

PACS: 73.63.–b; 82.50.Kx

İONLAŞDIRICI ŞÜALARIN TƏSİRİLƏ NANOHISSƏCİK/SU SİSTEMİNDƏ NANOHISSƏCİK SƏTHİNDƏN SU DAXİLİNƏ EMİSSİYA OLUNAN ELEKTRONLARIN FAİZ NİSBƏTİNİN HESABLANMASI

Y.D. Cəfərov¹, S.M. Bəşirova², V.S. Mirzəyev¹, K.T. Eyyubov¹

¹AMEA Radiasiya Problemləri İnstitutu

²MAKA- Elmi Tədqiqat Aerokosmik İnformatika İnstitutu

yadjafarov@rambler.ru

Xülasə: Maye suda suspenziya olunan R radiuslu nanohissəcik daxilində şüalanmanın təsiri ilə əmələ gələn elektronlar hissəcik daxilində bütün istiqamətlərdə eyni ehtimalla diffuziya olunaraq, kinetik enerjisini elastiki və qeyri-elastiki toqquşma nəticəsində tədricən itirirlər. Həmin elektronların bir hissəsi prosesin fiziki və fiziki-kimyəvi mərhələlərində nanohissəcik səthinə qədər daşınaraq su daxilində emissiya olunurlar. Monte-Karlo, addımlama, birqat toqquşma metodlarından istifadə edərək, Mathcad proqramı əsasında elektronların trayektoriyaları izlənilmiş və nanohissəcik səthindən su daxilində emissiya olunan elektronların emissiyasının faiz nisbəti hesablanmışdır. Hesablamalardan məlum olmuşdur ki, emissiya faizi nanohissəciyin ölçüsündən və elektronların kinetik enerjisindən asılı olaraq dəyişir və orta qaçış məsafəsi $\lambda \geq 2R$ şərtini ödəyən elektronların əksəriyyəti nanohissəcik səthindən su daxilində emissiya olunurlar. Emissiya olunan elektronlar maye su daxilində öz kinetik enerjisini tədricən itirərək əvvəlcə istilik elektronlarına çevrilirlər, sonra isə salvatlaşirlər.

Açar sözlər: nano-hissəcik, elektronların emissiyası, radiasiya-kimyəvi çıxım

1. Giriş

Son zamanlar hissəcik səthində suyun radiolizi prosesində əmələ gələn molekulyar hidrogenin radiasiya-kimyəvi çıxımının hissəciyin ölçülərindən kəskin asılılığı müşahidə olunmuşdur. Xüsusilə də nano-ZrO₂ səthində [1] bu qiymət böyük, su daxilində suspenziya olunan kiçik ölçülü hissəciklərdə [2] bu qiymət daha böyük alınmışdır. Maye su daxilində suspenziya olunan silikat nanohissəcikləriə [3,4] aparılan tədqiqat işlərində H₂-nin radiasiya-kimyəvi çıxımı da böyük alınmışdır. Təklif olunmuşdur [3] ki, molekulyar hidrogenin bu artımı şüalanmanın təsiri ilə silikat daxilində əmələ gələn enerji daşıyıcısı olan elektronların onu tərk edərək maye fazaya yəni su daxilində emissiya olunması ilə əlaqəli ola bilər. Suyun nano ölçülü silikat səthində radiolizi prosesində məsamələrin ölçüləri kiçildikdə OH-ın çıxımı [5] azalır, H₂ və H₂O₂-nin çıxımları [6] isə artır.

Deyilənləri nəzərə alsaq heterogen sistemlərdə suyun radiolizi prosesini üç hissəyə bölmək olar:

- Təmiz suyun homoden radiolizi;
- Bərk cisim səthində adsorbsiya olunan suyun heterogen radiolizi;
- Bərk cisim səthindən maye fazaya emissiya olunan elektronların təsiri ilə suyun radiolizi.

Maye fazada təmiz suyun radiolizi prosesləri müxtəlif müəlliflər tərəfindən [7-10] müxtəlif yanaşmalarda nəzəri olaraq riyazi modellər əsasında izlənilmişdir.

