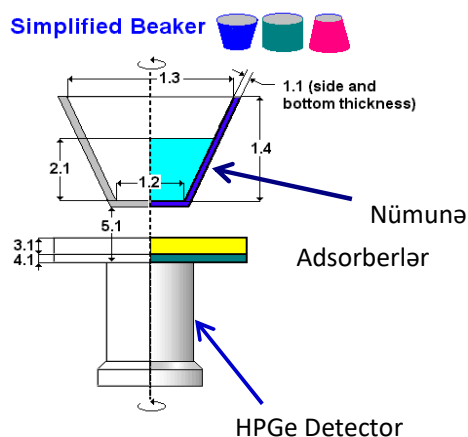
ϕ – daxili effektivlik;

ψ – həndəsi effektivlik;

N – nümunədən çıxan qamma kvantların sayı;

N_D – detektorun üzərinə düşən qamma kvantların sayı;

N_R – detektorda reqistrasiya olunan qamma kvantların sayı.



Şəkil 2.2. “Geometry Composer” proqram təminatı vasitəsilə nümunə qabının həndəsi ölçüləri

Beləliklə, “Efficiency Correction” əmri vasitəsilə qamma spektrometridə nümunədən çıxan qamma kvantların hansı hissəsinin detektor tərəfindən qeyd olunması müəyyənləşdirilir.

Sintez olunmuş tərkibində 0,60 %, 4,80 və 10,1% radium olan müxtəlif tərkibli $(\text{RaO})_x(\text{SiO}_2)_y$ nümunələrinin radioaktivliklərinin təyini üçün ilkin işləmədən sonra qammaspektrometrdə ölçmələr aparılmışdır. Ölçmələrin nəticələri aşağıdakı şəkillərdə göstərilmişdir (şəkil 2.3-2.5-də tərkibində 0,60%, 4,80 və 10,1% radium olan müxtəlif tərkibli $(\text{RaO})_x(\text{SiO}_2)_y$ nümunələrin qamma-spektrləri).

“Nuclide Identification & NID with Interferens Correction” əmri vasitəsilə tapılan qamma piklər interferensiya uyğunluq yoxlama prinsipinə əsasən hansı radionuklidə aid olması müəyyənləşdirilir və aşağıdakı göstərilən ifadəyə əsasən nuklidin aktivliyi və xüsusi aktivliyi müəyyənləşdirilir:

$$A = \frac{S}{\varepsilon\gamma\tau}, \quad A_x = \frac{A}{m_n} \quad (2.7)$$

burada: A – ümumi aktivlik, Bk;

ε – ümumi effektivlik;

γ – E_γ enerjili qamma kvantın çıxımı

τ – spektrin çəkilmə vaxtı, san.

Qamma-spektrometrdə radionuklidlərin aktivlikləri aşağıda göstərilən fotopiklərə əsasən təyin edilir:

$$A_{226\text{Ra}} = \frac{S_{186\text{keV}}}{\varepsilon_{186} \cdot \gamma_{186} \cdot \tau}, \quad A_{228\text{Ra}} = \frac{S_{1001\text{keV}}}{\varepsilon_{1001} \cdot \gamma_{1001} \cdot \tau} \quad (2.8)$$

Ra^{226} izotopunun aktivliyi 186 keV enerjili 54% çıxımlı qamma pikinə əsasən, Ra^{228} izotopunun aktivliyi isə onun parçalanma məhsulu olan metastabil ^{214}Pb izotopunun 1001.03 keV enerjili 0.59% çıxımlı qamma pikinə əsasən təyin edilmişdir:

$$A_{226\text{Ra}} = \lambda_{226\text{Ra}} \cdot N_{226\text{Ra}} = \frac{\ln 2}{T_{1/2}^{226\text{Ra}}} \cdot N_A \cdot \frac{m^{226\text{Ra}}}{M^{226\text{Ra}}} \quad (2.9)$$

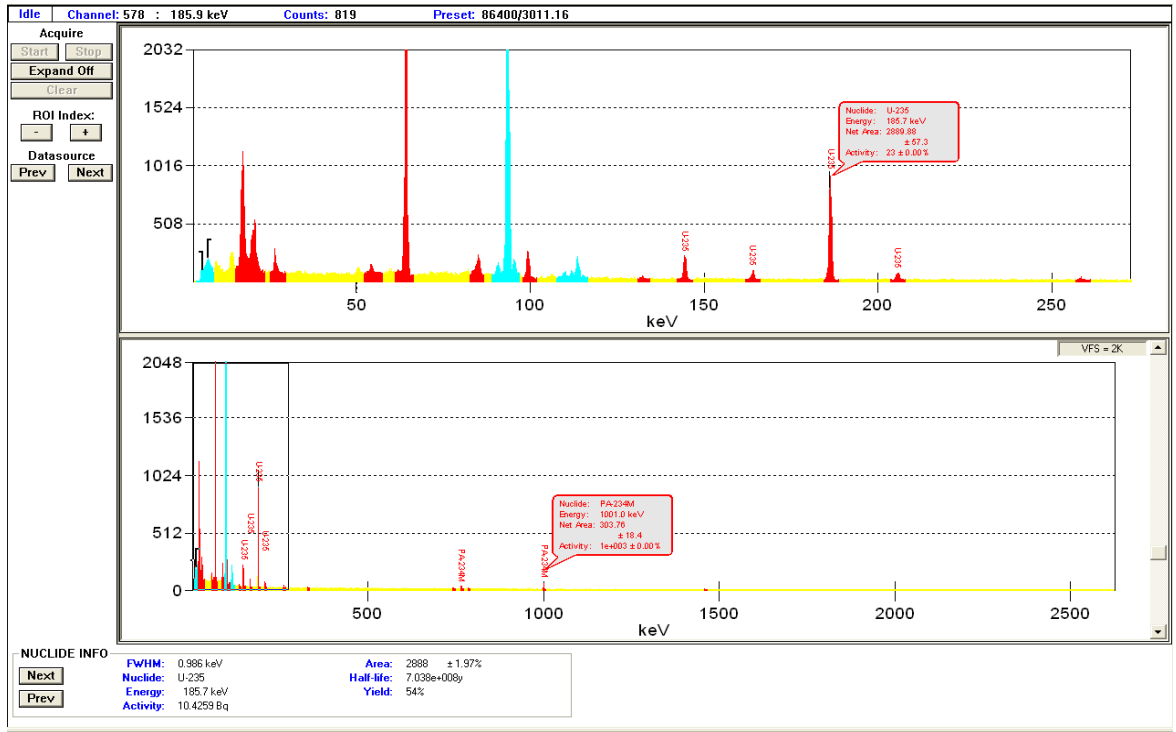
$$\frac{m^{226\text{Ra}}}{m^{226\text{Ra}}} = \frac{A^{226\text{Ra}} \cdot M^{226\text{Ra}} \cdot T_{1/2}^{226\text{Ra}}}{A^{226\text{Ra}} \cdot M^{226\text{Ra}} \cdot T_{1/2}^{226\text{Ra}}} \quad (2.10)$$

$$\omega^{228}=0.32\%, \omega^{226}=99.68\% \quad (2.11)$$

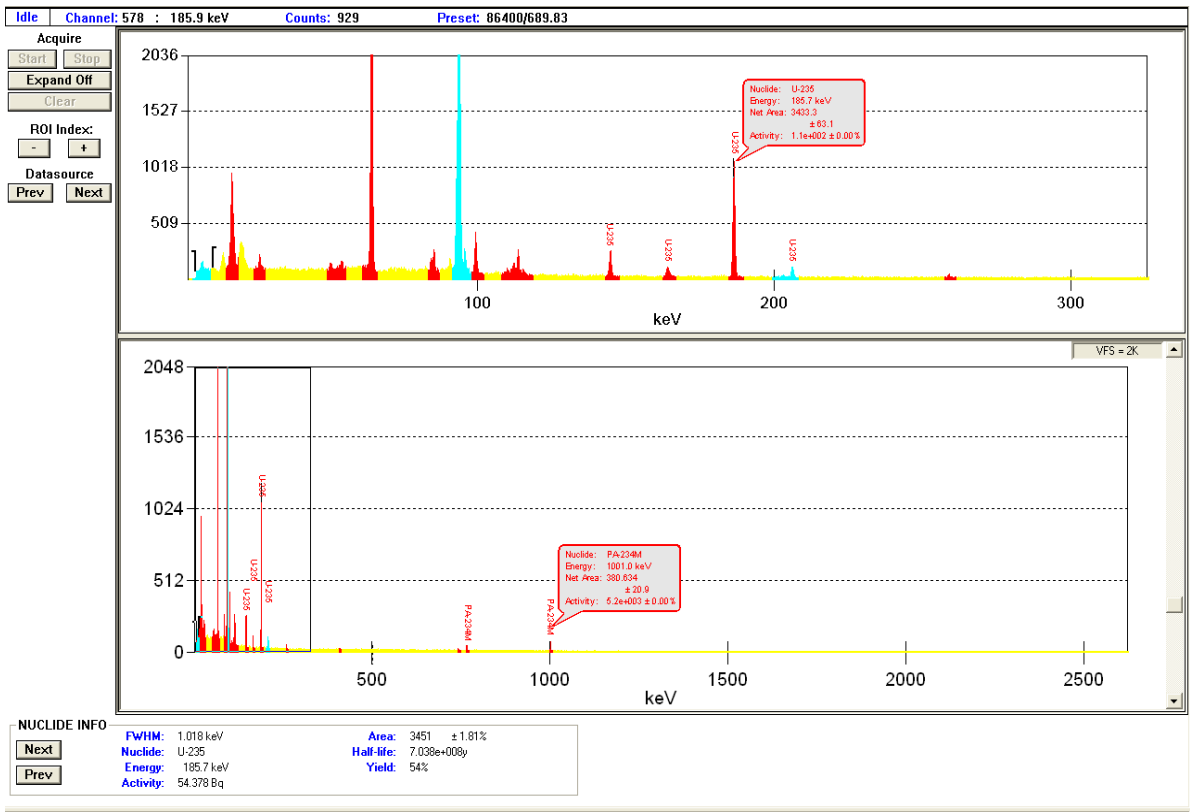
^{226}Ra radionuklidini HPGe spektrometrində birbaşa və radioaktiv tarazlıq yarandıqdan sonra onun parçalanma məhsullarına görə təyin etmək mümkündür. Belə ki, təyin olunan nümunədə Ra^{226} izotopunun aktivliyini 186.2keV-lu qamma xəttinə əsasən aşağıda göstərilən ifadə ilə təyin etmək mümkündür.

$$A_{^{226}\text{Ra}} = \lambda_{^{226}\text{Ra}} \cdot N_{^{226}\text{Ra}} = \frac{\ln 2}{T_{\frac{1}{2}}^{^{226}\text{Ra}}} \cdot N_A \cdot \frac{m^{^{226}\text{Ra}}}{M^{^{226}\text{Ra}}} \quad (2.12)$$

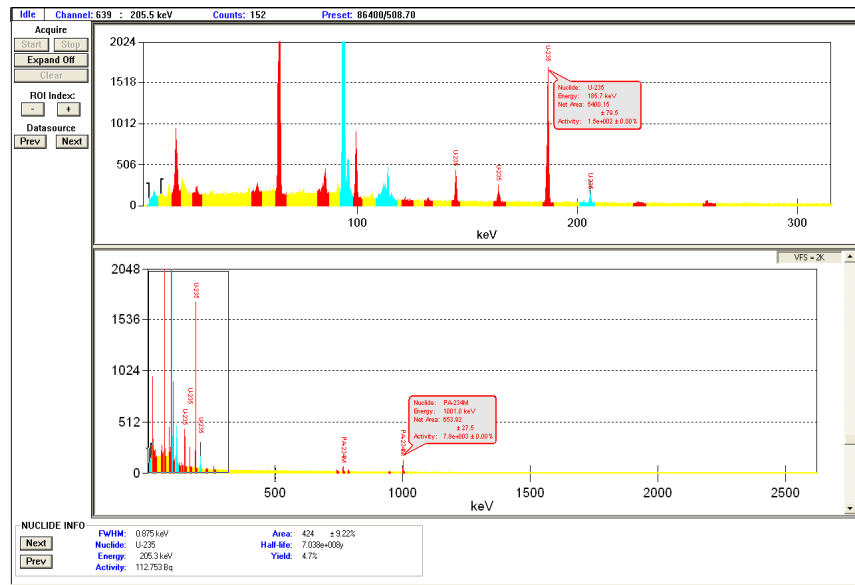
Bundan sonra Ra^{226} izotopu Pb^{214} izotopunun 351,6 keV-lu fotopikinə əsasən təyin edilir.



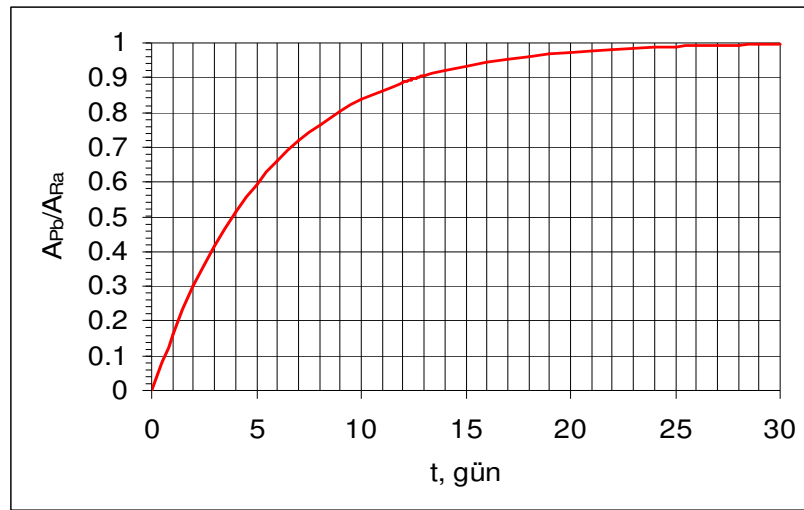
Şəkil 2.3. Tərkibində 0.6 % radium olan radium-silikat sisteminin qamma spektri



Şəkil 2.4. Tərkibdə 4,80 % radium olan radium-silikat sisteminin qamma spektri.



Şəkil 2.5. Tərkibdə 10,1 % radium olan radium-silikat sisteminin qamma spektri.



Şəkil 2.6. Ra²²⁶ izotopunun parçalanma məhsulu olan Pb²¹⁰ izotopu ilə radioaktiv tarazlığa gəlmə qanunauyğunluğu

Məlumdur ki, bu zaman Ra²²⁶ izotopunun 186 keV xətti təyinatı spektral maneə törədir. Nümunədə Ra²²⁶ izotopu ilə yanaşı onun parçalanma məhsulları arasında radioaktiv tarazlıq yaranması üçün 30 gün müddətində hermetik şəraitdə saxlanılır. Aşağıda Ra²²⁶ izotoplarının parçalanma məhsulları ilə radioaktiv tarazlığa gəlmə qrafikləri göstərilmişdir. Şəkil 2.6.-dən görüldüyü kimi Ra²²⁶ izotopu öz “qızı” (Pb²¹⁴) ilə 13-15 gündən sonra 90±5% radioaktiv tarazlıqda olur. Belə ki, bu səbəbdən nümunələr 15 gün müddətində hermetik şəraitdə saxlanılmışdır.

2.2 (RaO)_x(SiO₂)_y birləşməsinin fiziki-kimyəvi metodla analizi

Rentgenoqrafik analiz rentgen strukturun başlanğıc mərhələsi sayılır ki, bu da verilən birləşmənin ümumi fiziki –kimyəvi xassələri haqqında fikir yürütməyə imkan verir. Rentgen struktur analizi kristal qəfəsin parametrlərini, strukturun tipini və simmetriyasını müəyyən edir. Ümumiyyətlə, alınmış kristalın əsas tədqiqat metodları bunlardır: Laue metodu: Metodun əsas əhəmiyyətli üstünlüyü verilmiş kristalın orientasiyasını təyin edir. Fırlanma metodu: Kristalın parametrlərini müəyyən edir. Vaysenberq metodu: Metod həm kristal qəfəsin parametrlərini, həm də simmetriyasını dəqiq təyin etməyə imkan verir. Rentgenofaza analiz nəticəsində alınmış birləşmənin dəqiq rentgenoqrafik analizi müəyyən edilmişdir. Ardıcıl olaraq

üzərində Laue və Vaysenberq metodları tətbiq olunaraq alınmış birləşmənin bütün kristallik sabitləri müəyyən olunur.

Tədqiq olunan nümunələrin rentgen faza analizi D8ADVANCE tipli ovuntu difraktometrində (Almaniya) yerinə yetirilmişdir. İş rejimi: 40kV, 40mA, CuK₂ süalanma, $\lambda=1.5406\text{\AA}$, $05^{\circ}<2\theta<80^{\circ}$, T=300 K

Differensial-termik analiz metodu: Alınmış nümunələrin differensial-termik analizi, yəni temperaturdan aslı olaraq DTA və TG əyriələrinin qurulması “Perkin Elmer STA 6000, Amerika” cihazında aparılmışdır. Aparılan ölçmə üsulları ilə sistemin temperaturdan aslı olaraq kütləsinin dəyişməsi, yəni birinci növ faza keçidlərinin müəyyən olunmasını hesablamaya imkan verir. Analiz prosesdə əvvəlcə PolyScience analizatoruna əlavə olunmuş distillə suyu “digital temperature controller” sistemi vasitəsi ilə 16⁰C soyudur istilik yaranan peçin ətrafında dövrü hərəkət etdirir ki, temperaturun yüksək qiymətlərində sistemə hec bir təsiri olmasın. İşçi kompüterində Pyris Manger proqramına daxil olub PyrisSeries-STA6000 COM-2 pəncərəsindən cihaz ilə kompüter arasındakı işçi əlaqəsi yaradılır. Sistemdə temperaturun artması ilə yanma zamanı birincinsliyin yaranması üçün təsirsiz Arqon qazından dəqiqədə 20ml sistemə verilir. Bundan sonra PyrisSeries-STA6000 səhifəsinin birinci “Sample info” hissəsində asetat turşusu və etil spirti ilə təmizlənmiş tiqlin nümunəsiz kütləsi çəkilir. Həmin tiqlərin kütləsi dəqiqliyi 10⁻⁶ q olan, cihazın öz daxilində yerləşdirilmiş elektron tərəzi vasitəsi ilə çəkilir və proqramda avtomatik rejimdə qeyd olunur. Hazırlanmış nümunələr boş tiqlərin içərisinə doldurulur və çihaza yerləşdirilir. Proqram təminatı avtomatlaşdırılmış qaydada nümunə ilə dolu tiqlin kütləsindən boş tiqlin kütləsini çıxaraq analiz olunacaq nümunənin kütləsini müəyyən edir. Məlum kütlə proqram təminatında yaddaşda saxlanılır. İkinci hissədə verilən Arqon qazının 20 ml/dəq olması proqram tərəfindən test olunur. Üçüncü hissədə nümunənin hansı temperatur oblastında hansı sürət ilə qızdırılması və ya soyudulması haqqında informasiyalar daxil edilir. Dördüncü hissədə bütün dəyişikliklərin yadda saxlanması qeyd olunur. Bu zaman yanma məhsullarından ayrılan qaz və digər qarışıqlar Arqon qazı vasitəsi ilə daşınır. Alınan qrafiklərdən yaranan endo və

ekzotermik effektlərin sahəsi hesablanılmaqla faza keçidinə lazım olan enerjinin qiyməti mJ (milliCoul) ilə ölçülür.

İnfraqırmızı spektroskopiya analizi metodu: γ -şüalanmanın təsiri ilə radiumsilikat nümunələrində struktur dəyişikliyinə öyrənmək məqsədilə İQ-spektroskopiya metodu ilə tədqiqatlar aparılmışdır. Udulma spektrlərini almaq üçün nümunələr optik tədqiqatlar üçün nəzərdə tutulmuş radiumsilikat nümunələrindən “Shimadzu” (Yaponiya) press-formasının köməyi ilə 15 dəqiqə müddətində press-formasında 250 kq/sm^2 təzyiq altında qalınlığı $\sim 1-10 \text{ mkm}$ və ölçüləri $8 \times 30 \text{ mm}^2$ olan nazik lövhələr (1:299 KBr) hazırlanmışdır. Radiumsilikat nümunələrində İQ-udulma spektrləri “Specord 71 İR” (Almaniya) spektrometrində $4600 - 400 \text{ sm}^{-1}$ tezlik diapazonunda çəkilmişdir. Nümunələr KBr və radium-silikatın 1:100 mq nisbətində qatışdırılaraq nazik təbəqələr şəklində hazırlanmışdır. Aşağı tezlikli rəqsləri müəyyən etmək üçün $4000-200 \text{ sm}^{-1}$ oblastında Furiye-İQ spektrometrində diffuz səpilmə spektrləri alınmışdır.

Radiumlu silikat nümunələrinin İQ-əksolunma spektrləri xüsusi qurğunun (pristavka) köməyi ilə $\varphi=88^\circ$ bucaq altında çəkilmişdir. İQ-əksolunma spektrlərini almaq üçün nümunələr diametri $\sim 16 \text{ mm}$ və qalınlığı $\sim 2 \text{ mm}$ olan lövhələr şəklində düzəldilmişdir.

EPR spektrometrinin ölçmə metodu: Tədqiqat işində ölçüsü $\geq 20 \text{ mkm}$ olan $(\text{RaO})_x(\text{SiO}_2)_y$ nümunələri nazik divarlı radiasiyaya davamlı “LUÇ” markalı xüsusi şüşədən hazırlanmış ampulalara doldurulmuş və havası 10^{-2} Pa qədər sorulmuş şəraitində vakuum qurğusunda bağlanmışdır. Nümunələr 77 K temperaturunda ($D=0.38 \text{ Qr/san}$ olan ^{60}Co izotop mənbəyində) qamma kvantları ilə müxtəlif vaxtlarda 5, 10, 15 saat şüalandırılmış və şüalanma zamanı yaranan paramaqnit mərkəzlərin öyrənilməsi məqsədi ilə EPR metodundan istifadə etməklə (electron paramaqnit rezonans) tədqiqatlar aparılmışdır. Ölçmələr EMX plus Bruker markalı EPR spektrometrində aparılmışdır. Cihaz X oblastında işləyir və tətbiq olunan fotonların dalğa uzunluğu 3 sm oblastındadır, tezlik 9.8 GHz ətrafındadır. EMX plus Bruker spektrometrində şüalanmadan sonar nümunələr otaq və azot temperaturunda onların ölçmələri aparılmışdır. Əvvəlcə ilkin nümunələr otaq və azot temperaturunda

baxılmış və heç bir EPR spektri aşkar olunmamışdır. Nümunələrin alınmış spektri öyrənilərkən əvvəlcə spektrin formasının tədqiq olunan mikrodalğanın gücündən asılılığı öyrənilmişdir. Çəkilən spektrlər ancaq doyma halından uzaq xətti hissədə tapılmışdır. Spektrlərin daha dəqiq təyin edilməsi (siqnal/küy) nisbətini artırmaq üçün spektrin yığılması üsulundan istifadə edilmişdir.

Azot temperaturunda şüalanmış nümunələrin EPR spektrləri $T=77K$ temperaturunda öyrənilmiş və alınan spektrlər analiz olunaraq identifikasiya edilmiş əmələ dəlməş paramaqnit mərkəzlərin konsentrasiyası hesablanılaraq və (g) faktoru təyin edilmişdir. Miqdarı hesablamaqlar üçün axtarılan paramaqnit mərkəzin spektri iki dəfə inteqrallanmış udulan spektrin sahəsi (S_x) tapılmışdır. Maqnit sahəsinin uyğun intervalında EPR spektrinin eni axtarılan spektrin eninə uyğun paramaqnit mərkəzlərin miqdarı məlum olan etalonlardan istifadə edilmişdir. Etalon nümunə otaq və azot temperaturunda EPR spektri çəkilərək iki qat inteqrallama prosesi aparılmış və udulma spektrin sahəsi (S_{etalon}), $N_{(etalon)}$ və keyfiyyət əmsalı (Q_{etalon}) tapılmışdır. Həmçinin hər iki hal üçün spektrometrin keyfiyyət əmsalı (Q_x) təyin olunmuşdur. Verilənlər məlum olduqda paramaqnit mərkəzlərin miqdarı sayı N_x

$$\frac{N(x)}{N(etalon)} = \frac{S(x) \cdot Q(et)}{S(et) \cdot Q(x)} \quad (2.13)$$

$$N(x) = N(etalon) \cdot \frac{S(x) \cdot Q(et)}{S(et) \cdot Q(x)} \quad (2.14)$$

şəkilində təyin olunur. $N(x)$ hesablanılır və paramaqnit mərkəzlərin miqdarı məlum olduqdan sonra hər bir (mq)-da yaranan mərkəzlərin sayı aşağıdakı kimi təyin olunur:

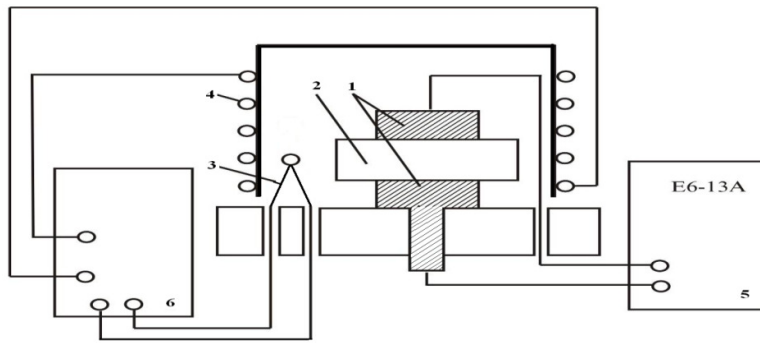
$$[N] = \frac{N(x)}{\Delta m} \quad (2.15)$$

Burada Δm paramaqnit mərkəzlərin miqdarı təyin olunmuş nümunənin kütləsidir.

2.3 Tədqiqatların aparılması və şüalandırma metodikası

Təcrübələrin metodikası və aparılması vakuum-adsorbsiya qurğusunda müxtəlif şüalanma müddətlərində, statik şəraitdə hidrogen və hidrogen tərkibli qazlara çevrilməsinin radiasiya, radiasiya-termiki prosesləri öyrənilmişdir. Sintez olunan nümunələrin radioaktivliklərini təyini aparılan qurğunun sxemi şəkil 2.1-də verilmişdir. Nümunələrin şüalanması qamma izotop ^{60}Co mənbəyində aparılmışdır.

Təcrübi tədqiqatlar statik şəraitdə $V=1\text{sm}^3$ həcmi olan xüsusi kvarts ampulalarda aparılmışdır. Tədqiqat obyektı kimi radiumun aktivliyindən asılı olaraq sintez olunmuş radium tərkibli silikat nümunələri götürülmüşdür. Nümunələr $m=3.10^{-2}\text{q}$ dəqiqliklə götürülmüş, ampulalara doldurulmuş, sonra isə onları $T=300\text{K}$ -də $P=10^{-3}\text{Pa}$ vakuuma qədər adsorbsiya qurğusunda üzərinə su adsorbsiya olunaraq bağlanmışdır. Elektrik xassələrinin ölçülməsi zamanı nümunənin xüsusi müqavimətinin ölçülməsi aparılmışdır. Xüsusi müqavimətin temperaturdan asılılığının ölçülməsi məqsədi ilə aşağıdakı şəkildə göstərilən sxematik qurğudan istifadə edilmişdir (şəkil2.7).



Şəkil 2.7. Elektrofiziki parametrlərinin ölçülməsi üçün hazırlanmış qurğunun sxematik təsviri. 1-elektrodlar, 2-nümunə, 3-termocüt, 4-qızdırıcısı, 5-teRaOmmetr (E6-13A), 6 – cərəyan mənbəyi və temperatur dəyişməsi

Nümunə sxemdə göstərilən (1) elektrodları arasında (2) hissəsində yerləşdirilir və elektrodlar arasında yerləşdirilmiş (4) köməkçi qızdırıcı vasitəsi ilə 2.5 K/dəq sürəti ilə qızdırılır. Birləşmənin temperaturu (3) termocüt vasitəsi ilə qeyd olunur və (6) qurğusunda göstərilir. Nümunənin müqaviməti (5) E6-13A teRaOmmetri vasitəsi ilə ölçülür. Qızdırıcı peçin temperaturunun sabit sürətlə artmasını təmin etmək məqsədi ilə “LATR” qurğusundan istifadə edilmişdir.

$\rho=f(T)$ asılılığı sahənin 10 V gərginliyində temperaturun $300\div 500\text{ K}$ intervalında 2.5 K/dəq sürəti ilə qızdırılmış və götürülmüşdür. Ölçmə xətası xüsusi müqavimət üçün 5% -dir.

Bu zaman nümunələrin təbəqələrinin uzununa temperatur qradienti $\Delta T=2\div 3^0$ və temperatura mis konstant termocütü ilə ölçülmüş və bu düsturla istilik e.h.q. müəyyən olunur:

$$\alpha = \frac{\Delta U}{\Delta T} \cdot \gamma \quad (2.16)$$

İstilik e.h.q. müəyyən olunmuş harda ki, ΔU -zondları arasında gərginlik potensialı, ΔT - zondları arasında temperatur qradienti, γ - verilən temperaturda ($T=300K$) termocütün həssaslığı. İstilik e.h.q. -nin (α) ölçülməsi zamanı xəta 6,0% olmuşdur.

2.4 Heterogen və radiolitik proseslərdə məhsulların analizinin metodikası

Hidrogenin əmələgəlmə prosesində üzvi çirklənmənin səthə təsirinin yox edilməsi məqsədilə nümunələr əvvəlcədən üzvi həlledicilərlə - etil spirti, aseton, sonra isə distilə olunmuş su ilə təmizləmişlər. Bu əməliyyat üç dəfə təkrarlanmışdır, sonra nümunələr 300-320K temperaturda inert qaz mühitində qurudulmuşdur. Qurudulma eyni zamanda vakuum mühitdə davam etdirilmişdir. Sonra nümunələr kvarts ampulalarda əvvəlcə temperatur $T=373K$, sonra isə $T=673K$ $P=10^{-3}Pa$ termovakkum işlənməsinə məruz qalmışdır. Vakuum-adsorbsiya qurğusunda nümunələrin üzərinə yağ və sürtgü materialların düşməsinin aradan qarşısını almaq məqsədilə sistemə maye azotla soyudulan üç tutucu quraşdırılmışdır. Nümunələrin termovakkum işlənməsi $T=673K$ və $P=10^{-3} Pa$ -da 2 saat müddətində seolit nasosu ilə davam etdirilmişdir. Sonra nümunələr otaq temperaturuna qədər soyudulmuşdur.

Suyun parçalanmasının radiasiya-katalitik proseslər nəticəsində qaz məhsullarının xromatoqrafik analizi aparılmışdır. Suyun parçalanması nəticəsində əmələgələn hidrogen və oksigen məhsulları "Agilent 7890" [14, 33] xromatoqrafı ilə müəyyən olunmuşdur. Aşağıda analizin əsas şərtləri verilir:

a) Detektor iki işçi elementlə təchiz olunmuşdur: biri istilik effektinə görə yanar komponentlərin müəyyən edilməsi, digəri isə istilik effektinə görə yanmayan qazların müəyyən olunması üçün.

b) Həssaslıq həddi həcmdə faizlə cədvəl 2.2.-də verilmişdir.

Cədvəl 2.2. Müxtəlif qazların hissə olunma həddi

Qaz	Hissə olunma həddi (həcm %-lə)	Qaz	Hissə olunma həddi (həcm %-lə)
H ₂	5·10 ⁻⁴	O ₂	2·10 ⁻²
CO	1·10 ⁻⁴	CO ₂	1·10 ⁻¹

Heterogen radiolizi zamanı su (RaO)_x(SiO₂)_y -in səthində adsorbsiya olunur və əmələgələn parçalanma nəticəsində çıxım məhsullarının keyfiyyəti, xromatoqrafik sütunların diametri, uzunluğu aşağıdakı cədvəl 2.3.-də verilmişdir.

Tədqiqatlar aparıldıqdan sonra təyin olunmuşdur ki, suyun radiolizi zamanı əmələgələn bütün məhsullar T_{des.}=473K-ə qədər qızdırılır və məhsullar xüsusi dərəcələnməmiş həcmdə yığılır.

Cədvəl 2.3. Bölünən sütunlar (kolonka) doldurucular və ölçüləri

Analiz olunan qaz	Qazdaşıyıcı	Sütunun daxili diametri, mm	Sütunun uzunluğu, m	Sorbent
H ₂ , CO	Hava	3,5	2,5	Molekulyar tor (sito) (0,5-0,8 mm)
CO ₂	Arqon	3,5	0,5	Aktivləşdirilmiş kömür AQ-3 (0,5-0,8 mm)
O ₂ ,	Arqon	3,5	3,0	Aktivləşmiş kömür AQ-3, (0,25-0,50)

Sonra həmin həcmdən xüsusi nümunəgötürücü ilə qaz xromatoqrafa verilir. Xromatoqrafın həssaslığı təmiz hidrogen qazının dərəcələnməsi [33, 110, 134] metodikası ilə müəyyən olunur :

$$H_{H_2} = 8.22 \cdot 10^{13} \text{ molekul/mm} \cdot \text{sm}^3 \quad (2.17)$$

Qazların başlanğıc tərkibinin təyin olunması aşağıdakı bərabərliklə müəyyən olunur:

$$C_i = h \cdot \eta_i \cdot V_i \quad (2.18)$$

C_i – qaz molekullarının sayı, h - xromotoqrafda pikin hündürlüyü, V_i - qaz məhsullarının həcmi, η_i - xromotoqrafın bu qazlara görə həssaslığı

Suyun radiolizi və termoradiolizi zamanı qaz fazasında ayrılan mihşulların miqdarı “ЦБЕТ-102” və “Agilent 7890” qazxromotoqraflarında ölçülmüşdür.

