

УДК 535.34

Эффект воздействия ультрафиолетового излучения на систему «Ионный микрокристалл – воздух»

Т.В. Губарева

Братский государственный университет, ул. Макаренко 40, Братск, Россия
tvgbratsk@mail.ru

Статья поступила 18.01.2013, принята 28.04.2013

Проанализированы проблемы исследования щелочно-галогидных кристаллов, которые часто используются как модельный объект исследований в физике твердого тела в целом и в радиационной физике твердого тела в частности. Рассмотрены лабораторные исследования стимулированных ультрафиолетовым излучением гетерогенных реакций, происходящих в системе «щелочно-галогидный кристалл – воздух». Приведены методы получения щелочно-галогидных микрокристаллов, описано оборудование для построения гетерогенной системы «кристалл – воздух» под воздействием ультрафиолетового излучения, а также методы исследования структуры и оптических свойств микрокристаллов после проведения обработки. Проведено лабораторное исследование щелочно-галогидных микрокристаллов, взаимодействующих с атмосферным воздухом в поле действия ультрафиолетового излучения. Исследована структура и оптические свойства отдельных щелочно-галогидных микрокристаллов после воздействия ультрафиолетового излучения на систему «щелочно-галогидный микрокристалл – воздух». Показано, что образующиеся в этих условиях продукты гетерогенных реакций аналогичны продуктам, характерным для атмосферных гетерогенных реакций с участием щелочно-галогидных аэрозольных частиц. Рассмотрены перспективы изучения гетерогенных реакций, инициированных ультрафиолетовым излучением, применительно к исследованию солевого аэрозоля, когда щелочно-галогидные аэрозольные частицы в условиях атмосферы подвергаются действию ультрафиолетового излучения.

Ключевые слова: щелочно-галогидные микрокристаллы, гетерогенная система, ультрафиолетовое излучение, гетерогенные реакции, рентгеноструктурный анализ, оптические свойства.

Effect of influence of ultra-violet radiation on «Ionic microcrystal-air» system

T.V. Gubareva

Bratsk State University, 40 Makarenko st., Bratsk, Russia
tvgbratsk@mail.ru

Received 18.01.2013, accepted 28.04.2013

Problems of research of alkali halide crystals which are often used as model object of researches in physics of a firm body as a whole and in radiation physics of a firm body in particular are analyzed. Laboratory researches stimulated by the ultra-violet radiation of the heterogeneous reactions happening in system «alkali halide crystal – air» are considered. Methods of receiving alkali halide microcrystals are given, the equipment for creation of heterogeneous system «crystal – air» under the influence of ultra-violet radiation, and also methods of research of structure and optical properties of microcrystals after carrying out processing is described. Laboratory research of the alkali halide microcrystals interacting with atmospheric air in an action field of ultra-violet radiation is conducted. The structure and optical properties of separate alkaline and haloid microcrystal after impact of ultra-violet radiation on system «alkali halide microcrystal – air» is investigated. It is shown that the products which were formed in these conditions of heterogeneous reactions are similar to products characteristic for atmospheric heterogeneous reactions with participation of alkaline and haloid aerosol particles. Prospects of studying of the heterogeneous reactions initiated by ultra-violet radiation, in relation to research of a salt aerosol when alkaline and haloid aerosol particles in the conditions of the atmosphere are exposed to action of ultra-violet radiation are considered.

Keywords: alkali halide microcrystals, heterogeneous system, ultra-violet radiation, heterogeneous reactions, X-ray diffraction analysis, optical properties.

Введение. Щелочно-галогидные кристаллы (ЩГК) уже давно стали модельными объектами для изучения механизмов неударного создания первичных радиационных дефектов и процессов накопления вторичных, сложных (вплоть до коллоидов) дефектов в объеме твердого тела при облучении ионизирующими излучениями. Не менее значима роль этих кристаллов для исследования радиационно-стимулированных поверх-

ностных явлений. Одним из таких значимых для науки и практики явлений является образование в ЩГК макроскопических поверхностных дефектов в виде радиационных кристаллитов (РК) при воздействии ультрафиолетового, рентгеновского, гамма- и др. излучений [1, 2]. Как оказалось, облучение ионизирующими излучениями системы «ЩГК – воздух» приводит к эффективному изменению состава и свойств поверхности,

даже в сравнении с радиационными нарушениями в объеме кристаллов. При этом в условиях контакта кристаллов с атмосферным воздухом на поверхности создаются кристаллические фазы нитратов и оксигалогенидов щелочных металлов. Гетерогенный характер явления подтверждается тем, что с ростом удельной поверхности образцов происходит увеличение глубины слоя продуктов реакций [1, 2].

