

УДК 541.15: 541.64

DOI: 10.15372/KhUR20170406

Радиационные центры в различных модификациях диоксида кремния

С. И. КУЗИНА, А. И. МИХАЙЛОВ

Институт проблем химической физики РАН,
Черноголовка Московской обл., РоссияE-mail: alfaim@icp.ac.ru

(Поступила 14.03.17; после доработки 15.06.17)

Аннотация

Методом электронного парамагнитного резонанса исследован низкотемпературный (77 К) радиолиз различных модификаций диоксида кремния: макропористых стекол (МПС) с диаметром пор 2000 и 1500 Å, обычного натриевого стекла и плавленного кварца. Показано, что парамагнитные центры в различных модификациях SiO₂ могут существенно различаться в зависимости от происхождения, наличия примесей, условий обработки и радиационной активации образцов. Основными парамагнитными центрами в γ-облученном SiO₂ являются дырочные центры на атомах кислорода и кремния и электронные центры на атомах кремния и ионах щелочных металлов: их вклад в стеклах составляет 90–95 %, в кварце – примерно 70 %. Количество радикальных центров во всех диоксидах кремния (\dot{H} , $\overset{\cdot}{\text{Si}}$, $\text{>Si}^{\cdot}\text{-H}$) не превышало 3–4 %, радиационный выход атомарного водорода $G_{\text{H}} = 0.02\text{--}0.4$ на 100 эВ. При разогреве облученных образцов в атмосфере кислорода зафиксированы спектры радикалов HO₂[•] и макрорадикалов $\overset{\cdot}{\text{SiO}_2}$. По данным квантово-химических расчетов, дублет с расщеплением $\alpha^{\text{H}} = 12.5$ мТл, регистрируемый при разогреве облученных МПС и кварца, принадлежит формильным радикалам, которые образуются за счет реакции самогидрирования природной примеси СО в диоксидах кремния. Дублет с $\alpha^{\text{H}} \approx 1.0$ мТл, $g = 2.002$ отнесен к дырочным центрам $\text{-Si}^+(\text{OH})\text{H}$ на поверхностных атомах кремния, содержащих гидроксильные группы и атом Н.

Ключевые слова: диоксид кремния, радиолиз, парамагнитные центры

ВВЕДЕНИЕ

Диоксид кремния широко применяется в области высоких технологий, в промышленности и в быту. В этой связи интенсивно исследуются состав и строение SiO₂, природа дефектов матрицы и включений, структурные превращения, вызванные радиацией [1–4]. В органической химии и технологии SiO₂ используют как катализаторы и сорбенты [5–8], аморфный SiO₂ является компонентом композиционной структуры Si–SiO₂, которая применяется в оптических коммуникационных системах и в микроэлектронике [9, 10]. Коллоидный SiO₂ (аэросил) используют при про-

изводстве лекарственных препаратов и в пищевой промышленности.

Диоксид кремния связан с химическими процессами сорбции, гетерогенного катализа, радикальной полимеризации и создания композиционных материалов. Механизм гетерогенного катализа до сих пор не установлен. Существуют предположения, что каталитические процессы протекают по радикальному механизму, и к решению проблем гетерогенного катализа привлекается метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). В результате удается получить некоторые сведения о структуре интермедиатов катализатора, но вопрос о том, каким образом пара-

магнитные центры связаны с повышением каталитической активности, до сих пор остается открытым. В катализе большую роль играет адсорбция. В работах [7, 8] обнаружена высокая реакционная способность сорбированных мономеров к прививочной полимеризации на макропористых стеклах (МПС). Показано, что при радиационной активации системы адсорбент – адсорбат процесс инициируют ион-радикальные центры подложки, но необходимо выяснить, каким образом при ионном инициировании полимерные цепи привитого полимера формируются по радикальному механизму. Гетерогенная система Si–SiO₂ – основа микроэлектронных и оптико-волоконных устройств, она постоянно совершенствуется как композит с различными ингредиентами и для ее исследования часто используют метод ЭПР [2, 9].

Таким образом, изучение радикалов, ион-радикалов, парамагнитных ионов, элементарных актов на поверхности и в объеме SiO₂ актуально и представляет интерес для теории сорбции и гетерогенного катализа, прививочной полимеризации и получения композиционных материалов. Однако при химически однородном составе матрицы и одинаковом методе активации в различных модификациях SiO₂ могут стабилизироваться разные парамагнитные центры (ПМЦ). При радиолитическом твердых тел (оксидов) стабилизируются, как правило, ПМЦ дырочного и электронного типа.

Настоящая работа посвящена сравнительному исследованию методом ЭПР X-диапазона природы ПМЦ, образующихся при низкотемпературном (77 К) γ -облучении различных разновидностей диоксида кремния (МПС двух видов, обычного натриевого стекла, плавленого кварца), а также изучению термических и фотохимических превращений ПМЦ. Радиационный метод активации SiO₂ позволяет получать достаточно высокие концентрации ион-радикалов и радикалов с интенсивными, разрешенными спектрами ЭПР.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали макропористое стекло (МПС) с диаметром пор 2000 и 1500 Å (МПС₂₀₀₀, МПС₁₅₀₀, удельная поверхность ~30 и ~45 м²/г соответственно), обычное натриево-кварцевое стекло и

плавленый кварц. Образцы облучали в вакууме, в атмосфере воздуха и кислорода при 77 К на установках КУ-150000 и “Гамма-ток 100” (источник излучения ⁶⁰Co, мощность дозы 50 и 5 кГр/ч) в ампулах из стекла марки СК-4 Б, не дающего сигналов ЭПР. Постадийный разогрев облученных образцов до температур выше 77 К проводили в термостате, охлаждаемом парами жидкого азота. После прогрева облученного образца при заданной температуре в течение 10–15 мин спектр ЭПР записывали при 77 К. Силильные радикалы >Si•– (или \geq Si•) генерировали (кроме радиолитического размола образцов SiO₂ в фарфоровой ступке при комнатной температуре. Фотоотбеливание радиолитизованных образцов МПС проводили в кварцевых ампулах УФ-светом ртутной лампы высокого давления ДРШ-1000 (интенсивность ~10¹⁷ квант/(см² · с), λ = 236–365 нм). Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре трехсантиметрового диапазона при 77 и 300 К (мощность СВЧ-поля примерно составляла 10⁻³ Вт). Концентрацию ПМЦ определяли по спектрам ЭПР, используя в качестве эталона образец стабильного нитроксильного радикала с известным числом спинов. Боковым эталоном, контролирующим параметры радиоспектрометра, служил стабильный сигнал иона Cr³⁺ в кристалле рубина, смонтированном в резонатор. Абсолютная ошибка измерений концентрации ПМЦ составила ±15 %. Величины g-факторов сигналов ЭПР определяли относительным способом, принимая стабильный сигнал при g = 2.001 радикала \geq Si• в кварцевом образце в качестве метки g. Спектры оптического поглощения облученного натриевого стекла снимали на спектрофотометре Specord UV-VIS при 77 К. Квантово-химические расчеты радикальных структур проводили с помощью программного пакета GAUSSIAN 03 методом функционала плотности B3LYP/6-311++g(2d).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Парамагнитные центры в МПС₂₀₀₀

В природных кремнеземах катион Al³⁺ изоморфно замещает кремний в кремнекислородных тетраэдрах, образуя смешанные (дефек-