Querdane H. və digər müəlliflər Monte-Karlo metodundan istifadə edərək su daxilində suspenziya olunan amorf SiO₂ sisteminə ionlaşdırıcı şüaların təsiri ilə prosesin fiziki və fiziki-kimyəvi mərhələlərində fazalararası sərhəddən elektron daşınmasını modelləşdirərək hesablamışlar və müəyyən etmişlər ki, suya emissiya olunan elektronların çıxımı nanohissəciyin

ölçüsündən asılı olaraq dəyişir [11] və bu nəticələr təcrübələrdən alınan nəticələrlə üst-üstə düşürlər [12].

Su daxilində suspenziya olunan müxtəlif nano ölçülü oksidlərə (SiO_2 , ZnO , Al_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 və Er_2O_3) ionlaşdırıcı şüaların təsiri ilə oksidlərdən su daxilinə elektron emissiyası [13] müəyyən edilmişdir. Tədqiq edilmişdir ki, yarımqeçirici/maye sərhəddində elektron köçürmə həmişə mövcuddur. Su daxilində salvatlaşan elektronların spektri sübut edir ki, pikosaniyə-nanosaniyə oblastıda dəyişməyir, nanosaniyə-mikrosaniyə oblastında isə güclü fərq alınır.

SiC (α -faza, β -faza) nanohissəcik/su sisteminə γ -kvantlar və 5 MeV enerjili ^4He ionlarının təsirindən suyun çevrilməsindən alınan molekulyar hidrogenin alınması [14] tədqiq edilmişdir. Tədqiqat işi iki şəkildə: 1) suyun adsorbsiyası, 2) suda SiC -in suspenziyası şəklində aparılmışdır. Spektroskopik analizlər sübut etmişdir ki, şüalanmanın təsiri ilə α -faza β -fazaya keçir və SiC səthində silisiumun oksidləşməsi, yəni SiO_2 prosesi baş verir və suspenziyalı sistemdə hidrogenin çıxımı böyük alınır.

Müxtəlif məsaməli (1-57 nm) süşə nanohissəciklərin suda suspenziyasına 20 nsan impulsu qamma-kvantların təsiri zamanı salvatlaşan elektronların zamana görə çıxımına [15] baxılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, 1 nm hissəcik məsamələrində salvatlaşan elektronların çıxımı təmiz suya nəzərən 2 dəfə çox alınır. Bu onu sübut edir ki, şüalanmanın təsiri ilə bərk cisim daxilində əmələ gələn elektronların bir qismi bərk cisim səthindən maye fazaya emissiya olunur.

Heterogen sistemlərdə suyun radiolizi prosesinə daha çox fiziki parametrlər təsir göstərə bilər:

- Materialın həndəsi quruluşu,
- Nanohissəciyin səthaltı işlək fazanın həcmindən, hansı ki, orada şüalanmanın təsiri ilə əmələ gələn enerji daşıyıcıları (elektronlar, ionlar və eksitonlar) diffuziya olunaraq səth vasitəsilə suya ötürülür və suyun parçalanmasında iştirak edə bilərlər.

Tədqiq olunan nanohissəciyi radiusu R olan sfera şəklində qəbul edək. Maddənin sıxlığı ρ olarsa, bir nanohissəciyə uyğun həcm $V_1 = \frac{4\pi R^3}{3}$, səthin sahəsi $S_1 = 4\pi R^2$ kütləsi

$m_1 = \rho V_1 = \frac{4\pi \rho R^3}{3}$ kimi təyin edilir. Verilənləri nəzərə alsaq m kütləli maddə daxilində

suspenziya olunan nanohissəciklərin sayını $N = \frac{m}{m_1} = \frac{3m}{4\pi \rho R^3}$ kimi təyin etmək olar. Digər

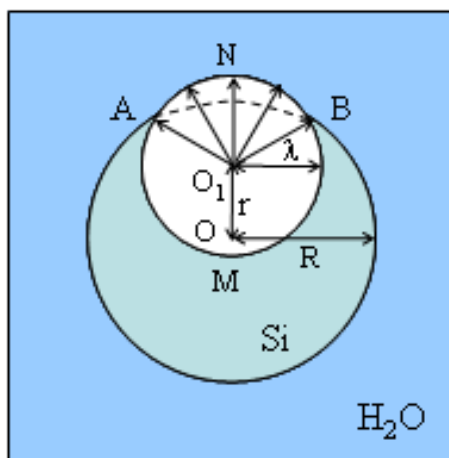
tərəfdən $m = N \cdot m_1$ və $S = N \cdot S_1$ nəzərə alsaq, hissəciyə uyğun xüsusi səthin sahəsi (vahid kütləyə uyğun sahə) aşağıdakı ifadəsi əsasında təyin etmək:

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

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

İonlaşdırıcı şüaların (γ -kvantların) təsiri ilə sfera daxilində əmələ gələn enerji daşıyıcılarının (elektron-deşik cütü, eksitonlar və s.) konsentrasiyasını bütün həcm boyunca eyni götürsək və hər bir enerji daşıyıcısının orta sərbəst qaçış məsafəsi λ_i olarsa, hissəciyin O mərkəzindən r_1 məsafədə $\Delta r_i \rightarrow 0$ qalınlıqda O_i mərkəzində keçən kürə qurşağının həcmi $V_i = 4\pi r_i^2 \Delta r_i$ kimi təyin etmək olar. Kürə qatına uyğun bütün həcmdə eyni ehtimalla əmələ gələn

və bütün istiqamətdə eyni ehtimalla diffuziya olunan (şəkil 1) enerji daşıyıcısı olan elektronların səthə diffuziyası barədə model qurulmuşdur.



Şək. 1. Su daxilində suspenziya olunan R radiuslu silisium hissəciyinin enerji daşıyıcılarının sərbəst qaçış məsafələrinə görə şərti ayrılışı (R nano-hissəciyin radiusu, λ -enerji daşıyıcılarının sərbəst qaçış məsafələri, r -nanohissəciyin mərkəzindən tədqiq olunan O_1 nöqtəsinə qədər olan məsafədir)

Deməli silisiumun həm kütləsi, həm də ölçüsü dəyişirsə, suya ötürülən enerji daşıyıcıları, ona uyğun molekulyar hidrogenin radiasiya-kimyəvi çıxımı da dəyişir. Çünki bu enerji səth vasitəsilə ötürülür. Lakin hər bir ölçülü hissəciklərin mühitdə müəyyən qatılığından sonra enerji daşıyıcıları və aralıq məhsulların əmələgəlmə prosesləri arasında tarazlıq yaranır. Şüalanmanın təsiri ilə O_1 mərkəzində əmələ gələn enerji daşıyıcısı bütün istiqamətdə bərabər ehtimalla yayılırsa, onda hissəciyin ANB kürə seqmenti hissəsinə uyğun hissəcik səthindən maye fazaya (su daxilinə) emissiya olunacaq, hissəciyin AMB kürə seqmentinə uyğun ehtimalla isə hissəcik həcmində qalar. Səthdən emissiya olunan elektronların faiz nisbəti:

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

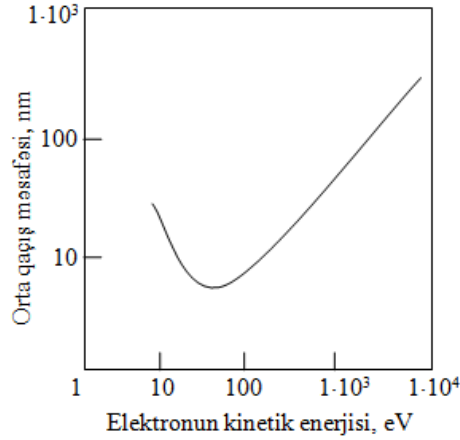
ifadəsi əsasında hesablanmışdır ki, burada, a -şüalanma mənbəyinin vahid həcmdə vahid zamanda yaratdığı enerji daşıyıcılarının sayıdır.

Orta qaçış məsafəsi $\lambda = 1/(\sigma_{tot} \cdot n)$ ifadəsi əsasında təyin edilmişdir ki, burada, $\sigma_{tot}(E) = \sigma_j(E) + \sigma_i(E)$ toqquşmanın tam effektiv en kəsiyi [Cəfərov] olub elektron-həyacanlanmanın- $\sigma_j(E)$ və ionlaşmanın- $\sigma_i(E)$ effektiv en kəsiklərin cəminə bərabər olur. n -maddənin vahid həcmə düşən atom molekullarının sayı olub aşağıda verilən ifadə əsasında hesablamaq olar:

$$n = \frac{N}{V} = \frac{\nu N_A}{V} = \frac{\frac{m}{M_{Si}} N_A}{V} = \frac{m}{V} \frac{N_A}{M_{Si}} = \frac{\rho N_A}{M_{Si}}$$