Актуальной проблемой человечества в настоящее время является выяснение причин и механизмов влияния газообразных соединений галогенов и оксидов азота на атмосферный озон и климат. Замечено, что возможные процессы, приводящие к таким изменениям, могут быть связаны с физико-химическими преобразованиями кристаллических частиц щелочных галогенидов за время их переноса в атмосфере, что способно существенным образом влиять на радиационный баланс Земли, климат и разрушение озона в атмосфере. Развитие этого направления исследований потребовало детального изучения механизма гетерогенных реакций ЩГК с участием оксидов азота (NO_x), азотной кислоты (HNO_3). Эти соединения способствуют преобразованию щелочно-галоидных аэрозольных частиц (АЧ) в нитраты щелочных металлов и образованию газообразных продуктов, непосредственно участвующих в газовых каталитических циклах разрушения озона в атмосфере [3, 4].

Современные модели, предназначенные для описания трансформации щелочно-галоидных АЧ в атмосфере, должны учитывать не только химические процессы взаимодействия оксидов азота промышленного происхождения с АЧ естественного происхождения, но и трансформацию химического состава и структуры ЩГК в системе «ЩГК – воздух» при активации высокоэнергетическими факторами (ионизирующие излучения и газовые разряды). При этом для описания кинетики преобразования АЧ и протекания гетерогенных реакций на поверхности микрочастиц необходимо иметь информацию о динамике изменений в системе «ЩГК – воздух» при активации ультрафиолетовым излучением. Такие модели в интересах атмосферной химии еще не разработаны ни в России, ни за рубежом. Применение результатов модельных исследований ЩГК для этих целей сдерживается недостаточным знанием природы гетерогенных процессов.

Данная работа направлена на исследование возможностей влияния атмосферных аэрозолей ЩГК на химию и физику атмосферы. Основные проблемы, которые не были решены к началу проведения данных исследований:

1) мало исследовано влияние ультрафиолетового излучения и свойств исходных реагентов на кинетику синтеза и фазовое состояние получаемых продуктов в системе «ионный кристалл – воздух»;

2) различные механизмы формирования фазового состава при химическом взаимодействии ЩГК и газовых реагентов предлагались в исследованиях по физикохимии атмосферного аэрозоля. Большинство работ направлено на изучение газообразных продуктов гетерогенных реакций, и мало исследовано влияние свойств исходных реагентов на кинетику гетерогенного

синтеза и фазовое состояние получаемых твердых продуктов. В присутствии высокоэнергетических факторов эти механизмы исследованы не были;

3) наблюдения в атмосфере показывают аномально высокое насыщение воздуха газообразными галогенами, нитратами, хлоратами и перхлоратами под воздействием антропогенного загрязнения воздуха оксидами азота. Это насыщение невозможно объяснить для тех регионов, которые не испытывают промышленное загрязнение;

4) не было исследовано влияние высокоэнергетических факторов на оптические свойства и фазовый состав обработанных ЩГК.

Цель работы: использовать для исследования атмосферных аэрозолей свойство системы «щелочно-галоидный кристалл – воздух» менять характер взаимодействия на границе фаз в полях высокоэнергетических воздействий. Развить методы и условия высокоэнергетической активации исследуемой системы. Это необходимо для получения новых сведений об изменениях в газовой фазе, а также о свойствах микрокристаллов. На основе лабораторных исследований создать базу данных для рационального и комплексного их использования в решении проблем атмосферных аэрозолей.

Методика эксперимента. Для достижения цели работы решались следующие задачи.