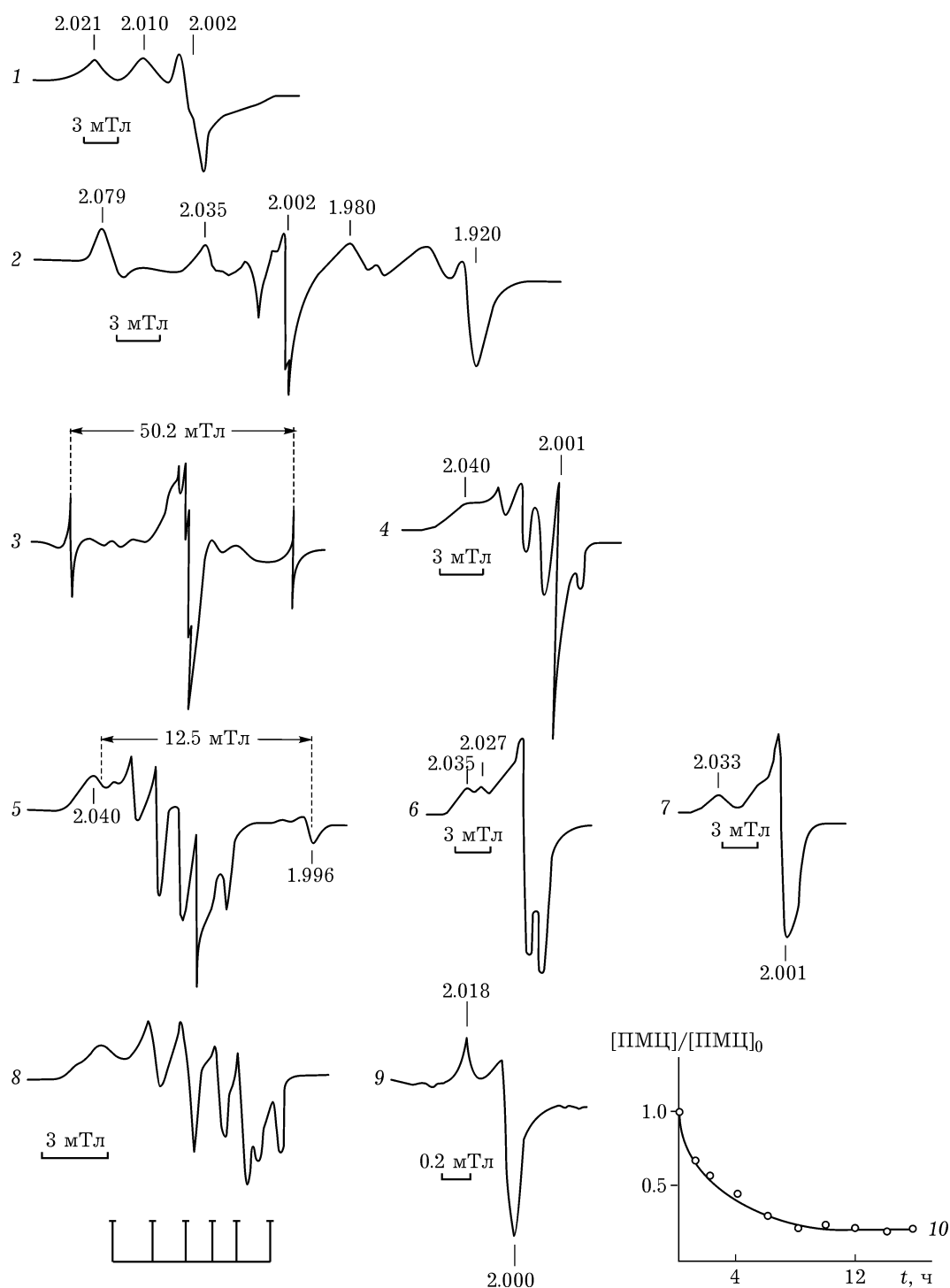


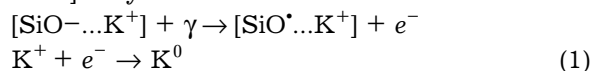
Рис. 1. Спектры ЭПР при низкотемпературном радиоллизе образцов Mn^{2+} -кГр: 0.2 (1), 4 (2), 100 (3, 4), 180 (5) при 77 К в вакууме; разогрев в атмосфере воздуха образца 4 до 350 (6), 370–400 (7) и 485 К (9); спектр образца 5 после фотоотбеливания (8) и кинетика фотоотбеливания γ -облученного Mn^{2+} -кГр в вакууме при 77 К, $\lambda \geq 236$ нм (10). Регистрация спектров при 77 и 300 К (9).

тные) тетраэдры $>Al-O-Si \leq$. Отрицательный заряд смешанных тетраэдров компенсируется в основном катионами Li^+ , K^+ , Na^+ ,

расположенными в пустотах стеклообразной сетки. К дефектным структурам относятся также нерегулярности, нарушающие нормаль-

ное строение тетраэдров, например, поверхностные немостиковые атомы кислорода >Si-OH , >Si=O , координированные с ионами натрия или калия [11].

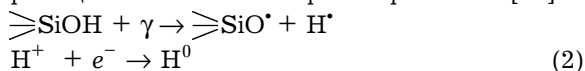
На ранних стадиях радиолиза МПС₂₀₀₀ (до 2 кГр) при комнатной температуре в спектрах ЭПР наблюдается асимметричный сигнал с величинами g -фактора $g_1 = 2.002$, $g_2 = 2.010$ и $g_3 = 2.021$, который не изменяет свою форму в диапазоне температур 77–300 К (рис. 1, спектр 1). По низкополюсовому компоненту с $g_3 = 2.021$, характерному только для калиевых стекол, этот сигнал следует отнести к активному центру в структурном фрагменте $[\text{SiO} \dots \text{K}^+]$, который представляет собой дырку на немостиковом кислородном ионе, координированном с ионом калия [11]. При дозах выше 2 кГр появляется широкий сигнал, в котором четыре линии сверхтонкой структуры (СТС) характеризуются значениями g -фактора $g_1 = 2.079$, $g_2 = 2.035$, $g_3 = 1.980$, $g_4 = 1.920$ и величинами сверхтонкого расщепления (СТР) $\alpha = 7.4\text{--}9.6$ мТл (см. рис. 1, спектр 2). Подобный сигнал остается в γ -облученных большими дозами (в вакууме) образцах при разогреве их до 520 К, что указывает на высокую термостабильность ПМЦ, ответственных за этот спектр. Четыре компонента в спектре 2 можно связать с активацией иона калия. Среднее значение расщепления $\alpha_{\text{ср}} = 8.5$ мТл практически совпадает с константой изотропного взаимодействия с ядрами калия (ядерный спин калия 3/2, константа изотропного взаимодействия 8.3 мТл [12]). Локализация захваченного электрона на внешней s -орбитали иона калия превращает его в нуль-валентный парамагнитный атом K^0 . Таким образом, на ранних стадиях радиолиза в МПС₂₀₀₀ накапливаются комплексные центры: дырочный центр на немостиковых атомах кислорода в структурном фрагменте $[\text{SiO} \dots \text{K}^+]$ и нуль-валентный калий K^0 :



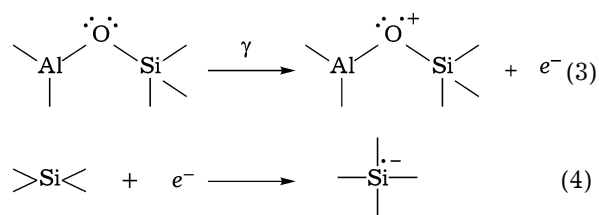
Дырочные центры $[\text{SiO} \dots \text{K}^+]$ выделены также при фотохимической активации поверхности аэросила [13].

При температуре жидкого азота (77 К, дозы ≥ 10 кГр) многокомпонентный сигнал МПС₂₀₀₀ включает линии водородного дублета ($\alpha = 50.2$ мТл) и секстет с расщеплением

$\alpha = 1.2\text{--}1.4$ мТл, $g = 2.006$ (см. рис. 1, спектры 3, 4). Радиационный выход водорода $G_{\text{H}} \approx 0.4$ на 100 эВ, его вклад в общую концентрацию ПМЦ составил $\sim 15\%$. Источником атомарного водорода являются реакции гомолитической диссоциации поверхностных групп О–Н и молекул воды, радиолиз H_2O включает также реакцию захвата электрона протоном [14]:



Секстет, подобный спектру 4, впервые наблюдал O'Brien при облучении рентгеновскими лучами кварца и связал его с активацией ионов примесного алюминия, входящего в состав смешанных тетраэдров [15]. Активный центр образуется в результате удаления одного из электронов неподеленной электронной пары на атоме кислорода и представляет собой положительную дырку на атоме кислорода, соединенного с атомом алюминия, согласно уравнениям



Структуру дырочного центра в упрощенном виде можно представить как $\text{>Al-O}^+ \text{---} \text{Si} \leq$. Отметим, что подобные спектры дырочных центров вблизи примесного алюминия в γ -облученных силикагелях отмечали авторы [14]. Константа СТР секстета ион-радикалов $\text{>Al-O}^+ \text{---} \text{Si} \leq$ в МПС₂₀₀₀ ($\alpha = 1.2\text{--}1.4$ мТл) соответствует делокализации неспаренного электрона на атом алюминия на 2.8%. Радиационный выход ион-радикалов G равен 4.5 и 6.5 спин на 100 эВ поглощенной энергии при 77 и 300 К соответственно. Первый компонент секстета $\text{>Al-O}^+ \text{---} \text{Si} \leq$ перекрывается низкопольным компонентом (при $g_{\parallel} = 2.040$) асимметричного синглета дырочного центра >Al-O^+ , поэтому отличается по форме от остальных пяти линий. Для этого компонента наблюдается небольшое обратимое смещение g_{\parallel} в зависимости от температуры регистрации спектра, что характерно для сигналов кислородсодержащих радикалов и отражает некоторое усреднение анизотропии g -фактора.