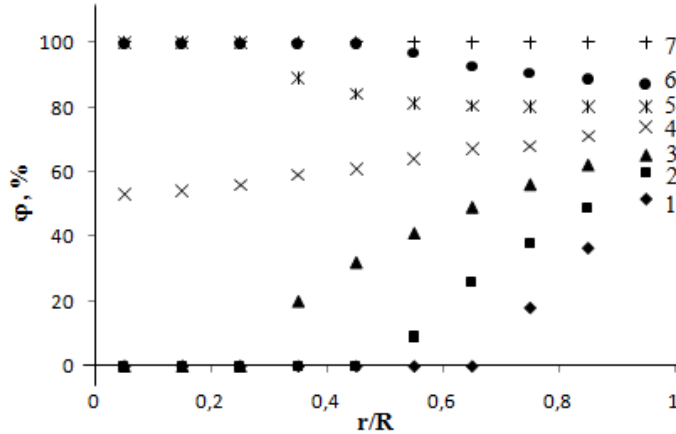
burada, N_A -Avaqadro ədədi, M_{Si} -silisiumun atomar kütlədir. Verilənləri nəzərə alsaq orta qaçış məsafəsini- $\lambda = M_{Si}/(\sigma_{tot} \cdot \rho \cdot N_A)$ ifadəsi əsasında təyin etmək olar.

Şəkil 2-də silisium saxilində orta qaçış məsafəsinin elektronun kinetik enerjisindən asılılığı verilmişdir. Göründüyü kimi kinetik enerjisi $E=0,01-10$ keV olan ulüktronlarda silisium daxilində orta qaçış məsafəsi 4-167 nm intervalında dəyişir.



Şək. 2. Silisium daxilində orta qaçış məsafəsinin elektronun kinetik enerjisindən asılılığı

Sadə həndəsi qurmalar və hesablamalar vasitəsilə r -in $0-R$ aralığında və orta qaçış məsafəsinin $\lambda=mR$ qiymətlərində, hansı ki, $m=0,1\div 3$ qiymətlərində hesablamalar aparılmışdır. Alınan nəticələr şəkil 3-də verilmişdir. Şəkildən göründüyü kimi $\lambda \geq 2R$ olduqda, yəni m -in 2-dən böyük və ona bərabər ($m \geq 2$) qiymətlərində hissəcik daxilində əmələ gələn enerji daşıyıcısı olan elektronların hamısı səthə miqrasiya edərək su daxilinə emissiya olunurlar. Bu o deməkdir ki, enerji daşıyıcılarının hamısı molekulyar hidrogenin əmələ gəlməsində iştirak edirlər. Hesablama addımlama metodundan istifadə edərək aparılmışdır.

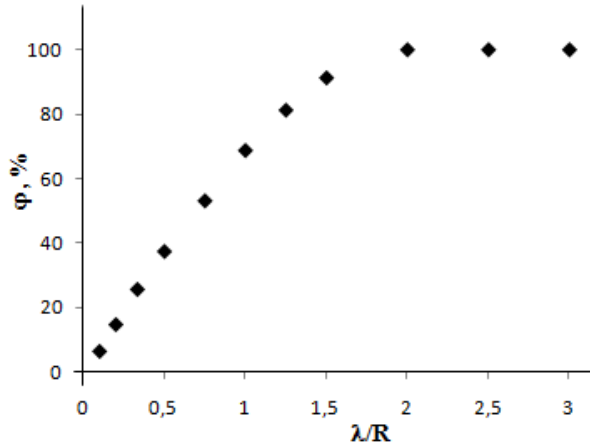


Şək. 3. Səthdən emissiya olunan elektronların nanohissəciyin mərkəzdən olan məsafəyə görə paylanması ($\lambda/R=0,33$ (1); $0,5$ (2); $0,75$ (3); 1 (4); $1,25$ (5); $1,5$ (6); 2 (7))

Sonra isə həmin qiymətlər əsasında m -in hər bir qiymətinə uyğun ionlaşdırıcı şüaların təsiri ilə hissəcik daxilində əmələ gələn enerji daşıyıcılarının səthə miqrasiya faizi:

$$\varphi = \frac{\sum \varphi_i V_i}{4\pi R^3} = \frac{\sum \varphi_i 4\pi r_i^2 \Delta r_i}{4\pi R^3} = \frac{3 \sum \varphi_i r_i^2 \Delta r_i}{R^3}$$

ifadəsi əsasında hesablanmışdır. Burada n-addımların sayı, φ_i -i-ci addıma uyğun emissiya faizi, r_i , Δr_i və $V_i = 4\pi r_i^2 \Delta r_i$ -uyğun olaraq i-ci kürə qurşağının radiusu, qalınlığı və həcmidir. Nanohissəciyin səthindən emissiya olunan elektronların emissiya faizinin hissəciyin orta sərbəst qaçış məsafəsindən asılılığı şəkil 4-də verilmişdir.