Разработан комплекс аппаратуры, на котором исследовались микрокристаллы щелочно-галоидных соединений в системе «микрокристалл – воздух» при воздействии ультрафиолетовым излучением. Для оценки роли различных факторов в изменении фазового состава и оптических свойств щелочно-галоидных микрокристаллов использованы данные лабораторных измерений фазового состава и оптических свойств щелочно-галоидных микрокристаллов после воздействия ультрафиолетового излучения с использованием рентгеноструктурного анализа и исследования инфракрасных (ИК) спектров.

Для моделирования превращений атмосферных аэрозольных частиц выбраны кристаллы NaCl с диаметром 10-100 мкм, как показано на рис. 1.

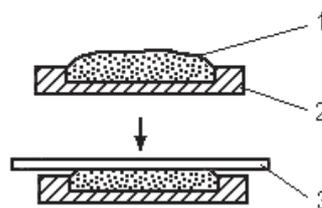


Рис. 1. Образцы микрокристаллов NaCl , использованные для исследования: 1 – порошок соли; 2 – кювета; 3 – стеклянная пластинка

Для инициирования гетерогенных реакций в системе «кристалл – воздух» было использовано ультрафиолетовое излучение. Систему облучали нефильтрованным светом ртутной лампы низкого давления ДБ-30. 87 % энергии излучения лампы ДБ-30 приходится на свет с длиной волны 253.7 нм. Интенсивность потока излучения лампы ДБ-30 составляла $(1.6 \pm 0,1) 10^{15}$ квант $\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$ [5].

Облучение системы «кристалл – воздух» выполнялось при комнатной температуре, без доступа дневного освещения.

Измерение ИК-спектров проводилось с применением образцов (таблеток), изготавливаемых вакуумным прессованием предварительно размолотых в порошок кристаллов (при использовании образцов, спрессованных в таблетки). Таблетки изготавливались прессованием порошков, прошедших соответствующую обработку. Для изготовления таблеток использовались навески порошков по 200 мг. ИК-спектры измерялись с помощью спектрофотометра Perkin Elmer 2000 в сравнении с исходными необлученными материалами. ИК-спектры измерялись в области $450\text{--}5000\text{ см}^{-1}$ в сравнении с необлученными образцами. Идентификация дополнительных полос в спектрах обработанных образцов проводилась по данным [6].

Результаты и обсуждение. Важнейшие результаты при изучении процессов образования твердых продуктов реакций были получены средствами электронной микроскопии (ЭМ). Применение ЭМ показало, что твердые продукты реакций представляют собой высокодисперсные системы, устойчивость которых изменяется в процессе роста с увеличением массы образующего вещества. При использовании метода ЭМ наблюдается образование поверхностных пленок, сопровождающееся многообразием форм роста частиц (продуктов реакций) и определяющееся совокупностью процессов изменения фазового состава, структуры, формы частиц, а также процессов их взаимодействия [1]. Исследование микрокристаллов после облучения в системе «кристалл – воздух» показало их микронеоднородное строение. Речь идет об образовании на поверхности исходных кристаллов пленки, толщина и структура которой изменялась в зависимости от дозы облучения. На ранних стадиях облучения на поверхности исходных кристаллов наблюдались микрообласти размером от 1 до 20 нм, отличающиеся химическим составом или геометрическим упорядочением в расположении частиц.

Доказательством микронеоднородного строения микрокристаллов после обработки в системе «кристалл – воздух» при действии ультрафиолетового излучения (фотолизе) являются результаты исследований свойств обработанных микрокристаллов NaCl и их структуры с помощью прямых методов анализа (рентгеноструктурный анализ, ИК-спектроскопия). С увеличением продолжительности облучения в составе обработанных образцов наблюдаются следующие изменения. Анализ кристаллов, облученных в системе «кристалл – воздух» в течение 48 и 147 часов, показал изменение фазового состава кристаллов. Дифрактограммы образцов после облучения в системе «кристалл – воздух» приведены на рис. 2.

Рентгеноструктурные исследования обработанных образцов показали, что дифрактограммы облученных образцов NaCl содержат дополнительные рефлексы, которые отвечают самым сильным линиям соответствующих соединений NaClO_3 и NaClO_4 .