Пятый компонент секстета дырочного центра $>Al-O^+-Si\leftarrow$ перекрывается узким синглетным спектром шириной $\Delta H \approx 0.3$ мТл, $g = 2.001$, отнесенным в работе [12] к стабилизированным на атомах кремния электронам $>Si^{\cdot-}$. В упрощенном виде электронные центры представим как $\geq Si^-$, их образование может происходить по уравнению (4) (см. сх. 1). При дозе 300 кГр вклад электронных центров составил ~3%. Сигнал ЭПР центра ($\geq Si^-$) легко насыщается, а при действии УФ-света с $\lambda \geq 236$ нм – отбеливается. Синхронно с гибелью электронов убывает спектр дырочных центров $>Al-O^+-Si\leftarrow$, подтверждая ион-радикальную природу этих частиц. В течение 10 ч фотолиза концентрация ПМЦ снижалась примерно на 80% (см. рис. 1, спектр 10), а сигнал электронных центров полностью исчезал. Спектр ЭПР после фотоотбеливания γ -облученного МПС₂₀₀₀ (77 К) приведен на рис. 1 (спектр 8). Чувствительность дырочных и электронных центров $>Al-O^+-Si\leftarrow$ и $\geq Si^-$ к свету короче 300 нм свидетельствует о глубоких ловушках электронов, энергетический уровень которых соответствует энергиям порядка 4–5 эВ. Синхронное “отбеливание” дырочных центров $>Al-O^+-Si\leftarrow$ и стабилизированных на кремнии электронов может указывать на образование (и разрушение под светом) дырочно-электронных центров $[Al-O^+...Si^-]$.

При дозах выше 100 кГр в спектрах ЭПР облученного в вакууме МПС₂₀₀₀ регистрируется дублет с расщеплением $\alpha = 12.8$ мТл, $g = 2.001$, первая линия которого в низком поле перекрывается с первым (при $g_{\parallel} = 2.040$) компонентом секстета $>Al-O^+-Si\leftarrow$ (см. рис. 1, спектр 5). В работе [16] дублет относят к формильным радикалам $H-C^{\cdot}=O$, как радиационным центрам, возникающим в результате взаимодействия оксида углерода, физически растворенного в матрице SiO_2 , с атомарным водородом: $H^{\cdot} + CO \rightarrow H-C^{\cdot}=O$ (5)

Однако можно предположить, что при радиолизе SiO_2 происходит образование и накопление радикала $H-Si^{\cdot}=O$ – кремниевого аналога формильного радикала, который может быть продуктом гетерогенной реакции самогидрирования атомарным водородом собственных поверхностных дефектов кремнеземов, например, силеленовых структур [17],

содержащих атом кремния с двумя свободными валентностями ($>Si^{\cdot}$). Однако квантово-химические расчеты показали, что изотропные константы СТР на водороде радикалов $H-C^{\cdot}=O$ и $H-Si^{\cdot}=O$ заметно различаются: $\alpha^H = 13.5$ мТл для $HC^{\cdot}O$ и $\alpha^H = 15.1$ мТл для $HSi^{\cdot}O$). Полученные нами экспериментальные константы практически совпадают (12.2 и 12.8 мТл соответственно). Это стало доказательством накопления только формильных радикалов, образующихся по реакции гидрирования атомарным водородом природной (существующей во многих горных породах) примеси CO в диоксидах кремния. В природных условиях (в земной коре) оксид углерода образуется в результате неполного сгорания органических углеродсодержащих соединений (древесина, уголь, природный газ и др.), что обусловлено процессом карбонизации растительного сырья и битумов в уголь. В процессе карбонизации CO является одним из газовых продуктов.

Термические превращения ПМЦ радиолизованного МПС₂₀₀₀

При разогреве облученных (в вакууме) образцов МПС₂₀₀₀ дублет атомарного водорода исчезает в области 134–140 К, секстет ион-радикалов $>Al-O^+-Si\leftarrow$ сохраняется до ~520 К. После гибели ион-радикалов в спектрах ЭПР остается малоинтенсивный сигнал дырочных центров в структурном фрагменте $[SiO-...K^+]$ (сигнал аналогичен спектру 1, см. рис. 1). В присутствии O_2 гибель ПМЦ более интенсивная и сопровождается реакциями окисления. При 273 К в спектрах ЭПР появляется асимметричный дублет с расщеплением $\alpha = 1.3$ мТл и компонентами g -фактора $g_1 = 2.035$ и $g_2 = 2.027$ (см. рис. 1, спектр 6), принадлежащий гидропероксидным радикалам HO_2^{\cdot} [12]. Наиболее вероятным механизмом образования HO_2^{\cdot} является реакция окисления атомарного водорода растворенным в матрице кислородом. Концентрация HO_2^{\cdot} составила ~10% от исходной концентрации ПМЦ, что удовлетворительно соответствует количеству атомарного водорода (~15%), выделившегося при радиолизе МПС₂₀₀₀. Сорбированные по-

верхностью кремнезема HO_2^\bullet отличаются высокой термостабильностью и сохраняются вплоть до 350 К. По данным [18], в облученном диоксиде кремния может быть еще один канал генерации HO_2^\bullet – посредством рекомбинации и превращения гидроксильных радикалов HO^\bullet , образующихся при радиационной деструкции молекул воды, входящей в состав природных кремнезёмов. Однако по спектрам ЭПР гидроксильные радикалы в МПС₂₀₀₀ не обнаружены. После гибели HO_2^\bullet в спектрах ЭПР радиолитованного МПС₂₀₀₀ зарегистрирован асимметричный синглет с $g_{\parallel} = 2.033$ и $g_{\perp} = 2.001$, параметры которого соответствуют данным сигналов пероксидных органических радикалов (см. рис. 1, спектр 7).

Пероксидные радикалы >Si-O-O^\bullet образуются в результате взаимодействия активных силлильных радикалов Si^\bullet с растворенным в матрице кислородом. Количество SiOO^\bullet не превышало ~4 % от исходной концентрации всех парамагнитных частиц. Отметим, что четкий спектр радикала >SiOO^\bullet , магнитно-резонансные параметры которого полностью соответствуют сигналам органических радикалов ROO^\bullet , получен в диоксиде кремния впервые благодаря высокодисперсному состоянию МПС, в котором свободно мог перемещаться кислород. В жестких матрицах кварца и натриевого стекла при разогреве облученных образцов в присутствии O_2 образования пероксидных радикалов мы не наблюдали.

Образование >SiOO^\bullet свидетельствует о гомолитическом расщеплении основных силоксановых связей матрицы $\text{>Si-O-Si<} с образованием двух радикалов: >Si^\bullet и >SiO^\bullet. Однако радикалы >SiO^\bullet по спектрам ЭПР наблюдать не удается из-за уширения линий, вызванного вырожденным орбитальным состоянием [19]. При разогреве γ -облученного МПС₂₀₀₀ сигнал пероксидных радикалов >SiOO^\bullet исчезает при 485 К. В спектрах ЭПР остается малоинтенсивный асимметричный синглет с анизотропным g -фактором: $g_{\parallel} = 2.0018$, $g_{\perp} = 2.0007$ (см. рис. 1, спектр 9), параметры которого соответствуют спектру силлильного радикала (>Si^\bullet) [20]. Регистрация спектра выше 485 К свидетельствует о высокой термостабильности радикальных цен-$

тров >Si^\bullet , которые не окисляются, очевидно, из-за того, что расположены в жестких, недоступных для кислорода, участках матрицы. По-видимому, эти центры не связаны с радиолизом и относятся к собственным дефектам кремнезёмов, существующим во всех формах SiO_2 . В ЭПР-спектроскопии узкие синглетные линии радикалов >Si^\bullet с $g = 2.001$ часто используют в качестве метчика при определении g -фактора.