Eksperimentlər zamanı qaz fazasında ayrılan komponentlərin maddə miqdarını hesablamaq üçün aşağıdakı formuldan istifadə olunub:

$$N_i = C_i V \quad (2.19)$$

N_i – i -ci komponentin molyar kütləsi, molekul və ya mol,

C_i – i -ci molyar qatılığı, molekul/ml və ya mol/ml

V – götürülmüş ampulaların həcmi, ml

Nümunələr lehirlənmiş (vakuumlu) ampulalarda ^{60}Co izotop mənbəyində qamma şüaları ilə şüalandırılmışdır. [17-18] müəlliflər tərəfindən heterogen sistemlərdə udulan dozanın nəzəri hesablanması aparılmışdır və qamma şüalanmasının udulan dozasının hesablama metodikası təklif olunmuşdur.

[122] işində elektron sıxlığına görə müqayisə metodu ilə tədqiq olunan və dozimetrik sistemlərin [21, 86] qamma kvantlarının udulması dozasının qiymətlərinin müqayisəsi aparılmışdır və onun nəzəri hesablama qiymətləri müəyyənləşmənin dəqiqliyi həddində bir-birini təkrarlayır.

Ona görə də qamma kvantlarının udulma dozası tədqiq olunan sistemlərdə kimyəvi dozimetrlərin göstəriciləri əsasında –ferrosulfat, tsikloheksoqan və metan [85] metodikasına uyğun təyin olunmuşdur:

$$D_{1}^{*} = \alpha \cdot D_{\text{doz}}^{*} \quad (2.20)$$

burada D_{1}^{*} –tədqiq olunan sistemlərdə udulan dozanın gücü, α - tədqiq olunan və dozimetrik sistemlərin elektron sıxlığının nisbəti olub, qiymətləri bizim eksperimentlərdə $\alpha = 0,8 \div 0,9$ intervalında dəyişir, D_{doz}^{*} kimyəvi dozimetrlərlə təyin olunan udulan dozanın gücüdür. Udulan şüalanma dozasının gücünün qiyməti, yuxarıdakı yolla müəyyən olunur.

Termoradioliz zamanı sistemin şüalandırılması xüsusi borulu sobada temperaturu $\pm 1\text{C}$ dəqiqliyi ilə aparılmışdır.

Radiasiya proseslərinin rolunu müəyyən etmək məqsədilə tədqiq olunan sistemlərdə nümunələrin eyni şəraitdə həm radiasiya-termiki, həm də termiki prosesləri aparılmışdır. Radiasiya-termiki və termiki proseslərdə radiasiya proseslərinin payını aşağıdakı düsturla müəyyən etmək olar:

$$W_R(M) = W_{RT}(M) - W_T(M) \quad (2.21)$$

burada $W_R(M)$ - radiasiya proseslərinin sürəti, $W_{RT}(M)$ – radiasiya- termiki proseslərinin sürəti, $W_T(M)$ -termiki proseslərin sürəti.

Radiasiya –termiki və termiki proseslərin sürəti aşağıdakı düsturla hesablanır:

$$W_{T, RT} = N/\tau, \text{ (molekul/q.san)} \quad (2.22)$$

burada N - molekulyar hidrogenin qatılığı, molekul/q,

τ – şüalanma vaxtı, saniyə

Molekulyar hidrogenin radiasiya-kimyəvi çıxımı $G(H_2)$ isə aşağıda föstərilən düstur ilə hesablanır:

$$G(H_2) = (W_{RT} - W_T) /D, \text{ molekul/100eV} \quad (2.23)$$

D -udulma dozasının gücü, Qr/san .

2.5. Radiasiya-heterogen proseslərdə parametrlərin xətalarnın təyini

Radiasiya – heterogen proseslərinin parametrlərinin müəyyən edilməsi xətası: Alınan nəticələrin dəqiqliyinin müəyyən edilməsi üçün istifadə olunan tədqiqat metodlarının qiymətləndirmək lazımdır. Mütləq xətanın ölçü həddi aşağıdakı ifadədən müəyyən olunur:

$$\varepsilon_{kr} = \sum_i \frac{\partial f}{\partial x_i} \nabla x_i = \sum_i \left| \frac{\partial f}{\partial x_i} \right| \varepsilon_i \quad (2.24)$$

burada ε_i - arqumentlərin mütləq xətasıdır.

Təsadüfi təsir edən faktorların olması ona gətirib çıxarır ki, bəzi ölçmələrin nəticələri bir orta ədədi qiymətin ətrafında rəqs edir. Orta kvadratik xəta verilənlərin kənara çıxmalarını orta ədədi qiymətə nəzərən:

$$S(x) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n x_i - x}{n - 1}} \quad (2.25)$$

Burada n – müəyyənləşmələrin sayı, χ – i -ci tək müəyyənləşmənin nəticəsidir. $S^2(\chi)$ – kəmiyyəti dipersiya əmsalındır. Nisbi vahidlərdən müəyyən olunana orta kvadratik xəta, variasiya əmsalı adlanır:

$$v \frac{S(\chi)}{\chi} \cdot 100\% \quad (2.26)$$

Otra qiymətin etibarlılıq intervalı $\bar{x} \pm \Delta x$ kimi hesablanır:

$$\Delta X = \frac{S(\chi)}{\sqrt{n}} \cdot t(P, f) \quad (2.27)$$

burada $t(P, f)$ –kənarlaşmaların normalaşmış əmsalındır. Student əyrisi sərbəstlik dərəcəsi $f=n-1$ və etibarlılıq ehtimalından P asılıdır, cədvəl şəklində ədəbiyyatda [93, 115] verilir. Parallel müəyyən edilmənin kiçik qiymətlərində yaxınlaşma standart kənara çıxımlar kimi hesablanması üçün təklif olunur:

$$S_{\Delta X} = \Delta X_{\max} \cdot K_x \quad (2.28)$$

burada Δx_{\max} ən yüksək və ən aşağı qiymətlər arasındakı fərq, K_x – hesablama qiymətindən asılı olan statik faktor. Radiasiya – kimyəvi çıxışın hesablanması zamanı prosesin sürəti kimi $W(M)=f(N, \tau)$ və γ – şüalanmanın gücü, dəyişən kəmiyyətlər istifadə olunur:

$$G(M)=f(N, \tau, D) \quad (2.29)$$

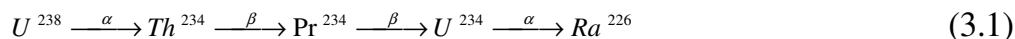
burada N –nümunənin kütlə vahidinə düşən molekulyar məhsulların çıxımı, τ – zaman, D - udulma dozasının gücü.

Molekulyar məhsulların çıxımı xramotoqrafik yolla müəyyən olunmuşdur. Hər bir kinetik əyrinin nöqtəsində paralel ölçmələrinin sayı 4÷5 intervalında olmuşdur. Ölçmələrinin xətasını nəzərə almaqla udulan dozanın gücünü ölçülməsi, molekulyar məhsulların çıxımını müəyyən etmək üçün 10÷12% qiymətini alır.

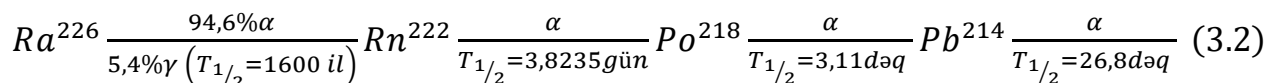
III FƏSİL

RADIUM TƏRKİBLİ SİLİKATA DAXİLİ VƏ XARİCİ ŞÜALANMANIN TƏSİRİNİN TƏDQIQI

Radium izotopunun təbiətdə və nüvə materiallarında əsasən U238 izotopunun parçalanma zəncirində yaranması, silikat və radium silikat sistemlərinin İQ - və Diferensial termik analiz (DTA) analizlərinin aparılmasından bəhs olunub:



Yaranmış Ra^{226} izotopu da qeyri-stabil nüvəyə malik olub yarımparçalanma periodu $T_{1/2} = 1600$ il olmaqla alfa parçalanır:



Ra^{226} izotopunun parçalanma prosesində 94,45 % çıxımla enerjisi $E_{\alpha} = 4,7843$ MeV olan α -hissəcik və $E_{\gamma} = 4,601$ MeV olan 5,55 % çıxımla qamma- şüalar ayrılır.

Radiumun qız məhsulu olan Rn^{222} enerjisi $E_{\alpha} = 5,46$ MeV olan 99,99 % çıxımla, $T_{1/2} = 3,8235$ gün yarımparçalanma periodu alfa parçalanmaya uğrayaraq polonium Po^{218} izotopu verir. Beləliklə nüvə çevrilmələri zamanı proseslərin əsas enerji daşıyıcı zərrəciklərinin enerjisinin birbaşa suyun parçalanmasında istifadəsi üçün radium-silikat sistemlərinin su ilə təmasında müəyyən proseslər nəzərdən keçirilib.

Göründüyü kimi tərkibində Ra^{226} izotopu olan istənilən sistem energetik və uyğun olaraq elektrofiziki qeyri-tarazlı halda olacaqdır. Odur ki, bu cür sistemlərin elektrofiziki xassələrində bu dəyişikliklərin və ətraf mühit ilə təmasında gedən proseslərin də təsiri altında qeyri-tarazlı halın mövcudluğu gözlənilən olacaqdır.

Tədqiqat obyektlərində radium ilk olaraq ətraf mühitlə təmasında formalaşan hidrat örtüyü və su örtüyünün elektrik keçiriciliyinə təsir göstərə bilməsini nəzərə alaraq ilkin bu faktorlarda dəyişikliklər tədqiq olunub. Radium-silikatın hidrat örtüyünə radiumun təsiri İQ-Furye spektrometrik və termoqravimetrik üsullarla tədqiq olunub. Radiumun kation və radiumun enerji mənbəyi kimi silikat sisteminin xassələrinə təsiri təmiz SiO_2 -in xassələri ilə müqayisəli tədqiqi əsasında müəyyən edilib.

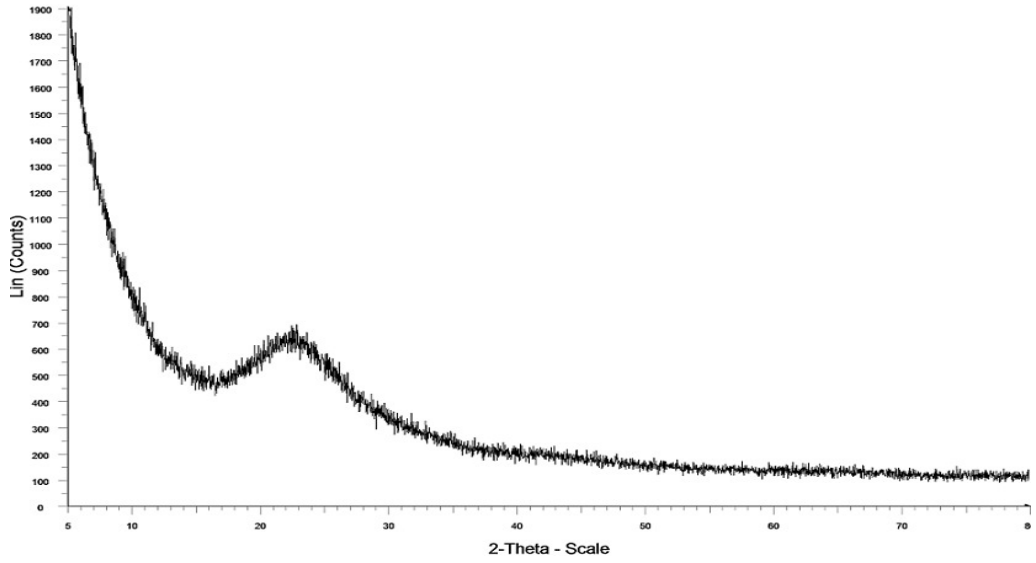
3.1. Radium tərkibli silikatın rentgen və İQ Furiye spektrometrik metodlarla tədqiqi

Sintez olunmuş radium tərkibli silikatın radioaktiv parçalanma aktivliyi qamma-spektrometrik üsulla tədqiq olunub və cədvəl 2.1-də verilib. Tədqiqatları müqayisəli aparmaq üçün radium tərkibli silikatlarla bərabər ilkin olaraq təmiz SiO_2 nümunəsi də sintez olunmuşdur. Alınmış müxtəlif aktivlikli radiumlu silikatların və təmiz SiO_2 nümunələrinin quruluş forması rentgen difraksiya metodu ilə təyin olunmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, eyni şəraitdə sintez olunmuş SiO_2 amorf quruluşdadır (şəkil 3.1). Silikata radium daxil edildikdə sistemdə kristallik faza formalaşır və radiumun miqdarı artdıqca kristallik fazanın qatılığının da artması müşahidə olunur (şəkil 3.2-3.4). Rentgenoqrafik analiz rentgen strukturun başlanğıc mərhələsi sayılır ki, bu da verilən birləşmənin ümumi fiziki –kimyəvi xassələri haqqında fikir yürütməyə imkan verir. Rentgen struktur analiz kristal qəfəsin parametrlərini, strukturun tipini və simmetriyasını müəyyən edir.

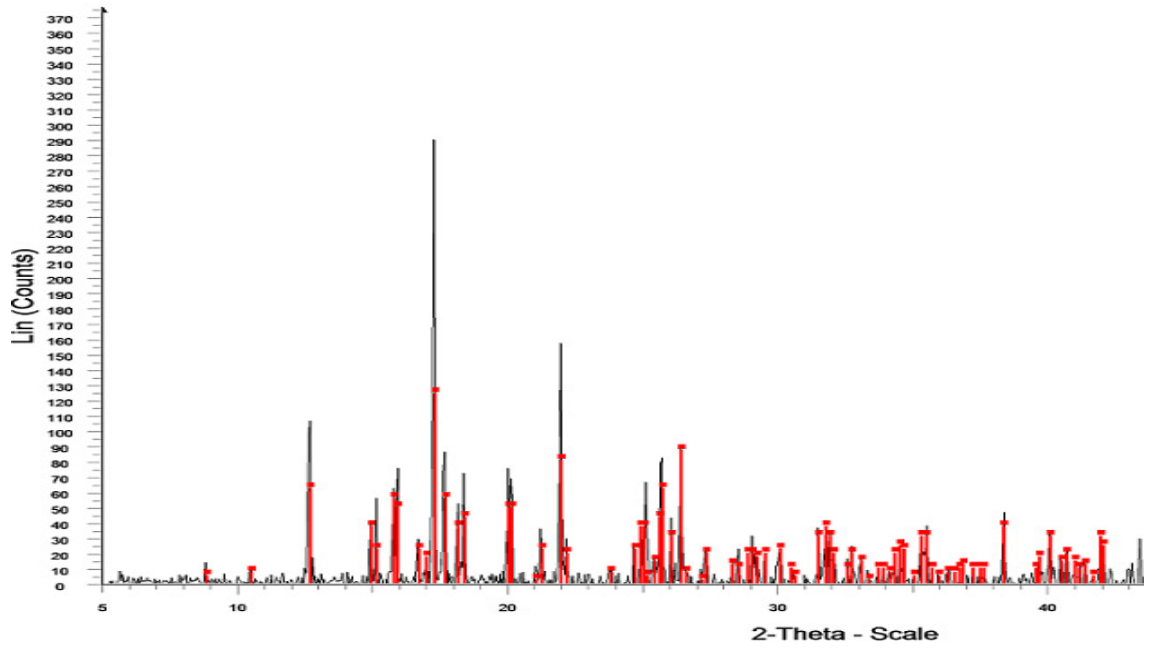
Ümumiyyətlə alınmış kristalların əsas tədqiqat metodlarından [110] geniş istifadə olunmuşdur. Metodların əsas əhəmiyyətli üstünlüyü verilmiş nümunələrin orientasiyasını, parametrlərini, qəfəsin parametrlərini eləcə də simmetriyasını dəqiq təyin etməyə imkan verir. Ardıcıl olaraq nümunə üzərində bu metodları tətbiq edərək birləşmənin quruluşu müəyyən olunmuşdur [111]. Tədqiq olunan radium-silikat nümunələrin rentgen faza analizi D8ADVANCE tipli ovuntu difraktometrində (Almaniya) yerinə yetirilmişdir. İşçi rejimi olaraq 40kV, 40mA, CuK_2 şüalanma, $\lambda=1.5406\text{Å}$, $05^\circ < 2\theta < 80^\circ$, $T=300\text{ K}$ götürülmüşdür. SiO_2 birləşməsinin difraktoqramması analiz olunmuş və difraktoqrammadan məlum olmuşdur ki, birləşmə amorf quruluşa malikdir (şəkil 3.4).

Difraktometrin analizindən məlum olmuşdur ki, alınmış birləşmə $96\pm 2\%$ etibarı ilə amorf SiO_2 birləşməsinə uyğundur.

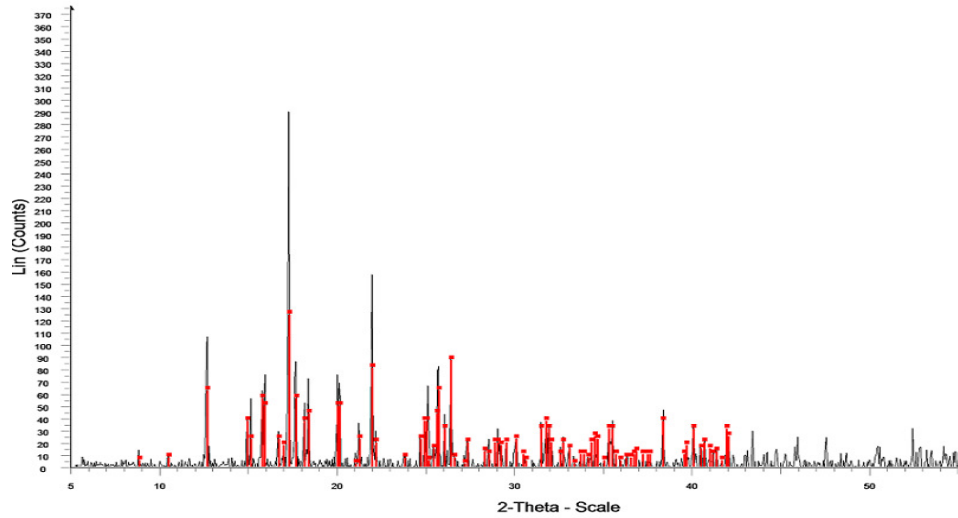
Tərkibdə 0,60 %; 4,80 % və 10,1 % radium olan $(\text{RaO})_x(\text{SiO}_2)_y$ nümunələrinin rentgen faza analizi aparılmış və aşağıdakı şəkillərdə verilmişdir. (şəkil 3.5; 3.6 və 3.7).



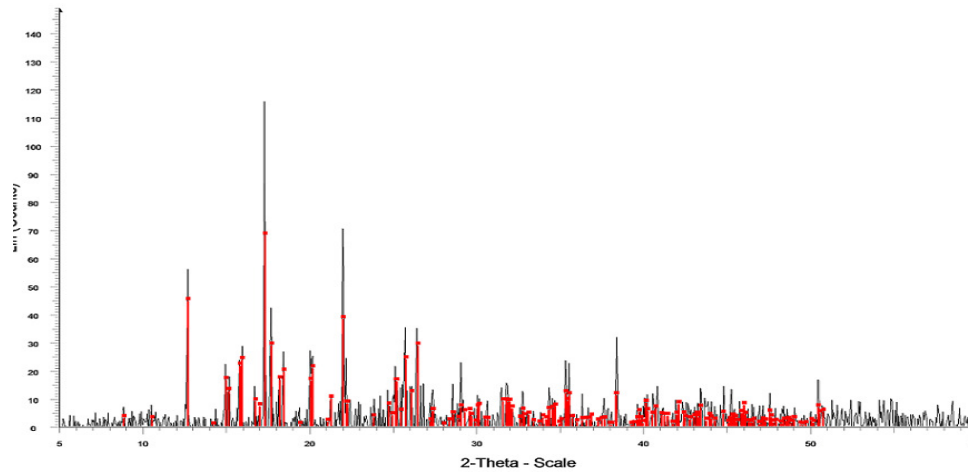
Şəkil 3.1. SiO₂ birləşmənin difraktoqramı



Şəkil 3.2. Tərkibində 0,60% radium olan radium-silikat sisteminin difraktoqramması.



Şəkil 3.3. Tərkibində 4,80 % radium olan radium-silikat sisteminin difraktoqramması.

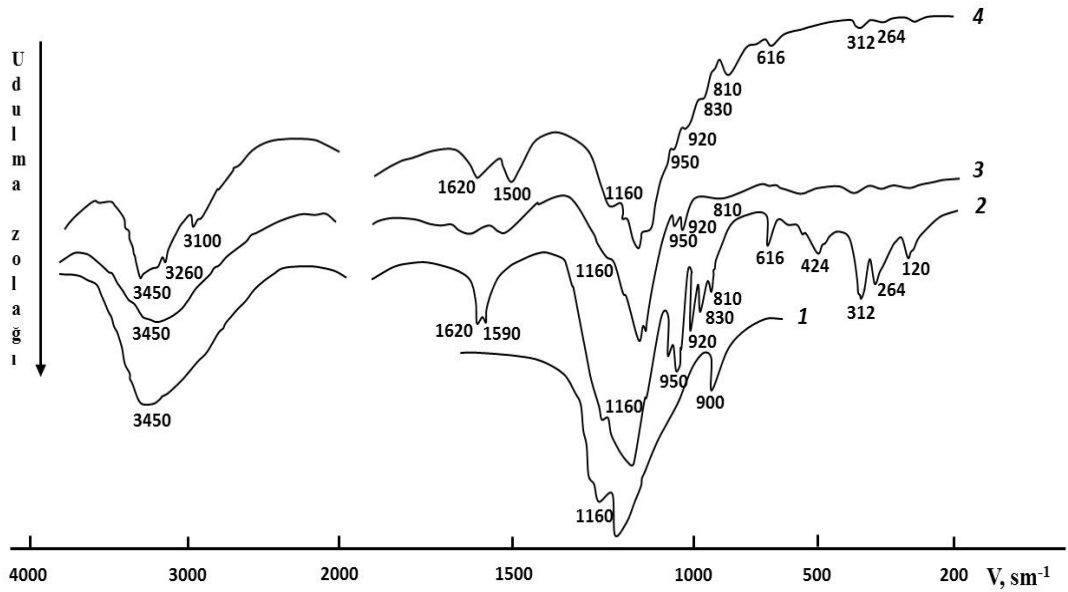


Şəkil 3.4. Tərkibində 10,1 % radium olan radium-silikat sisteminin difraktoqramması.

Tədqiqatların müqayisəli aparılması üçün $(\text{RaO})_x(\text{SiO}_2)_y$ - la yanaşı təmiz SiO_2 birləşməsi də sintez olunmuş və sintez olunan bütün nümunələrin rentgen faza analizi aparılmışdır. Difraktoqramalardan məlum olmuşdur ki, alınmış SiO_2 tərkibli nümunə amorf quruluşdadır, müxtəlif tərkibli $(\text{RaO})_x(\text{SiO}_2)_y$ kristallik quruluşdadır və tərkibdə 0,60 % radium olan radium-silikat sistemi 2,5 molekul, 4,80 % radium olan radium -silikat sistemi 3,2 molekul və 10,1 % radium olan radium-silikat sisteminin tərkibində 4,5 molekul su laylar arası səviyyələrdə yerləşmişdir.

Struktur əlaqələrinin və quruluş xüsusiyyətlərini öyrənmək məqsədilə İnfra Qırmızı (İQ) -spektroskopiya metodundan istifadə edilmişdir. SiO_2 və

(RaO)_x(SiO₂)_y nümunələrində İQ-udulma spektrlərinin “Specord 71 İR” (Almaniya) spektrometrində 4600–400 sm⁻¹ tezlik diapazonunda çəkilmə metodikasını verilmişdir. Əlverişli metodlardan hesab olunan infraqırmızı spektroskopiyaya metodu ilə də bu birləşmələrdə komponentlərarası valent rabitələr və udulma zolaqları haqqında ətraflı məlumat əldə olunmuşdur [104]. Tədqiqatların müqayisəli aparılması üçün infraqırmızı spektroskopiyada udulma və diffuziya səpilmə metodu ilə radiumun kütləçə fərqli konsentrasiyasına görə müxtəlif aktivliyə malik radium saxlayan (RaO)_x(SiO₂)_y sistemləri ilə yanaşı də sintez olunmuş - təmiz SiO₂ birləşməsi də tədqiq olunmuşdur. Radium-silikatın hidrat örtüyünə radiumun təsiri İQ-Furye spektrometrik üsulla tədqiq olunub. Tədqiq olunan ilkin SiO₂ və (RaO)_x(SiO₂)_y sistemlərinin İQ-Furye spektrləri şəkil 3.5-də verilib. Müşahidə olunmuş udma oblastları standartlara uyğun olaraq identifikasiya edilib və nəticələr cədvəl 3.1-də verilib



Səkil 3.5. Silisium və tərkibində müxtəlif miqdarda radium olan radium- silikat nümunələrinin İQ- udulma spektrləri;

1-SiO₂;

2-tərkibində 0,6 % radium olan radium-silikat nümunəsi;

3-tərkibində 4,8% radium olan radium-silikat nümunəsi;

4-tərkibində 10.1 % radium olan radium-silikat nümunəsi

Göründüyü kimi, radiumun daxil edilməsi ilə SiO₂ -ə aid udulma zolaqlarının intensivliyi azalır, hidrosil örtüyünə aid udma zolaqlarının müqdarı və intensivlikləri artır. İQ-spektroskopik ölçmələrin parametrləri, udulma zolağının vəziyyəti və intensivliyi ədəbiyyat nəticələri ilə üst-üstə düşür və cədvəl 3.2-də verilmişdir.

Cədvəl 3.1. Silikat və radium qrupu olan silikatların udulma zolaqlarının vəziyyəti və intensivlikləri

Ədəbiyyat nəticələri			Təcrübədən alınan nəticələr
Udulma spektri, sm ⁻¹	Udulma spektri, sm ⁻¹	Valent rəqslər	Udulma spektri, sm ⁻¹
3450	3450±10	ν(OH)	3450±10
1620	1650±5	δ(HOH)	1620±5
1580	1588	δ(HOH)	1590
1180	1180	ν(SiO ₂)	1180
955	963	ν(SiO ₂)	950
905	920±3	ν(RaO)ν ₃	908±2
870	878	ν(SiO ₂)	880
830	835±4	ν(RaO)ν ₁	830±2
809	812±1	ν(SiO ₂)	810±1
610	617	δ (SiO ₂)	616
500	520±10	δ (SiO ₂)	520±5
420	431±4	ν(RaO)	428
305	315±1	δ (SiO ₂)	312±2
268	278	δ(RaO)ν ₂	266
-	-	ν(RaO)	128±1

Aşağı tezlikli rəqsləri müəyyən etmək üçün 4000-200 sm⁻¹ oblastında Furiye-İQ spektrometrində diffuz səpilmə spektrləri alınmışdır. Müqayisəli təhlillərin aparılması

məqsədi ilə SiO_2 və tərkibində müxtəlif miqdarda radium olan radium-silikat nümunələrinin infraqırmızı udulma spektrləri alınmışdır (şəkil 3.5). Göründüyü kimi, SiO_2 nümunəsinin spektrində 1180 sm^{-1} , 1080 sm^{-1} və 800 sm^{-1} udulma zolaqları müşahidə olunur (əyri 1) [44, 53]. Spektrdə müşahidə olunan 1180 sm^{-1} , 1080 sm^{-1} maksimumlu zolaq Si-O-Si rabitəsinin asimmetrik, 800 sm^{-1} simmetrik rəqslərinə uyğun gəlir. Si-O-Si rabitəsinin valent rəqsləri $1180\text{-}1076 \text{ sm}^{-1}$ oblastında $\Delta\nu=4 \text{ sm}^{-1}$ dəyişməsi ilə müşaiyət olunur.

Nümunələrin spektrində 1076 sm^{-1} və 800 sm^{-1} maksimumlu zolaqların və eləcə də RaO-nin (O-Ra-O) rabitələrinin valent rəqslərinə uyğun yeni 920 sm^{-1} , 830 sm^{-1} və 420 sm^{-1} maksimumlu udulma zolaqları müşahidə olunur [37, 131, 138]. Yeni udulma zolaqlarının yaranması RaO-nin deformasiya rəqsləri oblastında da müşahidə olunur. Belə ki, RaO-nin rəqslərinə uyğun 268 sm^{-1} və 128 sm^{-1} maksimumları var [76, 100-101].

Bu nümunələrdə 128 sm^{-1} -dən aşağı tezliklərdə deformasiya rəqslərinin infraqırmızı spektrləri yeni zolaqlar kimi qeyd olunub. Eləcə də İQ-udulma spektrində 1620 sm^{-1} maksimumlu udulma zolağı aydın müşahidə olunur. Bu udulma zolağı nümunədə sintez və ətraf mühit tərəfdən adsorbsiya olunmuş suyun olduğunu göstərir [106]. Spektrdə qeydə alınan 3100 sm^{-1} maksimumlu udulma zolağı OH hidooksid qrupları ilə bağlıdır. Udulma spektrində 1590 sm^{-1} qiymətində ensiz udulma zolağı kristallik suyun nümunədə olmasını göstərir. Bu struktur suyun sistemdən xaric edilməsi üçün kifayət qədər yüksək temperaturun olması vacibdir. Bu bir daha təsdiq edir ki, H_2O qrupu lay arası oblastda yerləşir və radiumun koordinasiya sferasına daxildir.

Sintez olunmuş nümunələrdə suyun valent və deformasiya oblastında rəqslərinin müqayisəli təhlili göstərir ki, radiumun qrupunun miqdarının artması rəqslərin transformasiyaya uğramasına gətirib çıxarır ki, bu da OH qrupları və H_2O molekullarının udulma xəttinin intensivliyinin artması ilə müşahidə olunur. Ən yaxın stexometrik paylanma tərkibində 10.1% radium olan nümunədə əyani rast gəlinmişdir. Onların maksimumlarının 920 sm^{-1} və 950 sm^{-1} intervalında dəyişməsi şəkil 3.5-də verilmişdir.

3.2 Radium tərkibli silikatın hidrat örtüyünə daxili və xarici şüalanmanın təsiri

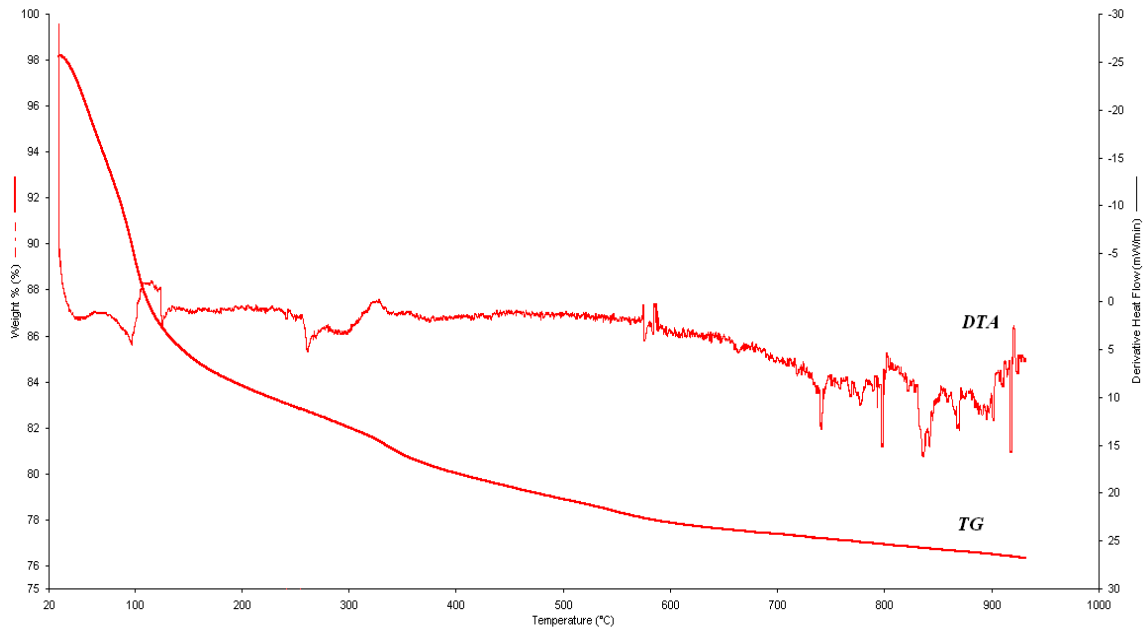
$(\text{RaO})_x(\text{SiO}_2)_y$ və SiO_2 nümunələrinin temperaturdan asılı olaraq tərkibində baş verən termiki proseslərin öyrənilməsi məqsədilə differensial termik analiz metodundan istifadə edilmişdir. Termik analiz metodu vasitəsi ilə temperaturdan asılı olaraq öyrənilən fiziki xassələrin nümunələr haqqında ilkin mülahizələrin yürüdülməsində müstəsina rolu vardır. Bu məqsədlə silikat və silikat əsasında sintez olunmuş radium-silikat sistemləri şüalanmadan əvvəl və sonra differensial termik analiz metodu ilə tədqiq olunmuşdur [23, 34]. Differensial termik analiz üsulu ilə aparılan tədqiqatlarda nümunələrdə temperaturdan asılı olaraq baş verən struktur dəyişiklikləri, modifikasiya keçidləri haqqında ətraflı məlumat əldə etmək olur. Radiumlu silikat nümunələrində daxili şüalanma hesabına və xarici gamma kvantları ilə şüalandırıldıqdan sonra hidrat örtüyündə baş verən dəyişikliklərin tədqiqi aparılıb. Nümunələrin termik analizi (Perkin Elmer Simultaneous Thermal Analyzer, STA 6000, Amerika) cihazında aparılmışdır. Ölçmə zamanı nümunələr $5^\circ\text{C}/\text{dəq}$ sürəti ilə qızdırılmış və sistemin bircinsliyinin saxlanılması üçün arqon qazının sürəti $20 \text{ ml}/\text{dəq}$ götürülmüşdür. Alınmış spektrlərdən endo- və ekzo-effektlərin enerjilərinin hesablanma metodikası verilmiş və temperaturdan asılı olaraq kütlənin müxtəlif temperatur intervalında dəyişməsi tədqiq olunub.