Данные экспериментальных исследований показали, что при воздействии УФ-излучения на систему

«кристалл – воздух» происходит образование твердых продуктов (новых фаз).

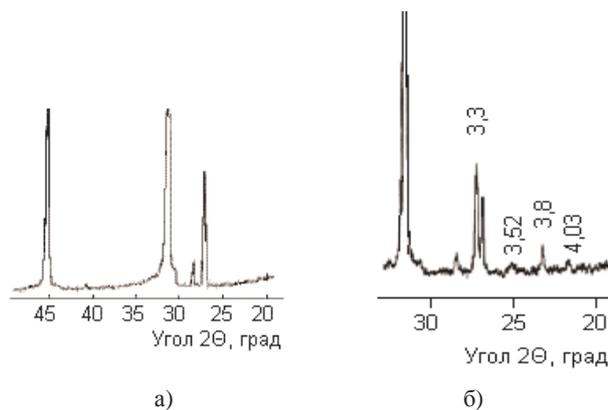


Рис. 2. Рентгенограммы микрокристаллов NaCl: а) исходный порошок NaCl; б) порошок после облучения ультрафиолетовым излучением в системе «кристалл – воздух» в течение 48 час

Образование продуктов реакций наиболее вероятно на поверхности исходных кристаллов. Поверхностные фазы, образующиеся при облучении, являются продуктом обработки и состоят в основном из хлоратов (NaClO_3) и перхлоратов (NaClO_4) натрия.

Таким образом, проведенные рентгеноструктурные исследования микрокристаллов NaCl показали, что в данном случае происходит образование трехфазной структуры в обработанных микрокристаллах.

Экспериментальное обнаружение микронеоднородного строения облученных микрокристаллов и изучение их структуры значительно расширило круг сведений о свойствах щелочно-галогидных кристаллов.

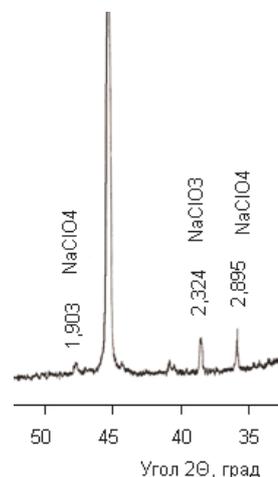


Рис. 3. Рентгенограммы порошка NaCl после облучения УФ-излучением в системе «кристалл – воздух» в течение 48 час. и последующей выдержки при дневном освещении в течение 48 час

Образцы после облучения УФ-излучением в системе «кристалл – воздух» были выдержаны при дневном освещении и после этого повторно подвергнуты рентгеноструктурным исследованиям. Анализ кристаллов, облученных в системе «кристалл – воздух» в течение 48 и 147 часов, в свою очередь, показал изменение фазового состава кристаллов. Дифрактограммы образцов

после облучения в системе «кристалл – воздух» приведены на рис. 3 и 4.

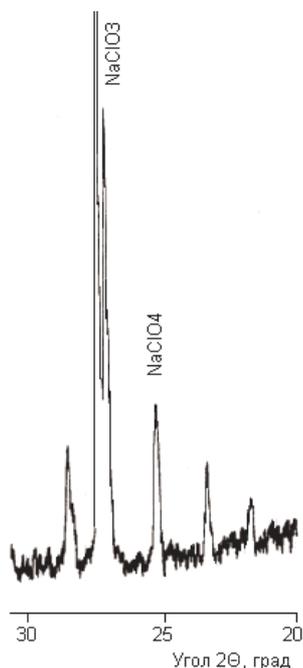


Рис. 4. Рентгенограммы порошка NaCl после УФ облучения в системе «кристалл – воздух» в течение 48 час. и после последующей выдержки при дневном освещении в течение 72 час

В данном исследовании были изучены ИК-спектры обработанных микрокристаллов NaCl. Из образцов в виде порошков, облученных в системе «кристалл – воздух», изготавливались таблетки для измерения ИК-спектров. Были получены ИК- спектры в области $700\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ в сравнении с необлученными образцами. ИК-спектры порошка NaCl после облучения в системе «кристалл – воздух» при температуре $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ без доступа видимого света приведены на рис. 5.