Как уже отмечалось, первый компонент секстета ион-радикального центра $\text{>Al-O}^+-\text{Si<} перекрывается с низкопольным компонентом (при $g_{\parallel} = 2.040$) асимметричного синглета >Al-O^+ . На пятый компонент секстета налагаются асимметричный синглет радикалов ->Si^\bullet и линия стабилизированных на кремнии электронов >Si^- . Эти два синглета активных центров на кремнии (радикальный >Si^\bullet и электронный >Si^-) регистрируются при одинаковом значении g -фактора ($g = 2.001$), но имеют различную форму. Это связано, по-видимому, с характером орбиталей, занимаемых неспаренным электроном. В радикале >Si^\bullet неспаренный электрон на $3p_z$ -орбитали обладает заметной спин-орбитальной связью, что обуславливает анизотропию g -фактора, и спектр ЭПР >Si^\bullet регистрируется в виде асимметричного синглета с анизотропным g -фактором. В ион-радикале >Si^- захваченный электрон стабилизируется на внешней гибридной sp^2 -орбитали, обладающей пространственной симметрией, и спектр ЭПР этого центра является симметричным синглетом с изотропным g -фактором. Частицы >Si^\bullet и >Si^- различаются также фотохимическими свойствами. При действии УФ-света ион-радикалы >Si^- полностью отбеливаются, и их синглет в спектрах ЭПР исчезает, интенсивность асимметричного синглета >Si^\bullet не изменяется, а при $\lambda \leq 280$ нм увеличивается за счет генерации >Si^\bullet . Радикалы >Si^\bullet накапливаются также при механических воздействиях на диоксид кремния [21]. Мы получили эти центры при прямом размоле в фарфоровой ступке исследуемых кремнезёмов, и для всех образцов в спектрах ЭПР наблюдали идентичные асимметричные синглеты радикалов >Si^\bullet , подобные спектру 9 на рис. 1.$

Таким образом, при низкотемпературном (77 К) радиолитизе МПС₂₀₀₀ и в последующих термических и фотохимических реакциях облученного образца выделен ряд ПМЦ различной природы. Основной вклад (~90 %) вносят ПМЦ дырочного и электронного типа. Дырочные центры на кислородных атомах $\geq\text{SiO}^+$ и $>\text{AlO}^+$ характеризуются асимметричными сигналами с низкопольным компонентом анизотропного g -фактора при 2.021 и 2.040 соответственно. Асимметричный синглет $>\text{AlO}^+$ имеет дополнительную шестикомпонентную структуру из-за час-тичной делокализации (на ~2.8 %) спиновой плотности на ядро алюминия. Электронные ПМЦ стабилизируются на атомах кремния и катионах щелочных металлов. Среди радикальных частиц обнаружены H^{\bullet} , HO_2^{\bullet} , $\geq\text{Si}^{\bullet}$, $\geq\text{SiO}_2^{\bullet}$, их количество не превышало 10 %. Радиационный выход накопления ПМЦ в вакууме $G_{\text{ПМЦ}} = 4.5$ на 100 эВ. При дозах выше 100 кГр в спектрах ЭПР регистрируется дублет формильных радикалов, образующихся посредством реакции самогидрирования атомарным водородом естественной примеси СО в диоксидах кремния.

Радиолитиз МПС₁₅₀₀

Накопление ПМЦ при низкотемпературном (77 К) радиолитизе МПС₁₅₀₀ происходит с радиационным выходом $G_{\text{ПМЦ}} \approx 2.0$; выход атомарного водорода $G_{\text{H}} \approx 0.1$ на 100 эВ. На рис. 2 приведен спектр ЭПР γ -облученного МПС₁₅₀₀, включающий две линии атомарного водорода и широкий компонент в высоком поле при $g = 1.920$ (спектр 1). Как видно, спектр 1 в области $g \approx 2$ по форме не похож на спектр облученного МПС₂₀₀₀, хотя МПС отличаются только размером пор и величиной поверхности. В области $g \approx 2$ регистрируется несколько сигналов. В общем спектре превалирует неизвестный в литературе интенсивный дублет с расщеплением $\alpha \approx 1.0$ мТл, $g = 2.0059$ (спектр 2). Дублет легко отбеливается видимым светом, что может указывать на ион-радикальную природу ПМЦ. Согласно квантово-химическим расчетам, экспериментальная константа СТР дублета ($\alpha \approx 1.0$ мТл) соответствует структуре дырочного центра $-\text{Si}^+\text{H}(\text{OH})$ на поверхностных атомах кремния,

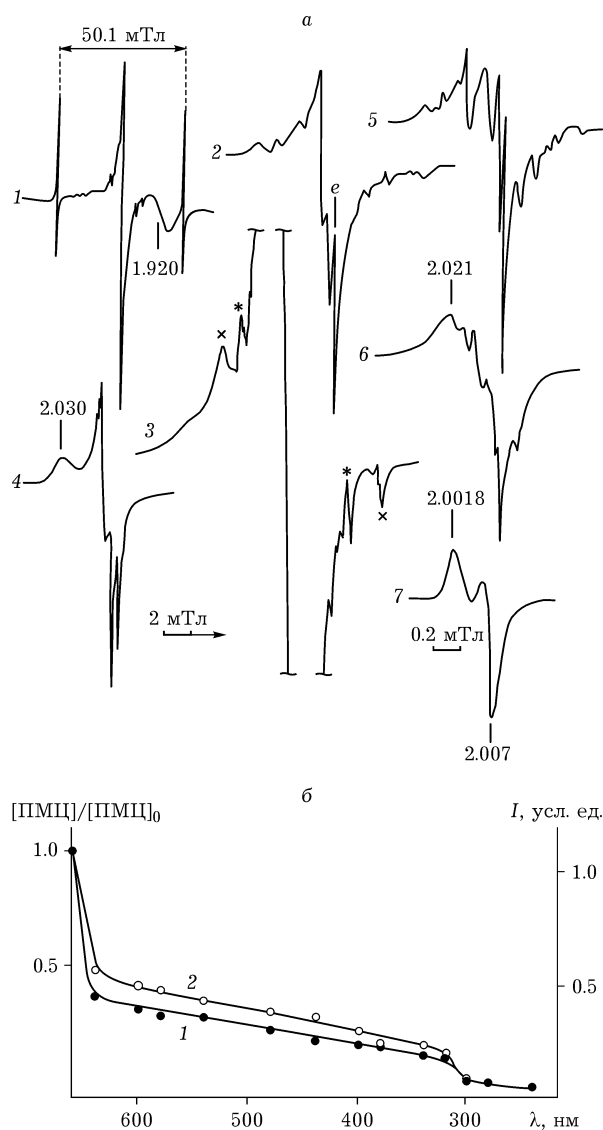
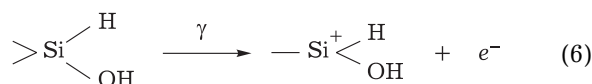


Рис. 2. Спектры ЭПР γ -облученного МПС₁₅₀₀ (а: 1 – радиолитиз (100 кГр) в вакууме при 77 К; 2, 3 – центральная часть спектра 1 при усилении в 1 и 5 раз соответственно; 4 – нагрев образца 1 до 310 К в присутствии O_2 ; 5–7 – фотоотбеливание радиолитизованных образцов при 77 К $\lambda \geq 365$ (5), $\lambda \geq 236$ нм (6) и нагрев образца 6 до 300 К (7); регистрация спектров при 77 К); б – изменение концентрации ПМЦ (1) и интенсивности линии электронных центров $\geq\text{Si}^{\bullet}$ (2) в процессе отбеливания при 77 К γ -облученного МПС₁₅₀₀ светом с различными значениями λ ($[\text{ПМЦ}]_0 \approx 10^{18} \text{ г}^{-1}$).

соединенных с гидроксильной группой и атомом Н. Синглетный спектр (шириной $\Delta H = 0.2$ мТл, $g = 2.001$) на втором компоненте дублета (обозначен буквой е) характеризует электрон, стабилизированный на атоме кремния $\geq\text{Si}^{\bullet}$. Схему образования дырочных и электронных центров в МПС₁₅₀₀ можно представить следующим образом:



С синглетом стабилизированных электронов перекрывается сигнал силильных радикалов Si^\cdot , асимметричный синглет которых выделен при разогреве фотоотбеленного МПС₁₅₀₀ до комнатной температуры (см. рис. 2, спектр 7). Широкий дублет с расщеплением $\alpha = 8.3$ мТл, согласно данным [22], обусловлен радикалами $\text{Si}^\cdot\text{-H}$ (на спектре 3 его линии отмечены звездочкой); дублет с расщеплением $\alpha = 12.5$ мТл (линии отмечены крестиком) является сигналом формильных радикалов $\text{O=C}^\cdot\text{-H}$, образующихся, как уже отмечалось, в процессе гидрирования атомарным водородом примеси СО в МПС₁₅₀₀.

Количество реакционноспособных радикалов в γ -облученном МПС₁₅₀₀ определяли по количеству пероксидных радикалов SiOO^\cdot , образовавшихся при разогреве образцов в присутствии кислорода. При 310 К в спектрах ЭПР зафиксирован характерный асимметричный синглет с $g_{\parallel} = 2.030$ и $g_{\perp} = 2.001$ пероксидных радикалов (см. рис. 2, спектр 4). Окислялась небольшая часть ПМЦ (~3 % от исходной концентрации), однако процесс окисления подтверждает присутствие радикальных частиц. При ~420 К все ПМЦ (в атмосфере O_2) исчезали.

