

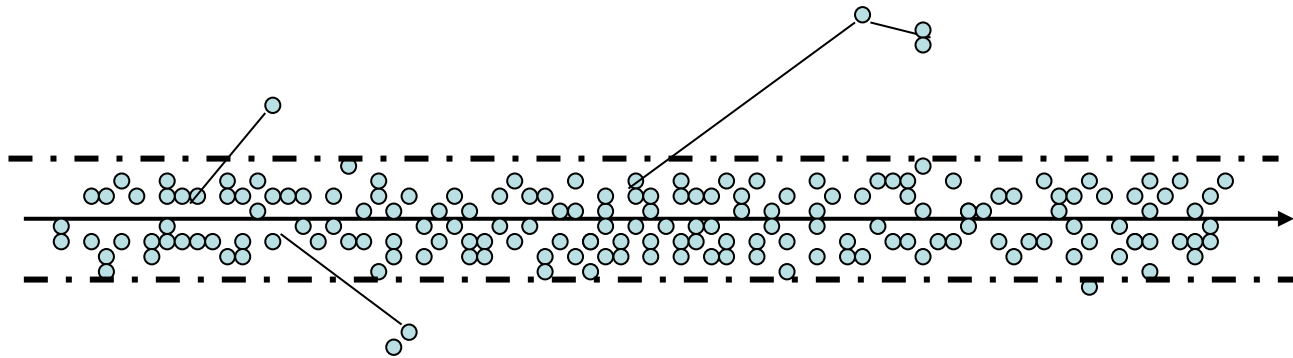
Кинетика радиационно-химических процессов:

Кинетика трековых процессов в твердом теле. Физико-химические основы трековой модификации материалов

Вопросы и консультации:
feldman@rc.chem.msu.ru

Пространственное распределение первичных продуктов радиолиза. «Шпоры» и треки - 2.

Трек тяжелой заряженной частицы ($LET > 20$ эВ/нм)

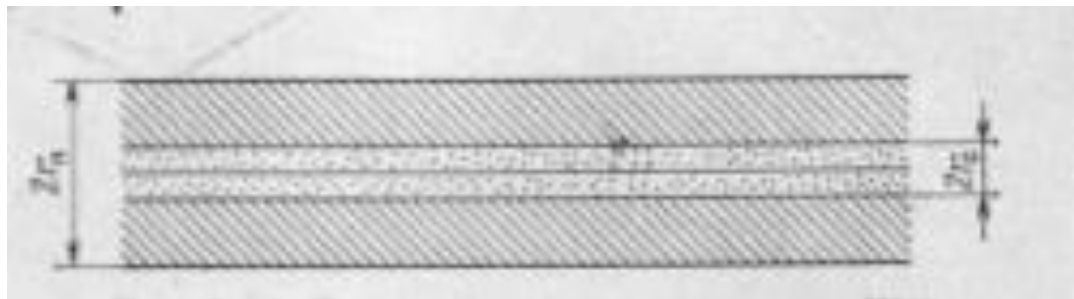


Вдоль траектории частицы формируется цилиндрическая область сплошной ионизации («колонка из шпор» - плотный трек)

Диаметр трека растет с ростом LET

В любом случае для начальных концентраций первичных продуктов радиолиза $C_{лок.} \gg C_{ср.}$

Детальная структура трека. Сердцевина и пинамбра



Сердцевина ($r = r_c$) – «плотная» область трека

Пинамбра ($r = r_p$) - диффузная область трека (обусловлена δ -электронами)

При «размывании» трека «сердцевина» поглощает «пинамбру»

При **одинаковых** величинах LET (ЛПЭ) r_c **растет с ростом скорости частицы**

E , МэВ/нуклон	$\beta = v/c$	r_c , nm	r_p , nm
1000	0.876	9.0	$2.7 \cdot 10^5$
100	0.43	4.4	$4.4 \cdot 10^4$
10	0.145	1.5	$2.1 \cdot 10^3$
1	0.046	0.48	96