Şək. 4. Nanohissəciyin səthindən emissiya olunan elektronların emissiya faizinin hissəciyin orta sərbəst qaçış məsafəsindən asılılığı

Suspenziyalı sistemdə bərk cisimdən maye fazaya emissiya olunan elektronların hesabına bərk cisim hissəciyi ətrafında müəyyən qalınlıqda elektronların konsentrasiyası digər hissələrlə müqayisədə daha böyük olur. Maye daxilinə emissiya olunan elektronlar qeyri-elastiki toqquşma nəticəsində öz kinetik enerjisini tədricən itirərək əvvəlcə istilik elektronlarına çevrilirlər, sonradan isə su daxilində tələlər vasitəsilə tutula və ya solvatlaşa bilirlər. Solvatlaşmış (e_{aq}^-) elektronlarla su molekulları və protonlaşmış su molekulları (H_2O^+) arasında gedən radiolitik parçalanmadan alınan molekulyar və atomar hidrogenin əmələgəlmə (1-3) reaksiyalarını aşağıdakı şəkildə təsvir etmək olar:



Emissiya olunub maye fazada (suda) solvatlaşan (e_{aq}^-) elektronların hesabına böyük sürət sabitina malik (1-3) reaksiyaları gedir ki, həmin reaksiyalar hesabına molekulyar hidrogenin radiasiya-kimyəvi çıxımı da artır. Hesablamalardan məlum olmuşdur ki:

- emissiya faizi nanohissəciyin ölçüsündən və elektronların enerjisindən asılı olaraq dəyişir;
- orta qaçış məsafəsi $\lambda \geq 2R$ şərtini ödəyən elektronların hamısı nanohissəcik səthindən su daxilinə emissiya olunurlar;
- Su daxilinə emissiya olunan elektronlar hesabına su daxilində solvatlaşan elektronların konsentrasiyası nanohissəciyin ölçüsündən asılı olaraq dəyişir ki, bu da molekulyar hidrogenin radiasiya-kimyəvi çıxımının dəyişməsi deməkdir.

Ədəbiyyat

1. J. A. LaVerne and L. J. Tandon, Phys. Chem. B 106, 380 (2002).
2. N. G. Petrik, A. B. Alexandrov, and I. Vall, J. Phys. Chem. B 105, 5935 (2001).

3. T. Schatz, A. R. Cook, and D. Meisel, *J. Phys. Chem. B* 102, 7225 (1998).
4. J. A. LaVerne and S. E. Tonnie, *J. Phys. Chem. B* 107, 7277 (2003).
5. S. Foley, P. Rotureau, S. Pin, G. Baldacchino, J.-P. Renault, and J.-C. Mialocq, *Angew. Chem., Int. Ed.* 44, 110 (2005).
6. P. Rotureau, J.-P. Renault, B. Lebeau, J. Patarin, and J.-C. Mialocq, *ChemPhysChem* 6, 1316 (2005).
7. S. M. Pimblott and J. A. LaVerne, *J. Phys. Chem. A* 101, 5828 (1997).
8. V. Cobut, Y. Frongillo, J. P. Patau, T. Goulet, M.-J. Fraser, and J.-P. Jay-G'erin, *Radiat. Phys. Chem.* 51, 229 (1998).
9. Y. Frongillo, T. Goulet, M. J. Fraser, V. Cobut, J. P. Patau, and J.-P. Jay-G'erin, *Radiat. Phys. Chem.* 51, 245 (1998).
10. B. Gervais, M. Beuve, G. H. Olivera, and M. E. Galassi, *Radiat. Phys. Chem.* 75, 493 (2006).
11. Ouerdane, H.; Gervais, B.; Zhou, H.; Beuve, M.; Renault, J.P. Radiolysis of water confined in porous silica: a simulation study of the physicochemical yields. *J. Phys. Chem. C* 2010, 114, 12667-12674.
12. Dimitrijevic, N.M.; Henglein, A.; Meisel, D. Charge separation across the silica nanoparticle/water interface. *J. Phys. Chem. B* 1999, 103, 7073-7076.
13. E. Chelnokov, V. Cuba, D. Simeone, J.-M. Guigner, U. Schmidhammer, M. Mostafavi, S. Le Caër, Induced by Ionizing Radiation Electron Transfer at Oxide/Water Interfaces, *J. Phys. Chem. C*, 2014, 118 (15), pp 7865–7873
14. J. Schofield, S.C. Reiff, S.M. Pimblott, J.A.LaVerne Radiolytic hydrogen generation at silicon carbide–water interfaces/ *Journal of Nuclear Materials*, Volume 469, February 2016, Pages 43-50
15. Raluca M. Musat, Andrew R. Cook, Jean-Philippe Renault, and Robert A. Crowell, Nanosecond Pulse Radiolysis of Nanoconfined Water, *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116 (24), pp 13104–13110