Количество центров ион-радикальной природы в радиолитованном МПС₁₅₀₀ определяли методом оптического отбеливания. Зависимость общей концентрации ПМЦ и интенсивности линии электронных центров (Si^\cdot) от величины λ представлена на рис. 2, б. Действие длинноволнового света с $\lambda \geq 640\text{--}600$ нм приводит к уменьшению концентрации ПМЦ на 70 % (кривая 1), а в спектрах ЭПР исчезает дублет с $\alpha^{\text{H}} \approx 1.0$ мТл ионных центров $\text{-Si}^+\text{H(OH)}$. Синхронно с исчезновением дублета уменьшалась интенсивность линии стабилизированных электронов (кривая 2). При $\lambda \geq 360$ нм появлялся секстет ($\alpha = 0.8\text{--}1.0$ мТл, $g = 2.004$) катион-радикалов $\text{Al-O}^+\text{-Si}^\cdot$ (см. рис. 2, спектр 5) (до отбеливания секстет экранируется интенсивным дублетом дырочных центров $\text{-Si}^+\text{H(OH)}$). При $\lambda \geq 236$ нм общая концентрация ПМЦ снижалась до ~4 %, а спектр ЭПР трансформировался в суперпозицию асимметричного синглета с $g_{\parallel} = 2.021$ ПМЦ струк-

турного фрагмента $[\text{SiO}\text{--}\dots\text{K}^+]$ и остаточного сигнала катион-радикалов (спектр 6). При комнатной температуре в спектрах ЭПР отбеленного МПС₁₅₀₀ оставался синглет радикалов Si^\cdot (спектр 7).

Таким образом, ПМЦ γ -облученного при 77 К МПС₁₅₀₀ отличаются от ПМЦ, генерируемых аналогичным способом в МПС₂₀₀₀, о чем свидетельствуют исходные спектры ЭПР. Основная часть активных центров МПС₁₅₀₀ – центры ион-радикальной природы, количество которых достигает примерно 96 %. Большинство из них – дырочные центры $\text{-Si}^+\text{H(OH)}$ с неглубокими ловушками (1.9–2.0 эВ). На долю ион-радикалов $\text{Al-O}^+\text{-Si}^\cdot$ приходится почти 25 % ПМЦ. Количество электронных центров Si^\cdot и центров в фрагментах $[\text{SiO}\text{--}\dots\text{K}^+]$ составляет 1–1.5 %; вклад радикалов Si^\cdot , $\text{Si}^\cdot\text{-H}$, $\text{O=C}^\cdot\text{-H}$ не превышал 3 %.

Ион-радикалы МПС – инициаторы прививочной полимеризации

Макропористые стекла на основе кремнезема, обладающие большой удельной поверхностью, эффективно сорбируют мономеры и могут использоваться в качестве подложек-сорбентов при синтезе наполненных полимеров. Наполненные полимеры на основе SiO_2 находят широкое применение в хроматографии, биологии, в медицине (особенно эффективны при очистке крови). В [7, 8] методом ЭПР и низкотемпературной калориметрии исследован процесс пострадиационной прививочной полимеризации тетрафторэтилена (ТФЭ) и метилметакрилата, сорбированных в поры МПС₂₀₀₀ и МПС₁₅₀₀. Мономеры в сорбированном состоянии проявили высокую способность к реакциям полимеризации. При дозах предварительного облучения ~10 кГр конверсия мономеров в диапазоне 160–240 К достигала 100 % (рис. 3, в). Образование ковалентной связи при прививке полимерных цепей к поверхности подложки подтверждено методом ИК-спектроскопии.

Спектр ЭПР совместно облученной при 77 К системы $[\text{МПС}_{2000} + \text{ТФЭ}]$ приведен на рис. 3, а (спектр 1) и практически не отличается от сигнала чистого облученного МПС (см. рис. 1, спектр 4). Из приведенных выше данных сле-

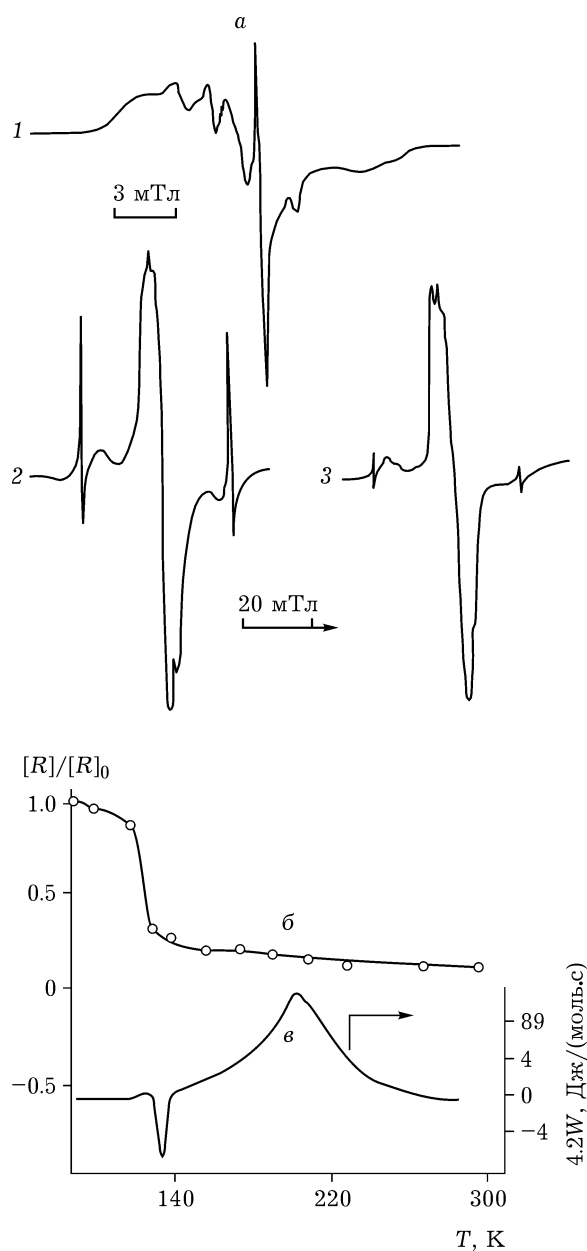
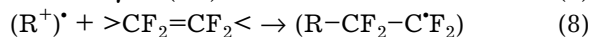


Рис. 3. Радиолиз системы $\text{MPC}_{2000} + \text{TФЭ}$: а – спектры ЭПР совместно облученной системы $\text{MPC} + \text{TФЭ}$ при 77 (1), 105 (2) и 120 К (3); б – зависимость концентрации ПМЦ от температуры при разогреве облученной системы $\text{MPC} + \text{TФЭ}$; в – калориметрическая кривая тепловыделения в процессе разогрева облученной системы $\text{MPC} + \text{TФЭ}$ (доза предварительного облучения 180 кГр при 77 К, $[R]_0 = 2.5 \cdot 10^{18} \text{ г}^{-1}$, регистрация спектров при 77 К).

дует, что ПМЦ совместно облученной системы имеют радикальную и ионную природу. Экспериментально установлено, что полимеризацию сорбированных мономеров инициируют ионные частицы (вероятнее всего, дырочные центры подложки), а рост полимерных

цепей происходит по радикальному механизму. По-видимому, первая стадия иницирования включает взаимодействие ион-радикальной частицы диоксида кремния с молекулой мономера и образование нейтрального концевой радикала R^\bullet , формирующего полимерную цепь.

Присоединение молекул мономера к активному центру подложки начинается с появлением молекулярной подвижности при повышении температуры. По-видимому, в сильном электрическом поле дырочного центра мономер поляризуется, сдвиг зарядов молекулы $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ способствует раскрытию двойной связи, образованию бирадикала и присоединению его к дырочному центру. Вторая свободная валентность (или спиновое состояние) мигрирует при присоединении молекул ТФЭ, формируя полимерную цепь:



Сигнал радикалов $(\text{R}-\text{CF}_2-\text{C}^*\text{F}_2)$ растущей полимерной цепи зарегистрирован в спектрах ЭПР еще до плавления мономера (при 105–120 К) в виде характерного трехлинейного спектра с расстоянием между боковыми пиками ~ 40 мТл (см. рис. 3, а, спектры 2, 3). При дальнейшем повышении температуры в присутствии мономера концентрация ПМЦ резко уменьшается, а при плавлении ТФЭ (~ 130 К) снижается до $\sim 25\%$ (см. рис. 3, б).

Реакции мономеров, олефинов, газов CO и N_2O с радиолизированным диоксидом кремния можно использовать также для получения на поверхности SiO_2 свободных радикалов заданной структуры [21].