Müqayisəli təhlilərin aparılması məqsədi ilə gamma kvantlarının təsirinə məruz qalmış SiO_2 və radium-silikat nümunələrin termik analizi aparılmışdır. Radium-silikatda baş verən termiki proseslərin təbiətini dəqiq təhlil etmək məqsədi ilə ilkin olaraq nümunələrin əsas tərkib hissəsini təşkil edən SiO_2 nümunəsinin termik analizinə baxılmışdır. Radium-silikatda baza matrisi hesab olunan və amorf quruluşa malik SiO_2 sisteminin differensial termik analizinin spektri şəkil 3.6-da verilmişdir. Amorf quruluşlu SiO_2 -nin termiki analizinin struktur dəyişiklikləri, faza və modifikasiya keçidləri haqqında məlumat DTA əyrisində, kütlə itkisinin temperaturdan asılı olaraq dəyişməsi isə TG əyrisində qeyd olunmuşdur. Alınmış DTA siqnalında temperaturun $\sim 100^\circ\text{C}$ qiyməti ətrafında sintez zamanı nümunələrdə laylar arası suyun (İQ-spektrometrində bu

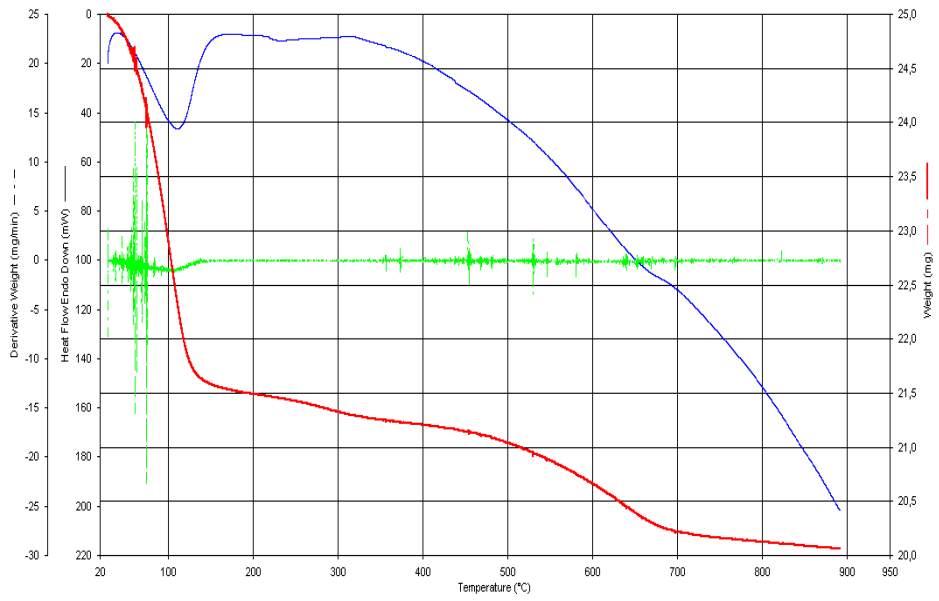
laylar arası su 1600 sm^{-1} -də təyin olunmuşdur) və mühit tərəfindən adsorbsiya olunmuş suyun sistemdən endotermik effekt hadisəsi ilə tərک olunması prosesi baş verir [16-17, 54, 61]. Fiziki olaraq bu prosesin baş verməsi üçün lazım olan enerji spektrdəki endoeffektin sahəsinə ekvivalentdir və $\Delta H=55,4 \text{ mC/mq}$ -a bərabərdir. Prosesin gedişi zamanı temperaturun $T \leq 280^\circ\text{C}$ qiymətində TG siqnalında müşahidə olunan kütlə itkisi $\sim 12 \%$ olur ki, bu məhz suyun adsorbsiyası və laylar arası mühidə desorbsiyası ilə izah olunur.

Nümunədə quruluşa daxil olan kristalik suyun və OH qruplarının temperaturun $T \geq 280^\circ\text{C}$ qiyməti ətrafında parçalanması DTA əyrisində əyani müşahidə olunur, bu zaman sistemin entalpiyasının $\Delta H=61,3 \text{ mC/mq}$ qədər dəyişməsi aşkar olunmuşdur.

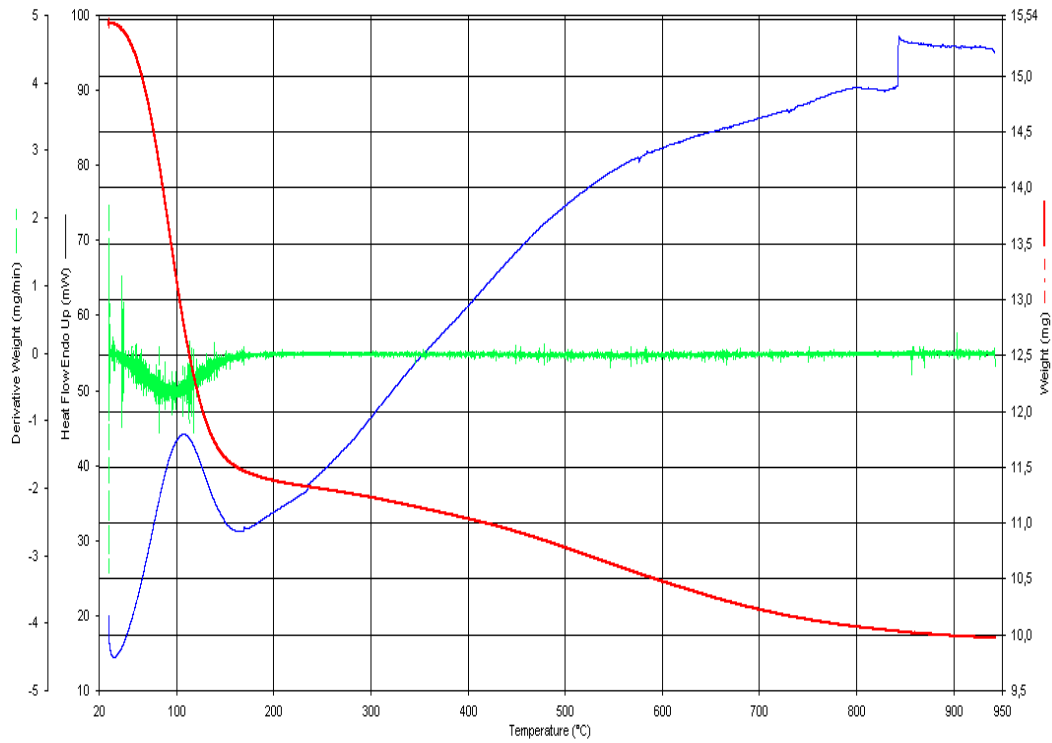
Məlumdur ki, temperaturun $T=540\sim 590^\circ\text{C}$ -də intervalında SiO_2 -də $\beta \rightarrow \alpha$ faza keçidi baş verir. Bu keçid zamanı sistemin qəfəs parametrləri ± 0.001 tərtibində dəyişilikə uğrayır. Tədqiq olunan SiO_2 -də $T=575^\circ\text{C}$ -də zəif DTA siqnalının müşahidə olunan kiçik endoeffekt keçidin olmasını bir daha təsdiq edir.



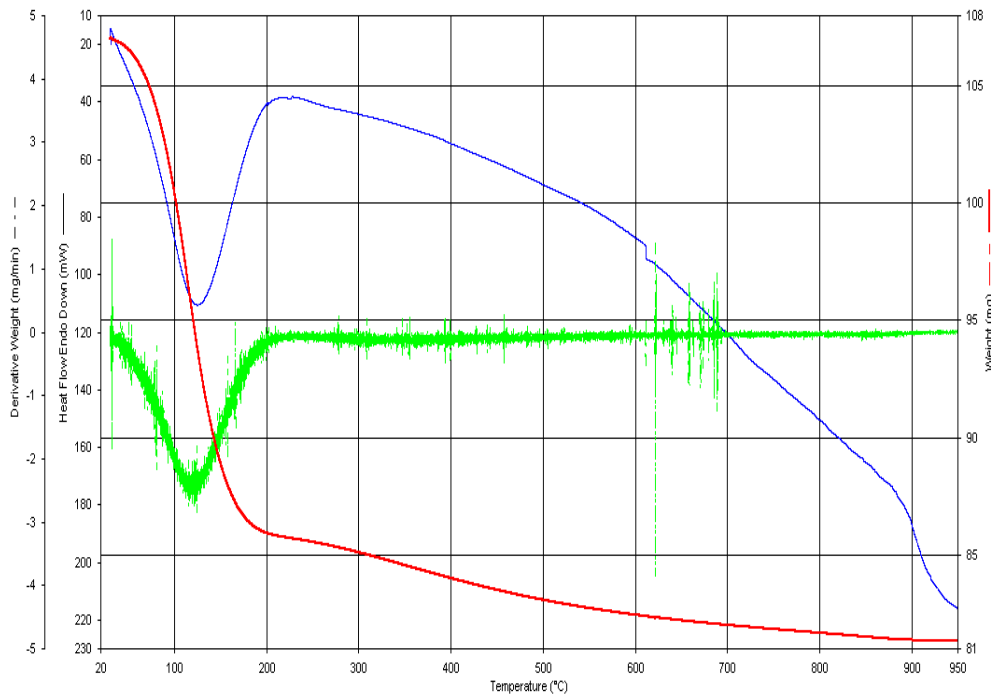
Şəkil 3.6. Amorf quruluşlu SiO_2 birləşməsinin differensial termik analizi



Şəkil 3.7. Tərkibində 0,60 % radium olan radium-silikat birləşməsinin differensial termik analizi



Şəkil 3.8. Tərkibində 4,8 % radium olan radium-silikat birləşməsinin differensial termik analizi

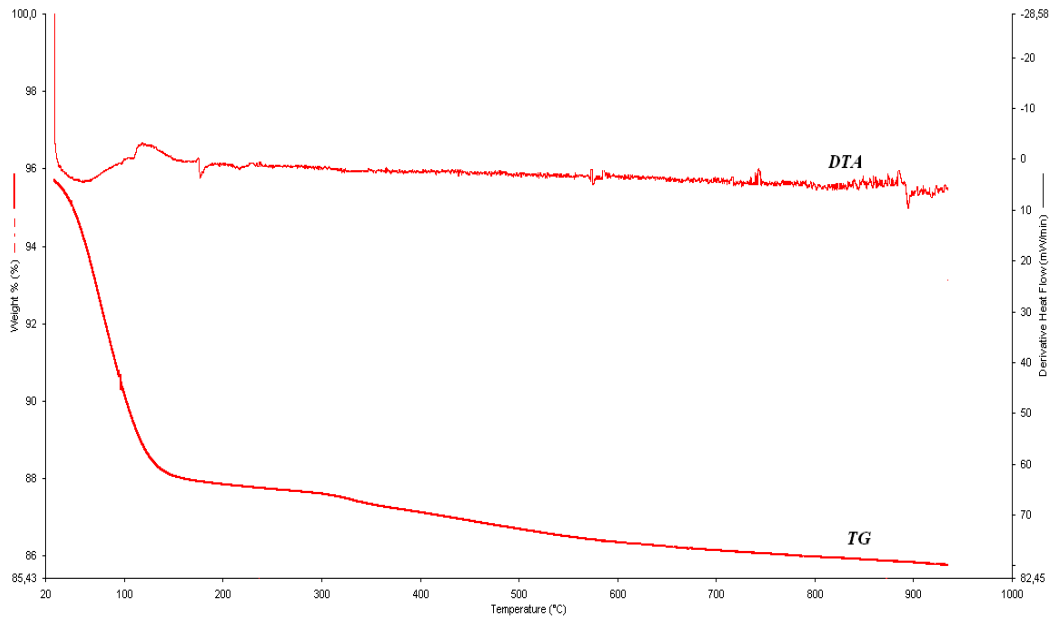


Şəkil 3.9. Tərkibində 10,1% radium olan radium-silikat birləşməsinin differensial termik analizi

Eyni ilə temperaturun $T=855^{\circ}\text{C}$ -də $\alpha\text{-SiO}_2$ modifikasiyanın dəyişməsi DTA signalında müşahidə olunur. Temperaturun böyük qiymətlərində TG əyrisində nəzərə çarpacaq dəyişikliklər müşahidə olunmur. TG əyrisində ümumi 21% itki olur və DTA əyrisində müxtəlif təkrarlanan endoeffektlərdə müşahidə olunur. Temperaturun böyük qiymətlərində SiO_2 -nin kütlə itkisində nisbətən stasionar oblast müşahidə olunur və bu oblastlarda struktur OH qruplarının parçalanması tam bitir. Birləşmədən OH qruplarının parçalanması DTA zəif signal kimi müşahidə olunur bu zaman sistemin entalpiyası $\Delta H= 38,7 \text{ mC/mq}$ qədər dəyişir. SiO_2 –nin termiki analizinin nəticələri ilə müxtəli faizli radium qrupu olan radium-silikatların termiki analizi verilmişdir (şəkil 3.7-3.9). Bu zaman temperaturun üç oblastına görə kütlə itkilərinin müqayisəli təhlili aparılmışdır. Radium-silikatda radium qrupunun miqdarı artdıqca hidrat örtüyünün miqdarı artır. Bu radium qrupunun su molekulları üçün aktiv adsorbsiya mərkəzi rolu oynamasını təsdiq edir. Bu artım tərkibində radium faizlə miqdarı 0,60% olan nümunədə 6%, tərkibində radiumun faizlə miqdarı 4, 8% olan nümunədə 33%, tərkibində 10,1 % radium olan radium-silikatın nümunəsində isə

42% təşkil edir. Bu aktiv adsorbsiya mərkəzlərin və hidrat təbəqəsinin rolunu bir daha təsdiq edir.

Məlumdur ki, qamma kvantlarla nümunə şüalandırıldıqda oksid tərəfindən udulan enerjinin sistemdə laylar arası suyun və qismən birləşmədə zəif rabitə ilə əlaqədə olan OH qruplarının parçalanmasına səbəb olur. Doza gücü $D=0,38$ Qr/san olan ^{60}Co radioaktiv mənbə vasitəsi ilə 50 kQr udulma dozasında şüalanmış amorf qurluşlu SiO_2 -nin termiki analizi verilmişdir (şəkil 3.10). Termiki analiz şüalanmadan sonra endotermik effektin baş verdiyi keçiddə azalma və kütlə itkisində isə iki dəfəyə yaxın azalma müşahidə olunur.



Şəkil 3.10. Qamma-kvantlarla şüalanmış SiO_2 oksidinin termiki analizi, $D=50$ kQr.

Şüalanma SiO_2 -də $\beta \rightarrow \alpha$ faza keçidinə ciddi təsir göstərməsə də onu zəif siqnal kimi qeyd etmək olar. DTA xəttində dehidratlaşmaya aid olan geniş endopik və kütlə itkisini ifadə edən TG xəttində müxtəlif itki proseslərinə uyğun oblastlar müşahidə olunub.

SiO_2 -nin termiki analizinin ilkin və şüalanmış nəticələri ilə müxtəli radium qrupu olan radium-silikatların seçilmiş udulma dozasında şüalandırıldıqdan sonra termiki analizinin müqayisəli təhlili aparılmış və məlum olmuşdur ki, temperaturun

$T \leq 280^\circ\text{C}$ qiymətinə qədər yaranmış endotermik effektlər radium qrupunun miqdarının artması ilə kiçik intervalda artır.

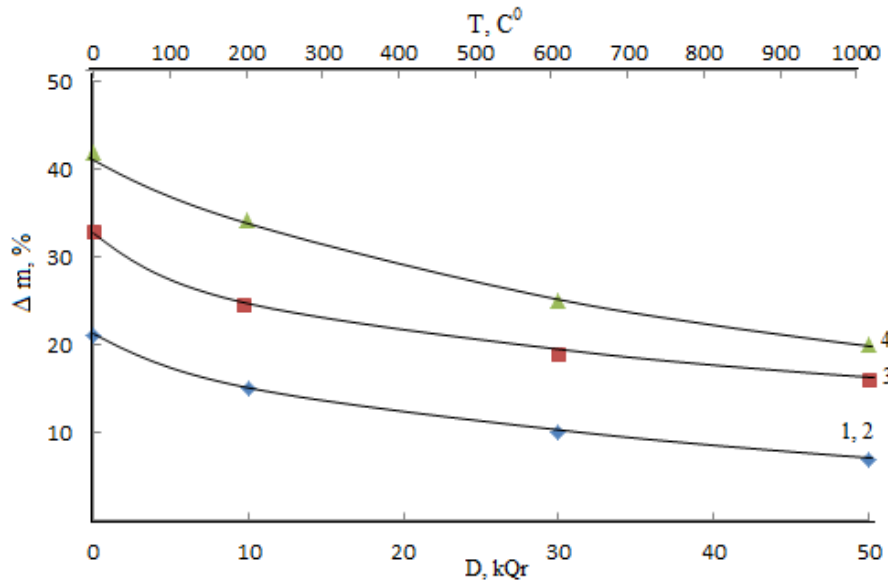
Radium qrupunda termiki analizlər kifayət qədər yüksək temperaturlarda baş verir. Tərkibində 0,60% , 4.8 % və 10,1 % radium olan radium-silikat nümunələrinin qamma-kvantları ilə şüalandırıldıqdan sonra termiki analizi zamanı nümunələrdə hidrat təbəqəsinin temperatur oblastlarından asılı olaraq parçalanması zamanı kütlə itkisi hesablanmış və ayrı- ayrı oblastlarda desorbsiya olunan hidrat örtüyünə $D = 50 \text{ kQr}$ dozada qamma şüaların təsiri cədvəl 3.2-də verilib.

Cədvəl 3.2. Şüalanmadan sonra radium-silikat nümunələrində kütlə itkisinin dəyişməsi

Nümunənin adı	I qrup $T \leq 280^\circ\text{C}$	II qrup $T \leq 300 \div 540^\circ\text{C}$	III qrup $T \geq 650^\circ\text{C}$
	Temperaturdan asılı olaraq nümunələrin kütlə itkisi, %-lə		
Minimum aktivlikli (RaO) _x (SiO ₂) _y	4	2	1
Orta aktivlikli (RaO) _x (SiO ₂) _y	11	4	3
Maksimum aktivlikli (RaO) _x (SiO ₂) _y	12	5	4

Qeyd olunduğu kimi işin əsas məqsədi (RaO)_x(SiO₂)_y sisteminin model radioaktiv birləşmə kimi suyun radiolitik parçalanmasından hidrogenin alınması olduğunu nəzərə alaraq xarici qamma şüalanmanın (RaO)_x(SiO₂)_y sisteminin hidrat örtüyünə $D \leq 50 \text{ kQr}$ qamma şüa udulma enerjisi oblastında dəyişmə qanunauyğunluğu tədqiq olunub.

Şəkil 3.11-də göstərilmiş temperatur oblastlarında hidrat örtüyündə kütlə itkisinin gamma-şüaların udulma dozalarından asılılığı verilib.



Şəkil 3.11. Müxtəlif aktivlikli radium-silikat birləşmələrinin termiki analiz zamanı kütlə itkisinin udulma dozasından asılılığı, 1) SiO₂ birləşməsi; 2) 260 Bk/q aktivlikli radiumlu silikat nümunəsi; 3) 2500 Bk/q aktivlikli radiumlu silikat nümunəsi; 4) 6100 Bk/q aktivlikli radiumlu silikat nümunəsi.

Şüalanmadan sonra bütün proseslərin entalpiyası hesablanmışdır. Məlum olmuşdur ki, , tərkibində 0,60 % radium olan radium-silikat sistemində adsorbsiya olunmuş hidrat təbəqəsinin parçalanmasından alınan endoeffektin entolpiyası $\Delta H=45,0$ mC/mq, 4,80 % radium-silikat sistemində adsorbsiya olunmuş hidrat təbəqəsinin parçalanmasından alınan endoeffektin entolpiyası $\Delta H=105,1$ mC/mq, 10,1 % radium-silikat sistemində adsorbsiya olunmuş hidrat təbəqəsinin parçalanmasından alınan endoeffektin entolpiyası isə $\Delta H= 175,9$ mC/mq olmuşdur.

Aparılan müqayisəli termiki analizlərdən məlum olmuşdur ki, şüalanmadan sonra radium-silikatda verilmiş temperatur oblastlarında hidrat təbəqəsi paraçalanır və udulma dozasının miqdarı artdıqca stasionar oblasta keçir. Şüalanmadan əvvəl və sonra kütlə itkilərinin müqayisəli təhlili göstərir ki, xarici şüalanmadan sonra kütlə itkisi iki dəfəyə yaxın azalmasını göstərir. Radiumlu silikatda radiumun miqdarı və ya aktivliyi artdıqca hidrat örtüyünün miqdarı artır. Bu radiumun su molekulları üçün aktiv adsorbsiya mərkəzləri rolunu oynamasını təsdiq edir.

Xarici qamma şüalanmanın təsiri altında radiumlu silikatın hidrat örtüyünün yalnız müəyyən hissəsi radioliz prosesinə uğrayır. Hidrat örtüyünün şüalanma dozasından asılılığında əsasən iki oblast müşahidə olunur. Birinci oblast sürətli radioliz parçalanma prosesləri ilə xarakterizə olunur. Prosesin sürəti Ra-un miqdarı artdıqca artır. İkinci oblast əsasən $D \geq 28$ kQr doza intervalı olub nisbətən aşağı sürətlə gedir və stasionar hala meyillilik müşahidə olunur. İkinci udulma doza intervalında $D \approx 30 \div 50$ kQr kütlə itkisinin miqdarı aktivlik artdıqca artım müşahidə olunur.

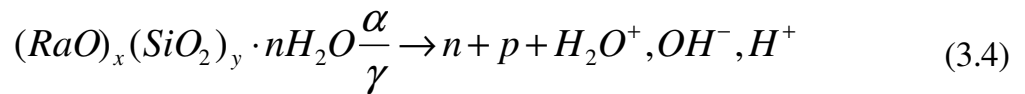
3.2 cədvəlindən görüldüyü kimi xarici qamma-şüaların təsiri altında əsasən molekulyar şəkildə adsorbsiya olunmuş su molekulları güclü radiolitik parçalanmaya uğrayır və parçalanma məhsullarının struktur fraqmentləri ilə qarşılıqlı təsiri nəticəsində OH qruplarının miqdarında artım müşahidə olunur. Radiumun miqdarının yüksək qiymətlərində hidrat örtüyünün parçalanma sürətləri daha yüksək olur:



Şəkil 3.11-dən görüldüyü kimi kiçik miqdarda radium tərkibli ($A=260$ Bk/q) nümunələrdə qamma şüalanmanın təsiri altında hidrat örtüyündə dəyişiklik təyinat xətalari çərçivəsində SiO_2 -yə uyğundur. $(\text{RaO})_x(\text{SiO}_2)_y$ sistemində radiumun aktivliyi artdıqca hidrat örtüyünün miqdarı artır və bu artım $A \geq 5000$ Bk/q qiymətlərində daha yüksək olur. Termogrammalar əsasında müxtəlif aktivlikli $(\text{RaO})_x(\text{SiO}_2)_y$ sisteminin dehidratasiya proseslərinin entalpiyası təyin edilib. Müəyyən olunub ki, radiumun miqdarı artdıqca dehidratlaşma proseslərinin entalpiyası $4 \div 176$ mC/mq intervalında artır. Sabit 600 °C -də xarici qamma-şüalanmanın 1 Qr enerjisinə düşən $(\text{RaO})_x(\text{SiO}_2)_y$ sistemində dehidratlaşma sürəti radiumun aktivliyinin $260 \div 6100$ Bk/q intervalı artımında $0.43 \div 0.78$ faizlə itki/Qr arasında dəyişir. Yəni yüksək aktivlikli radium-silikat sistemində radiasiya-termik dehidratlaşma daha sürətlə baş verir.

3.3. Radium tərkibli silikatlarda daxili və xarici şüalanmanın elektrik keçiriciliyinə təsiri

Radiumun parçalanma reaksiyasından görüldüyü kimi, $Ra^{226} \rightarrow Pb^{214}$ radioaktiv çevrilmə zəncirində yüklü və enerjisi $E_\alpha = 4,7843 \div 5,5460$ MeV intervalında olan alfa-hissəciklər və $E_\gamma = 4,601$ MeV olan qamma-şüalar ayrılır ki, onların təsiri altında silikat matrisasında yüklü hissəciklərin alınma ehtimalı böyükdür. Odur ki, $(RaO)_x(SiO_2)_y$ sisteminin elektrik keçiriciliyinə həm daxili, həm də xarici şüalanmanın təsiri öyrənilib. $(RaO)_x(SiO_2)_y$ sistemi görüldüyü kimi yüksək hiqroskopikliyə malikdir və hidrat örtüyü radiumun aktivliyi artdıqca artır:

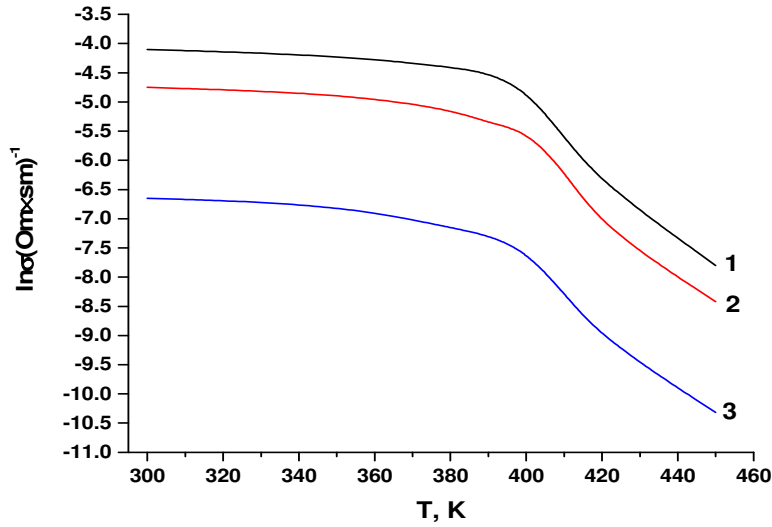


Daxili şüalanmanın təsiri altında $(RaO)_x(SiO_2)_y \cdot nH_2O$ sistemində SiO_2 matrisasında n-elektron, p-deşik xarakterli yükdaşıyıcıları və hidrat örtüyü ilə əlaqədar (3.4) tənliyində göstərilən ionlar yaranır. Bu proseslərin sürəti radiumun-silikat sistemində aktivliyi artdıqca yüksələcəkdir və son nəticədə elektrik keçiriciliyi də artacaqdır. Hidrat örtüyünün qızdırmaqla azalması, sistemdə yükdaşıyıcıların azalmasına səbəb olacaqdır. Odur ki, $(RaO)_x(SiO_2)_y \cdot nH_2O$ sisteminin elektrik keçiriciliyində dehidratasiyanın baş verdiyi temperatur oblastında temperatur artdıqca şəkil 3.12-3.17-də göstərilən qanunauyğunluqla azalır.

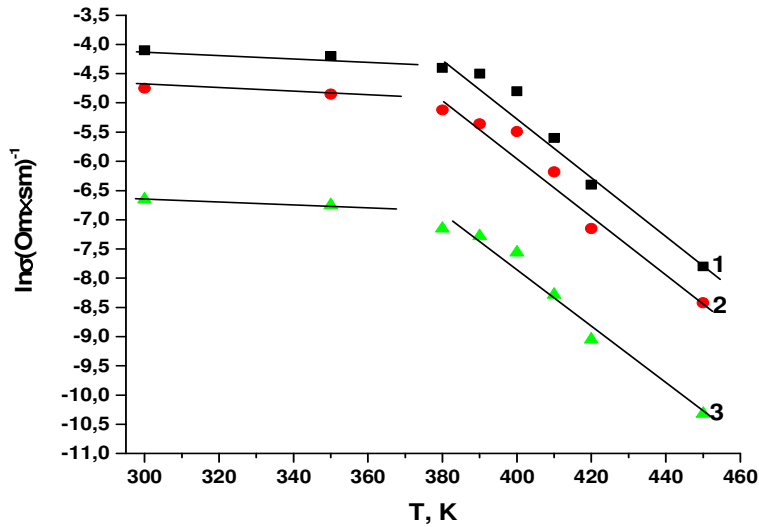
Beləliklə, radium-silikat sistemində sərbəst yük daşıyıcıları kimi elektron-deşik və anion-vakansiyası olan cütlərin iştirak etməsi gözlənilir. Bu yükdaşıyıcılarının diffuziyası və onların iştirakı ilə elektrik keçiriciliyi proseslərinin aktivləşmə enerjiləri də təyin edilib. Radium-silikat sisteminin elektrik keçiriciliyi yükdaşıyıcılarının energetik baryerlərini termiki yolla aşması proseslərini nəzərə almaqla elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılığı ümumi olaraq Arrenius koordinatlarında ifadə oluna bilər və aşağıdakı düsturla təyin edilə bilər [60-70]:

$$\sigma = \frac{n_0 q^2 \delta^2 v}{6 kT} e^{-U/kT} \quad (3.5)$$

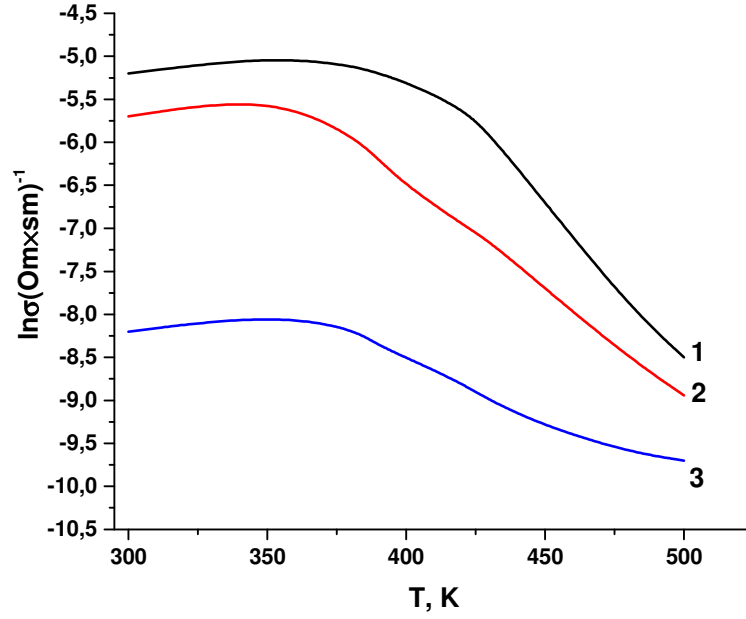
burada $\delta = A e^{-U/kT}$. Bu düstur SiO_2 və müxtəlif tərkibli radium-silikatın elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılığının ifadə edilməsində istifadə olunub.