Возможные специфические эффекты в плотных треках в твердом теле

«Физические» эффекты

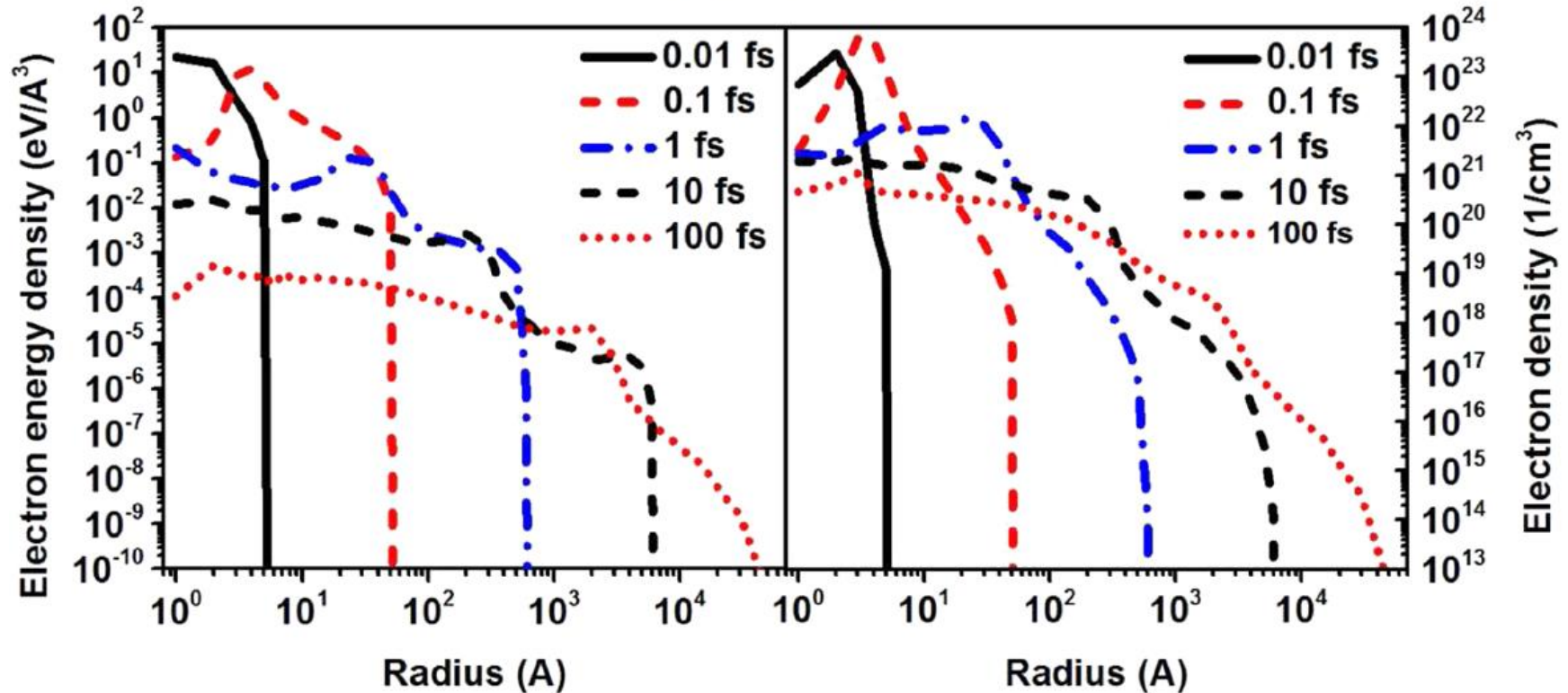
- Локальный разогрев (время формирования температуры $\sim 10^{-11}$ с)
- Возникновение механических напряжений, формирование ударной волны
- «Кулоновский взрыв»

«Химические эффекты»

- Распад высоковозбужденных состояний, не реализуемых для излучений с низкой ЛПЭ ($t < 10^{-12}$ с)
- Локальная рекомбинация близко расположенных радиационно-индуцированных дефектов (ионы, радикалы и др.) – $t = 10^{-3}$ - 10^6 с