Радиолиз стекла

При низкотемпературном (77 К) γ -облучении стекла накопление ПМЦ происходит с радиационным выходом $G_{\text{ПМЦ}} = 4.5$, выход атомарного водорода $G_{\text{H}} = 0.02$ на 100 эВ. Трансформация общего спектра ЭПР радиолизованного (при 77 К) стекла и изменение концентрации ПМЦ в результате фотоотбеливания и нагрева приведены на рис. 4.

Шесть линий СТС с расщеплением $\alpha = 1.1$ –1.4 мТл ($g = 2.004$) и первый компонент при $g = 2.040$ в спектре 1 указывают на сигнал

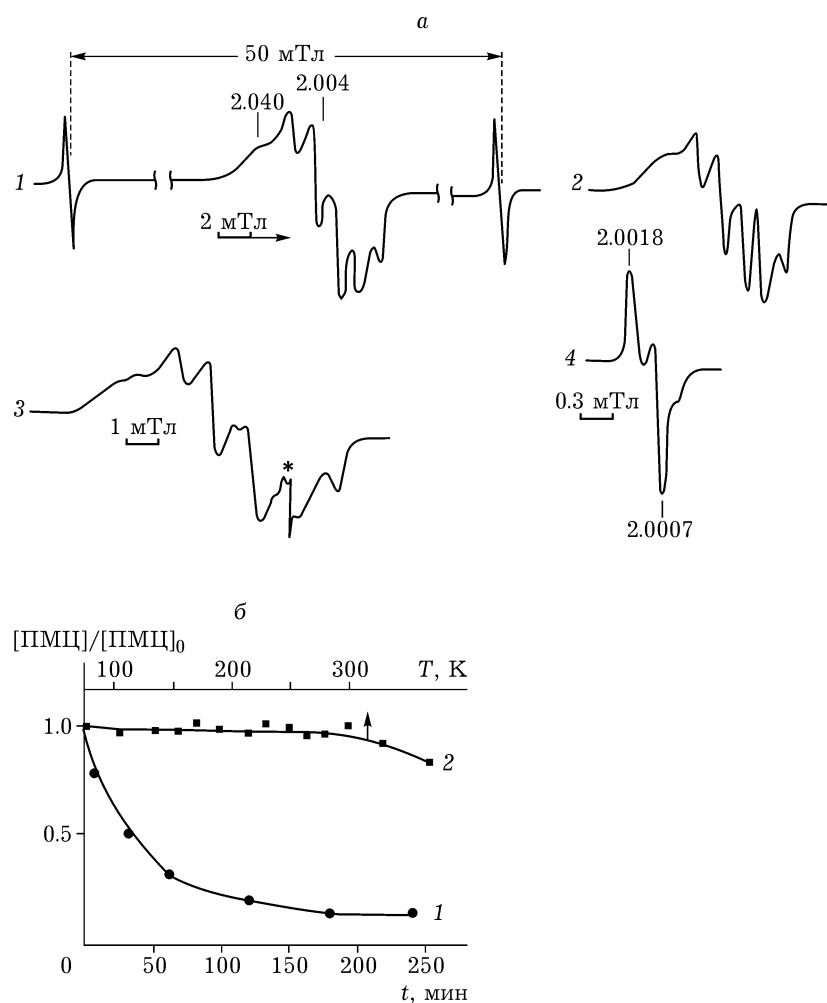


Рис. 4. а – Трансформация спектра ЭПР γ -облученного стекла (1) при фотоотбеливании $\lambda \geq 236$ нм в течение 5 мин (2); 3 – образец 2 прогрет до 100 °С; 4 – сигнал компонента спектра 3 (отмечен звездочкой) на развертке 0.2 мТл/мм (сигнал радикала $\geq \text{Si}^-$). Регистрация спектров при 77 (1, 2) и 300 К (3, 4); б – изменение концентрации ПМЦ γ -облученного стекла при фотоотбеливании $\lambda \geq 236$ нм (1) и разогреве (2). Доза предварительного γ -облучения 50 кГр на воздухе при 77 К ($[\text{ПМЦ}]_0 = 1.4 \cdot 10^{18}$ спин/г).

дырочных центров $> \text{Al}-\text{O}^+-\text{Si}^-$. В отличие от спектра этого центра в МПС, имеющего форму “пилы”, центральный компонент спектров ЭПР стекла (полученных как в вакууме, так и на воздухе) имеет перегиб, обусловленный небольшим вкладом линии стабилизированных на кремнии электронов ($\geq \text{Si}^-$). Дублет атомарного водорода ($\alpha = 50.3$ мТл) свидетельствует о стабилизации H^* , который накапливается в меньших количествах, чем в МПС. При нагреве γ -облученного стекла в атмосфере кислорода в области 150 К исчезает дублет атомарного водорода без превращения в сигнал HO_2^* , т. е. окисления H^* не про-

исходит. Не обнаружен и сигнал пероксидного макрорадикала $\geq \text{SiOO}^*$. Форма основного спектра и концентрация ПМЦ сохраняются вплоть до комнатной температуры (см. рис. 4, б, кривая 2). В отличие от нагрева, действие УФ-света (при 77 К) на радиолизованные образцы стекла приводит к быстрому уменьшению концентрации ПМЦ (см. рис. 4, б, кривая 1). Фотоотбеливание происходит при облучении светом $\lambda \leq 300$ нм (глубина ловушек 4–5 эВ).

При кратковременном действии света с $\lambda \geq 236$ нм спектр приобретает вид пилы (см. рис. 4, а, спектр 2). При длительных экспозициях и прогреве образцов до 100 °С на пятой линии секстета (спектр 3) виден спектр силиль-

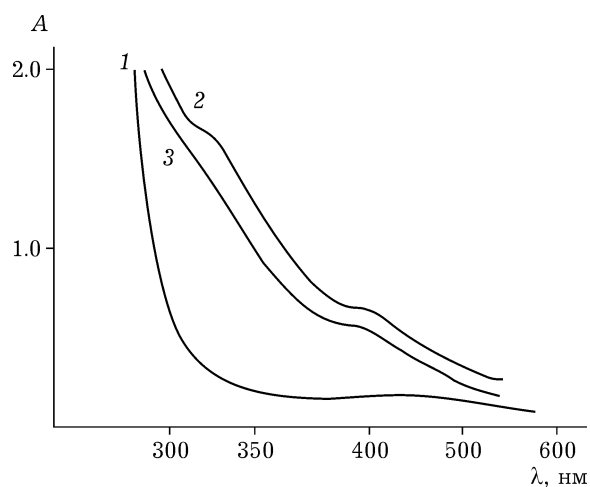


Рис. 5. Спектр оптического поглощения натриевого стекла: 1 – необлученный исходный образец, 2 – после облучения (доза 45 кГр) на воздухе при 77 К и фотоотбеливания $\lambda \geq 236$ нм при 77 К (3).

ного радикала Si^\bullet (отмечен звездочкой), представляющий асимметричный синглет с $\Delta H = 0.2$ мТл, $g_{\parallel} = 2.0018$, $g_{\perp} = 2.0007$ (спектр 4).

Использование прозрачных образцов стекла позволило снять спектры оптического поглощения γ -облученного и отбеленного стекла и на основании данных ЭПР и УФ-спектроскопии оценить коэффициенты экстинкции ПМЦ радиолитованного стекла. В спектре оптического поглощения γ -облученного (45 кГр при 77 К) стекла заметны два максимума: при $\lambda \approx 400$ и 330 нм (рис. 5, спектр 2).

Согласно литературным данным, длинноволновый максимум (400–600 нм) в оптических спектрах облученного стекла относится к дырочным центрам $\text{Al-O}^+-\text{Si}^-$, а максимум в области 350 нм – к полосе электронных центров Si^- [14]. Наши эксперименты показали, что максимум при ~ 330 нм полностью исчезает при действии на облученное стекло света с $\lambda \geq 236$ нм (спектр 3), максимум при ~ 400 нм (полоса $\text{Al-O}^+-\text{Si}^-$) значительно уменьшается, но полностью удаляется при отжиге стекла в пламени горелки.