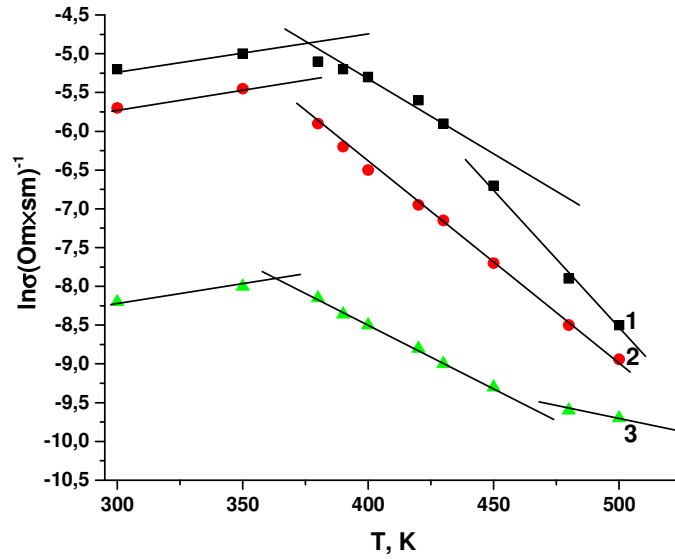
Şəkil 3.12. $(\text{RaO})_x(\text{SiO}_2)_y \cdot \text{H}_2\text{O}$ sisteminin elektrik keçiriciliyinin temperaturdan asılılığı, $A=260 \text{ Bk/q}$, 1-ilkin, 2- 1 saatdan , 3- 24 saatdan sonra



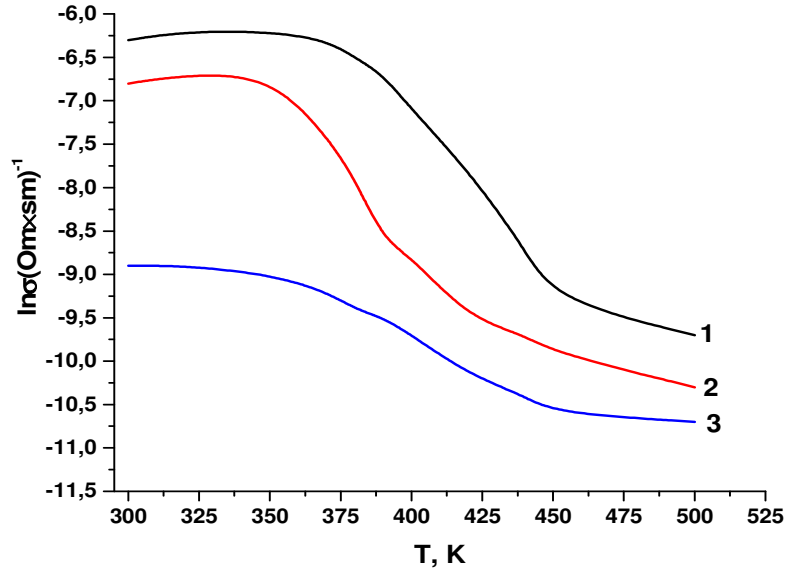
Şəkil 3.13. $A=260 \text{ Bk/q}$ aktivlikli $(\text{RaO})_x(\text{SiO}_2)_y \cdot \text{H}_2\text{O}$ sisteminin termiki proseslərdə elektrik keçiriciliyinin temperaturdan asılılığı, 1-ilkin, 2- 1 saatdan, 3- 24 saatdan sonra



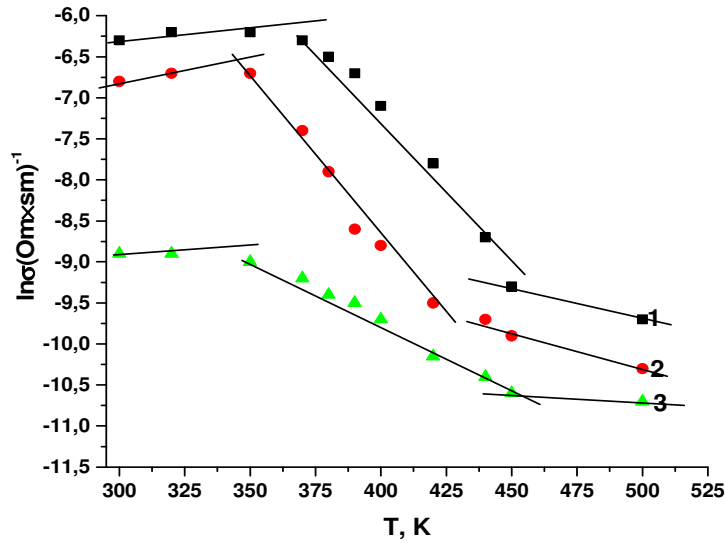
Şekil 3.14. $(\text{RaO})_x(\text{SiO}_2)_y \cdot \text{H}_2\text{O}$ sisteminin elektrik keçiriciliyinin temperaturdan asılılığı, $A=2500 \text{ Bk/q}$, 1-ilkin, 2- 1 saatdan , 3- 24 saatdan sonra



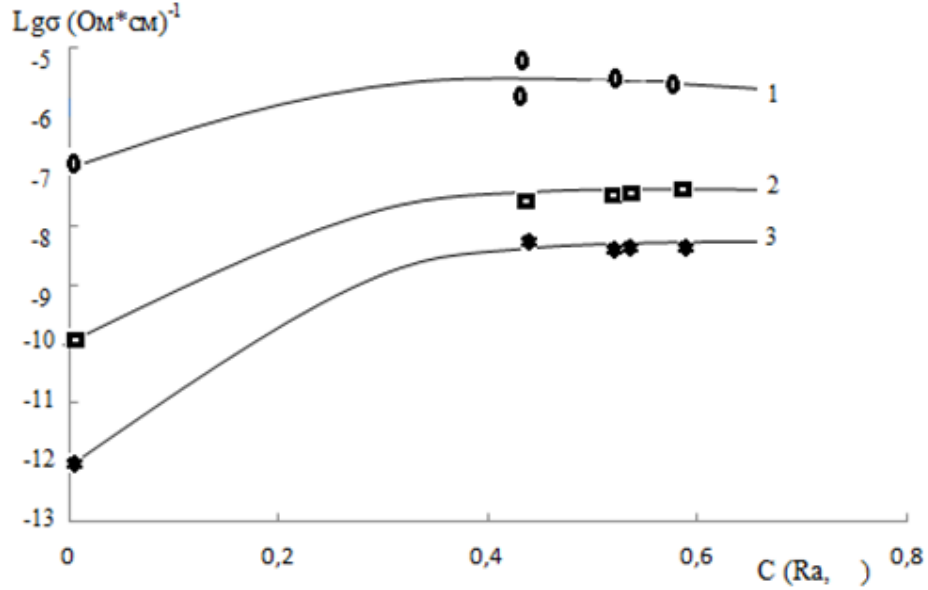
Şekil 3.15. $A=2500 \text{ Bk/q}$ aktivlikli $(\text{RaO})_x(\text{SiO}_2)_y \cdot \text{H}_2\text{O}$ sisteminin termiki proseslərdə elektrik keçiriciliyinin temperaturdan asılılığı,
1-ilkin, 2- 1 saatdan, 3- 24 saatdan sonar



Şəkil 3.16. $(\text{RaO})_x(\text{SiO}_2)_y \cdot \text{H}_2\text{O}$ sisteminin elektrik keçiriciliyinin temperaturdan asılılığı, $A=6100 \text{ Bk/q}$, 1-ilkin, 2- 1 saatdan , 3- 24 saatdan sonra



$A=6100 \text{ Bk/q}$ aktivlikli $(\text{RaO})_x(\text{SiO}_2)_y \cdot \text{H}_2\text{O}$ sisteminin termiki proseslərdə elektrik keçiriciliyinin temperaturdan asılılığı, 1-ilkin, 2- 1 saatdan, 3- 24 saatdan sonra



Şəkil 3.18. Tərkibində radium olan silikatların elektrik keçiriciliyinin radiumun miqdarından asılılığı; 1) ilkin və 24 saat havada saxladıqdan sonra;
 2) nümunəni $T \geq 550$ K-ə qədər qızdırdıqdan sonra
 3) $T \approx 550$ K oblastında nümunələrin elektirik keçiriciliyi.

Çünki ağır zərrəciklərdən fərqli olaraq enerjisi 1 MeV tərtibində olan γ -şüalarla nümunələri şüalandırdıqda vakansiyalar və şaxələrarası atomlar kimi sadə defektlər yaranır .

Alınmış nəticələrdən görünür ki, təmiz SiO_2 nümunələrinin elektrik keçiriciliyi $T=300\sim 350\text{K}$ intervalında nisbətən sabit, radium tərkibli SiO_2 nümunələrində isə radiumun miqdarı atdıqca bu interval $T=300\sim 400$ K qədər artır.

Alınmış asılılığın səbəblərini aşkar etmək üçün eyni nümunələrin elektrik keçiriciliyinin birinci ölçmədən sonra yenidən ikinci ölçü aparılmış və bir gün atmosfer mühütində qaldıqdan sonra üçüncü ölçü aparılmışdır.

Göründüyü kimi, ikinci tsikl ölçülərdə nümunələrin elektrik keçiriciliyi aşağı düşür və yuxarı $T \geq 450$ K oblastında üçüncü və birinci ölçülərdə alınmış

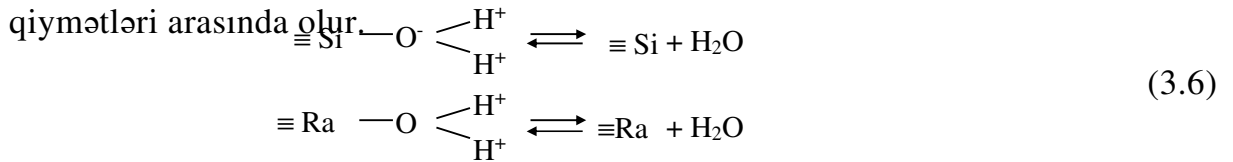
qiymətlərə yaxınlaşır. Bir gündən sonrakı ölçmələrdə nümunələrin elektrik keçiriciliklərinin qiyməti birinci ölçüyə yaxınlaşmış qiymətlər alır.

Nümunələrin differensial termik analiz nəticələrində olduğu kimi elektrik keçiriciliyin tədqiqi də bir daha göstərir ki, T=300~500K intervalında bütün tədqiq olunmuş sistemlərdə nümunələrin dehidratasiya prosesləri gedir.

Dehidratasiya prosesləri və elektrik keçiriciliyinin azalma proseslərinin həm temperatur intervalları, həm də ölçmələr üzrə dəyişmə qanunauyğunluqları ilə üst-üstə düşməsi bir daha hidrat təbəqəsinin silikat sistemlərinin elektrik keçiriciliyinə təsiri haqqında fikir yürütməyə imkan verir (şəkil 3.12-3.18).

Su molekulları silikat sistemlərində kationlarla Si^{+4} , Ra^{+2} , ion-dipol qarşılıqlı təsirində olur və bu təsir nəticəsində səthi hidrosil qrupu və xemosorbsiya olunmuş su molekulları hidrogen atomlarında protonlaşmış halda olur. Odur ki, hidrat örtüklü silikat sistemlərdə elektrik yükdaşıyıcıları natamam dehidratlaşmış ikinci ölçmə aparılan nümunələrə nisbətən daha çox olur. Nümunələr bir gün qaldıqda ətraf mühitdən su molekullarının yenidən sorbsiyası nəticəsində hidrat örtüyü bərpa olunur.

Odur ki, bu nümunələrin elektrik keçiriciliyi ikinci və birinci ölçmə qiymətləri arasında olur.



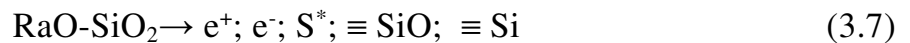
Hidrat örtüyü desorbsiya olunduqdan sonra sistemin elektrik keçiriciliyində əsasən SiO_2 və $(RaO)_x(SiO_2)_y$ sistemə xarakterik qiymətlər müşahidə olunur. Nümunələrin elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılığı bütün sistemlər üçün eyni xarakterlidir. Bu asılılıqda əsasən üç tərkib hissə I-başlanğıc, II-kəskin azalma intervalı və III stabil hissələr müşahidə olunur. Bu hissələrdə müşahidə olunmuş elektrik keçiriciliyinin birinci və üçüncü intervallara müvafiq qiymətlərinin radiumun silikatda qatılığından asılılığı şəkil 3.18-də verilib.

Göründüyü kimi, hidrat təbəqəli nümunələrin elektrik keçiriciliyi radiumun qatılığından asılı olaraq az dəyişir. Natamam dehidratlaşmış silikat sistemlərdə

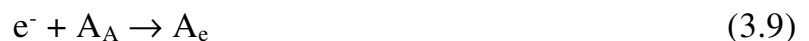
radiumun 0,6 %-li qatılığından sonra $\sigma=f(C_{Ra})$ - asılılığında stasionar zona müşahidə olunur və mütləq qiymət hidratlaşmış nümunələrdə 2-3 tərtib az olur.

Nümunələrin özünə məxsus elektrik keçiriciliyi III intervalda da radiumun miqdarından asılı olaraq artır və bu asılılıqda da $C_{Ra} \geq 0,60\%$ çəki faiz intervalında stasionar oblast müşahidə olunur.

Göründüyü kimi silikat sistemlərin məxsusi keçiriciliyi hidratlı nümunələrdən azdır. Silikatın tərkibində radiumun miqdarının artması ilə elektrofiziki xassəsində müşahidə olunmuş dəyişiklikləri 3.4 prosesləri ilə də izah etmək olar. Radium tərkibli silikatda radium (Ra^{226}) izotoplarının radioaktiv parçalanması nəticəsində əlavə adsorbsiya mərkəzləri və yükdaşıyıcıları alınır. Bu radioaktiv parçalanma zənciri üzrə 8-alfa, 8-beta parçalanma getməklə Pb_{82}^{206} stabil nüvəsi alınana qədər davam edir. Sistemdə əmələ gələn α şüalar radium-silikata təsir edərək həm yüklü, həm də struktur defektləri yaradır.



harada ki, e^+ , e^- deşik və elektron qeyri-tarazlı yük daşıyıcıları, S^* - adsorbsiya halında olan aktiv mərkəzlər, $\equiv SiO$ və $\equiv Si$ radikal hallarıdır. Əmələ gəlmiş qeyri-tarazlı yükdaşıyıcıları strukturda mövcud kation (elektronodonor) və anion (elektronoakseptor) vakansiyalarda lokallaşırırlar:



harada ki, A_D , A_A –elektronodonor və akseptor lokallaşma mərkəzləri, A_P və A_e isə qeyri-tarazlı yükdaşıyıcılarının lokallaşmış hallarıdır. Həmin hallardakı yükdaşıyıcıların elektrik keçiriciliyində iştirakı üçün lokallaşma mərkəzlərinin baryeri tərtibində (ΔE_{av}) sistemə enerji vermək lazımdır. Odur ki, elektrik keçiriciliyinə artım əsasən $T \geq 450$ K-də müşahidə olunur. Beləliklə, radium-silikat sistemlərində radiumun radioaktiv parçalanma məhsullarının təsiri altında əlavə yükdaşıyıcıları əmələ gəlir, bu isə öz növbəsində silikat sisteminin elektrik keçiriciliyinin kəskin dəyişməsinə səbəb olur.

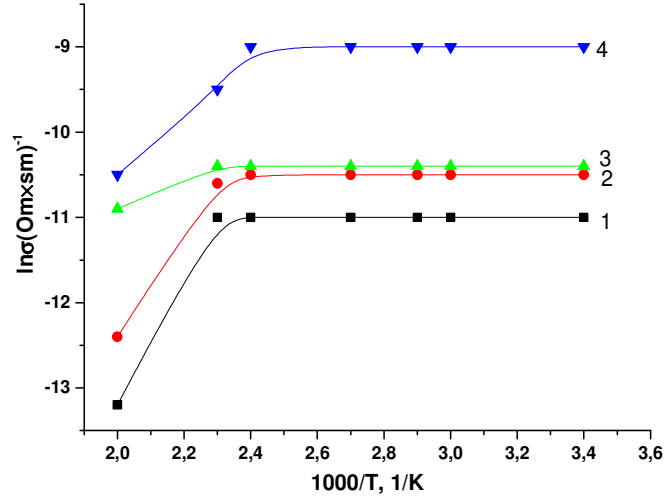
Radium birləşmələrinin elektirik xassələri bu deffektlərin mövcud olmasından güclü sürətdə asılıdır. Radium-silikat sistemlərinin kation və anion tərkib hissəsi oksigenli qruplardan ibarətdir. Odur ki, bu birləşmədə anion və kation arası rabitə, onların mütəhərrikliliyi, yük xarakteristikası fiziki xassələrinə əsas təsir göstərən faktorlardandır. Bu birləşmə elektrofiziki xassələrinə görə dielektrik olub, yükdaşıma proseslərində Ra-O-Si-O əlaqələrini təşkil edən və yaxud da hidrat özlüyü olduğu halda isə -OH funksional qruplarına məxsus sərbəst olan valent elektronları və tərkibi təşkil edən ionlar (Ra^{+2} , O^{-2} , Si^{+4}) iştirak edə bilər. Radium-silikatın elektron sıxlığına ən çox təsir edən element təbii tarazlı izotop tərkibinə malik olan radium elementidir və daha çox ion rabitəsi Ra-O-ə məxsusdur.

Radium tərkibli silikat və ilkin SiO_2 nümunələrinin elektrik keçiriciliyinə şüalanmanın təsiri tədqiq olunub. Bunun üçün əvvəlcədən tablet halına salınmış nümunələr xüsusi ampulalarda göstərilən doza oblastında şüalanmış və sonra elektrik keçiriciliyi tədqiq edilib. Təmiz SiO_2 -nin elektrik keçiriciliyinin $\lg \sigma = f(1/T)$ koordinatında asılılıqlarında əsasən iki hissə müşahidə olunub. Bu oblastlarda elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə enerjiləri təyin olunub və cədvəl 3.4-də verilib.

Qamma şüalanmanın SiO_2 -nin $T \approx 270 \div 500\text{K}$ temperatur oblastında ayrı-ayrı əmsallarda elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə enerjisinə təsiri və qiyməti cədvəl 3.3-də verilmişdir.

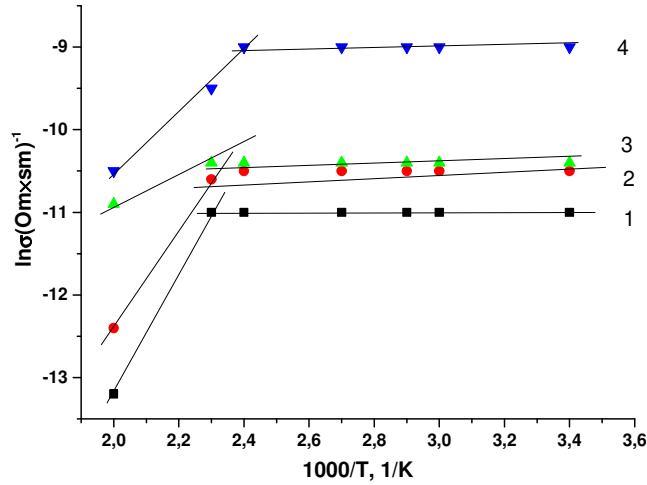
Hər iki oblast üçün təyin olunmuş aktivləşmə enerjilərindən görüldüyü kimi temperatur artdıqca daha dərin energetik baryerli mərkəzlər aktivləşirlər. Bütün temperatur oblastlarında şüalanmanın udulma dozası artdıqca aktivləşmə enerjisinin azalması müşahidə edilir. Bu oblastda aktivləşmə enerjisi əsasında lokallaşma mərkəzlərinin energetik baryeri haqqında da fikir yürütmək olar.

Göründüyü kimi SiO_2 -nin şüalanma dozası artdıqca aktivləşmə enerjisi azalır, bu isə radiasion yolla yaranmış yükdaşıyıcılarının nisbətən yüksək enerjiyə malik olmasıdır.



Şəkil 3.19. Müxtəlif udulma dozalarında şüalanmış SiO₂-in elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılığı

1- ilkin SiO₂, 2-SiO₂, D=10 kQr, 3-SiO₂, D=30 kQr, 4-SiO₂, D=50 kQr.



Şəkil 3.20. Müxtəlif udulma dozalarında şüalanmış SiO₂-in elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılığı

1- ilkin SiO₂, 2-SiO₂, D=10 kQr, 3-SiO₂, D=30 kQr, 4-SiO₂, D=50 kQr.

Müşahidə edilmiş aktivləşmə enerjilərinin qiymətləri şüalanmış nümunələr üçün 0,26-0,60 eV tərtibindədir ki, bu qiymətlər SiO₂-də müşahidə edilmiş kation, anion vakansiyalar və düyünlərarası oksigenin diffuziya proseslərinin aktivləşmə enerjiləri ilə uyğunlaşırırlar [29, 54-56].

Əvvəlki təcrübələrdən müəyyən olunub ki, radium tərkibli silikatlarda daxili şüalanma nəticəsində əlavə yükdaşıyıcıları yaranır və elektrik keçiriciliyinin olmasına səbəb olur.

Cədvəl 3.3.

Qamma şüalanmanın SiO_2 -nin $T \approx 270-500\text{K}$ temperatur oblastında ayrı-ayrı əmsallarda elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə enerjisinə təsiri.

Nümunələr və şüalanma dozaları	Aktivləşmə enerjisi, eV	
	I oblast $T=270 \div 420 \text{ K}$	III oblast $T=420 \div 500 \text{ K}$
SiO_2 (ilkin şüalanmamış)	0.003	0.26
SiO_2 (D=10 kQr)	0.004	0.33
SiO_2 (D=30 kQr)	0.008	0.48
SiO_2 (D=50 kQr)	0.009	0.60

Radiumun silikatın tərkibinə daxil olması ilə silikatda radium kationunun (Ra^{+2}) disproporsionallaşma nəticəsində əmələ gələn deşik-elektron cütləri, oksigen vakansiyası və qəfəs düyünarası oksigenlərin miqdarının və mütəhərrikiyinin artması nəticəsində başlanğıc $T=280 \text{ K}$ -də elektrik keçiriciliyi $\approx 10^{-10} \div 10^{-5} \text{ Om}^{-1} \text{ sm}^{-1}$ intervalında, yəni SiO_2 -yə nisbətən təqribən 4-5 tərtiblə artmasına səbəb olur.

Radium silikat qəfəsində olan oksigen vakansiyası və düyünlərarası oksigen atomları daha mütəhərrik olduğundan, temperaturun artması ilə yükdaşıyıcılarının məhv prosesləri üstünlük təşkil edir. Odur ki, temperatur $T=280 \div 500\text{K}$ intervalında radium-silikatların elektrik keçiriciliyi ~ 3 tərtib azalır. Digər tərəfdən də radium silikatın tərkibində radium qrupun miqdarının $0,6 \div 10,1 \%$ çəki faizi intervalında artması radium-silikatın elektrik keçiriciliyinin təqribən $0.92 \div 1.02$ dəfə artmasına səbəb olur.

Radium tərkibli silikatların elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə enerjiləri $\lg \sigma = f(1/T)$ asılılığından təyin edilib. Təyin olunmuş qiymətlər aşağıdakı cədvəldə verilib (cədvəl 3.4).

Cədvəl 3.4.

Radium tərkibli silikatın $T=280\div 500\text{K}$ temperatur oblastında elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə enerjisinə radiumun təsiri

Müxtəlif aktivlikli radium tərkibli silikat nümunələri	Ölçmələr	Elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə enerjisi		
		I oblast, $T=300\div 360\text{K}$ E_1, eV	II oblast, $T=360\div 450\text{K}$ E_1, eV	III oblast, $T=450\div 500\text{K}$ E_3, eV
Aktivliyi 260 Bk/q ($C= 0.6 \% \text{ Ra}$) olan radiumlu silikat nümunəsi	I ölçmə, ilkin	0.025	0.76	-
	II ölçmə, 1 saatdan sonra	0.026	0.63	-
	III ölçmə, 24 saatdan sonra	0.014	0.73	-
Aktivliyi 2500 Bk/q ($C= 4.8 \% \text{ Ra}$) olan radiumlu silikat nümunəsi	I ölçmə, ilkin	0.031	0.55	-
	II ölçmə, 1 saatdan sonra	0.028	0.11	-
	III ölçmə, 24 saatdan sonra	0.036	0.43	-
Aktivliyi 6100 Bk/q ($C= 10.1 \% \text{ Ra}$) olan radiumlu silikat nümunəsi	I ölçmə, ilkin	0.024	0.565	0.161
	II ölçmə, 1 saatdan sonra	0.046	0.21	0.017
	III ölçmə, 24 saatdan sonra	0.054	0.48	0.164

Göründüyü kimi ilkin və aktivliyi $A \leq 2500 \text{ Bk/q}$ olan silikatlarda $\lg \sigma = f(1/T)$ asılılığında əsasən iki oblast müşahidə olunub. Birinci oblast – $T=300\div 360\text{K}$, ikinci oblast – $T=360\div 500\text{K}$. Yüksək aktivlikli radium tərkibli silikatda isə $\lg \sigma = f(1/T)$ asılılığı ilkin və aşağı aktivlikli nümunələrdən fərqli olaraq üç oblastda müşahidə olunub. Birinci oblast – $T=300\div 360\text{K}$, ikinci oblast – $T=360\div 450\text{K}$, üçüncü oblast – $T=450\div 500\text{K}$.

Radium tərkibli silikatların elektrik keçiriciliyində hidrat örtüyünün təsiri açıq şəkildə özünü göstərir. Beləki, elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılığı göstərir ki, birinci ölçüdə bir saat sonra təkrar ölçmələrdə elektrik keçiriciliyinin qiyməti aşağı düşür. Bu həm hidrat örtüyünün desorbsiyası və həm də defektlərin rekombinasiyası ilə izah olunur. Nümunələrin aktivləşmə enerjiləri $E_a=0.014\div 0.76$ eV intervalında dəyişir ki, bu da yükdaşıyıcılarının kiçik baryerlə mərkəzlərdə tutulduğunu göstərir. Nümunələrin elektrik keçiriciliyi təkrar bir saatdan sonra ölçüldükdə elektrik keçiriciliyi kəskin azalır. Lakin iyirmi dörd saat açıq havada saxladıqdan sonra yenidən ölçüldükdə isə elektrik keçiriciliyinin artması nümunələrin daxili şüalanmanın təsiri altında defekt və hidrat örtüyünün formalaşmasını göstərir.

Şüalanmamış radiumlu silikat nümunələrində radiumun miqdarı artdıqca elektrik keçiriciliyi dəyişmə proseslərinin aktivləşmə enerjilərinin artması müşahidə olunur. Radium-silikatın $T=280\div 500$ K temperatur oblastında elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə enerjisində radiumun miqdarı və qamma şüalanmanın təsiri radium silikat sistemlərində qamma-şüalanma dozası artdıqca elektroaktiv radiasiya defektlərin miqdarı da artır.

Radium təsiri görünür yaranmış defektlərin stabilləşmə mərkəzi rolu oynayır, odur ki, radium qrupunun miqdarı artdıqca elektroaktiv defektlərin əmələgəlmə sürəti və stasionar qatılığı artır.

Məlumdur ki, radium silikat sistemlərinin tərkib hissəsi kation və anion oksigenli qruplardan ibarətdir. Odur ki, bu birləşmədə anion və kationlar arasındakı rabitə, onların yürüklüyü, yük xarakteristikası, fiziki xassələrinə əsas təsir göstərən faktorlardandır.

Bu birləşmə elektrofiziki xassələrinə görə dielektrik olub, yükdaşıma proseslərində Ra-O-Si-O əlaqələrini təşkil edən və yaxud da hidrat özlüyü olduğu halda isə -OH funksional qruplarına məxsus sərbəst olan valent elektronların və təşkil olunan ionlar (Ra^{+2} , O^{-2} , Si^{+4}) iştirak edə bilər.

Radium-silikatın elektron sıxlığına ən çox təsir edən element təbii tarazlı izotop tərkibinə malik olan radium elementidir və daha çox ion rabitəsi Ra-O-ə məxsusdur. Həm də radiumun müxtəlif yüklü ion halları (Ra^{+1} , Ra^{+2} , Ra^{+3}) arasında nisbətən daha

asan keçidlər mümkündür [58]. Bu keçidlər temperatur, ionlaşdırıcı şüalar, elektrik sahəsi və işıq kvantlarının təsiri altında da baş verə bilər. RaO–nin məxsusi elektrik keçiriciliyində radium kationun disproporsionlaşma prosesinin rolu aşkar olunub [4].



Burada Ra^{+1} elektron, Ra^{+3} deşik mərkəzi rolu oynayır. Radium-silikatda oksigen vakansiyaları həm RaO kation qrupunda, həm də SiO_2 silikat qrupunda mövcud ola bilər. Radium qrupunda oksigen mühitində oksidləşmə prosesi $T \geq 473$ K-də, $(\text{RaO})_x(\text{SiO}_2)_y$ -də isə $T \geq 673$ K-də başlayır və hər iki proses nəticəsində radium yüksək valent halına keçir [129].

Tədqiqat aparılmış temperatur oblastı anion vakansiyalarının diffuziyası və radium kationun yük halının dəyişmə temperaturları [24, 28-29] ilə $T \leq 500$ K ilə məhdudlaşır. Bu temperatur oblastında qadağan olunmuş zonanın eni $E_g \geq 10$ eV tərkibində olan təmiz SiO_2 -də valent zonadan keçiricilik zonasına keçid əsasında elektrik keçiriciliyinin tədqiq olunmasında istifadə olunur. Bu temperatur oblastı silikat tərkibli birləşmələr üçün adətən $T \geq 1000$ K-dən yüksək temperatur oblastını əhatə edir və bu oblastda elektrik keçiriciliyi temperatur artdıqca artır. Bizim tədqiq etdiyimiz temperatur oblastında adətən bioqrafik və yaxud da radiasiya defektləri elektrik keçiriciliyində iştirak edir. Radium-silikat və silikat quruluşunda daha sərbəst və kiçik energetik baryerə malik olan anion strukturunda defektlər mövcuddur. Temperatur artdıqca vakansiya və qəfəs düyünlər arasında yerləşən atomlar diffuziya edir və son nəticədə onların məhvi və (1)-in əks prosesi baş verir.



Harada O_i - düyünlər arası oksigen, V_A -onların vakansiyası, O_q - qəfəsdə oturan oksigendir. Göstərilən temperatur oblastı həm də texniki və texnoloji proseslərdə ən çox müşahidə olunan işçi temperatur oblastları ilə uzlaşır. Temperatur artdıqca yükdaşıyıcı rolu oynayan defektlərin məhvi olduğundan keçiricilik aşağı düşür. Qamma şüalanmanın təsiri altında udulma dozasının $0 \div 50$ kQr oblastında SiO_2 -nin defekt keçiriciliyi şüalanmış nümunələrə nisbətən artır. Qamma-şüaların təsiri altında SiO_2 -də qeyri-tarazlı yük daşıyıcıları



rabitələrinin qırılması nəticəsində isə kation (=Si-O) və anion vakansiyaları d(≡Si) və həyəcanlanmış hallar əmələ gəlir [67]. Kation və anion vakansiyaları bizim metodika ilə alınmış silikat sistemində $T \geq 240-300$ K temperatur intervalında sürətli məhv olması prosesləri baş verir [67].

Aşağı temperaturlarda qamma-şüalanma zamanı əmələ gələn qeyri-tarazlı yükdaşıyıcıları silikat qəfəsində mövcud olan anion və kation vakansiyalarında lokallaşa bilər. Bu prosesləri sxematik olaraq aşağıdakı kimi göstərmək olar.



Əmələ gəlmiş qeyri-tarazlı yük daşıyıcılarının stabil lokallaşmış hallarından çıxaraq elektrik keçiriciliyində iştirakı üçün həmin mərkəzlərin energetik baryerini aşmalıdır. Aparılmış təcrübə işlərə əsasən demək olar ki, bioqrafik və radiasion defektlərin silikat və radsilikatda $T=280 \div 500$ K aşağı temperatur intervalında elektrik keçiriciliyinə təsiri tədqiq olunub. Müəyyən olunmuşdur ki, şüalanmamış və müxtəlif udulma dozalarında qamma kvantları ilə şüalanmış SiO_2 və $(\text{RaO})_x(\text{SiO})_y$ nümunələrinin elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılıqlarında gedən proseslər eyni olub, bu sistemlərə xas olan keçiriciliyi qeyri-tarazlıqlı yükdaşıyıcılar, anion və kation qəfəs fraqmentlərində yaranan defektlərin iştirakı həyata keçirir. Təmiz SiO_2 -nin məxsusi elektrik keçiriciliyinin müşahidə olunduğu temperatur ($T \geq 1000\text{K}$) oblastından çox aşağı olan tədqiq olunmuş temperatur intervalında $T \approx 280 \div 500\text{K}$ elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılığının üç tərkib hissəsini ayırmaq olar. Aşağı temperatur oblastında $T \leq 300$ K bioqrafik və radiasiya defektlərin lokallaşma baryerlərinin aşması və son nəticədə keçiriciliyin temperaturla artması müşahidə olunur. Temperaturun $T=300 \div 500$ K intervalında əsasən iki müxtəlif səviyyəli mərkəzlərdə bu yükdaşıyıcılarının elektroaktiv olmayan hala çevrilmə prosesləri

gedir. Sərbəst yükdaşıyıcılarının əmələgəlmə və məhvi proseslərinin aktivləşmə enerjiləri SiO_2 strukturuna xas anion vakansiyası və düyünarası anionların diffuziya enerjilərinə uyğundur. Silikatın tərkibinə radiumun 0,6-10,1 % miqdarda daxil olunması onun elektrik keçiriciliyini 3-4 tərtib artmasına səbəb olur. SiO_2 –dən fərqli olaraq tədqiq olunmuş $T=280\div 500\text{K}$ radiumlu silikatın elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılığında yükdaşıyıcıların aktiv hala keçmə oblastı müşahidə olunmayıb.

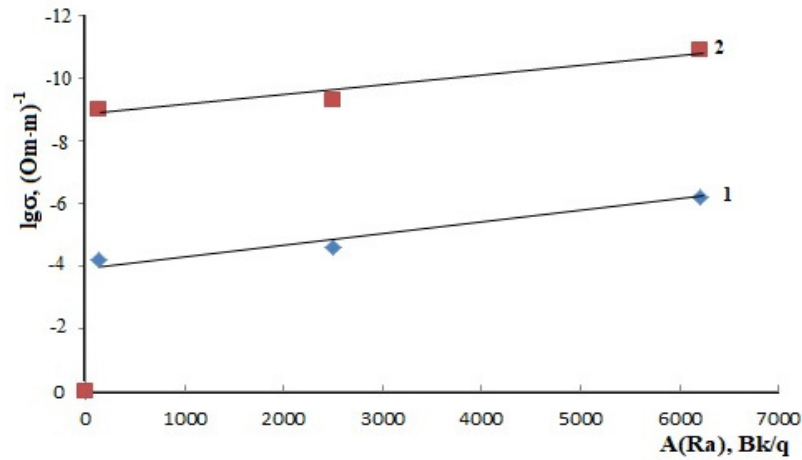
Radium-silikatın elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılığında iki etapda gedən yükdaşıyıcılarının elektropassiv hala keçməsi müşahidə olunub. Müşahidə olunmuş etapların aktivləşmə enerjilərini radiumsilikat qəfəsində oksigen vakansiyası və düyünlərarası oksigen atomlarının diffuziyası və radiumun kationun müxtəlif yüklü hallarının arasında keçid enerjilərinə aid etmək olar. Radiumlu silikatın tərkibində radiumun 0,6÷10,1 % intervalında artırılması elektrik keçiriciliyinin 10 dəfə və yükdaşıyıcılarının məhvi proseslərinin aktivləşmə enerjisinin isə 15-30 % artmasına səbəb olur. Silikat və radiumsilikat sistemlərinin qamma-şüalanması onlarda əlavə elektroaktiv radiasion defektlərin əmələ gəlməsinə səbəb olur. Qamma şüalanmanın udulma dozasının 10-50kQr intervalında artırılması SiO_2 və $(\text{RaO})_x(\text{SiO})_y$ sistemində yükdaşıyıcılarının miqdarını təribən 2 tərtibə qədər artırır. SiO_2 və $(\text{RaO})_x(\text{SiO}_2)_y$ sistemlərində qamma-şüalanma təsiri altında əmələ gəlmiş yükdaşıyıcılarının qeyri elektroaktiv hala keçmə prosesləri xaraktercə eyni olub yalnız aktivləşmə enerjilərindən azacıq fərqlənir. SiO_2 və radiumsilikat əsaslı birləşmə və materialların texnoloji daha çox rast gəlinən temporeaktorlarda ($T\leq 550\text{K}$) tətbiqi zamanı müşahidə olunmuş elektrofiziki xassələrin dəyişmələri əhəmiyyətlidir. Odur ki, tədqiq olunmuş temperatur ($T= 300 \div 673 \text{ K}$) oblastında $\delta = f(T)$ asılılığı dielektriklərə xas temperatur asılılığından fərqli olur.