В зависимости от времени увеличения облучения в ИК-спектрах обнаружены дополнительные полосы, которые отвечают поглощению ионами ClO_3^- и ClO_4^- в диапазоне $1060\text{--}1120\text{ см}^{-1}$. Полосы в области широкой полосы $2970\text{--}3040\text{ см}^{-1}$ соответствуют поглощению адсорбированной воды.

Из анализа полученных экспериментальных данных следует, что УФ облучение приводит к появлению довольно широкого набора полос в ИК-спектрах, которые являются следствием фотолиза кристаллов NaCl в системе «кристалл – воздух».

Характер поглощения, обусловленного образованием продуктов реакций, во всех рассматриваемых случаях сводится к появлению в ИК-спектрах полос поглощения ионов кислородосодержащих соединений галогенов – ClO_4^- , ClO_3^- .

Исследования ИК-спектров подтвердили образование продуктов реакций, состоящих из соединений NaClO_3 и NaClO_4 , которые на поверхности микрокристаллов исходных микрокристаллов NaCl могут образовывать сплошную пленку.

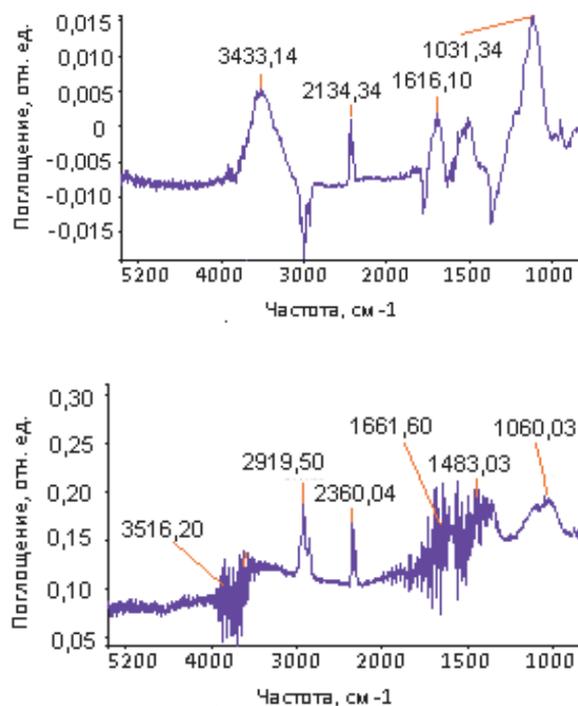


Рис. 5. ИК-спектр кристаллов NaCl после УФ облучения в системе «кристалл – воздух» в течение 48 час

При воздействии УФ-излучения на систему «кристалл – воздух» происходит создание новых продуктов в газовой фазе, а также в кристаллах. Основные эффекты облучения сводятся к взаимодействию на границе раздела «кристалл – воздух». При этом происходит взаимодействие между ионами и радикалами, образующимися в воздухе, и составляющими микрокристаллов. Эти реакции происходят на поверхности микрокристаллов при их облучении в системе «кристалл – воздух».

Рассматриваемые процессы отличаются сложностью и многоступенчатостью. В случае обработки щелочно-галоидных микрокристаллов облучение сопровождается довольно сильными изменениями поверхности, связанными с образованием поверхностных слоев, состоящих из твердых продуктов гетерогенных реакций.

Основные результаты выполненных исследований показывают, что в условиях проведенных экспериментов находятся процессы радиолитической гетерогенной системы «щелочно-галоидный микрокристалл – воздух», которые приводят к трансформации обрабатываемых микрокристаллов.

Проведенные исследования показали, что в результате облучения системы «кристалл – воздух» обработанные щелочно-галоидные кристаллы приобретают микроненормодное строение, схематично показанное на рис. 6.

Механизмы, промежуточные стадии и продукты реакций гетерогенных реакций, происходящих в системе «щелочно-галоидный кристалл – атмосферный воздух» при воздействии УФ-излучения (фотолизе) к настоящему времени еще недостаточно хорошо изучены в радиационной физикохимии.