Коэффициент экстинкции парамагнитных центров стекла, рассчитанный по данным ЭПР и УФ-спектроскопии при $\lambda_{\text{max}} = 330$ нм (полоса захваченных электронов Si^-) при общем выходе ПМЦ $1.4 \cdot 10^{18}$ спин/г, количестве отбеленных центров $1.24 \cdot 10^{18}$ спин/г (или $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

и толщине стеклянного образца ~ 1 мм (0.1 см) равен $\epsilon_{330} \approx 1.3 \cdot 10^3$ ($\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Таким образом, в γ -облученном натриевом стекле по спектрам ЭПР выделен дырочный центр вблизи атома алюминия $\text{Al-O}^+-\text{Si}^-$, который отличается высокой термостабильностью и сохраняется в облученных образцах без изменения концентрации и формы спектра ЭПР выше комнатной температуры. Из-за небольшого вклада синглетной линии захваченных электронов (Si^-) первоначальная форма секстета $\text{Al-O}^+-\text{Si}^-$ в стекле отличается от формы спектра этих центров в МПС перегибом центральной линии.

Среди радикальных частиц обнаружен атомарный водород и радикалы Si^\bullet , спектр ЭПР которых выделен из общего спектра после фотоотбеливания и нагрева радиолитованных образцов до 373 К (100 °С). Стабильность дырочных центров $\text{Si-O}^+-\text{Al}$, отсутствие сигналов водородсодержащих радикалов и реакций окисления H^\bullet и Si^\bullet свидетельствуют о высокой жесткости кристаллической структуры натриевого стекла.

Радиолит кварца

Кварцевое стекло, или плавленый кварц – это неупорядоченная структура, неустойчивая форма, сохраняющаяся при обычных условиях как угодно долго. При низкотемпературном (77 К) радиолите плавленого кварца в атмосфере воздуха выход ПМЦ составил $G_{\text{ПМЦ}} \approx 3.7$ частиц на 100 эВ поглощенной энергии. В области $g \approx 2$ зарегистрирован спектр ЭПР, соответствующий литературным данным [15], – суперпозиция секстета дырочных центров $\text{Si-O}^+-\text{Al}$ и синглетной линии стабилизированных электронов Si^- (рис. 6, спектр 1). При температуре жидкого азота секстет слабо разрешен, линии более узкие, чем в других диоксидах кремния, что свидетельствует о слабом взаимодействии ПМЦ с окружающей решеткой. Величина расщепления компонентов секстета $\alpha = 0.8\text{--}1.0$ мТл соответствует делокализации спиновой плотности на ядро алюминия на 1.5–2.0 %. Линия стабилизированных на кремнии электронов ($\Delta H \approx 0.2$ мТл, $g = 2.001$) интенсивная и легко

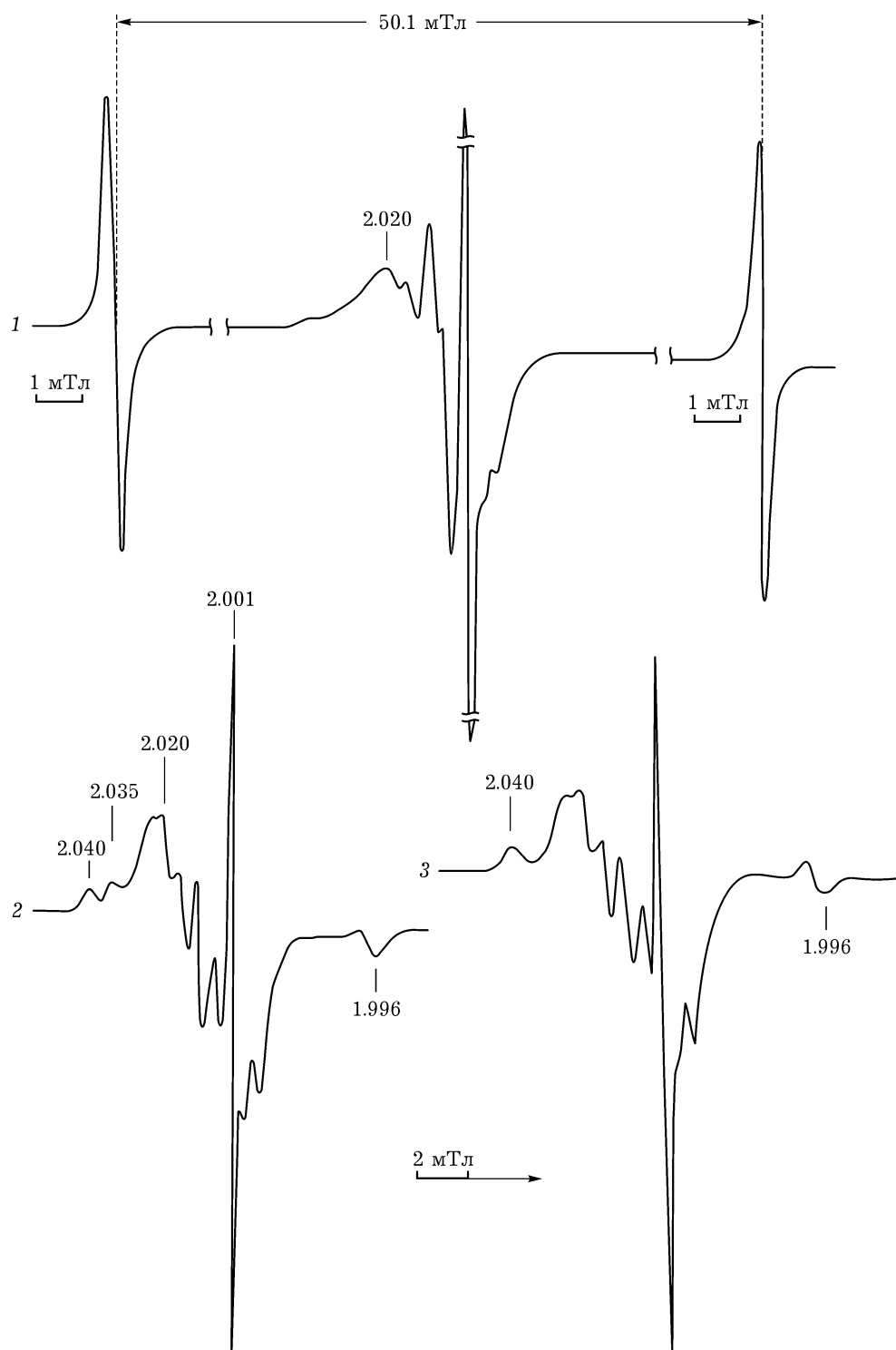


Рис. 6. Спектр ЭПР γ -облученного при 77 К плавного кварца (1) и разогретого до 190 (2) и 330 К (3). Доза облучения 45 кГр на воздухе. Регистрация спектров при 77 К.

насыщается. Первый компонент секстета при $g = 2.020$ значительно сдвинут по сравнению с первой линией секстета в МПС ($g = 2.040$). Дублет атомарного водорода ($\alpha = 50.1$ мТ)

очень интенсивен, вклад Н в общее количество ПМЦ составил $\sim 30\%$. С повышением температуры разрешение спектра увеличивается (спектр 2). При 150–190 К исчезает сигнал

атомарного водорода и появляется дублет формильных радикалов $\text{H}-\text{C}^*=\text{O}$ (спектр 2, линии при $g = 2.040$ и 1.996 , расщепление $\alpha = 12.4$ мТл). Одновременно с дублетом появляется пик при $g = 2.035$, характерный для сигнала HO_2^* . С повышением температуры интенсивность дублета $\text{H}-\text{C}^*=\text{O}$ увеличивается, а пик с $g = 2.035$ исчезает при ~ 320 К (спектр 3). Поскольку при ~ 320 К в g -облученном МПС₂₀₀₀ исчезают сигналы гидропероксидных радикалов HO_2^* , спектр ЭПР которых характеризуется низкопольным компонентом с $g = 2.035$, то эти результаты позволяют заключить, что при нагреве γ -облученного кварца часть атомарного водорода расходуется на гидрирование СО (природной примеси в кварце), а вторая часть Н окисляется до HO_2^* , которые гибнут при ~ 320 К. В МПС спектр HO_2^* полностью выделен при комнатной температуре (см. рис. 1, спектр б), а в кварце он находится в суперпозиции с секстетом дырочных центров $\text{Si}^+-\text{O}^+-\text{Al}$ и дублетом радикалов $\text{H}-\text{C}^*=\text{O}$. Количество HO_2^* в кварце составило $\sim 27\%$, что близко к количеству выделившегося атомарного водорода ($\sim 30\%$). Количество радикалов $\text{H}-\text{C}^*=\text{O}$ при 330 К не превышало 3.0% относительно исходной концентрации ПМЦ. Увеличение концентрации $\text{H}-\text{C}^*=\text{O}$ в процессе разогрева облученного кварца является результатом продолжительных термических реакций гидрирования СО, выходящего из матрицы кварца.