Radium tərkibli silikatda daxili şüalanmanın təsiri altında yaranan yükdaşıyıcılarının təbiətini və lokallaşma baryerinin energetik xarakteristikası üçün elektrik keçiriciliyinin $\lg \sigma = f(1/T)$ koordinatında temperatur asılılığı qurulub (şəkil 3.12-3.20). Göründüyü kimi $\lg \sigma = f(1/T)$ asılılığında üç əsas temperatur oblastı

mövcuddür. Bu isə onu göstərir ki, müşahidə olunmuş elektrik keçiriciliyini üç tip mərkəzlərdə yerləşmiş yükdaşıyıcıları təmin edir. Həmin oblastlarda elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə enerjiləri təyin olunub və cədvəl 3.4-də verilib.

Göründüyü kimi silikatın tərkibində radioaktiv radiumun miqdarı artdıqca elektrik keçiriciliyidə artır.

Hidrat örtüklü və $T \approx 550\text{K}$ -də ölçülmüş, dehidratlaşmış $(\text{RaO})_x(\text{SiO}_2)_y$ nümunələrinin elektrik keçiriciliklərinin nümunə tərkibində radiumun aktivliyindən asılılıqları şəkil 3.21-də verilib.



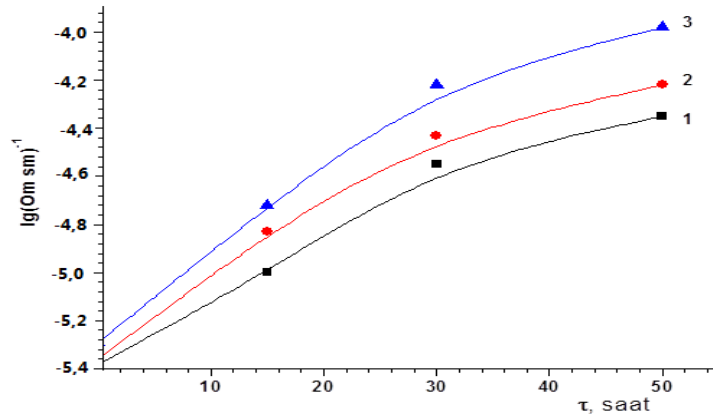
Şəkil 3.21. $(\text{RaO})_x(\text{SiO}_2)_y$ nümunələrinin hidrat örtüklü (1) və dehidratlaşmış halda (2) elektrik keçiriciliklərinin nümunələr tərkibində radiumun aktivliyindən asılılıq, $1-T = 300\text{K}$, $2-T = 550\text{K}$.

Bu isə ilkin növbədə (3.4) sxemi üzrə daxili şüalanmanın təsiri altında əlavə yükdaşıyıcılarının əmələ gəlməsini göstərir. Digər tərəfdən radiumun aktivliyi artıqca silikatın elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə enerjisi artır.

Göründüyü kimi $(\text{RaO})_x(\text{SiO}_2)_y$ nümunələrində radiumun aktivliyi artdıqca həm hidrat örtüklü, həm də dehidratlaşmış halda elektrik keçiriciliyi xətti olaraq artır. Bu isə onu göstərir ki, $(\text{RaO})_x(\text{SiO}_2)_y$ sistemində radiumun parçalanma məhsulları sisemdə əlavə yükdaşıyıcıları yaradır.

$(\text{RaO})_x(\text{SiO}_2)_y$ sistemində xarici qamma-şüalanmanın təsiri altında əlavə yükdaşıyıcıların yaranmasını xarakterizə etmək üçün müxtəlif aktivlikli nümunələrin elektrik keçiriciliyinə qamma şüalanma dozasının təsiri tədqiq olunub. Şəkil 3.22-də

$(\text{RaO})_x(\text{SiO}_2)_y$ sisteminin elektrik keçiriciliyinin qamma şüalanma dozasından asılılığı verilib.



Şəkil 3.22. $(\text{RaO})_x(\text{SiO}_2)_y$ sisteminin elektirik keçiriciliyinin şüalanma müddətindən

asılılığı, $T = 300 \text{ K}$, $\dot{D} = 0.38 \text{ Qr/san}$, 1-260 Bk/q, 2-2500 Bk/q, 3-6100 Bk/q.

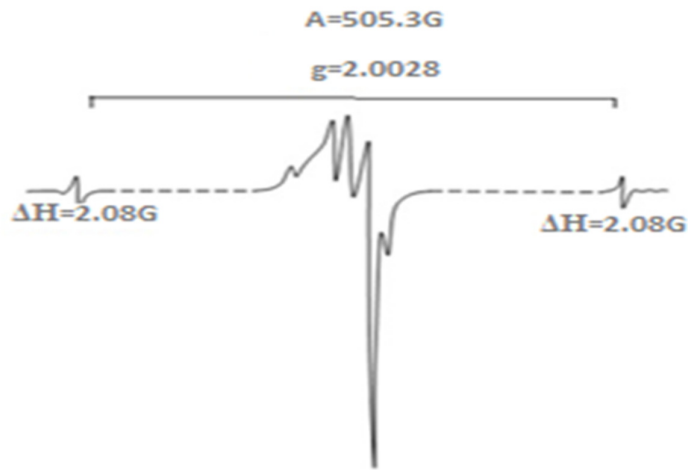
Göründüyü kimi $\lg\delta = f(D)$ asılılığı başlanğıc $D \leq 10 \text{ kQr}$ oblastında xətti xarakterli və $D \approx 10 \div 50 \text{ kQr}$ oblastında statsionar hala keçir. Alınmış nəticələr əsasında $(\text{RaO})_x(\text{SiO}_2)_y$ sistemində xarici qamma-şüaların təsiri altında yükdaşıyıcılarının əmələgəlmə sürətlərinin və onların statsionar qatılıqları nümunə tərkibində radiumun aktivliyi artdıqca artması nəticəsinə gəlmək olar. Alınmış bu nəticələr əsasında radiasiya-heterogen proseslərin mövcud mexanizmləri çərçivəsində $(\text{RaO})_x(\text{SiO}_2)_y$ sisteminin iştirakı ilə suyun radiasiya-kimyəvi parçalanması nəticəsində molekulyar hidrogenin radiasiya-kimyəvi çıxımının radiumun aktivliyi artdıqca artmasını gözləmək olar.

Beləliklə elektrik keçiriciliyinin tədqiqi zamanı müəyyən olunub ki, radioaktiv radiumun yaratdığı daxili şüalanmanın təsiri altında hidrat örtüklü silikatın elektrik keçiriciliyi müvafiq olaraq artır. Elektrik keçiriciliyinə temperaturun təsirinin tədqiqində müşahidə olunmuşdur ki, temperatur artdıqca dehidratasiya prosesi və daxili şüalanmanın təsiri altında yaranmış qeyri-tarazlı yük daşıyıcılarının rekombinasiya prosesləri nəticəsində elektrik keçiriciliyi azalır və $T \geq 550 \text{ K}$ -də silikata məxsus keçiriciliyə bərabər olur. Xarici şüalanmanın təsiri altında silikat sistemində xas elektrik keçiriciliyinin artımı daxili şüalanma ilə stimullaşır.

3.4. Daxili və gamma şüalanmasının təsiri altında radiumlu silikat sistemlərində paramaqnit defektlərin əmələ gəlməsi

Radium tərkibli silikat iştirakı ilə suyun radiolitik parçalanmasında qeyri-tarazlı yükdaşıyıcılarının rolunu müəyyənləşdirmək məqsədi ilə EPR metodu ilə $T=77K$ -də $\dot{D}=0.38$ Qr/san intensivliklə şüalanma nəticəsində paramaqnit mərkəzlərin əmələgəlmə kinetikasi tədqiq olunub. Radium tərkibli silikatın hidrat örtüyündən qismən təmizlənmiş nümunələrinin EPR spektrində elektron, deşik mərkəzlər və hidrogenə məxsus dublet xətlər müşahidə olunub.

Spektrlər ancaq doyma halından uzaq xətti hissədə çəkilmişdir (şəkil 3.23).

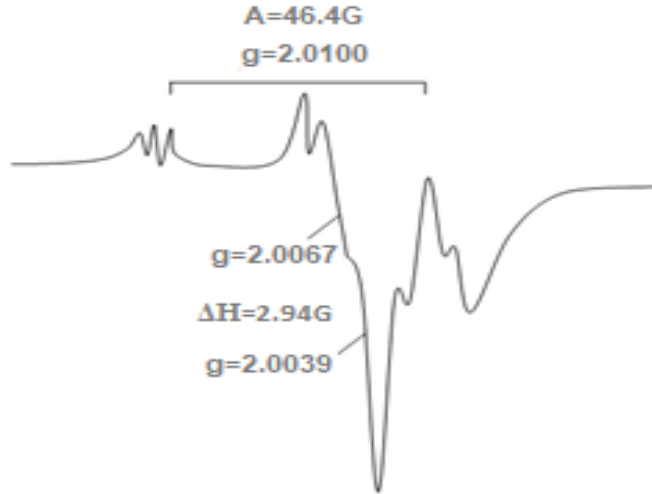


Şəkil 3.23. $T=77K$ -də aktivliyi $A=6100Bk/q$ olan şüalanmış radium tərkibli silikat nümunəsinin EPR spektri.

Alınmış spektr birinci mərkəzi hissə $3300-3400G$ aralığında yerləşməklə hidrogen atomunun EPR spektrinə aid olub aydın seçilən dubletin superpozisiyasından və spektrin mərkəzi hissəsində bir sıra siqnallardan ibarətdir. Hidrogen atomularının qeydə alınmış EPR spektrinin g əmsalı $g=2,0028$, dublet xətlər arasındakı məsafə $A(H^*) = 505,3 G$ –dur ki, bu da hidrogen nüvəsindən qarşılıqlı təsir nəticəsində yaranmış ifrat incə quruluşun sabitini göstərir. Bu paramaqnit mərkəzin g -faktoru

$g=2,0028$ bərabərdir. Hidrogen atomlarının EPR spektrinin hər bir hiperincə komponentinin eni $\Delta H = 2.08$ G-dir.

Radium tərkibli silikatın səthində su molekulları olduğu halda spektrdə elektron və deşik mərkəzləri, OH qrupuna aid xətlərlə yanaşı H atomlarına xas dublet də müşahidə olunur. Səthi səviyyədə su molekulları olduqda deşik mərkəzlərinə xas xəttin intensivliyi kəskin şəkildə azalır və müəyyən vaxtdan sonra müşahidə olunmaz olur.

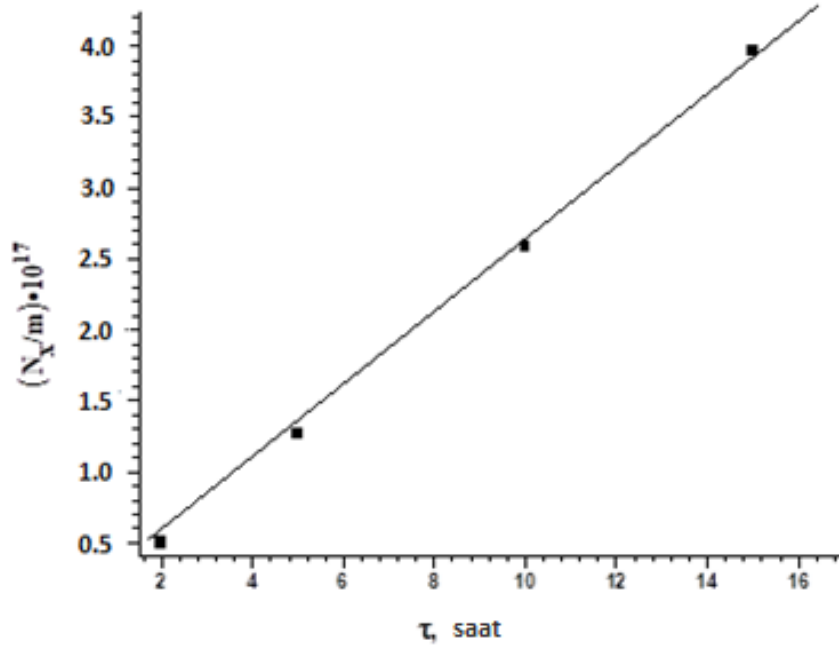


Şəkil 3.24. T=77K-də şüalanmış radium tərkibli silikat sisteminin mərkəzi hissəsindəki EPR spektri.

Şəkil 3.24-də EPR spektrinin mərkəzi hissəsi ən azı iki siqnalda ibarət superpozisiyadan ibarətdir. Su ilə təmasda olan $(\text{RaO})_x(\text{SiO}_2)_y$ nümunəsinin T=77K-da çəkilmiş EPR spektrində əsas paramaqnit hissəciklər tam olaraq atomar hidrogen və deşik ($\equiv \square\text{-O}^+$) və elektron ($\equiv \square\text{-}^-$) mərkəzləri ola bilər. Bu paramaqnit mərkəzlərin ümumi miqdarı paramaqnit mərkəzlərinin ümumi miqdarından təxminən 60%-dən çoxdur. Şüalanan nümunələr qızdırıldıqda atomar hidrogeninin əsas hissəsi HO_2^{\bullet} radikalına oksidləşir və H atomlarının bir hissəsi hidrogen tərkibli radikalların əmələ gəlməsi ilə səthin radiasiya hidrogenləşməsi reaksiyalarında iştirak edir. Radioliz prosesində silikon dioksidin məsamələrində və onun səthində yerləşən su molekullarının homolitik dissosiasiyası zamanı iki paramaqnit hissəcik - hidrogen atomu və hidroksil radikalı əmələ gəlir:



Bununla belə, hidroksil radikalının EPR spektri heç bir radiolizləşdirilmiş SiO₂ matrisində aşkar edilməmişdir. [142]-yə görə HO• yüksək reaktivdir və degenerativ orbital vəziyyətə görə onun EPR spektri həmişə qeydə alın bilməz. Aşağıdakı şəkildə (Şəkil 3.25) paramaqnit mərkəzlərin konsentrasiyasının şüalanma müddətindən asılılığı göstərilir.



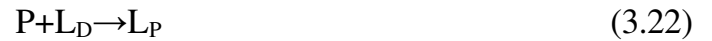
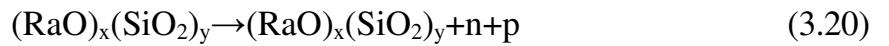
Şəkil. 3.25. (RaO)_x(SiO₂)_y-də paramaqnit mərkəzlərinin konsentrasiyasının şüalanma müddətindən asılılığının EPR spektri (D = 0,38 Qr/san, T= 77K).

Şəkil 3.25-də su ilə təmasda olan radium silikat sistemində paramaqnit mərkəzin sayının şüalanma müddətindən asılılıq qrafiki verilmiş və şəkildən də görüldüyü kimi paramaqnit mərkəzlərinin konsentrasiyası EPR spektrinin mərkəzi hissəsinə aiddir, bu da şək.3.25-da göstərildiyi kimi nümunənin şüalanma müddəti artdıqca artır.

Verilmiş qrafikə əsasən qamma şüaların təsiri altında ($\gamma \rightarrow (\text{RaO})_x(\text{SiO}_2)_y + \text{H}_2\text{O}$) sistemində dəşik mərkəzlərin əmələ gəlmə kinetikasi tədqiq olunub və şüalanma müddətində asılı olaraq 100 eV-da yaranan mərkəzlərin radiasiya kimyəvi çıxımının qiyməti müəyyən edilib. Müəyyən olunmuşdur ki, susuz mühütdə yaranan dəşik mərkəzlərinin çıxımı 0,15 d.m/100 eV-a bərabərdir. Su mühütündə 100 eV yaranan

deşik mərkəzlərin çıxımı susuz mühütdə yaranandeşik mərkəzlərin çıxımı ilə müqayisədə iki dəfədən çoxdur ($G_{deş.mər.}=0,31d.m/100eV$ su mühitində).

Alınmış nəticələr əsasında qamma şüaların radium tərkibli silikat + su sisteminə təsiri zamanı, paramaqnit hissəciklərin alınması mexanizmi təklif edilib. Məlumdur ki, sistemin qamma kvantları ilə şüalandırılması zamanı elektrondeşik mərkəzlər tərəfindən udulan enerjinin səthə ötürülərək su molekullarının parçalanmasına səbəb olmuşdur. Alınmış nəticələr göstərir ki, qamma şüaların təsiri altında elektron vədeşik mərkəzləri əmələ gəlir və yaranan mərkəzlər adsorbsiya olunmuş su ilə aşağıdakı sxem üzrə qarşılıqlı təsir göstərir [143,144]:



burada L_A , L_D , L_n və L_P sərbəst elektron vədeşiklər və onların lokallaşmış vəziyyətləri (EPR spektrində b və c xətləri), H, OH, H_s və OH_s hidrogen və hidroksil qrupları və onların lokallaşmış vəziyyətləridir.

IV FƏSİL.

RADIUM TƏRKİBLİ SİLİKATLARIN SUYUN RADİASİON-HETEROGEN PARÇALANMASINDAN HİDROGENİN ALINMA PROSESLƏRİNƏ TƏSİRİ

Əvvəlki fəsildə verilən nəticələr və suyun qəlpə radiolizinə dair ədəbiyyat materiallarından görüldüyü kimi silikat sistemlərinin tərkibinə daxil edilmiş nüvələrin radioaktiv çevrilmə məhsullarının təsiri altında səthdə adsorbsiya olunmuş su molekullarının desorbsiya və parçalanma prosesləri baş verir. Bu zaman əsas daşıyıcı material olan silikat sistemində əlavə yük daşıyıcıları əmələ gəlir ki, suyun heterogen radiolizinin elektrofiziki mexanizmində əsasən bu faktor molekulyar hidrogenin çıxımının artmasına səbəb ola bilər. Odur ki, bu fəsildə ilkin olaraq silikatın tərkibinə daxil edilmiş radioaktiv radium və onun qız məhsullarının parçalanması nəticəsində silikat sistemə verilə biləcək daxili şüalanma enerjiləri təyin edilib. Sonra daxili şüalanmanın suyun radium tərkibli silikatın iştirakı ilə radiolitik parçalanma proseslərinə təsiri tədqiq olunub.

4.1. Radium tərkibli silikatlarda daxili şüalanma enerjisinin təyini

İlkin olaraq radium tərkibli silikatlarda daxili şüalanma nəticəsində sistemə verilə biləcək enerjinin qiymətləndirilməsi aparılıb. Radium - U^{238} sırasının qız elementi olub əsasən alfa parçalanma ilə radioaktiv radon qazı verir. Radium-radon parçalanmasında əsrlik tarazlıq halı əsasən $\tau \geq 10T_{1/2}$ müddətində alınır. Təcrübi müşahidələr göstərir ki, $\tau \geq 15$ vaxtlarında tarazlığa meyllilik müşahidə olunur. Bu zəncir üzrə radioaktiv parçalanma nəticəsində yaranan Rn^{222} aktivliyinin ana izotop ilə təmas vaxtından asılılığı aşağıdakı empirik ifadə ilə təyin edilə bilər:

$$A(Rn) = A(Ra)(1 - e^{-\lambda\tau}) \quad (4.1)$$

Burada $A(Rn)$ – alınan radonun aktivliyi, $A(Ra)$ -nümunədə Ra^{226} aktivliyi, τ – müşahidə vaxtı, λ - Rn^{222} parçalanma sabitidir. Bu tənlikdən görüldüyü kimi, təqribən $t_i = \frac{3}{4}T_{1/2}$ qiymətlərində Rn^{222} -nin aktivliyi ilkin Ra^{226} -nın aktivliyinə təqribi bərabər olur. Suyun tərkibində radium saxlayan silikat sisteminin iştirakı ilə parçalanması proseslərinin tədqiqi üzrə təcrübələrdə $(RaO)_x(SiO_2)_y + H_2O$ sisteminin qapalı qalma

müddətləri $\tau_{\text{şüalanma}}$ vaxtına uyğun olduğundan ampula daxilində $Ra \rightarrow Rn$ radioaktivlik parçalanmasında tarazlı hal olmasını qəbul etmək olar. Təcrübə şəraitində bu vaxt ərzində Rn^{222} -nin parçalanma prosesləri də baş verir:



Nəticədə reaktor daxilində yaranan radon qazının emmonasiyası baş verir. Bu parçalanma sırasına baxsaq əsrlik tarazlıq şərti Po^{218} - ə kimi tətbiq oluna bilər. Belə ki, əsrlik tarazlıq üçün əsas olan $T_{1/2}$ (ana) $\gg T_{1/2}$ (qız) şərti Po^{218} əmələ gələndə kimi ödənilir. Odur ki biz, əsrlik tarazlıq şərtinə görə birinci üç parçalanma üçün aşağıdakı ifadəni yazmaqla bilərik:

$$\lambda_1 N_1 = \lambda_2 N_2 = \lambda_3 N_3 \quad (4.3)$$

Əsr tarazlıq şərtinə uyğun olaraq, müəyyən vaxtdan sonra $\tau \gg T_{1/2}$ (Rn) $\gg T_{1/2}$ (Po) sistemində mövcud olan Rn^{222} və Po^{218} hər bir maddədə miqdarları təyin oluna bilər. Bunun üçün izotopların $T_{1/2}$ - qiymətləri əsasında aşağıdakı ifadə üzrə onların radioaktiv parçalanma əmsalları təyin oluna bilər:

$$\lambda = \frac{0,693}{T_{1/2}} \quad (4.4)$$

Təcrübə şəraitində mövcud olan radioaktiv izotopların radioaktiv parçalanma sabitləri və miqdarları aşağıdakı cədvəl 4.1-də verilib.

Cədvəl 4.1

Əsr tarazlığı halında izotopların reaktorda miqdarları

İzotopun adı	A, Bk/q·san	λ , san ⁻¹	N, atom/qram
Ana izotop, Ra^{226}	6100	$1.356 \cdot 10^{-11}$	$4.5 \cdot 10^{14}$
Rn^{222}	6100	$2.9 \cdot 10^{-6}$	$2.1 \cdot 10^9$
Po^{218}	6100	$3.79 \cdot 10^{-3}$	$1.61 \cdot 10^6$

Suyun radiasion-katalitik parçalanmasında reaksiya məhsulu olan hidrogen katalizatorun vahid çəkisinə nisbətən hesablandığından tarazlıqda olan izotopların vahid zamanda parçalanma miqdarına görə katalizatora verilən enerji hesablanma bilər. İlkin Ra^{226} tərəfindən vahid zamanda sistemə buraxılan alfa- hissəciklərin enerjisi aşağıdakı ifadə ilə təyin edilə bilər:

$$E_{ayr.} = A \cdot E_{\alpha} \quad (4.5)$$

Burada E_{ayr} - radium tərəfindən silikata alfa hissəciklər vasitəsilə verilən enerji, E_{α} - hər alfa hissəciyin enerjisi, A -aktivliyi. Təcrübələrdə götürülən nümunələrin maksimal aktivliyi $A = 6100 \text{ Bk/q}\cdot\text{san}$ üçün verilən enerjini qiymətləndirək:

$$E(\text{Ra}) = 6100 \cdot 4.77 \text{ MeV} = 2.92 \cdot 10^4 \text{ MeV/q}\cdot\text{san} \quad (4.6)$$

Uyğun olaraq digər izotoplar tərəfindən silikata verilən enerji qiymətləndirilə bilər:

$$E(\text{Rn}) = 6100 \cdot 5.59 \text{ MeV} = 3.41 \cdot 10^4 \text{ MeV/q}\cdot\text{san} \quad (4.7)$$

$$E(\text{Po}) = 6100 \cdot 5.46 \text{ MeV} = 3.33 \cdot 10^4 \text{ MeV/q}\cdot\text{san} \quad (4.8)$$

Bu elementlərin alfa parçalanması zamanı buraxılan qamma və beta şüaların enerjiləri nisbətən kiçik olduğundan nəzərə alınmayıb. Ümumi alfa aktiv izotoplar tərəfindən daxilədən silikata verilən enerji:

$$\Sigma E_i(\alpha) = 2.92 \cdot 10^4 + 3.41 \cdot 10^4 + 3.33 \cdot 10^4 = 9.66 \cdot 10^4 \text{ MeV} \quad (4.9)$$

$$\Sigma E_i(\alpha) = 9.66 \cdot 10^{10} \text{ eV/q}\cdot\text{san} \quad (4.10)$$

Bu hallarda enerji daşıyıcısı He_4^{+2} olduğundan, onların silikat sistemləri ilə qarşılıqlı təsiri zamanı ionlaşma, həyəcanlanma və struktur defektlərinin yaranması daha ehtimallı olacaqdır. Tədqiqat zamanı xarici şüalanmanın intensivliyi:

$$\dot{D} = 0.15 \text{ Qr/san} \approx 0.15 \cdot 10^2 \cdot 6.24 \cdot 10^{13} \text{ eV/q}\cdot\text{san} = 0.936 \cdot 10^{15} \text{ eV/q}\cdot\text{san} = 9.36 \cdot 10^{14} \text{ eV/q}\cdot\text{san} \quad (4.11)$$

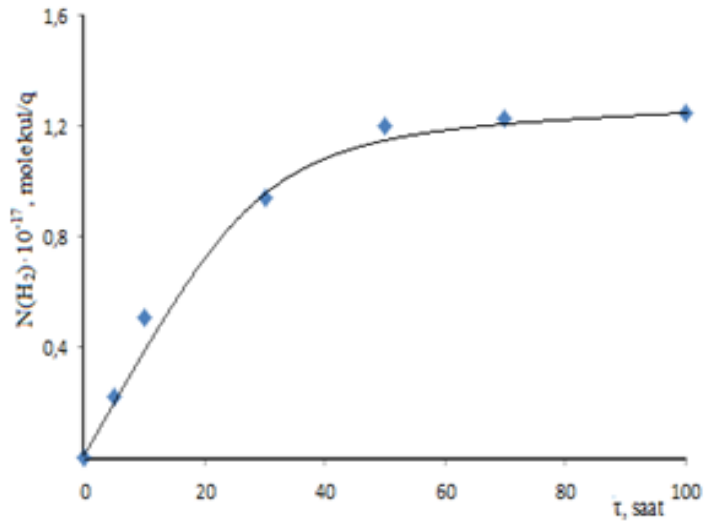
Lakin nəzərə alsaq ki, xarici qamma-şüalanma ilə katalizatorun tərkibinə daxil olan element atomları arasında enerji mübadiləsi əsasən kompton səpilməsi ilə baş verir, bu səbəbdən daxili şüalanmanın suyun radiasion heterogen parçalanmasında rolu gözlənilən olmalıdır.

4.2. Radium tərkibli silikatların səthində adsorbsiya olunmuş suyun radiolitik parçalanmasından hidrogenin alınma kinetikasının tədqiqi

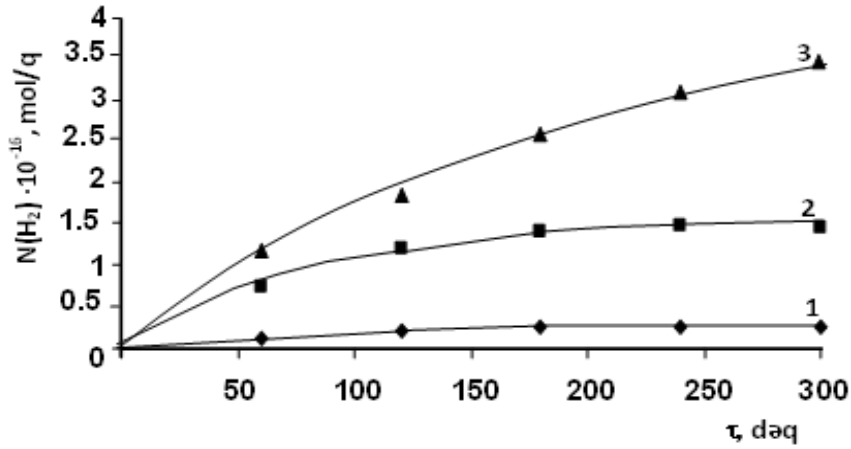
Radiumun parçalanmasından ayrılan enerjinin suyun radiolizindən hidrogenin alınmasında rolunu qiymətləndirmək və gələcək qəlpə radioliz proseslərində alfa-şüaların rolunu aydınlaşdırmaq üçün suyun radium tərkibli silikatların iştirakı ilə $T = 300\text{K}$ temperaturda qamma radiolizindən hidrogenin alınma kinetikasi tədqiq olunub.

Radiasiyaya və temperatura dayanıqlığı ilə unikal fiziki-kimyəvi xassələri malik radiumlu silikat sistemləri nüvə və radiasiyalı texnologiyaları sahələrində böyük maraq doğurur. Suyun heterogen radiolizi statik şəraitdə xüsusi kvarts ampulalarda aparılmışdır. Ampulalarda tədqiq olunan radium-silikatın kütləcə miqdarı təxminən $m=4 \cdot 10^{-2}$ q təşkil edir. Tədqiqat üçün distillə olunmuş su götürülmüşdür. Su ampulalara otaq temperaturunda su buxar fazada əvvəlcədən kalibrə olunmuş məlum həcmdə lazımı miqdarda katalizator üzərinə adsorbsiya olunur.

Bu məqsədlə adsorbsiya qurğusunda xüsusi ampulalarda tədqiqat üçün sintez olunmuş müxtəlif aktivliyə malik kütləsi $m \approx 4 \cdot 10^{-2}$ q radium tərkibli silikat üzərinə ampula həcmində buxar sıxlığı $\rho=5 \text{mq/sm}^3$ miqdarına uyğun su adsorbsiya olunub, qapalı şəkildə Co^{60} -izotop mənbəyində $\dot{D} \approx 0.40$ Qr/san intensivlikdə müxtəlif vaxtlarda süaləndirmə ilə prosesin kinetika tədqiq olunub. Müxtəlif aktivliyə malik radiumlu silikat nümunələrinin iştirakı ilə 300K temperaturda suyun radiasiya katalitik parçalanmasından hidrogenin alınmasının kinetik əyriləri aşağıdakı qrafikdə göstərilmişdir.



Şəkil 4.1. SiO_2 səthində adsorbsiya olunmuş suyun radiasiya-heterogen radiolizində molekulyar hidrogenin əmələ gəlmə kinetika, $T=300$ K, $m_{\text{H}_2\text{O}}=0,2$ q, $m_{\text{H}_2\text{O}(\text{həcmdə})}=5 \text{mq/sm}^3$, $D=0,28$ Qr/s.



Şəkil 4.2. Müxtəlif aktivlikli $(\text{RaO})_x(\text{SiO}_2)_y$ iştirakı ilə suyun radiasion katalitik parçalanmasından hidrogenin alınmasının kinetikası, $T=300\text{ K}$, $\dot{D} = 0,40\text{ Qr/s}$, $\rho = 5\text{ mq/sm}^3$, 1. $A= 260\text{ Bk/q}$; 2. $A=2500\text{ Bk/q}$; 3. $A= 6100\text{ Bk/q}$,

Uyğun metodika ilə müxtəlif aktivlikli radium tərkibli silikatın iştirakı ilə suyun radiasion-katalitik parçalanmasından hidrogenin alınma kinetikası tədqiq olunub. Molekulyar hidrogenin alınmasının radiasiya-kimyəvi çıxımı iki cür hesablanıb:

$$G_{\text{üm}}(\text{H}_2) = \frac{W(\text{H}_2)}{D_{\text{kat}} + D_{\text{su}}} \cdot 10^2 \quad (4.12)$$

$$G_{\text{ads}}(\text{H}_2) = \frac{W(\text{H}_2)}{D_{\text{su}}} \cdot 10^2 \quad (4.13)$$

Birinci kəmiyyət ümumi radiasion-heterogen proseslərin effektivliyi, enerji çevrilməsinin faydalı iş əmsalının hesablanması üçün, ikinci kəmiyyət isə bərk fazadan adsorbsiya olunmuş fazaya enerji ötürülməsi proseslərini xarakterizə etmək üçün hesablanıb.

Radium tərkibli silikatların iştirakı ilə suyun $T=300\text{K}$ -də radiasiya katalitik parçalanma proseslərinin kinetik ayrılıqları əsasında təyin olunmuş kinetik parametrlər aşağıdakı cədvəldə göstərilmişdir (cədvəl 4.2).

Cədvəldən göründüyü kimi silikatın tərkibində radiumun miqdarı və yaxud da aktivliyi artdıqca suyun radiasion-katalitik parçalanma prosesində katalitik aktivliyi artır. Suyun radiasion-katalitik parçalanmasında radium tərkibli silikatın katalitik aktivliyi təmiz suyun radioliz prosesi ilə təcrübələr nəticəsində müşahidə olunan $G_{(\text{ads})}\text{H}_2$ -nin qiymətinin müqayisəsi əsasında xarakterizə olunur.

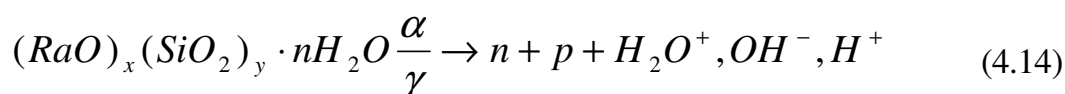
Müxtəlif aktivlikli $(RaO)_x(SiO_2)_y$ sistemlərinin iştirakı ilə suyun parçalanmasından hidrogenin alınma kinetikasının nəticələri

$(RaO)_x(SiO_2)_y$ sistemində Ra^{226} aktivliyi, Bk/q·san	$W(H_2)$, molekul.q ⁻¹ .san ⁻¹	$G_{ads}(H_2)$, molekul/100 eV	$G_{üm}(H_2)$, molekul/100 eV
260 ($\dot{D}=0.5$ Qr/san)	$0.28 \cdot 10^{12}$	1.86	0.009
2500 ($\dot{D}=0.5$ Qr/san)	$0.21 \cdot 10^{13}$	13.5	0.068
6100 ($\dot{D}=0.5$ Qr/san)	$0.35 \cdot 10^{13}$	22.58	0.113
İlkin silikat (SiO_2), ($\dot{D}=0.28$ Qr/san)	$9 \cdot 10^{11}$	10	0.05
Təmiz suyun homogen qamma radiolizində $G_{üm}(H_2)$, molekul/100 eV	-	0.45	-

Göründüyü kimi, ilkin silikat və radium tərkibli silikatın iştirakı ilə suyun radiolizi nəticəsində hidrogenin çıxımı təmiz suyun radiolizindən $4 \div 50$ dəfə yüksəkdir. Bu da onu göstərir ki, silikat və radium tərkibli silikat suyun radioliz prosesində radiasion-katalitik aktivliyə malikdir. Radium tərkibli silikatda radiumun aktivliyi artdıqca radiasion-katalitik aktivlikdə artır. Bu artım əsasən iki səbəbdən izah edilə bilər:

- radium Ra^{+2} kationunun su molekulları üçün güclü adsorbsiya mərkəzi rolu oynaması nəticəsində enerji ötürülməsi üçün əlverişli şərait yaradılması,
- radium və onun qız parçalanma izotoplarının verdiyi əlavə enerji nəticəsində parçalanma prosesinin sürətlənməsi.