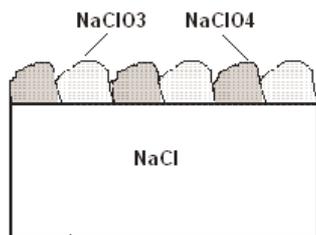


Рис. 6. Схематичное строение обработанного микрокристалла NaCl, содержащего поликристаллический поверхностный слой из смеси оксигалогенидов щелочных металлов

Таким образом, актуальна задача дальнейшего исследования фотолиза системы «кристалл – воздух». Последовательный анализ этих процессов открывает путь к пониманию механизма и определению оптимальных условий проведения этого гетерогенного процесса, а также к лучшему пониманию процессов трансформации щелочно-галогидных аэрозольных частиц в условиях реальной атмосферы. Указанный механизм может быть реализован при действии ультрафиолетового излучения и указывает на его важную роль. Потеря устойчивости кристаллов с образованием хлоратов и перхлоратов натрия происходит за счет реализации многоступенчатого гетерогенного процесса, при котором энергия излучения вызывает фотолиз воздуха и кристаллов, химическое взаимодействие этих продуктов и образование устойчивых твердых продуктов реакции, которые образуют сплошную пленку на поверхности щелочно-галогидного микрокристалла.

Выводы

1. Развита методика экспериментального исследования поверхностных процессов в ЩГК. Разработаны экспериментальные установки для изучения гетерогенных процессов с учетом влияния УФ-излучения, наличия газовой фазы, освещения дневным светом, а также для получения микрокристаллов с заданным химическим составом и кристаллической структурой.

2. Исследованы закономерности формирования продуктов гетерогенных реакций в составе микрокристаллов NaCl при ультрафиолетовом облучении системы «кристалл – воздух».

3. Исследованы изменения, происходящие на межфазовой границе при ультрафиолетовом воздействии на систему «ЩГК – воздух».

4. Проведено сравнение процессов формирования твердых продуктов реакций в системе «кристалл – воздух» при активации ультрафиолетовым излучением и продуктов, которые обнаруживают при исследованиях в условиях атмосферы.

Литература

1. Губарева Т.В. Спектры поглощения щелочно-галогидных частиц морского аэрозоля // Изв. ТПУ. 2010. Т. 317, № 2. С. 157-161.
2. Александров А.Б. Введение в радиационную физикохимию поверхности щелочно-галогидных кристаллов. Рига: Зинатне, 1989. 244 с.
3. Seinfeld J.H., Pandis S.N. Atmospheric Chemistry And Physics: From Air Pollution To Global Climate Change. N.Y.:Wiley, 1998. 1325 p.
4. Finlayson-Pitts B.J., Pitts J.N. Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere. San Diego: Academic Press, 2000. 650 p.
5. Ананьев В.А. Кинетика и механизмы фото- и радиационно-химического разложения нитратов щелочных металлов: дис. доктора химических наук, Кемерово, 2006. 268 с.
6. Накамото К. ИК-спектры и раман спектры, неорганические и координационные соединения. М.: Мир, 1991. 350 с.

References

1. Gubareva T.V. Absorption spectrum of sea aerosol alkali halide particles // Izv. TPU. 2010. T. 317, № 2. S. 157-161.
2. Aleksandrov A.B., et al. Introduction into radiation physics-chemistry of alkali halide crystals surface. Riga: Zinatne, 1989. 244 s.
3. Seinfeld J.H., Pandis S.N. Atmospheric Chemistry And Physics: From Air Pollution To Global Climate Change. N.Y.: Wiley, 1998. 1325 p.
4. Finlayson-Pitts B.J., Pitts J.N. Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere. San Diego: Academic Press, 2000. 650 p.
5. Anan'yev V.A. Kinetics and mechanisms of photo- and radiation-chemical decomposition of the alkaline metals nitrates: diss. ... d-ra khimicheskikh nauk. Kemerovo. 2006. 268 s.
6. Nakamoto K. IR-spectrum and Raman spectrum, inorganic and coordination compounds. M.: Mir, 1991. 350 s