Ион-радикальные центры облученного кварца подвергаются фотоотбеливанию при

действии света с $\lambda \geq 236$ нм. В течение нескольких часов фотолиза при 77 К общая концентрация ПМЦ и интенсивность линии стабилизированных электронов уменьшаются в несколько раз и на узкой линии электронного центра Si^- появляется анизотропный компонент $g_{\text{II}} = 2.0018$ (как в облученном стекле), свидетельствующий о присутствии сигнала радикалов Si^* . В чистом виде спектр Si^* регистрируется также в случае размолотого кварца.

Основными активными частицами в γ -облученном при 77 К кварце являются атомарный водород, дырочные ($\text{Si}^+-\text{O}^+-\text{Al}$) и электронные (Si^-) центры, общее количество которых достигает $\sim 70\%$. Вследствие более жесткой кристаллической решетки кварца линии спектров ЭПР ПМЦ узкие, расщепление компонентов секстета ион-радикалов $\text{Si}^+-\text{O}^+-\text{Al}$ меньше, чем в МПС, и соответствует делокализации неспаренного электрона на ядро алюминия на $1.5-2.0\%$. При разогреве облученных образцов основная часть атомарного водорода окисляется до HO_2^* , часть Н участвует в реакциях радиационного гидрирования поверхности с образованием водородсодержащих групп и радикалов $\text{H}-\text{C}^*=\text{O}$. По спектрам ЭПР выделены также радикалы Si^* , сигнал радикалов SiOO^* не обнаружен.

Выделенные с помощью ЭПР, а также методом фотоотбеливания и разогрева γ -облученных образцов, ПМЦ в силикагелях, натриевом стекле и плавном кварце можно представить в табл. 1.

В процессе радиолиза при гомолитической диссоциации молекул воды, находящейся в

ТАБЛИЦА 1

Парамагнитные центры в радиолизованных макропористых стеклах с размером пор 2000 и 1500 Å (МПС₂₀₀₀, МПС₁₅₀₀), натриевом стекле и плавном кварце

Диоксид кремния	Парамагнитные центры		Выход		Температура, К
	ион-радикалы	радикалы	$G_{\text{ПМЦ}}$	[H],%	
МПС ₂₀₀₀	$>\text{Al}-\text{O}^+-\text{Si}\leftarrow$ Si^- , SiO^+	Si^* , SiO_2^* , Н HO_2^* , $\text{H}-\text{C}^*=\text{O}$	4.5	15	77-520
МПС ₁₅₀₀	$-\text{Si}^+\text{H}(\text{OH})$, Si^-	Si^* , SiO_2^* , Н			
	$>\text{Al}-\text{O}^+-\text{Si}\leftarrow$	Si^*-H , $\text{H}-\text{C}^*=\text{O}$	2	5	77-310
Стекло	$>\text{Al}-\text{O}^+-\text{Si}\leftarrow$	Si^* , Н	4.5	0.2	77-373
Кварц	$>\text{Al}-\text{O}^+-\text{Si}\leftarrow$ Si^-	Si^* , Н, HO_2^* $\text{H}-\text{C}^*=\text{O}$	3.7	30	77 - 320

порах диоксида кремния, образуются две парамагнитные частицы – атом Н[•] и гидроксильный радикал:



Однако спектр ЭПР гидроксильного радикала не обнаружен ни в одной радиолитизированной матрице SiO₂. По данным [18], радикал HO[•] характеризуется высокой реакционной способностью и гибнет ниже 200 К, его спектр не всегда удается зарегистрировать вследствие вырожденного орбитального состояния.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сравнительный анализ парамагнитных центров показал, что в зависимости от происхождения, наличия примесей, условий термовакуумной обработки и активации образцов при низкотемпературном (77 К) радиолитизе в различных модификациях диоксида кремния стабилизируются различные парамагнитные центры, реализуемые по анионному, катионному и свободнорадикальному механизмам. Выход дырочных ($\geq \text{SiO}^+$, $> \text{AlO}^+$, $-\text{Si}^+\text{H}(\text{OH})$) и электронных ($\geq \text{Si}^-$) центров в стеклах достигает 90–95 %, в кварце ~70 %, выход радикалов ($\geq \text{Si}^\bullet$, $> \text{Si}^\bullet\text{-H}$, $\text{H-C}^\bullet=\text{O}$) во всех диоксидах кремния составил 3–10 %. Различия в активных центрах может проявляться в физико-химических процессах сорбции, катализа, прививки и модифицирования. При разогреве облученных образцов в атмосфере O₂ зафиксированы сигналы пероксидных радикалов HO₂[•] и $\geq \text{SiO}_2^\bullet$. Макрорадикалы $\geq \text{SiOO}^\bullet$ впервые обнаружены в высокодисперсных макропористых стеклах по асимметричному синглету, магнитно-резонансные параметры которого полностью соответствуют параметрам спектров органических пероксидных радикалов.

Согласно квантово-химическим расчетам, дублет с расщеплением $\alpha^{\text{H}} \approx 12.5$ мТл, $g = 2.001$ является сигналом формильных радикалов H-C[•]=O, образующихся по реакции самогидрирования природной примеси СО в диоксидах кремния, дублет с $\alpha^{\text{H}} \approx 1.0$ мТл отнесен к дырочным центрам $-\text{Si}^+\text{H}(\text{OH})$ поверх-

ностных атомов кремния, содержащих OH-группу и атом Н.

Работа поддержана Программой № 8 фундаментальных исследований Президиума РАН.

Авторы выражают благодарность д.ф.-м.н. А.В. Куликову за помощь в проведении квантово-химических расчетов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Pacchioni G., Skuja L, and Griscom D. / Defects in SiO₂ and Related Dielectrics: Science and Technology. Springer, 2012.
- 2 Vaccaro G., Buscarino G., Agnello S // J. Phys. Chem. 2012. Vol. 116, No. 1. P. 144–149.
- 3 Земнухова Л. А., Панасенко А. Е., Цой Е. А. // Неорганические материалы. 2014. Т. 50, № 1. С. 82–89.
- 4 Радциг В. А., Ищенко А. А. // Кинетика и катализ. 2011. Т. 52, № 2. С. 325–329.
- 5 Вураско А. В., Шаполова И. О., Петров Л. А. // Вестн. техн. ун-та. 2015. Т. 18, № 11. С. 49–56.
- 6 Глазунова И. В., Сынков А. В., Филоненко Ю. Я., et. al. ???// Химия уст. разв. 2010. Т. 18, № 2. С. 189–195.
- 7 Кузина С. И., Муйдинов М. Р., Михайлов А. И. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75, № 8. С. 1486–1491.
- 8 Кузина С. И., Ким И. П., Кирюхин Д. П., Михайлов А. И. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80, № 4. С. 743–752.
- 9 Гриценко В. А., Журавлев К. С., Надолинный В. А. // Физика тв. тела. 2011. Т. 53, Вып. 4. С. 803–806.
- 10 Demyanov S. E., Kaniukov E. Yu., Petrov A. V. // J. Surf. Investigation. X-ray. Synchrotron and Neutron Techniques. 2014. Vol. 8, Issue 4. P. 805–813.
- 11 Бреховских С. М., Тюльнин В. А. / Радиационные центры в неорганических стеклах. М.: Энергоатомиздат, 1988. 197 с.
- 12 Пшежецкий С. Я., Котов А. Г., Милинчук В. К. // ЭПР свободных радикалов в радиационной химии. М.: Химия, 1972. 480 с.
- 13 Осокина Н. Ю., Разказовский Ю. В., Пергушов В. И., Мельников М. Я. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69, № 10. С. 1858–1863.
- 14 Казанский В. Б., Парийский Г. Б., Воеводский В. В. // Кинетика и катализ. 1960. Т. 1, Вып. 2. С. 539–541.
- 15 O'Brien M. C. M. // Proc. Roy. Soc. 1955. A 231. P. 404.
- 16 Griscom D. L., Stapelbroeck M., Friebele E. J. // J. Chem. Phys. 1983. Vol. 78, No. 4. P. 1638–1651.
- 17 Радциг В. А. // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20, Вып. 2. С. 456–464.
- 18 Kajihara Koichi, Hirano Masahiro, Skuja Linards, and Hosono Hideo // J. Phys. Chem. B. 2006. Vol. 110, No. 21. P. 10224–10227.
- 19 Радциг В. А., Сенченко Н. И. // Хим. физика. 1991. Т. 10, № 3. С. 322–335.
- 20 Hochstrasser G., Antonini J. // Surface Sci. 1972. Vol. 32, No. 3. P. 644–664.
- 21 Бобышев А. А., Радциг В. А. // Кинетика и катализ. 1990. Т. 31, Вып. 4. С. 925–930.
- 22 Радциг В. А. // Хим. физика. 1991. Т. 10, № 9. С. 1262–1279.