Radium tərkibli silikatın iştirakı ilə suyun radiolizi prosesində həm daxili, həm də xarici şüalanma nəticəsində tipik dielektrik olan silikat sistemlərində əsas enerji daşıyıcıları olan qeyri-tarazlı yükdaşıyıcıları və həyəcanlanmış (aşağıdakı tənlik tənlik üzrə) hallar yaranır



Səthi səviyyədə adsorbsiya olunmuş su molekulları ilə yaranmış və səthi səviyyəyə miqrasiya etmiş yük daşıyıcıları və həyəcanlanmış halların qarşılıqlı təsiri nəticəsində su molekulları aşağıdakı sxemlər üzrə parçalanmaya uğrayır:



Aşağı temperaturlarda aralıq məhsullar hidrogen atomlarından molekulyar hidrogenə aşağıdakı reaksiyalar üzrə çevrilir:



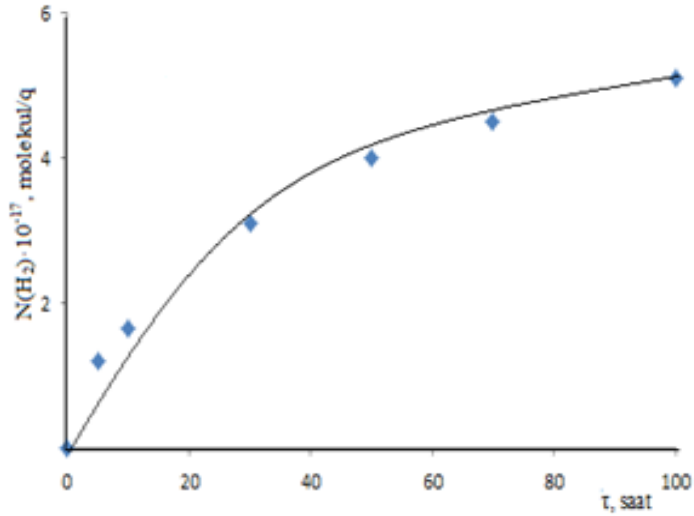
Bu zaman böyük ehtimalla



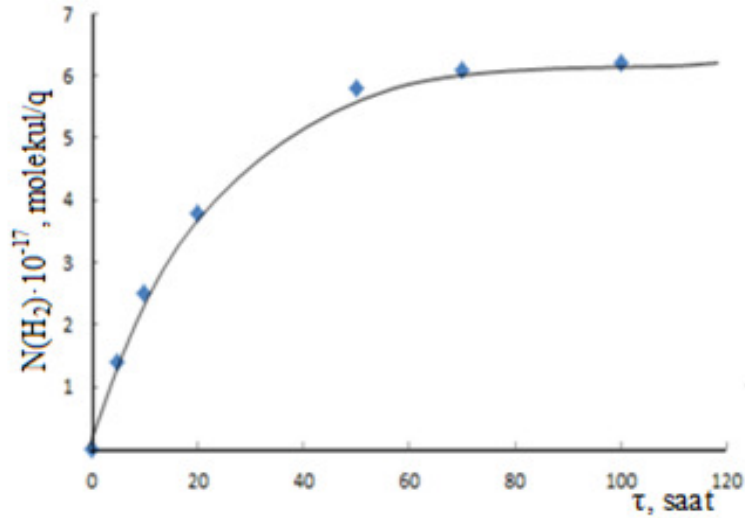
əksinə proses də baş verir.

4.3. Qamma şüaların təsiri altında radium tərkibli silikatlardan təmas mühitinə emissiya edən ikinci elektron hallarının suyun radiolitik parçalanmasında rolunun qiymətləndirilməsi

Qadağan olunmuş zona eni təqribən $E_g \approx 10$ eV-ə uyğun olan silikat sistemlərində qeyri-tarazlı yükdaşıyıcılarının əmələ gəlməsinin hədd enerjisinin $E_h = 2 E_g$ olduğunu nəzərə alsaq, xarici qamma şüaların təsiri altında onların çıxımı $G(n,p) \approx 4-5$ cüt/100 eV gözlənilir. Bu çıxımla n,p cütliyünün iştirakı ilə yuxarıda göstərilən sxem üzrə hidrogenin çıxımı $G(\text{H}_2) \approx 2-2.5$ molekul/100 eV olmalı idi. Müşahidə olunmuş $G_{\text{üm}}(\text{H})$ qiymətləri göstərir ki, $T = 300$ K-də suyun radium tərkibli silikatların iştirakı ilə radiolizində daxili və xarici şüa enerjilərinin hidrogenə çevrilmə proseslərinin effektivlikləri nisbətən aşağıdır. Bunun əsas səbəblərindən biri kimi yaranan ikinci elektronların təmas mühitinə emissiyası ola bilər. Bu faktoru nəzərə almaq üçün silikat sisteminin suda emulsiya halında radiolizindən hidrogenin alınmasının kinetikası tədqiq olunub. Tədqiqatlar ilkin SiO_2 ilə ən yüksək aktivlikli radium tərkibli silikat timsalında suyun səthə adsorbsiya olunmuş və emulsiya ($m=0.2q$ H_2O) hallarında heterogen radioliz müqayisəli aparılmışdır (şəkil 4.3-4.4).



Şəkil 4.3. SiO₂ mühütündə maye su ilə örtülmüş vəziyyətdə radiasiya-heterogen radiolizində molekulyar hidrogenin əmələ gəlmə kinetikasi, T=300 K, m_{H₂O}=0,2 q, m_{H₂O(həcmdə)}=5mq/sm³, D=0,28 Qr/s.



Şəkil 4.4. Radium tərkibli silikatın (A=6100Bk/q.san) maye su ilə örtülmüş vəziyyətdə radiasion heterogen proseslər nəticəsində molekulyar hidrogenin alınma kinetikasi, m_{kat}= 0.2q, D=0,28 Qr/s, T=300K.

Göründüyü kimi, radium-silikatın səthini su tam örtüyü halda bərk fazada əmələ gələn hissəciklər tərəfindən su molekullarına daha effektiv enerji daşınma

prosesləri baş verir və təkcə zona-zona keçidləri əsasında əmələ gəlmiş enerjidaşıyıcıları deyil, həm də kiçik enerjili –elektronlar, emitə olunmuş elektronlar da parçalanma proseslərində iştirak edirlər. Nəticədə $(\text{RaO})_x(\text{SiO}_2)_y + \text{H}_2\text{O}_{\text{maye}}$ -də müşahidə olunan radiasiya-kimyəvi çıxımın qiyməti, buxar halında adsorbsiya olunan $(\text{RaO})_x(\text{SiO}_2)_y + \text{H}_2\text{O}_{\text{bux}}$ sisteminə nisbətən ~ 3,6 dəfə çox olduğu müşahidə olunur. Bu isə öz növbəsində səthə miqrasiya edən enerji daşıyıcıların su molekullarının parçalanmasında daha çox aktiv iştirak etmək imkanına malik olduğunu əyani göstərir.

Alınmış kinetik əyriyə əsasında $T=300 \text{ K}$ -də, $\dot{D}=0.28 \text{ Qr/san}$ intensivlikli qamma-şüalanma rejimində molekulyar hidrogenin alınmasının kinetik parametrləri təyin edilib və cədvəl 4.3-də verilib.

Cədvəl 4.3

İlkin SiO_2 ilə ən yüksək aktivlikli radium tərkibli silikatın suyun səthə adsorbsiya olunmuş və emulsiya hallarında müqayisəli alınmış qiymətləri

Katalizator nümunələri və suyun radioliz şəraitində halı	\dot{D} Qr/san	T, K	$W(\text{H}_2)$, molekul. \dot{q} $\cdot \text{san}^{-1}$	$G_{\text{ads}}(\text{H}_2)$, molekul/100 eV	$G_{\text{üm}}(\text{H}_2)$, molekul/100 eV
Silikat + $\text{H}_2\text{O}_{\text{ads}}$. ($m_{\text{H}_2\text{O}}=5 \cdot 10^{-3} \text{ q}$)	0.28	300	$9.1 \cdot 10^{11}$	10	0.005
Silikat + $\text{H}_2\text{O}_{\text{emulsiya}}$ ($m_{\text{H}_2\text{O}}=0.2 \text{ q}$)	0.28	300	$0.33 \cdot 10^{13}$	0.9	0.18
Radium tərkibli silikat, $A=6100 \text{ Bk/q} \cdot \text{san} +$ $\text{H}_2\text{O}_{\text{ads}}$. ($m_{\text{H}_2\text{O}}=5 \cdot 10^{-3} \text{ q}$)	0.28	300	$2.44 \cdot 10^{12}$	28	0.14
Radium tərkibli silikat $A=6100 \text{ Bk/q} \cdot \text{san} +$ $\text{H}_2\text{O}_{\text{maye}}$ ($m_{\text{H}_2\text{O}}=0.2 \text{ q}$)	0.28	300	$6.9 \cdot 10^{12}$	2	0.40

Alınmış nəticələr əsasında katalizator+su sistemində xarici şüalanma nəticəsində təmas mühitinə emissiya olunan ikinci elektron şüalanmasının və daxili şüalanmanın

suyun heterogen radiolizində rolunu qiymətləndirmək olar. Silikat sistemində təmas mühitinə emissiya edən elektronlar vasitəsi ilə həcmdə qalan və səthi səviyyədə istifadə olunan enerjidən 3.6 dəfə çox enerji daşınır:

$$\frac{G_{\text{üm.emis.}}(\text{H}_2)}{G_{\text{üm.həcm.}}(\text{H}_2)} = 3.6 \quad (4.21)$$

Radium tərkibli silikatın iştirakı ilə suyun radiolizində ($A = 6100 \text{ Bk/q}$) təmas mühitinə həcmdən təqribən 3 dəfə çox enerji elektronlar vasitəsi ilə emissiya olunur. Radium tərkibli silikat ($A=6100 \text{ Bk/q}$) ilə ilkin təmiz silikatın suyun radiolizində radiasion katalitik aktivliyi daxili şüalanma nəticəsində təqribən 2.2-2.8 dəfə artır.

V FƏSİL

RADIUM TƏRKİBLİ SİLİKATLARIN İŞTİRAKI İLƏ SUYUN RADIOLİZİ PROSESLƏRİNDƏN HİDROGENİN ALINMASINA TEMPERATURUN TƏSİRİ

Radioaktiv elementlərin silikatlı birləşmələri radiasiya və temperaturun təsirinə davamlılığı, fiziki-kimyəvi xassələrinə görə nüvə və radiasiya texnologiyaları istiqamətlərində böyük əhmiyyət kəsb edir. Bu nöqteyi-nəzərdən radium tərkibli silikat sistemləri atom-hidrogen energetikası ilə yanaşı gələcəkdə yüksək temperaturlarda nüvə reaktorlarda material və radioaktiv izotop mənbə materialları kimi böyük aktuallığa və perspektivə malikdir. Ona görə də radium-silikat sistemləri müasir səviyyəyə və maraqlara uyğun olaraq tədqiqat obyektini kimi diqqət mərkəzindədir. Bu nöqteyi nəzərdən suyun radiasiya–heterogen parçalanması prosesi bərk cisimlərdə ionlaşdırıcı şüaların enerjisinin udulub, çevrilməsi və səthi səviyyəyə ötürülməsi proseslərin qanunauyğunluqlarının aşkar edilməsi üçün ən effektiv model sistemdir. Nüvə energetikasının gələcək inkişaf perspektivləri və energetik problemlərdə böyük əhəmiyyət daşıyır. Bu aspektdən suyun heterogen-radiokatalitik parçalanmasından molekulyar hidrogenin alınması nüvə enerjisindən birbaşa çevirib hidrogen vasitəsi ilə istifadəsi böyük aktuallıq kəsb edir. Son illərdə müxtəlif maddələrin suyun radiolizindən hidrogenin alınmasında radiasion-katalitik aktivliyi geniş tədqiq olunur. Tərkibində radiaktiv izotop olan maddələrin katalizator kimi tətbiqi, gələcəkdə onların daxili şüalanması hesabına enerjinin hidrogenin alınmasında birbaşa istifadəsi üçün sistemlərin yaradılmasına imkan verəcəkdir. Bu məqsədlə sintez olunmuş radium-silikat nümunələrinin səthində müxtəlif temperaturlarda və qamma şüalarının birgə təsiri ilə suyun parçalanması prosesləri nəticəsində molekulyar hidrogenin əmələgəlməsinin kinetika və mexanizmi öyrənilmişdir.

Məlum olmuşdur ki, silikatın tərkibinə Ra^{2+} - kationunun daxil edilməsi suyun γ -radiolizi prosesində radiasiya-katalitik xassələrinin artmasına səbəb olur. Alınmış katalizator $(RaO)_x(SiO_2)_y$ mühitində səthin doyma dərəcəsindən asılı olaraq müxtəlif mərhələlərində suyun radiolizi prosesində sınaqdan keçirilmişdir.

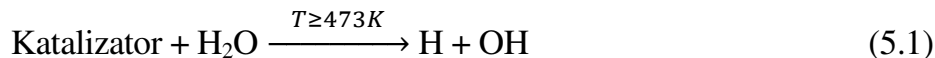
5.1 Radium tərkibli silikatların iştirakı ilə suyun radiasiya heterogen parçalanması nəticəsində hidrogenin alınmasına temperaturun təsiri

Nüvə parçalanmasından alınan qəlpələrin kinetik enerjisinin əsasən mühitdə istilik enerjisinə çevrilməsi, suyun silikat və radium-silikat sisteminin səthində parçalanması nəticəsində molekulyar hidrogenin əmələgəlmə proseslərinə temperaturun təsirinin qiymətləndirilməsi mühüm əhəmiyyət kəsb edir. Odur ki, qəlpə radioliz proseslərində reaksiya mühitində temperatur faktorunun nəzərə alınması, bu məqsədlə radium tərkibli silikat sisteminin iştirakı ilə suyun radiasiya-katalitik parçalanmasından molekulyar hidrogenin əmələgəlmə proseslərinə temperaturun təsirini qiymətləndirmək üçün tədqiqat müxtəlif temperatur ($T=300\div 673\text{K}$) oblastlarında aparılıb.

Müəyyən edilib ki, statistik şəraitdə katalizatorun sabit miqdarında suyun radium tərkibli silikat iştirakı ilə radiolitik parçalanmasından molekulyar hidrogenin alınma prosesi əsasən temperatur (T), şüa udulma dozası (D) və suyun reaksiya mühitində buxar sıxlığı ($\rho_{\text{H}_2\text{O}} = m_q/\text{sm}^3$) kimi faktorlardan asılıdır.

Şüa udulma dozasının tədqiqi məqsədi ilə sintez olunmuş müxtəlif aktivlikli $(\text{RaO})_x(\text{SiO}_2)_y$ -in üzərinə örtülənə qədər əlavə olunmuş su ilə alınmış $(\text{RaO})_x(\text{SiO}_2)_y + \text{H}_2\text{O}$ sistemi qamma-şüalanmaya müxtəlif vaxtlarda məruz qalır. Nəzərə alsaq ki, alınan reaksiya məhsullarından olan molekulyar oksigenin bir hissəsi silikat sistemi tərəfindən tutula bilər. Ona görə də prosesin gedişi haqqında müfəssəl məlumatı əmələ gələn molekulyar hidrogenin əsasında almaq olar.

Qamma şüaların sabit intensivliyində udulma dozasının təsiri şüalanma vaxtı ilə xarakterizə olunaraq kinetik əyrilərdə ifadə olunub. Alınmış nəticələr göstərir ki, müəyyən temperaturdan sonra istifadə olunmuş katalizatorların iştirakı ilə suyun termokatalitik parçalanma prosesləri baş verir ($T \geq 473\text{K}$):



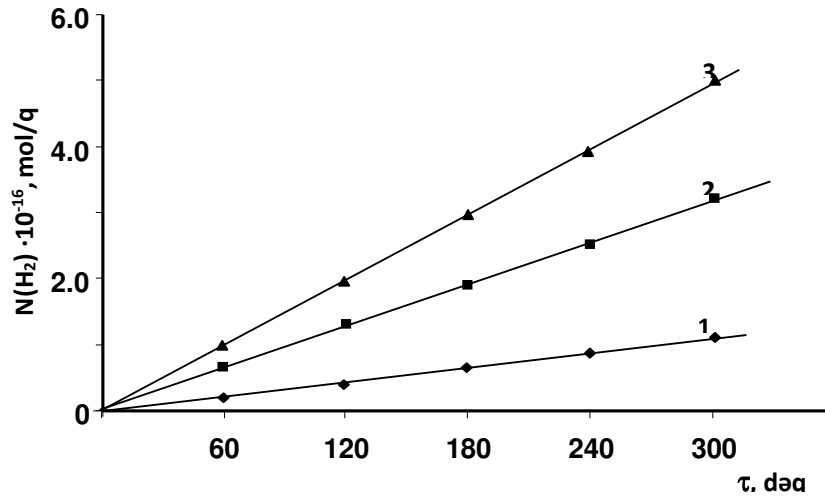
Odur ki, katalizatorların termokatalitik aktivliyə malik olduğu temperatur oblastında radiasiya-katalitik aktivlik eyni şəraitdə aparılmış radiasiya-termik və termik proseslərin sürətləri fərqiindən təyin edilib və şəkillərdə göstərilib. Radiasiya-katalitik

proseslərin sürətləri radiasiya termiki proseslərin sürətləri ilə termiki proseslərin sürətləri fərqiindən aşağıdakı kimi ifadə ilə təyin edilib:

$$W_R(H_2) = W_{RT}(H_2) - W_T(H_2) \quad (5.2)$$

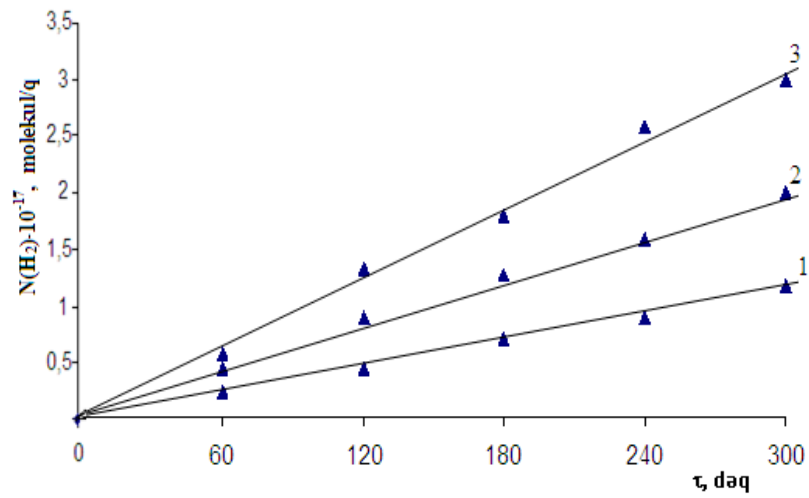
Radiasiya-katalitik proseslərin sürətlərinin qiymətləri əsasında hidrogenin radiasiya-kimyəvi çıxımları təyin edilib.

Suyun termokatalitik və radiasiya-termokatalitik proseslərdə müxtəlif aktivlikli radium tərkibli silikatlarda $T=300\div 673K$ (şəkil 5.1.-5.9) temperatur intervalında parçalanması zamanı molekulyar hidrogenin əmələgəlmə kinetikasi aşağıdakı kinetik əyrilərdə ifadə olunub.

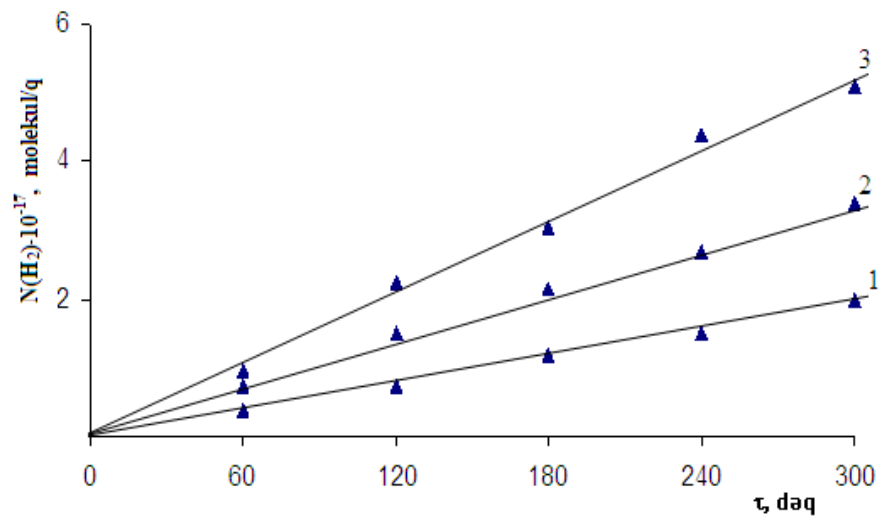


Şəkil 5.1. $(RaO)_x(SiO_2)_y + H_2O$ sistemində $T=373K$ -də radiasiya – termiki proseslərdə radiumun aktivliyindən asılı olaraq molekulyar hidrogenin əmələgəlməsinin kinetik əyriləri,

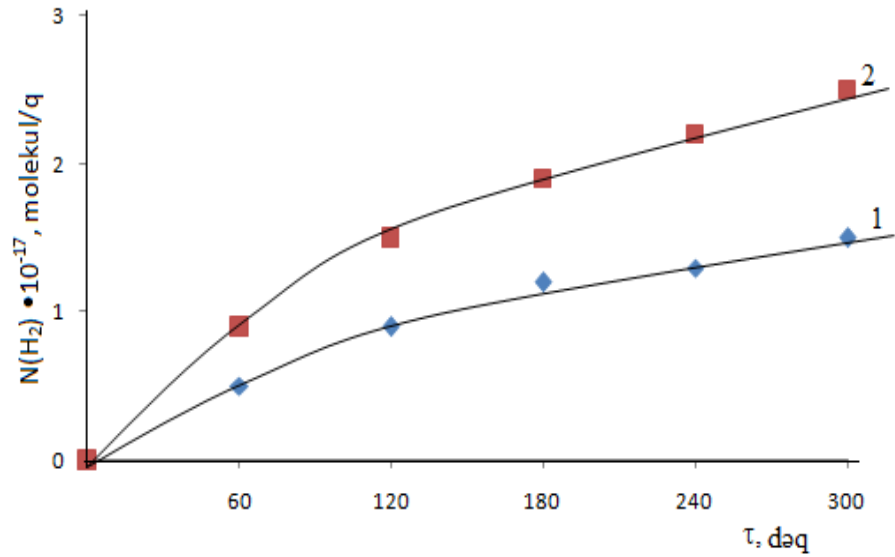
1. $A= 260 \text{ Bk/q}$, 2. $A= 2500 \text{ Bk/q}$, 3. $A= 6100 \text{ Bk/q}$, $T=373 \text{ K}$, $D' = 0,4 \text{ Qr/s}$.



Şəkil 5.2. $(\text{RaO})_x(\text{SiO}_2)_y + \text{H}_2\text{O}$ sistemində $T=473\text{K}$ -də radiasiya – termiki proseslərdə radiumun aktivliyindən asılı olaraq molekulyar hidrogenin əmələgəlməsinin kinetik əyriləri,
 A= 260 Bk/q, 2. A= 2500 Bk/q, 3. A= 6100 Bk/q, $T=523\text{K}$, $D' = 0,4\text{ Qr/s}$.

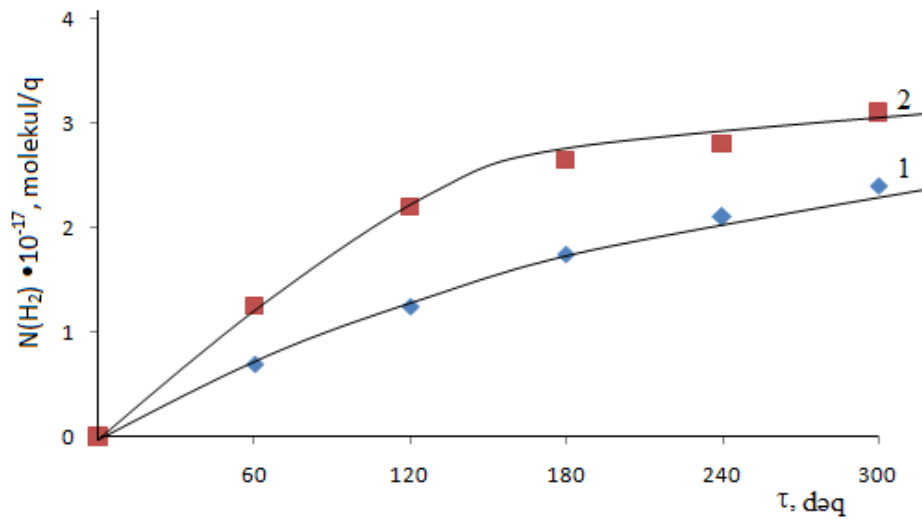


Şəkil 5.3. $(\text{RaO})_x(\text{SiO}_2)_y + \text{H}_2\text{O}$ sistemində $T=573\text{K}$ -də radiasiya – termiki proseslərdə radiumun aktivliyindən asılı olaraq molekulyar hidrogenin əmələgəlməsinin kinetik əyriləri
 1. A= 260 Bk/q, 2. A= 2500 Bk/q, 3. A= 6100 Bk/q $T=573\text{K}$, $D' = 0,4\text{ Qr/s}$.



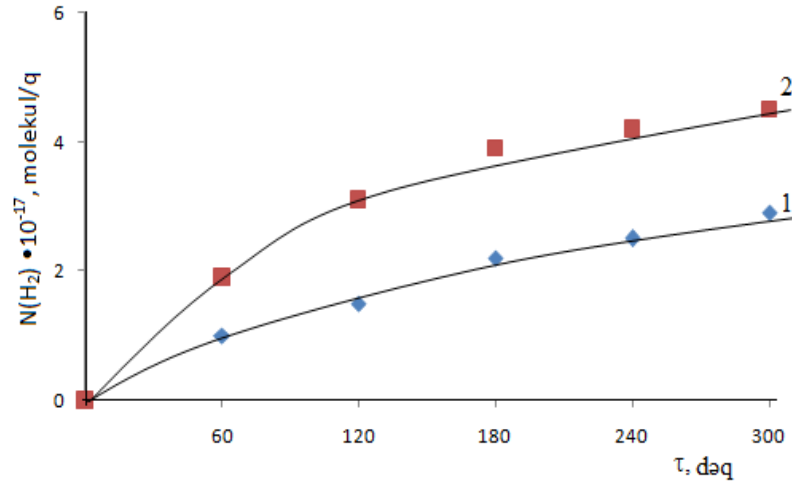
Şəkil 5.4. $(\text{RaO})_x(\text{SiO}_2)_y + \text{H}_2\text{O}$ sistemində termiki (1) və radiasiya – termiki (2) proseslərdə radiumun aktivliyindən asılı olaraq molekulyar hidrogenin əmələgəlməsinin kinetik ayrılırları,

$$A = 260 \text{ Bk/q}, T = 623 \text{ K}, \rho_{\text{H}_2\text{O}} = 5 \text{ mq/sm}^3, D' = 0,30 \text{ Qr/s}.$$

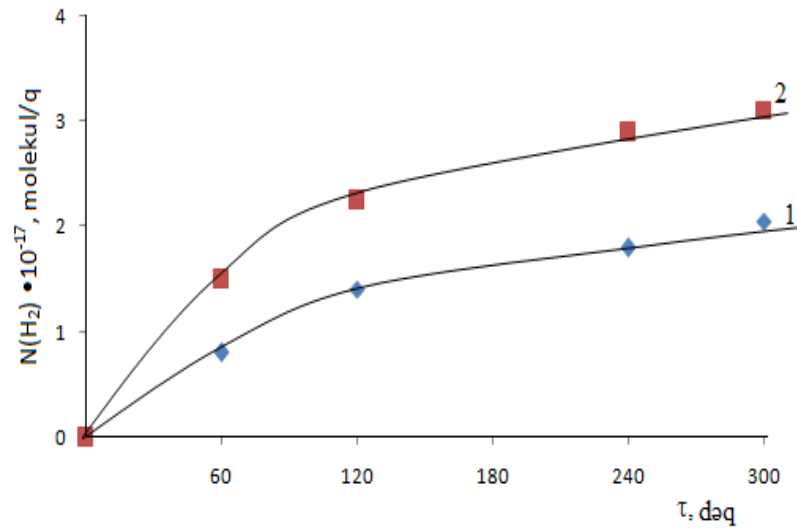


Şəkil 5.5. $(\text{RaO})_x(\text{SiO}_2)_y + \text{H}_2\text{O}$ sistemində termiki (1) və radiasiya – termiki (2) proseslərdə radiumun aktivliyindən asılı olaraq molekulyar hidrogenin əmələgəlməsinin kinetik ayrılırları

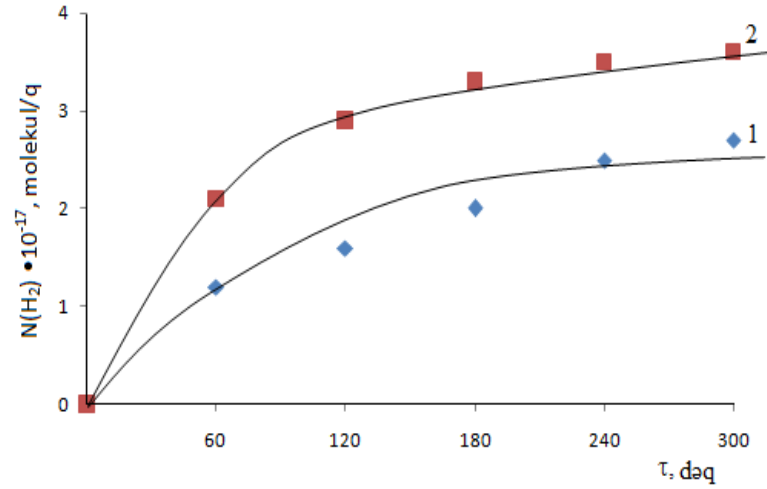
$$A = 2500 \text{ Bk/q}, T = 623 \text{ K}, \rho_{\text{H}_2\text{O}} = 5 \text{ mq/sm}^3, D' = 0,30 \text{ Qr/s}.$$



Şəkil 5.6. $(\text{RaO})_x(\text{SiO}_2)_y + \text{H}_2\text{O}$ sistemində termiki (1) və radiasiya – termiki (2) proseslərdə radiumun aktivliyindən asılı olaraq molekulyar hidrogenin əmələgəlməsinin kinetik ayrılırları
 $A = 6100 \text{ Bk/q}$, $T = 623 \text{ K}$, $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 5 \text{ mq/sm}^3$, $D' = 0,30 \text{ Qr/s}$

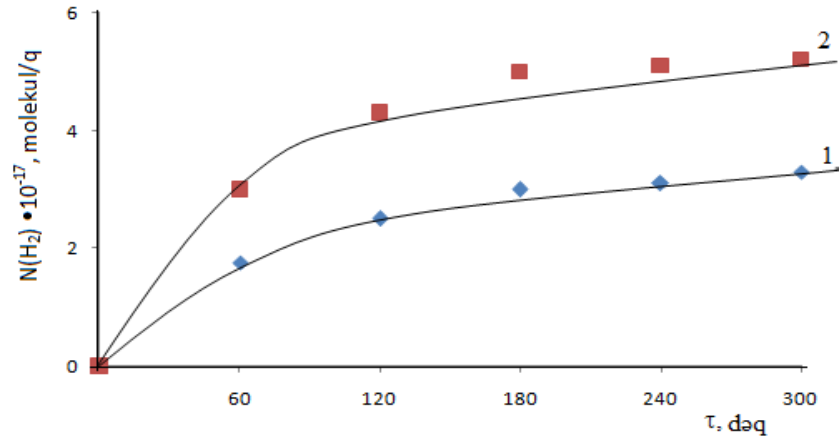


Şəkil 5.7. $(\text{RaO})_x(\text{SiO}_2)_y + \text{H}_2\text{O}$ sistemində termiki (1) və radiasiya – termiki (2) proseslərdə radiumun aktivliyindən asılı olaraq molekulyar hidrogenin əmələgəlməsinin kinetik ayrılırları
 $A = 260 \text{ Bk/q}$, $T = 673 \text{ K}$, $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 5 \text{ mq/sm}^3$, $D' = 0,30 \text{ Qr/s}$.



Şəkil 5.8. $(\text{RaO})_x(\text{SiO}_2)_y + \text{H}_2\text{O}$ sistemində termiki (1) və radiasiya – termiki (2) proseslərdə radiumun aktivliyindən asılı olaraq molekulyar hidrogenin əmələgəlməsinin kinetik əyriləri,

$$A = 2500 \text{ Bk/q}, T = 673 \text{ K}, \rho_{\text{H}_2\text{O}} = 5 \text{ mq/sm}^3, D' = 0,30 \text{ Qr/s.}$$



Şəkil 5.9. $(\text{RaO})_x(\text{SiO}_2)_y + \text{H}_2\text{O}$ sistemində termiki (1) və radiasiya – termiki (2) proseslərdə radiumun aktivliyindən asılı olaraq molekulyar hidrogenin əmələgəlməsinin kinetik əyriləri

$$A = 6100 \text{ Bk/q}, T = 673 \text{ K}, \rho_{\text{H}_2\text{O}} = 5 \text{ mq/sm}^3, D' = 0,30 \text{ Qr/s.}$$

Müxtəlif temperatur intervallarında və müxtəlif radioaktivliyə malik radiumlu silikat sistemlərinin iştirakı ilə aparılan suyun radiasion-katalitik parçalanmasının kinetik əyriləri əsasında təyin edilmiş $W(\text{H}_2)$, $G_{\text{üm}}(\text{H}_2)$, $G_{\text{ads}}(\text{H}_2)$ qiymətləri aşağıdakı cədvəllərdə 5.1÷5.3 -də göstərilmişdir. Əyrilərin başlanğıc xətti hissəsi əsasında

molekulyar hidrogenin alınmasının radiasiya-termokatalitik $W_{RT}(H_2)$ və termokatalitik proseslərinin $W_T(H_2)$ sürətləri təyin edilmişdir.