CALCULATION OF THE PERCENTAGE OF ELECTRONS EMITTING FROM A NANOPARTICLE TO WATER IN A NANOPARTICLE / WATER SYSTEM UNDER THE INFLUENCE OF IONIZING RADIATION

Y.D. Jafarov¹, S.M. Bashirova², V.S. Mirzayev¹, K.T.Eyubov¹

¹*Institute of Radiation Problems of ANAS,*

²*MAKA - Research Institute of Aerospace Informatics*

yadjafarov@rambler.ru

Abstract: As a result of irradiation of nanoparticles with radius R suspended in liquid water, electrons are formed inside it, diffusing in different directions with the same probability and gradually losing their energy during elastic and inelastic collisions. During the physical and physicochemical stages of the process, some of the electrons are transferred to the surface of the nanoparticle and emit into the water. Using the MATHCAD program, the trajectory of electrons was traced using single-collision, step-by-step and Monte-Carlo methods and the percentage ratio of electrons emitting from the surface of nanoparticles into water was calculated. From the calculations, it was revealed that the emission percentage varies depending on the electron energy and the size of nanoparticles, and all electrons with a mean free path satisfying the $\lambda \geq 2R$ condition are emitted from the surface of the nanoparticles into water. Emitting electrons in liquid water lose some of their energy, turning first into thermal electrons, and then solvated.

Key words: nanoparticles, electron emission, radiation-chemical yield

**ВЫЧИСЛЕНИЕ ПРОЦЕНТНОГО СООТНОШЕНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ,
ЭМИТИРУЮЩИХ ИЗ НАНОЧАСТИЦЫ В ВОДУ В СИСТЕМЕ
НАНОЧАСТИЦА/ВОДА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ИОНИЗИРУЮЩИХ
ИЗЛУЧЕНИЙ**

Я.Д. Джафаров¹, С.М. Баширова², В.С. Мирзаев¹, К.Т. Эюбов¹

¹*Институт Радиационных Проблем НАНА,*

²*МАКА – Научно-исследовательский Институт Аэрокосмической информатики*
yadjafarov@rambler.ru

Резюме: В результате облучения суспензированной в жидкой воде наночастицы с радиусом R , внутри нее образуются электроны, диффундирующие в разных направлениях с одинаковой вероятностью и постепенно теряющие свою энергию в ходе упругих и неупругих столкновений. Часть этих электронов в ходе физических и физико-химических стадий процесса переносится на поверхность наночастицы и эмитирует в воду. Методами одиночного столкновения, пошагового и Монте-Карло с помощью программы MATHCAD прослежена траектория электронов и было вычислено процентное соотношение электронов, эмитирующих с поверхности наночастиц в воду. Из вычислений выявлено, что процент эмиссии меняется в зависимости от энергии электронов и размеров наночастиц и все электроны с длиной свободного пробега, удовлетворяющей условию $\lambda \geq 2R$, эмитируют с поверхности наночастицы в воду. Эмитирующие электроны в жидкой воде теряют часть своей энергии, превращаясь сначала в тепловые электроны, а затем сольватируются.

Ключевые слова: наночастица, эмиссия электронов, радиационно-химический выход