Temperaturun $T=473\div 573K$ intervalında dəyişməsi də hidrogenin çıxımını artırır. 5.1-5.3 cədvəllərində verilmiş $G_{ads}(H_2)$ qiymətlərinin homogen halda təmiz suyun radiolizində müşahidə olunan qiymətlə ($G(H_2)=0,45$ molekul/100eV) müqayisəsi göstərir ki, $G_{ads}(H_2) \geq G_{hom}(H_2)$ olduğunu nəzərə alaraq, radium-silikatın səthində suyun radioliz proseslərində radiasiya-katalitik aktivliyə malik olmasını subut edir.

Cədvəl 5.1.

$(RaO)_x(SiO_2)_y$ -in $T=300\div 373K$ temperatur intervalında radiumun aktivliyindən asılı olaraq prosesin $W(H_2)$, $G_{üm}(H_2)$, $G_{ads}(H_2)$ qiymətləri

Radiumlu silikat nümunələri, onların radioaktivlikləri Bk/q		T=300K, D' = 0,28 Qr/s			T=373K, D' = 0,28 Qr/s		
		$W(H_2) \cdot 10^{-12}$ molekul/ q·s	$G_{üm}(H_2)$ molekul/ 100 eV	$G_{ads}(H_2)$ molekul/ 100 eV	$W(H_2) \cdot 10^{-12}$ molekul/ q·s	$G_{üm}(H_2)$ molekul/ 100 eV	$G_{ads}(H_2)$ molekul/ 100 eV
1.	260	0,33	0,012	2,61	0,56	0,024	5,14
2.	2500	2,25	0,09	17,60	2,78	0,12	25,60

Cədvəl 5.2.

$(RaO)_x(SiO_2)_y$ -in $T=473\div 573K$ temperatur intervalında radiumun aktivliyindən asılı olaraq prosesin $W(H_2)$, $G_{üm}(H_2)$, $G_{ads}(H_2)$ qiymətləri

Radiumlu silikat nümunələri, onların radioaktivlikləri Bk/q		T=473K, D' = 0,28 Qr/s			T=573K, D' = 0,28 Qr/s		
		$W(H_2) \cdot 10^{12}$ molekul/ q·s	$G_{üm}(H_2)$ molekul/ 100 eV	$G_{ads}(H_2)$ molekul/ 100 eV	$W(H_2) \cdot 10^{13}$ molekul/ q·s	$G_{üm}(H_2)$ molekul/ 100 eV	$G_{ads}(H_2)$ molekul/ 100 eV
1.	260	7,5	0,27	54	1	0,39	86,5
2.	2500	14,2	0,55	104	1,8	0,71	156,2

Cədvəl 5.3.

$(\text{RaO})_x(\text{SiO}_2)_y$ -in $T=623\div 673\text{K}$ temperatur intervalında radiumun aktivliyindən asılı olaraq prosesin $W(\text{H}_2)$, $G_{\text{üm}}(\text{H}_2)$, $G_{\text{ads}}(\text{H}_2)$ qiymətləri

Radiumlu silikat nümunələri, onların radioaktivlikləri Bk/q		T=623K, D = 0,3÷0,28 Qr/s			T=673K, D = 0,3÷0,28 Qr/s		
		$W(\text{H}_2)\cdot 10^{15}$ molekul/ q·s	$G_{\text{üm}}(\text{H}_2)$ olekul/ 100 eV	$G_{\text{ads}}(\text{H}_2)$ olekul/ 100 eV	$W(\text{H}_2)\cdot 10^{15}$ molekul/ q·s	$G_{\text{üm}}(\text{H}_2)$ molekul/ 100 eV	$G_{\text{ads}}(\text{H}_2)$ molekul/ 100 eV
1.	260	2,28	0,60	122	4,17	1,11	223,0
2.	2500	3,33	0,89	178,1	6,67	1,79	356,7

Daxili şüalanmanın suyun radium tərkibli silikatların iştirakı ilə radiasion termokatalitik parçalanmasına təsirini aydın şəkildə izləmək üçün $A=6100$ Bk/q.san olan radium tərkibli silikatın iştirakı ilə $T=373\div 673\text{K}$ oblastında və SiO_2 üçün isə $T=673\text{K}$ -də təcrübi nəticələr əsasında təyin edilmiş qiymətləri 5.4 cədvəlində verilib

Cədvəldən də göründüyü kimi, temperaturun $T=300\div 673\text{K}$ oblastında artması hidrogenin çıxımını təqribən 38 dəfə artırır. Nəzərə alsaq ki, suyun termoradiolizində $T\geq 673\text{K}$ -də aralıq hidrogen atomları hidrogen molekuluna aşağıdakı reaksiya üzrə çevrilə bilər və çıxım $G_{\text{hom}}(\text{H}_2)=8$ molekul/100eV-a çata bilər. $T=673\text{K}$ -də $G_{\text{ads}}(\text{H}_2)/G_{\text{hom}}(\text{H}_2)=108$ dəfə çox olması nəticəsinə gəlmək olar:



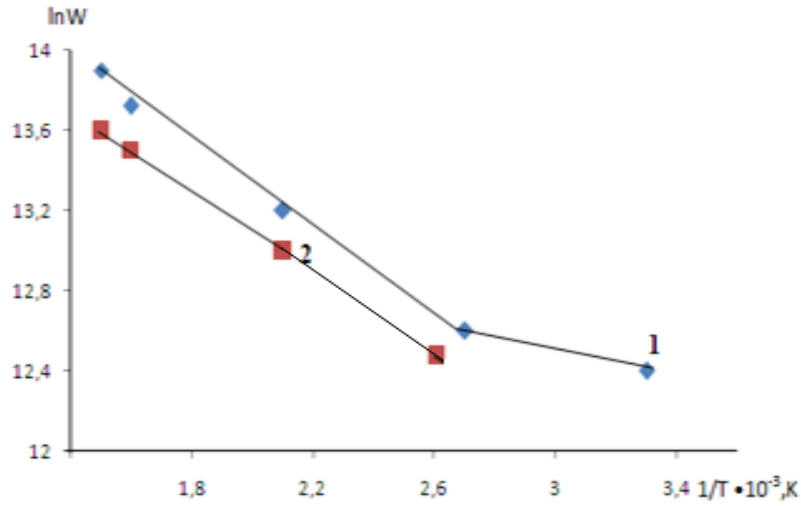
Həmin cədvəldə müqayisə üçün təmiz SiO_2 -nin iştirakı ilə eyni şəraitdə aparılmış suyun radiasion-katalitik parçalanmasından molekulyar hidrogenin alınmasının kinetik parametrləri göstərilib. Göründüyü kimi silikatın tərkibinə radioaktiv Ra^{226} izotopunun daxil edilməsi suyun radiasion-termokatalitik parçalanmasından hidrogenin alınmasının radiasiya kimyəvi çıxımını $\sim 1,5$ dəfə artırır.

Temperaturun suyun radium tərkibli silikatın və SiO_2 -nin iştirakı ilə radiasiya-katalitik parçalanması zamanı əmələ gələn molekulyar hidrogenin çıxımına təsiri

	Tədqiqat obyektləri	T, K	$\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ mq/sm ³	$D \cdot Q_{\text{r}}/\text{san}$	$W_{\text{RT}}(\text{H}_2)$, molekul.q ⁻¹ .san ⁻¹	$W_{\text{T}}(\text{H}_2)$, molekul.q ⁻¹ .san ⁻¹	$W_{\text{R}}(\text{H}_2)$, molekul.q ⁻¹ .san ⁻¹	$G_{\text{ads}}(\text{H}_2)$ molekul/100 eV	$G_{\text{üm}}(\text{H}_2)$ molekul/100 eV
1	$(\text{RaO})_x(\text{SiO}_2)_y$ +H ₂ O A=6100 Bk/q	373	5	0.28	-	-	$1.67 \cdot 10^{13}$	191	0.96
2	$(\text{RaO})_x(\text{SiO}_2)_y$ +H ₂ O A=6100 Bk/q	473	5	0.28	$5.5 \cdot 10^{13}$	$2.2 \cdot 10^{13}$	$3.3 \cdot 10^{13}$	379	1.89
3	$(\text{RaO})_x(\text{SiO}_2)_y$ +H ₂ O A=6100 Bk/q	573	5	0.28	$8.3 \cdot 10^{13}$	$2.5 \cdot 10^{13}$	$5.8 \cdot 10^{13}$	667	3.33
4	$(\text{RaO})_x(\text{SiO}_2)_y$ +H ₂ O A=6100 Bk/qr	673	5	0.28	$1.03 \cdot 10^{14}$	$0.28 \cdot 10^{14}$	$7.5 \cdot 10^{13}$	862	4.31
5	$\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	673	5	0.28	$3.8 \cdot 10^{14}$	$3.30 \cdot 10^{14}$	$5.0 \cdot 10^{13}$	560	2.8

Nəzərə alsaq ki, mövcud energetik nüvə reaktorların aktiv zonalarında temperatur $T \approx 673 \text{ K}$ -ə yaxın qiymətlərdə olur alınmış nəticələr real qəlpə radiolizi proseslərinə aid oluna bilər.

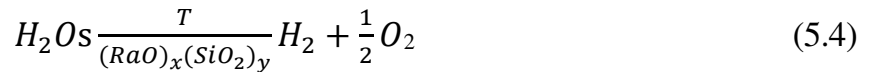
Suyun radium tərkibli silikatların iştirakı ilə radiasion-termokatalitik parçalanmasından molekulyar hidrogenin alınması proseslərinin aktivləşmə enerjisi $\lg W = f(1/T)$ asılılığında təyin edilib. Şəkil 5.10-da A=6100Bk/q.san aktivlikli radium tərkibli silikatın iştirakı ilə suyun termo və radiasion-termokatalitik parçalanmasından hidrogenin alınması proseslərin temperatur asılılıqları verilib.



Şəkil 5.10. $(\text{RaO})_x(\text{SiO}_2)_y + \text{H}_2\text{O}$ mühitində suyun radiasiya termiki (1) və termiki (2) parçalanması prosesləri nəticəsində molekulyar hidrogenin əmələgəlmə sürətinin temperatur asılılığı.

$\lg W = f(1/T)$ asılılığından suyun radium tərkibli silikatların iştirakı ilə radiasion-termik və termik parçalanma proseslərinin aktivləşmə enerjiləri təyin edilib.

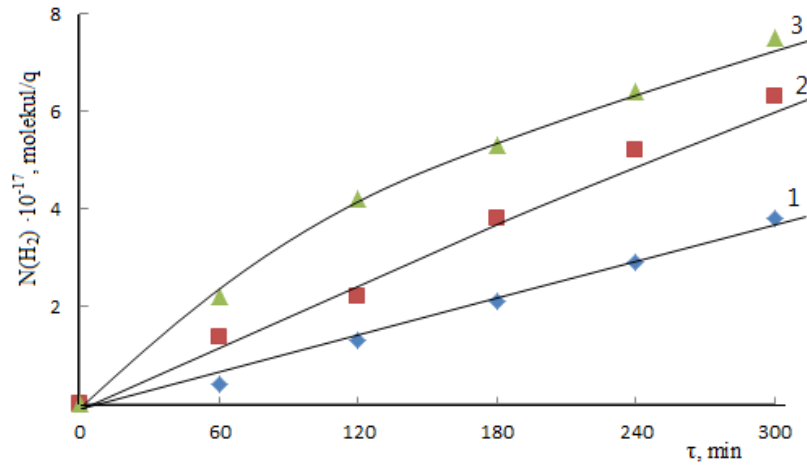
Radiasion-termokatalitik proseslərin sürətinin Arrhenus koordinatlarında temperatur asılılığında iki oblast müşahidə olunur. Birinci oblast radiasion-katalitik proseslərə aid $T=300\div 473\text{K}$ temperatur oblastına uyğun olub, kiçik aktivləşmə enerjisi ilə baş verir. Bu oblastda $E_a=5,96 \text{ kC/mol}$ qiymətinə malikdir. Sonrakı temperatur oblastında suyun radiasion-termokatalitik parçalanma prosesləri baş verir



Bu proseslərin aktivləşmə enerjisi $E_a=19,2 \text{ kC/mol}$ -a bərabərdir. Eyni şəraitdə aparılmış suyun radium tərkibli silikatın iştirakı ilə termokatalitik parçalanma proseslərinin aktivləşmə enerjisi $E_a=18,1 \text{ kC/mol}$ olub, radiasion-termokatalitik parçalanma proseslərinin aktivləşmə enerjisinə təyin olunma xətaləri çərçivəsində uyğundur.

5.2 Radium tərkibli silikatların iştirakı ilə suyun radiasion-termokatalitik parçalanma proseslərinin reaksiya mühitində su buxarlarının sıxlığından asılılığı

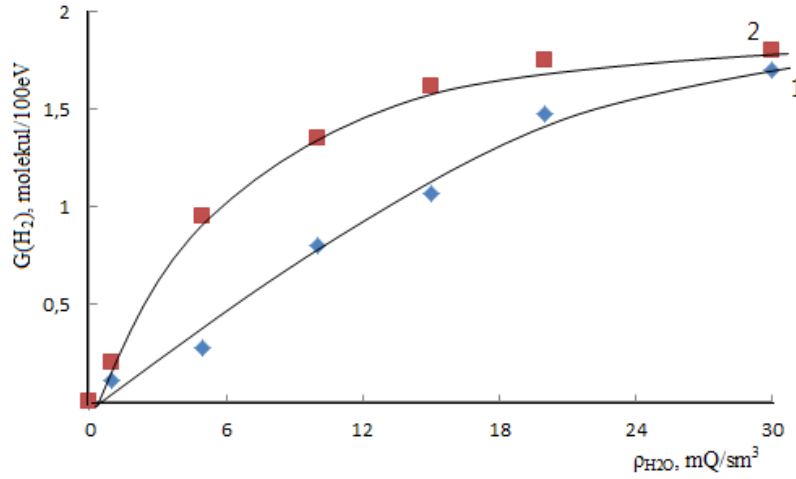
Bunun üçün aktivliyi $A=6100 \text{ Bk/q}$ olan radium tərkibli silikatın iştirakı ilə suyun radiasiya-termokatalitik parçalanma prosesinə suyun reaksiya mühitində müxtəlif sıxlığın $\rho_{\text{H}_2\text{O}}=0,1\div 30 \text{ mq/sm}^3$ intervalında hidrogenin alınmasının $T=373\text{K}$ və $T=473\text{K}$ temperaturlarında kinetikaları tədqiq olunub. Şəkil 5.11-də $T=673\text{K}$ -də $\rho=1 \text{ mq/sm}^3$, $\rho=2 \text{ mq/sm}^3$ və $\rho=5 \text{ mq/sm}^3$ buxar sıxlığına uyğun kinetik əyrilər verilib (şəkil 5.11).



Şəkil 5.11. $T=673\text{K}$ temperaturda radiumlu silikatla təmasda suyun termokatalitik və radiasiya-termokatalitik (2,3) parçalanması zamanı molekulyar hidrogenin əmələ gəlməsinin kinetik əyriləri,

$$D=0,33 \text{ Qr/s}, \rho_{\text{H}_2\text{O}}=5 \text{ mq/sm}^3(1), \rho_{\text{H}_2\text{O}}=1 \text{ mq/sm}^3(2), \rho_{\text{H}_2\text{O}}=5 \text{ mq/sm}^3(3).$$

Su buxar sıxlığının radium tərkibli silikatların iştirakı ilə radiasion termokatalitik parçalanma proseslərində hidrogenin alınması proseslərinə təsiri alınmasının $T=373\text{K}$ və $T=473\text{K}$ temperaturlarında $\rho=0,1\div 30 \text{ mq/sm}^3$ intervalında tədqiq olunub və alınmış nəticələr şəkil 5.12-də verilib



Şəkil 5.12. Müxtəlif temperaturlarda radium-silikatla təmasda suyun heterogen radiolizi zaman radiasiya-kimyəvi çıxımının su buxarının sıxlığından asılılığı, $D=0,33$ Qr/s, $T=373K$ (1), $T=473K$ (2).

Göründüyü kimi reaksiya mühitində su buxarının sıxlığı artdıqca hidrogenin çıxımı artır və müəyyən ρ_{H_2O} qiymətindən sonra stasionar oblast və yaxud da ona meyillilik artır.

Radiasiya-termokatalitik proseslərin sürətlərinin qiymətləri əsasında molekulyar hidrogenin radiasiya-kimyəvi çıxımının qiymətləri təyin olunmuşdur. Şəkil 5.12-də müxtəlif temperaturlarda radium-silikatla təmasda suyun heterogen radiolizi zaman radiasiya-kimyəvi çıxımının su buxarının sıxlığından asılılığı verilib. Göstərilmiş əyriyə aşağıdakı tənlik ilə ifadə olunur:

$$G(H_2) = \frac{kb\rho_{H_2O}}{1+b\rho_{H_2O}} \quad (5.5)$$

burada k - prosesin sürət əmsalı, b -adsorbsiya tarazlıq əmsalı, ρ_{H_2O} -reaksiya mühitində su buxarının sıxlığı.

Tənlikdən göründüyü kimi, su buxarının sıxlığının aşağı qiymətlərində $b\rho_{H_2O} \ll 1$ molekulyar hidrogenin radiasiya –kimyəvi çıxımı $G(H_2) = kb\rho_{H_2O}$ su buxarının sıxlığından xətti olaraq asılıdır. Su buxarının yüksək qiymətlərində $k\rho_{H_2O} \gg 1$ və $G(H_2)=const$ qiymətini alır və sıxlıqdan asılı olmur.

Alınmış bu təcrübi nəticələr gələcəkdə qəlpə radioliz proseslərinin optimal rejimlərinin aşkar edilməsində istifadə olunacaqdır.

5.3 Radium tərkibli silikatların iştirakı ilə suyun radiasion və radiasion-termokatalitik parçalanmasının mexanizmləri

Aparılmış tədqiqatlar göstərir ki, silisium -4 oksid və onun əsasında alınmış radium tərkibli silikat katalizatorlarının iştirakı ilə suyun radiolitik parçalanma proseslərində $G_{\text{ads}}(\text{H}) \gg G_{\text{üm}}(\text{H})$. Bu da onu göstərir ki, götürülmüş silikat və radium tərkibli silikatlar suyun radiolitik parçalanmasından molekulyar hidrogenin alınmasında radiasion katalitik aktivliyə malikdir. Oksid birləşmələrinin iştirakı ilə suyun radiasion katalitik parçalanma prosesləri əsasən bərk faza tərəfindən udulan ionlaşdırıcı şüa enerjisi hesabına yaranan enerjidaşıyıcılarının iştirakı ilə baş verir.



Burada n-elektron, p-deşiklər, ex-eksitonlar (həyəcanlanmış hallar) və S^* -struktur defektləri.

Tədqiq olunmuş radioaktiv katalizatorların tərkibinə daxil olan radium -226 izotopu və qız parçalanma məhsullarının buraxdığı şüalar tərəfindən katalizatora təqribən $10^{10} - 10^{11}$ eV/q.san intensivlikdə enerji verilir. Bu enerji daşıyıcısı əsasən yüklü X-hissəcik olduğundan bu zaman 5.6 sxemində ionlaşma (n,p) və struktur defektlərinin (S^*) yaranmasının ehtimalı daha çoxdur.

Təcrübələr aparıldığı dövrdə xarici şüalanma tərəfindən katalizatora $\dot{D} = 9,36 \cdot 10^{14}$ eV/q.san intensivlikli qamma şüalar təsir edir. Qamma şüaların katalizatorla qarşılıqlı təsiri əsasən kompton səpilməsi mexanizmi ilə baş verdiyindən mühitə verilən enerjinin dəqiq miqdarı əsasən nəzəri yollarla təyin edilir.

Göründüyü kimi xarici şüalanma yolu ilə katalizatora düşən enerji daxili şüalanmadan təqribən $10^3 \div 10^4$ dəfə çoxdur. Lakin alfa hissəciklərin mühitə enerji vermə əmsalı qamma-kvantlardan şox yüksək olduğundan biz radium tərkibli katalizatorlarda radiumun aktivliyinin artması ilə radiasion və radiasion-termokatalitik aktivliyinin artmasını müşahidə edirik. Nəzərə alsaq ki, silikat və onun əsasında alınmış radium tərkibli silikat əsasən dielektrik olub qadağan olunmuş zonanın eni $E_g \geq 10$ eV intervalında olur.

İonlaşdırıcı şüaların təsiri altında elektron-deşik cütliyünün alınmasının hədd enerjisi aşağıdakı ifadə ilə qiymətləndirilir

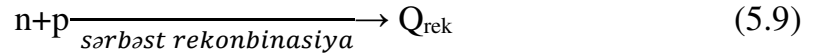
$$E_{eh} = 2E_g \quad (5.7)$$

Onda qamma şüaların təsiri altında elektron-deşik cütüyü kimi enerji daşıyıcılarının əmələ gəlməsi aşağıdakı radiasiya kimyəvi çıxımla baş verəcəkdir.

$$G = \frac{100}{2E_g}; \text{ cüt}/100\text{eV}, \quad (5.8)$$

Maksimal gözlənilən çıxımın qiyməti $G(n,p)=5$ hissəcik/100eV olacaqdır.

Lakin əmələ gəlmiş qeyri tarazlı yükdaşıyıcıları katalizator hissəciklərinin həcmində aşağıdakı proseslərə uğrayır.



müvafiq akseptor mərkəzləri tərəfindən tutulur



donor mərkəzləri tərəfindən tutulur

5.7 sxemi ilə yaranan ikinci elektronlar yüksək enerjiyə malikdir və onlar da katalizator tərkibində yeni ionlaşma prosesləri törədə bilər. İonlaşma prosesləri əsasən ikinci elektronların enerjisinin E_{re} qiymətinə qədər davam edir.

$$E_{re} = \frac{3}{5} E_h = \frac{3}{5} (2E_g) \quad (5.12)$$

Burada E_{re} –ikinci elektronların relaksasiya prosesləri nəticəsində enerjisi, E_h - elektron-deşik cütünün yaranmasının hədd enerjisi

Enerjisi $E \geq E_{rel}$ olan elektronlar səthi potensialı aşaraq asanlıqla təmas mühitinə də çıxıb bilər.



Enerjisi $E_{rel}=3/5E_{həy}$ olan elektronlar oksid dielektriklərdə həyəcanlanmış halların yaranması və elektron-foton qarşılıqlı təsiri ilə enerji itkisinə uğrayırlar və onların sərbəst qaçış məsafəsi $L \approx 10^2 \div 10^3$ nm tərtibində olur.

Beləliklə, qamma şuaların təsiri altında enerjisi təqribən $E_{re}=3/5(2E_g) =12eV$ olan 5 cüt qeyri tarazlı yükdaşıyıcılar əmələ gəlir. Bu hissəciklər mühitdə həyəcanlanmış hallar yarada bilər və fotonlarla qarşılıqlı təsirdə olur. Yaranmış elektronlar mühitlə qarşılıqlı təsirdə olaraq öz enerjisini termoliz olunmuş hala qədər itirir. Elektronların termolizasiya məsafəsi aşağıdakı ifadə ilə təyin olunur.

$$L=(D_e \tau_e)^{1/2} = (n/3)^{1/r} l_{ev} \quad (5.14)$$

Burada l -termolizə məsafəsi, D_e -diffuziya sabiti, τ_e -relaksasiya məsafəsi, n -elektron foton qarşılıqlı təsir aktlarının sayı, l_{ev} -elektronların sərbəst qaçış məsafəsidir. Elektronlar və sərbəst deşiklər radium silikatda adətən mövcud olan kation V_k^{2-} və V_A^{2+} vakansiyaları ilə elektrostatik qarşılıqlı təsirdə olur

$$R = \frac{ze^2}{\epsilon E_i} \quad (5.15)$$

Burada R - elektrostatik qarşılıqlı təsir radiusu, z -lokallaşma mərkəzinin yükü, ϵ -materialın dielektrik sabiti, E_i -qeyri tarazlı yük daşıyıcılarının enerjisidir. Bu cür qarşılıqlı təsirlər nəticəsində qeyri tarazlı yük daşıyıcıları göstərilən deffektlərdə 5.10 və 5.11 sxemləri üzrə lokallaşır.

Termolizə olunmuş elektron və deşiklər 5.9 sxemi üzrə rekombinasiyaya uğraya bilər. Bu proseslər nəticəsində qamma şuaların təsiri altında son nəticədə sərbəst və lokallaşmış qeyri tarazlı yükdaşıyıcıları və sonrakı ikinci proseslər nəticəsində eksitonlar əmələ gəlir. Radium silikatın səthində radium və silisiumun kordinasyon doymamış atomları hesabına elektrono-akseptor mərkəzlər əmələ gəlir.

Səthdə yaranan bu yüklü hissəciklər müəyyən elektrik sahəsi yaradır ki, onun intensivliyi E_s olub hissəciyin daxilində müəyyən dərinliyə təsir edir. Bu məsafə mühitin ϵ - dan asılı olaraq müxtəlif olur və λ ilə işarə etsək, hissəciyin ölçüsü R_h olarsa səthi sahənin təsir sahəsi və onun ümumi yükdaşıma daşınma prosesində payı λ/R_h nisbətindən asılı olacaqdır.

Radium –silikat həcmində yaranmış yükdaşıyıcıları səthə iki yolla çıxarılır. Birinci adi diffuziya prosesi nəticəsində:

Diffuziya məsafəsi:

$$X = \sqrt{DC} \quad (5.16)$$

Burada, D-diffuziya sabiti, adətən $x \approx 0.3 \div 1.0$ mkm intervalında dəyişir, τ -diffuziya vaxtıdır. İkinci yolu isə səthi elektrik sahəsinin təsiri altında yük daşıyıcılarının dreyfi:

$$d = \mu E_s \tau \quad (5.17)$$

Burada, d-dreyf məsafəsi, μ -hissəciklərin yürüklüyü, E_s -səthi sahənin gərginliyi, τ -dreyf vaxtıdır. Əgər $\mu = 40 \text{ sm}^2/\text{v}$, $\tau = 10^{-4} \div 10^{-10} \text{ s}$, $E_s = 10^5 \div 10^6 \text{ V/sm}$ götürsək $d = 30 \div 40$ mkm tərtibində dəyişəcəkdir.

Digər tərəfdən radium tərkibli silikatlarda lokallaşma mərkəzlərində də rekombinasiya baş verə bilər.



L_A və L_D akseptor və donor mərkəzləridirlər, L_n və L_p -elektron və deşiklərin lokallaşma vəziyyətləridirlər.

Radium tərkibli katalizatorların elektrik keçiriciliyində artım əsasən radioaktiv nüvələrin parçalanma məhsullarının təsiri altında yaranan qeyri-tarazlı yükdaşıyıcıları və hidrat örtüyündən alınmış ionlar tərəfindən yaranır. 5.10 və 5.11 sxemləri ilə alınmış L_n və L_p -nin müəyyən hissəsi paramaqnit olur və EPR spektrində müşahidə olunur. Radium tərkibli silikatlarda 5.18 və 5.19 prosesləri nəticəsində müşahidə olunmuş paramaqnit mərkəzlərin çıxımı çox aşağı olub.

Səthi səviyyəyə çıxan qeyri tarazlı enerji daşıyıcılarının iştirakı ilə suyun parçalanma prosesləri aşağıdakı reaksiyalar üzrə baş verir



Bu sxem ilə hidrogenin çıxımı

$$G(\text{H}_2) = \frac{1}{2} G(n+p+ex) \quad (5.24)$$

olmalı idi.

Lakin müşahidə edilən hidrogenin radiasiya kimyəvi çıxımının bu qiymətdən aşağı olması göstərir ki, enerjidaşıyıcıları həcmdə rekombinasiya və digər faydalı olmayan kanallarla sərf olunurlar.

Qeyri-tarazlı yükdaşıyıcılarının amorf silikat sistemlərində diffuziya prosesi $D=f(T)$ temperatur ilə stimullaşa bilər. Odur ki, temperaturun $T=300\div 673\text{K}$ intervalında yüksəlməsi hidrogenin çıxımının da yüksəlməsinə səbəb olur. Digər tərəfdən temperaturun yüksəlməsi ilə oksid sistemlərdə mövcud olan relaksasiya olmamış struktur defektlərinin iştirakı ilə termokatalitik parçalanma prosesləri baş verir.



$T \geq 673\text{K}$ -də hidrogen atomu aşağıdakı reaksiya üzrə H_2 -yə çevrilir.



5.28 reaksiyası nəticəsində molekulyarhidrogenin çıxımı iki dəfə artır.

Yuxarıda göstərilmiş 5.13 sxemindəki proses ilə kataliztoru tərk edən ikinci elektron buludunun iştirakı suyun parçalanmasından molekulyar hidrogenin alınmasının ümumi hidrogenin çıxımında payı qiymətləndirilib.

NƏTİCƏLƏR

1. Tərkibində müxtəlif qatılıqda Ra^{226} olan silikat sistemi sintez olunub. Qamma spektrometrik metodla sintez olunmuş silikat sistemlərində radiumun aktivlikləri təyin edilib, quruluş xüsusiyyətləri tədqiq olunub. Silikat sistemlərinə daxil edilmiş Ra^{226} , onun qız parçalanma məhsulları və onların arasında əsrlik tarazlıq şərti ilə buraxdıqları daxili şüalanma prosesləri nəticəsində ayrılan enerjilər təyin olunub.

2. Daxili və xarici qamma şüalanma nəticəsində radium tərkibli silikat sisteminin hidrat örtüyündə baş verən proseslər Fure-İQ spektroskopik və derivatoqrafik üsullarla tədqiq olunub. Müəyyən olunub ki, silikatın tərkibində Ra^{226} -nin aktivliyi artıqda hidrat örtüyü adsorbsiya olunmuş molekulyar suyun hesabına kəskin artır. Xarici qamma şüalanmanın təsiri altında radium tərkibli silikatlarda sürətli dehidratasiya və parçalanma prosesləri baş verir. Müxtəlif xarakterli adsorbsiya olunmuş su molekullarının parçalanma və desorbsiya prosesləri daxili şüalanma ilə stimullaşır və əlavə OH qruplarının əmələgəlmə prosesləri baş verir.

3. Müəyyən olunub ki, radioaktiv radiumun yaratdığı daxili şüalanmanın təsiri altında hidrat örtüklü silikatın elektrik keçiriciliyi artır. Temperatur artdıqca dehidratasiya prosesi və daxili şüalanmanın təsiri altında yaranmış qeyri-tarazlı yük daşıyıcılarının rekombinasiya prosesləri nəticəsində elektrik keçiriciliyi azalır və $T \geq 550^\circ\text{C}$ -də silikata məxsus keçiriciliyə bərabər olur. Xarici şüalanmanın təsiri altında silikat sisteminə xas elektrik keçiriciliyinin artımı daxili şüalanma ilə stimullaşır.

4. Radium tərkibli silikat sistemləri suyun radiolitik parçalanmasında radiasion-katalitik aktivliyə malikdir. Ra^{226} -nin silikatda aktivliyi artıqca onların iştirakı ilə suyun radiolitik parçalanmasından hidrogenin alınma sürəti və radiasiya kimyəvi çıxımlarında artım müşahidə olunur. Bu artım daxili şüalanmaların stimullaşdırıcı təsiri nəticəsində baş verir.

5. Xarici qamma şüalanmanın təsiri altında radium tərkibli silikat sistemindən emissiya olunan ikinci elektron şüalarının suyun radiolitik parçalanmasından

hidrogenin əmələ gəlmə proseslərində rolu təyin edilib. Müəyyən edilib ki, $A=6100\text{Bk/q}\cdot\text{s}$ olan silikat sisteminin iştirakı ilə suyun heterogen qamma radiolizində təmas mühitinə emissiya olunmuş elektronların iştirakı ilə hidrogenin çıxımı səthi səviyyədə radiolitik parçalanmadan alınan hidrogenin çıxımından təqribən 3-4 dəfə çoxdur. Yəni qamma-şüaların radioaktiv silikat sisteminə təsiri zamanı əmələ gələn ikinci elektron selinin əsas hissəsi təmas mühitinə emissiya edir.

6. Suyun radioaktiv silikat sisteminin iştirakı ilə heterogen radiolizindən hidrogenin alınması prosesinə temperatur və reaksiya mühitində suyun buxar sıxlığının təsiri qanunauyğunluqları aşkar olunub. Müəyyən edilib ki, radium tərkibli silikat sistemi $T\geq 473\text{K}$ temperatur oblastında suyun parçalanmasında termokatalitik aktivliyə malikdir və bu proseslərin rolu temperatur artdıqca artır. Temperaturun $T=300\div 673\text{K}$ oblastında artımında suyun tərkibində $A=6100\text{ Bk/q}\cdot\text{s}$ aktivlikdə Ra^{226} olan silikatın iştirakı termo-radiasion katalitik parçalanmasından molekulyar hidrogenin çıxımı təqribən ~ 30 dəfə artır. SiO_2 -nin tərkibinə $A=6100\text{ Bk/q}\cdot\text{s}$ aktivlikdə Ra^{226} daxil edildikdə $T=673\text{K}$ -də suyun termo-radiasion katalitik parçalanmasından hidrogenin çıxımı radioaktiv olmayan SiO_2 -yə nisbətən $\sim 1,5$ dəfə artır ki, bu da daxili şüalanmanın stimullaşdırıcı təsiri ilə izah oluna bilər. Alınmış nəticələr əsasında suyun radioaktiv silikatların iştirakı ilə radiasion- və radiasion-termokatalitik parçalanma proseslərinin mexanizmi verilib.

DİSSERTASIYANIN ƏSAS NƏTİCƏLƏRİ ÜZRƏ ÇAP OLUNMUŞ ELMİ İŞLƏRİN SİYAHISI

1. Qəribov A.A., Ağayev T.N., Mənsimov Z.A., Radium silikatın sintezi. M.Məlikzadənin 100 illik yubleyinə həsr olunmuş Beynəlxalq Konfrans “Nüvə enerjisinin dinc məqsədlərlə istifadəsi” 8-10 noyabr, 2010, s.90.
2. Гарибов А.А., Агаев Т.Н., Мансимов З.А., Гетерогенный гамма радиолиз радий – силиката.Синтез и свойства.Азәрбајсан Кімуя јурнал, №1, 2011, s. 177-181.
3. Гарибов А.А., Агаев Т.Н., Мансимов З.А., Сорбционные материалы для извлечения радионуклидов из водных систем на основе природных цеолитов. Журнал: Химические Проблемы, 2011, №1, с.111-118.
4. А.А.Қəribov, Т.Н. Ағайев, З.Ә.Мənsimov, Radiumun aktivliyinin $\text{Ra-SiO}_3+\text{H}_2\text{O}$ sistemində radiasiya termokatalitik proseslərə təsiri, Azərbaycan Respublikasının müstəqilliyinin 20 illiyinə həsr olunmuş Respublika Konfransı “Alternativ və bərpa olunan enerji mənbələrindən istifadənin perspektivləri”, 1-2 iyun 2011, səh.58.
5. А.А.Қəribov, Т.Н. Ағайев, З.Ә.Мənsimov, Ş.S.Ismayılov, Ə.М.Ələsgərov, М.Ү.Наşemi, S.М.Əliyev, Müxtəlif mühitlərdə radiasiya-oksidləşdirici işlənmənin fosfor örtüklü paslanmayan poladın səth müqavimətinin dəyişməsinə təsiri, Azərbaycan Respublikasının müstəqilliyinin 20 illiyinə həsr olunmuş Respublika Konfransı “Alternativ və bərpa olunan enerji mənbələrindən istifadənin perspektivləri”, 1-2 iyun 2011, səh.60.
6. Гарибов А.А., Агаев Т.Н., Мансимов З.А., Кинетически закономерности радиационно-гетерогенного разложения молекул воды в присутствии радий силиката. Журнал: Химические Проблемы, 2011, №3, с.452-458.
7. Гарибов А.А., Агаев Т.Н., Мансимов З.А., Алиев С.М., Алескеров А.М., Мусаева Ш.З. Кинетика радиационно-каталитического разложения молекул воды в присутствии радий силиката. IV Beynəlxalq konfrans “Nüvə enerjisinin dinc məqsədlərlə istifadəsi prespektivləri” 23-25 noyabr, 2011, s.121.

8. Гарибов А.А., Агаев Т.Н., Мансимов З.А., Радиационно-термокаталитические процессы в системе $Ra-SiO_3+H_2O$. 8-я Международная Конференция «Ядерная и радиационная физика» 20-23 сентября, 2011, Алма-Ата, Казахстан, с.93.
9. A.A.Garibov, T.N.Agayev, G.T. Imanova, Z.A.Mansimov, Regularities of radiation-catalytic system $Ra-SiO_3$ in water radiolysis, International Conference “Nuclear science and its application”, Samarkand, Uzbekistan, September 25-28, 2012, p.372-373.
10. A.A.Garibov, T.N.Agayev, G.T. Imanova, Z.A.Mansimov, A radiation – heterogeneous processes in the system $Ra-SiO_3+H_2O$, The V international conference prespectives of peaceful Use of nuclear energy, Baku -Azerbaijan, 21-23 november 2012, page 103.
11. Qəribov A.A., Mehdiyeva R.N., Mirzəyev M.N., Mənsimov Z.Ə., Təbii radionuklidlər, materiallar və onların istifadə perspektivləri, The V international conference prespectives of peaceful Use of nuclear energy, November 21-23, 2012-Azerbaijan, p.21-31.
12. Qəribov A.A., Mehdiyeva R.N., Mirzəyev M.N., Mənsimov Z.Ə., Uran və radium tərkibli materialların fiziki xassələrinin tədqiqi. Fizikanın müasir problemləri 4-cü respublika konfransının materialları. Bakı: Azərbaycan 2012, s.254-264.
13. Гарибов А.А., Агаев Т.Н., Мансимов З.А., Иманова Г.Т. Радиационно-термокаталитические процессы получения водорода из системы $Ra-SiO_3+H_2O$. 9-я международная конференция «Ядерная и радиационная физика», 24-27 сентября 2013г., Алма-Ата Казахстан, с. 220.
14. Агаев Т.Н., Мансимов З.А., Иманова Г.Т. Влияние температуры и плотности паров воды на выход молекулярного водорода в присутствии радий – силиката. АМЕА J. Xəbərlər “Fizika və Astronomiya”, №2, 2013, p.31—35.
15. Garibov A.A., Agayev T.N., Mansimov Z.A., Eyyubov K.T. Influence of temperature and density of water vapor on the yield of molecular hydrogen in

- the presence of radium-silicate. Journal of radiation researches , vol.1, №1, 2014- Baku, p.56-60.
16. Garibov A.A., Agayev T.N., Mansimov Z.A., Eyyubov K.T., Melikova S.Z. Investigation of radium orthosilicates by methods of FT-IR spectroscopy and derivatography. J. Austrian of Technical and Natural Sciences, №3, 2014, p.72-76.
 17. Гарибов А.А., Агаев Т.Н., Мансимов З.А., Гулиева Р.Т. Радиационно-гетерогенные процессы в системе $\text{RaO-SiO}_2+\text{H}_2\text{O}$. 10-я Международная Конференция «Ядерная и радиационная физика», 08-11 сентября, 2015, Курчатов, Казахстан.
 18. Агаев Т.Н., Мансимов З.А., Меликова С.З., Гетерогенный радиолиз воды в присутствии радий-силиката // Вопросы атомной науки и техники, серия «физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение», 2016, №4 (104), с. 26-31.
 19. T.N. Agayev, S.Z. Melikova, G.T. Imanova, K.T. Euyubov, Z.A.Mansimov, Radiation-thermocatalytic process of hydrogen from $\text{RaO-SiO}_2+\text{H}_2\text{O}$ mixture. ANAS Institute of Radiation Problems, Journal of Radiation Researches, Baku, 2016, vol.3, №1, p.74-82.
 20. Агаев Т.Н., Мансимов З.А., Radiation-catalytic processes on the surface of $\text{RaO-SiO}_2+\text{H}_2\text{O}$ / Международный Симпозиум «Новые Тенденции Развития Фундаментальной и Прикладной Физики: Проблемы, Достижения и Преспективы» Ташкент, 10-11 ноября, 2016 г, с.364-365.
 21. Т.Н.Агаев, З.А.Мансимов, С.М.Алиев, К.Т.Эюбов, Э.Р.Велиев, С.А.Сабзалиев, Изучение влияния гамма-излучения на дифференциально термический анализ радий-силиката. 11-я международная конференция «Ядерная и радиационная физика», г. Алматы, Республика Казахстан, 12-15 сентября 2017, с-194.
 22. Агаев Т.Н., Мансимов З.А., Алескеров А.М., Влияние гамма излучения на выход водорода в системе радий-силикат +вода в зависимости от

- активности радия, VIII международная конференция Семипалатинский испытательный полигон, 11-13 сентября 2018, с. 119-120.
23. З.А.Мансимов, Сорбционные материалы для извлечения радионуклидов из водных система на основе цеолитов, АМЕА Гәnc alim və mütəxəsislər şurası, Гәnc tədqiqatçı, 2020, VI cild, №1, s. 51-56.
 24. Z.A.Mansimov, Kinetics of radiation-thermocatalytic decomposition of water on the surface of radium-silicate depending on the density of water vapors, ANAS Institute of Radiation Problems, Journal of Radiation Researches, Baku, 2020, vol.7, №1, p. 52-56.
 25. T.N. Agayev, S.Z. Melikova, Z.A.Mansimov, M.M. Tagiyev, Study of the Influence of Aluminum Content on the Radiation-Catalytic Activity of Aluminosilicate in the Process of Water decomposition, Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2022, vol58, №4, page 677-679.
 26. Z.A.Mansimov, Paramagnetic centers in gamma irradiated $(\text{RaO})_x(\text{SiO}_2)_y$ samples with adsorbed water, Journal Chemical Problems, 2022 №3 (20), page 277-281.

İSTİFADƏ EDİLMİŞ ƏDƏBİYYAT SİYAHISI

1. Аккерман, А.Ф., Вторичные электронные излучение из твердых тел под действием гамма-квантов / М.Я. Грудский, В.Б. Смирнов // М. Энергоиздат, -1986, -с.168.
2. Гарибов, А.А., Закономерности радиационно – каталитического действия систем Me^{2+} - SiO_2 в процессе радиолитического разложения воды / М.Я. Бакиров, Я.Д. Джафаров // Химия высоких энергий, -1984, т.18, №6, -с.502-505.
3. Гарибов А.А., Влияние катионов на каталитические свойства силикагеля при радиолитическом разложении адсорбированных молекул воды / М.М. Меликзаде, М.Я. Бакиров // Химия высоких энергий, -1982, т.16, №2, -с.130-134.
4. Гарибов А.А., Радиационно-каталитическое действия оксидных катализаторов в процессе разложения воды / Радиационно- каталитические процессы в дисперсных средах, Сборных научных трудов, под. ред. В.Н. Пармон, Новосибирск, Наука, Сибирское отделение, -1992, -с.121-161.
5. Гарибов А.А., Гетерогенный гамма-радиолитический разложение воды в присутствии уранил-силиката / Т.Н. Агаев // 9-я международная конференция ядерная и радиационная физика, Казахстан, -2013, -с.187.
6. 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.
7. Гарибов А.А., ИК - спектроскопическое исследование уранилортосиликатов / Р.Н. Мехтиева, Н.Н. Гаджиева, М.Н. Мирзоев // АМЕА хәбәрләр, fizika-texnika və riyaziyyat elmləri seriyası, -2011, №2, -с. 88-91.
8. Гарибов А.А., Исследование уранилортосиликатов методами ИК-спектроскопии и дериватографии / Р.Н. Мехтиева, М.Н. Мирзоев // Вопросы атомной науки и техники, Сер. Физика радиационных

- повреждений и радиационное материалвведение, -2012, в.78, №2, -с. 134-138.
9. Гольберт К.А., Введение в газовую хроматографию / М.С. Вигдергауз // 3-е изд., прераб.и доп: Химия, -1990, с. 352.
 10. Джафаров Я.Д., Расчет поглощенной дозы гамма- облучения в оксидных диэлектриках / А.А. Гарибов, С.А. Алиев // Атомная энергия, -1987, т.63, вып.4, -с. 269-270.
 11. Каплан И.П., Исследование первичных процессов радиолиза воды методом математического моделирования // Химия высоких энергий, -1991, т.25, №4, -с. 26-38.
 12. Мирзоев М.Н., Синтез, структур и свойства уранилортосиликатов / Ядерная и радиационная физика. 8-я международная конференция, Казахстан, -2011, -с.102.
 13. Пикаев А.К., Современная радиационная химия, Радиолиз газов и жидкостей / Наука, -1992, -с. 440.
 14. Силинь А.Р., Точеные дефекты и элементарные возбуждение в кристаллах и стеклообразном SiO_2 / А.Н. Трухин // Знатнее, -1985, -с.206-214.
 15. Третьяков Н.Ю., Лабораторный практикум, / Хроматография, Изд-во Тюменского ГУ, -2008, -с.145.
 16. Царев Н.И., Практическая газовая хроматография / В.И. Царев, И.Б. Катраков // Изд-во Алтайского ГУ, -2000, -с.156.
 17. Шаповалова Е.Н., Хроматографические методы анализа / А.В. Пирогов // Москва, МГУ, -2007, -с.109.
 18. Штруппе Х.Г., Руководство по газовой хроматографии / Э.Р. Лейбница // Под редакцией М.:Мир, -1988, т.2, -с. 480.
 19. Эланго М.А., Элементарные неупругие радиационные процессы / М. Наука, -1988, -с.15.
 20. Green J.B., Differential Track Structure of Electrons in Liquid Water / J.A. LaVerne // Radiation Physics and Chemistry, -1988, v.32, -p. 99-103.

21. Aleksandrov A.B., Radiolysis of Adsorbed Substances on Oxide Surfaces / J. Phys. Chem., -1991, v.65, -p.847-856.
22. Amme M., Effects of colloidal and dissolved silica on the dissolution of UO₂ nuclear fuel in groundwater leaching tests / H.L. Aldave, M.E. Betti // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, -2004, v.261, №2, -p.327-336.
23. Amme M., Raman microspectrometric identification of corrosion products formed on UO₂ nuclear fuel during leaching experiments / B. Renker, B. Schmid // Journal of Nuclear Materials, -2002, v.306, -p.202–212.
24. Amme M., Uranium secondary phase formation during anoxic hydrothermal leaching processes of RaO nuclear fuel // T. Wiss, P. Boulet // Journal of Nuclear Materials, -2005, v.341, -p.209–223.
25. Aoki M., Hydrogen Formation from Water Adsorbed on Zeolite During Gamma Irradiation / C. Nakazato, T. Masuda // Bull. Chem. Soc. Japan, -1988, v.61, -p.1899-1906.
26. Barr N.F., Hydrogen atoms in the radiolysis of water / A.O. Allen // J. Phys. Chem., -1959, v.63, -p.928-931.
27. Beleuta I.L., Stoichiometry of RaO-SiO₂ vitroceraamics / Journal of Nuclear Materials, -1969, v.33, p.124-127.
28. Besenbuch, G. E., High Efficiency Generation of Hydrogen Fuels using nuclear power / L.C. Brown, J.F. Funk, S.K. Sowler // Nuclear production of hydrogen, Paris, France, -2000, -p. 205-218.
29. Brewer K. J., Supramolecular Complexes as Photocatalysts for the Production of Hydrogen from Water / M.U. Elvington // S. Patent, -2006, -p.122.
30. Bruce M.N., Thermal reactions of uranium metal, RaO, U₃O₈, UF₄, and RaOF₂ with NF₃ to produce UF₆ / S. Randall, A. Kozelisky, M. Edwards // Journal of Nuclear Materials, -2009, v.394, -p.166–173.
31. Buxton G.V., Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$) in aqueous solution / C.L. Greenstock, W.P. Helman // J. Phys. Chem. Ref. Data., -1988, v.17, -p.513-531.

32. Catlow C.R., Point defect and electrical properties of radium dioxide / Proc. R. Soc., London, -1977, v.0049, -p.533-561.
33. Cecal Al., Hydrogen yield from water radiolysis in the presence of zeolites / D. Colisnic, K. Popa // Central European Journal of Chemistry, -2004, v.2, №.2, -p.247-253.
34. Cecal Al., Use of some oxides in radiolytical decomposition of water / M. Goanta, M. Palamaru // Radiation Physics and Chemistry, -2001, V.62, №.4, -p.333-336.
35. Cecal Al., Hydrogen yield from water radiolysis in the presence of some pillared clays / O. Hauta, A. Macovei // Revue Roumaine de Chimie, -2008, v.53, №.9, -p.875-880.
36. Cecal Al., Radiolytic splitting of water molecules in the presence of some supramolecular compounds / A. Paraschivescu, K. Popa // Journal of Serbian Chemical Society, -2003, v.68, №.7, -p.593-598.
37. Chemirisov S.C., Formation trapping and kinetics of H atoms in wet zeolites and mesoporous silica / D.W. Werst, A.D. Trifunac // Radiation Physics and Chemistry, -2001, v.60, №.4, -p.405-410.
38. 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.
39. Cojocaru L.N., Defect-annealing in fission-fragment-damaged RaO-SiO₂ system // Journal of Nuclear Materials, -1970, v.34, -p.135-141.
40. Cojocaru L.N., Effects of fission fragments on electric properties of the RaO-SiO₂ system // J. Phys. Stat. Sol., -1968, v.29, -p.119-122.
41. Cojocaru L.N., Influence of nuclear radiation on the electrical conductivity and thermo-electric power of the RaO-SiO₂ system // Journal of Nuclear Materials, -1969, v.32, -p.346-350.

42. Collinson E., Evidence for the unit negative charge on the hydrogen atom formed by the action of ionising radiation on aqueous systems / F.S. Dainton, D.R.Smith// Proc. Chem. Soc., -1962, -p.140-141.
43. Czapski G., The nature of the reducing radical in water radiolysis / H.A. Schwarz // J. Chem. Phys., -1962, v.66, -p.471-474.
44. David M., Biogenic nanoparticulate RaO: Synthesis, characterization and factors affecting surface reactivity / F.F. Singer, E. Gordon // Geochimica et Cosmochimica Acta., -2009, v.73, -p.3593–3611.
45. Dickson L.W., Review of applications of radiolysis in the absorbed state / A. Singh // A Proc. Ann. Conf. Can. Nucl. Soc., -1986. V.7, -p. 1-76.
46. Forsyth R.S., Examination of reaction products on the surface of RaO fuel exposed to reactor coolant water during power operation / T. Jonsson, O. Mattsson // SKB Technical Report, -1990, p-.90-97.
47. Frances V., The crystal chemistry of the uranyl silicate minerals / D. Stohl, K. Smith // American Mineralogist., -1981, v. 66, p.610-625.
48. Bouniol, P., Bjergbakke, E.A. Comprehensive model to describe radiolytic processes medium // Journal of Nuclear Materials, -2008. v.372(1), -p.1-15.
49. 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.
50. 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.
51. 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.

52. Garibov A.A., Influence of the Polymorphous Forms of the Oxide and the Temperature on the Transfer of Energy During Radiation-Induced Heterogeneous Processes in the $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ System // High Energy Chemistry, -1991. v.25, -p.86-96.
53. Garibov A.A., Radiolysis of Adsorbed Water Molecules on the Oxides Al_2O_3 , La_2O_3 , Er_2O_3 , and BeO // High Energy Chemistry, -1982, v.16, -p.177-178.
54. 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.
55. Garrett B. C., The Role of Water on Electron-Initiated Processes and Radical Chemistry // Issues and Scientific Advances, Chemical Reviews, -2005, v.105, -p.355-389.
56. Giammar D.E., Effect of diffusive transport limitations on RaO dissolution / J.M. Cerrato, M. Vrajesh // Water Research, -2012, v.46 -p.6023-6032.
57. Glanz G., "L'influence de l'irradiation par fragments de fission sur la diffusivite thermique des masses vitroceramiques du systeme RaO-SiO_2 / O. Radulescu // Journal of Nuclear Materials, -1970, v.35, -p.102-108.
58. Garibov, A.A. Radiation-heterogenic processes of hydrogen accumulation in water-cooled nuclear reactors // NUKLEONIKA, -2011, v.56(4), -p.333-342.
59. Moll H., Sunthesis and characterization of uranyl-ortosilicate $(\text{RaO})_2\text{SiO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / W. Matz, G. Schuster, E. Brendler, G. Brendhard, H. Nitche // Journal of Nuclear Materials, -1995, v.227, -p.40-49.
60. Hauta O., Radiolytic output of hydrogen as environmentally friendly energy vector / A. Macovei, G. Apostolescu // Environmental Engineering and Management Journal, -2009, v.8, №.1, -p.91-95.
61. Hayon E., "vidnfr twkinds of — tmsl in thrditi h mistr of water / A.O. Allen // J. Phys. Chem., -1961, v.65, -p.2181-2185.
62. Hyo-Uk Kim., Electrical properties of bulk silicon dioxide and SiO_2/Si interface formed by tetraethylorthosilicate (TEOS)-oxygen plasma enhanced chemical

- vapor deposition / S.W. Rhee // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, -2000, v.11, -p.579-586.
63. Iwasawa M., First-Principles Calculation of Point Defects in radium Dioxide / Y. Chen, Y. Kaneta // *Materials Transactions*, -2006, v.47, №.11, -p.2651-2657.
 64. Jay LaVerne A., H₂ production in the radiolysis of water on RaO and other oxides / L. Tandon // *J. Phys. Chem. B.*, -2003, v.107, -p.13623-13628.
 65. Garibov, A.A. Water Radiolysis in the Presence of Oxides // 5-th Tihany Symposium on Radiation Chemistry, -1983. v.1, -p.377-384.
 66. Kapoor K., Fracture properties of sintered RaO ceramic pellets with duplex microstructure / A. Ahmad // *Journal of Nuclear Materials*, -2007, v.366, -p.87-98.
 67. Kharlamov V.F., Kinetics of Heterogeneous Recombination of Hydrogen Atoms on Solid Surfaces // *React. Kinet. Catal. Lett.*, -1997, v.61, -p. 123-128.
 68. La Verne J. A., Hydrated Electron Yields in the Radiolysis of Water with Protons / I. Stefanic, S. Pimblott // *M. Proceedings of the Japanese Society for Radiation Chemistry*, -2004, -p.29-31.
 69. La Verne J. A., Detection of Gaseous Products in the Radiolysis of Aqueous-Solutions // *Journal of Physical Chemistry*, -1988, v.92, p. 2808-2809.
 70. La Verne J.A., Development of Radiation Chemistry Studies of Aqueous Solutions with Heavy Ions // *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms.*, -1996, v.107, -p.302-307.
 71. La Verne J. A., OH radicals and oxidizing products in the gamma radiolysis of water // *Radiation Research.*, -2000, v.153, -p.196-200.
 72. La Verne J. A., Track effects of heavy ions in liquid water // *Radiation Research*, -2000, v.153, -p.487-496.
 73. La Verne J.A., Production of HO₂ within the track core in the heavy particle radiolysis of water / W.G. Burns // *Journal of Physical Chemistry*, -1985, v.89, -p.242-243.
 74. La Verne J.A., Heavy ion radiolysis of organic materials / Z. Chang // *Radiation Physics and Chemistry*, -2001, v.60, -p.253-257.

75. La Verne J.A., Effect of phase on the stopping and range distribution of low-energy electrons in water / A. Mozumder // *Journal of Physical Chemistry*, -1986, v.90, -p.3242-3247.
76. La Verne J. A., Energy-loss and thermalization of low-energy electrons / A. Mozumder // *Radiation Physics and Chemistry*, -1984, v.23, -p.637-660.
77. La Verne J.A., Use of dipole oscillator strength in the calculation of the range of electrons in various gases / S.M. Pimblott // *Radiation Physics and Chemistry*, -1991, v.38, -p.75-81.
78. La Verne J.A., Diffusion-kinetic modeling of the cooperative effect of scavengers on the scavenged yield of the hydroxyl radical / S.M. Pimblott // *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, -1993, v.89, -p.3527-3532.
79. La Verne J.A., Diffusion-kinetic modeling of the electron radiolysis of water at elevated-temperatures / S.M. Pimblott // *Journal of Physical Chemistry*, -1993, v.97, -p.3291-3297.
80. La Verne J.A., Effect of elastic collisions on energy deposition by electrons in water / S.M. Pimblott // *Journal of Physical Chemistry A*, -1997, v.101, -p.4504-4510.
81. La Verne J.A., New mechanism for H₂ formation in water / S.M. Pimblott // *Journal of Physical Chemistry A*, -2000, v.104, -p.9820-9822.
82. La Verne J.A., Scavenger and time dependences of radicals and molecular products in the electron radiolysis of water - examination of experiments and models / S.M. Pimblott // *Journal of Physical Chemistry*, -1991, v.95, -p.3196-3206.
83. La Verne J.A., Diffusion-kinetic modeling of the gamma-radiolysis of liquid cycloalkanes / S.M. Pimblott // *Journal of Physical Chemistry A*, -1997, v.101, -p.1628-1634.
84. La Verne J.A., Track effects in the radiolysis of water - HO₂. Production by 200-800-MeV Carbon-Ions / R.H. Schuler // *Journal of Physical Chemistry*, -1992, v.96, -p.7376-7378.

85. La Verne J. A., Bibliographies on radiation-chemistry studies of the heavy particle radiolysis of liquids and aqueous-solutions / R.H. Schuler // Radiation Physics and Chemistry, -1981, v.17, -p.5-20.
86. La Verne J.A., Intratrack reactions of cyclohexyl radicals in the heavy-ion radiolysis of cyclohexane / R.H. Schuler // Journal of Physical Chemistry, -1992, v.96, -p.2588-2593.
87. La Verne J.A., Track Effects in Radiation-Chemistry - Production of HO₂ within the track core in the heavy-particle radiolysis of water / R.H. Schuler, Journal of Physical Chemistry, -1986, v.90, -p.3238-3242.
88. La Verne J.A., H₂ Production in the radiolysis of water on RAO and other oxides / L. Tandon // Journal of Physical Chemistry B, -2003, v.107, -p.13623-13628.
89. La Verne J.A., Ion radiolysis of methylene blue / H.L. Tandonet // Radiation Physics and Chemistry, -2005, v.72, -p.143-147.
90. La Verne J.A., H₂ formation from the radiolysis of liquid water with zirconia // J. Phys. Chem. B., -2005, v.109, -p.5395-5397.
91. La Verne J.A., New mechanism for H₂ formation in water // J. Phys. Chem. A., -2000, v.104, -p.9820-9822.
92. La Verne J.A., Decomposition of water by very high linear energy transfer radiations // J. Phys. Chem., -1983, v.87, -p.4564-4565.
93. La Verne Jay A., H₂ Production in the Radiolysis of aqueous SiO₂ suspensions and Slurries // J. Phys. Chem. B., -2003, v.107, -p.7277-7280.
94. Le Caër S., Radiolysis of confined water: Hydrogen production at a high dose rate // Chemphyschem., -2005, v.6, p.2585-2596.
95. 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.

96. Lungu S., Some theoretical aspects in the spinodal decomposition and crystallization of silicate melts, experimental results for the RaO–SiO₂ system // Journal of Nuclear Materials, -1973, v.48, -p.165-171.
97. Lungu S., Some theoretical aspects in the spinodal decomposition and crystallization of silicate melts. experimental results for the RaO–SiO₂ system // Journal of Nuclear Materials, -1973, v.48, -p.165-171.
98. Lungu S., Dimensional changes in RaO-SiO₂ vitroceraamics during irradiation Radiation Effects and Defects in Solids // Incorporating Plasma Science and Plasma Technology, -1970, v.5, N.2, -p.173-182.
99. Maeda Y., Hydrogen gas evolution from water included in silica gel cavity and on metal oxides with gamma-ray irradiation // Journal of Nuclear and Radiochemical Sciences, -2005, v.6, №.2, -p.131-134.
100. Nakamichi S., The phase state at high temperatures in the MO_x–SiO₂ system // Journal of Nuclear Materials, -2009, v.389, -p.191–196.
101. Nakamura A., Thermodynamic analysis on point defects of RaO at relatively small deviation from stoichiometry between 600 °C and 1400°C // Journal of Nuclear Materials, -1986, v.140, p.113-130.
102. Nakashima M., Radiolysis Hydrogen Gas Formation from Water Adsorbed on Type A Zeolites // Radiat. Phys. Chem., -1993. v.41, -p. 461-468.
103. Nakashima M., Radiolytic hydrogen gas formation from water adsorbed on type Y zeolites // Radiation Physics and Chemistry., -1996, v.47, №.2, -p.241-245.
104. Nicolas L., Sintering behaviour and microstructural evolution of ultrapure-alumina containing low amounts of SiO₂// Journal of the European Ceramic Society, -2008, v.28, -p.205–215.
105. Ouerdane H., Radiolysis of water confined in porous silica: a simulation study of the physicochemical yields // J. Phys. Chem. C., -2010, v.114, - p.12667-12674.
106. Pascal P., The RaO–ZrO₂ system at high temperature (T > 2000 K): importance of the meta-stable phases under severe accident conditions // Journal of Nuclear Materials, -2005, v.344, -p.259–264.

107. Pastina B., The influence of water chemistry on the radiolysis of the primary coolant water in pressurized water reactors // J. Nucl. Mat., -1999, v.264, -p.309-318.
108. Pastina B., Effect of molecular hydrogen on hydrogen peroxide in water radiolysis // J. Phys. Chem. A., -2001, v.105, -p.9316-9322.
109. Pastina B., Effect of Molecular Hydrogen on Hydrogen Peroxide in Water Radiolysis // Journal of Physical Chemistry A, -2001, v.105, -p. 9316-9322.
110. Pastina B., 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.
111. Pastina B., Hydrogen Peroxide Production in the Radiolysis of Water with Heavy Ions // Journal of Physical Chemistry A, -1999, v.103, -p.1592-1597.
112. Petrik N.G., Interfacial energy transfer during gamma radiolysis of water on the surface of ZrO₂ and some other oxides // J. Phys. Chem. B., -2001, v.105, -p.5935-5944.
113. Petrov Y. B., Behavior of Melts in the RAO–SiO₂ System in the Liquid–Liquid Phase Separation Region // Glass Physics and Chemistry, -2009, v.35, No2, -p.199–204.
114. Pimblott S.M., Stochastic simulation of the electron radiolysis of water and aqueous solutions // J. Phys. Chem. A, -1997, v.101, -p.5828-5838.
115. Pimblott S. M., Molecular Product Formation in the Electron Radiolysis of Water // Radiation Research, -1992, v.129, -p.265-271.
116. Pimblott S. M., Comparison of stochastic and deterministic methods for modeling spur kinetics // Radiation Research, -1990, v.122, -p.12-23.
117. Pimblott S. M., Diffusion-kinetic theories for let effects on the radiolysis of water // Journal of Physical Chemistry, -1994, v.98, -p.6136-6143.
118. Pimblott S. M., Models for the Radiation-Chemistry of Aqueous-Solutions // Radiation Protection Dosimeter, -1994, v.52, -p.183-188.
119. Pimblott S. M., Scavenger Concentration Dependences of Yields in Radiation-Chemistry // Journal of Physical Chemistry, -1992, v. 96, -p.746-752.

120. Pimblott S. M., Stochastic Simulation of the Electron radiolysis of Water and aqueous solutions // Journal of Physical Chemistry A, -1997, v.101, -p.5828-5838.
121. Pimblott S.M., Effect of Electron Energy on the Radiation Chemistry of Liquid Water // Radiation Research, -1998, v.150, -p.159-169.
122. Popovici E., Retention of RaO^{2+} ions from simulated residual waters on Romanian pillared clays // Revue Chimie Bucharest, -2006, v.57, №.7, -p. 675-678.
123. Prodan A., Thermogravimetric studies of RAO-SiO_2 // Journal of Nuclear Materials, -1974, v.52, -p.333-335.
124. Rahier A., Hydrogen production associated to the treatment of nuclear wastes, in nuclear production of hydrogen, first information // Exchange Meeting, Paris, France, -2000, -p. 197-204.
125. Ray L.F., A Raman and infrared spectroscopic study of the uranyl silicates // Spectrochimica Acta Part A, -2006, v.64, -p.308–315.
126. Rotureau P., Radiolysis of confined water: molecular hydrogen formation // ChemPhysChem., -2006, v.6, -p. 1316-1323.
127. 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.
128. Saltonnay G., Alpha-radiolysis effects on RaO alteration in water // Journal of Nuclear Materials, -2001, v.288, -p.11-19.
129. Sattonnay G., Alpha-radiolysis effects on RaO alteration in water // Journal of Nuclear Materials, -2001, v.288, -p.11-19.
130. Srivastava J.K, Electrical Conductivity of Silicon Dioxide Thermally Grown on Silicon // Journal of The Electrochem. Soc., -1985, v.132, №4, -p.955-963.
131. Stefanic I., Temperature Dependence of the Hydrogen Peroxide Production in the Gamma-Radiolysis of Water // Journal of Physical Chemistry A, -2002, v.106, -p.447-452.
132. Sunder S., Oxidation of CANDU uranium oxide fuel by air in gamma radiation at 150°C // Journal of Nuclear Materials, -1996, v.231, -p.121 – 131.

133. Sunder S., Oxidation and dissolution of nuclear fuel (RaO) by the products of the alpha radiolysis of water // *Journal of Nuclear Materials*, -1997, v.244, -p.66-74.
134. Sun-Ho Kang., Non-stoichiometry, electrical conductivity and defect structure of hyper-stoichiometric RaO_x at 1000°C // *Journal of Nuclear Materials*, -2000, v.227, -p.339-345.
135. Thomas M., Semiconductive properties of uranium oxides // *For the Waste Management 2001 Symposium, Arizona*, -2001, -p.110.
136. Trygve E., Dissolution of irradiated fuel: a radiolytic mass balance study // *Journal of Nuclear Materials*, -1995, v.227, -p.76-82.
137. Trygve E., Radiation induced dissolution of RaO based nuclear fuel – A critical review of predictive modeling approaches // *Journal of Nuclear Materials*, -2012, v.420, -p.409–423.
138. Yamamoto T.A., Hydrogen gas evolution from alumina nanoparticles dispersed in water irradiated with γ -ray // *Nanostructured Materials*, -1999, v.12, №.5, -p. 1045-1048.
139. Yildiz M., Efficiency of hydrogen systems using alternative nuclear energy technologies // *International Journal of Hydrogen Energy*, -2006, v.31, №.1, -p.77-92.
140. Yoshida T., Utilisation of gamma-ray irradiation production from water // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, -2007, v.272, №.3, -p.471-476.
141. Younsuk Y., Electronic Structure of RaO from the Density Functional Theory with On-Site Coulomb Repulsion // *Journal of the Korean Physical Society*, -2007, v.50, No 5, -p. 1285-1289.
142. Kajihara K., Interstitial OH Radicals in F2-Laser-Irradiated Bulk Amorphous SiO₂ // *J. Phys.Chem. B*, -2006, vol. 110, no. 21, -p. 10224-10227.
143. LaVerne J.A., OH-radicals and oxidizing products in the gamma-radiolysis of water // *Radiation Research*, -2000, vol. 153, -p. 196-200.
144. LaVerne J.A., New mechanism for H₂ formation in water // *Journal of Physical Chemistry A*, -2000, vol. 104, -p. 9820-9822.