Электронная («быстрая») кинетика в твердотельных треках

Au 2187 MeV in LiF



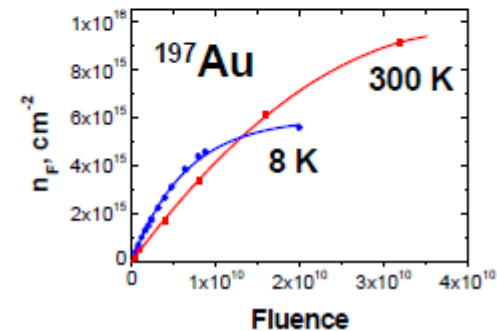
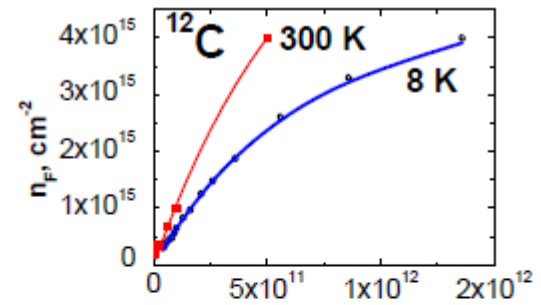
Моделирование методом Монте-Карло [N.A. Medvedev, R.A. Rymzhanov, A.E. Volkov, J. Phys. D: Appl. Phys., 48 (2015), 355303]

Качественно подобные результаты получены для других материалов (по данным работ А.Е. Волкова с соавт.)

Эффекты локального разогрева

- Различие температур электронной подсистемы и решетки твердого тела сохраняется до 10^{-13} с
- Величина локального разогрева («температурного скачка») в треке зависит от массы иона (прямые эксперименты с кристаллами LiF):
- $\Delta T \sim 50 - 100$ К (легкие ионы)
- $\Delta T \sim 100 - 250$ К (тяжелые ионы)

Для тяжелых ионов наблюдается эффективное разделение френкелевских пар, для легких - нет



(А.Е. Волков с соавт.)

Особенности эволюции трековых наноструктур в полимерах

- «ступенчатая эволюция» первичных наноструктур
- рекомбинация первичных ионов с электронами протекает в той же временной шкале, что и в жидкости (до 10 - 100 нс)
- возможность «размывания» трековых структур за счет электронных процессов (миграция электрона и дырки)
- ступенчатая рекомбинация радикалов (зависимость от релаксационного спектра полимера)
- *продукты очень медленно диффундируют из шпоры (трека) – изменение микроструктуры материала → возникновение «образа» первичной наноструктуры (особенно, при больших ЛПЭ)*
- возможность сохранения «локального перегрева» на относительно больших временах (низкая теплопроводность)
- высокая чувствительность к относительно небольшому перегреву (возможность «локального пиролиза»)

Влияние трековых эффектов на кинетику «медленных» радикальных реакций в полимерах

«Полихроматическая» («полихронная») кинетика

в объеме

$$n(t, T) / n_0 = \int_{E_{\min}^A}^{E_{\max}^A} f(E^A) G[k(E^A, T), t] dE^A$$

в треке

$$n_{loc}(t, T) / n_0 = \int_{E_{\min}^A}^{E_{\max}^A} f(E^A) G[k(E^A, T_{loc}), t] dE^A$$

$$n_{loc} = f(r)$$

$$T_{loc} = f(r, t)$$

Прямых экспериментальных данных о влиянии «локального перегрева» на кинетику радикальных реакций в полимерах пока нет

Химические последствия действия излучений с различной величиной ЛПЭ на полимеры

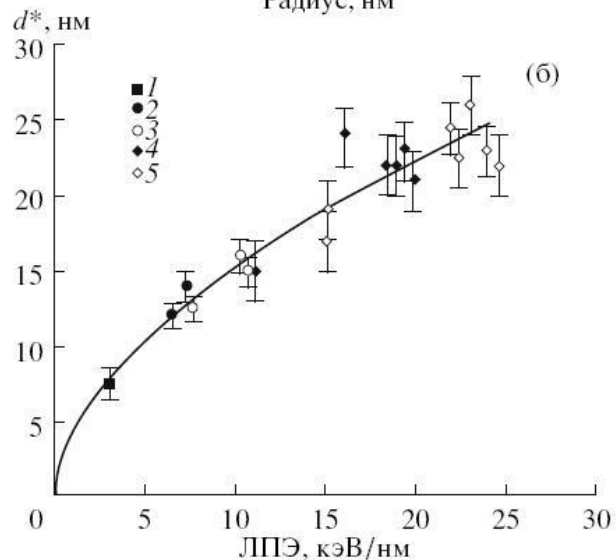
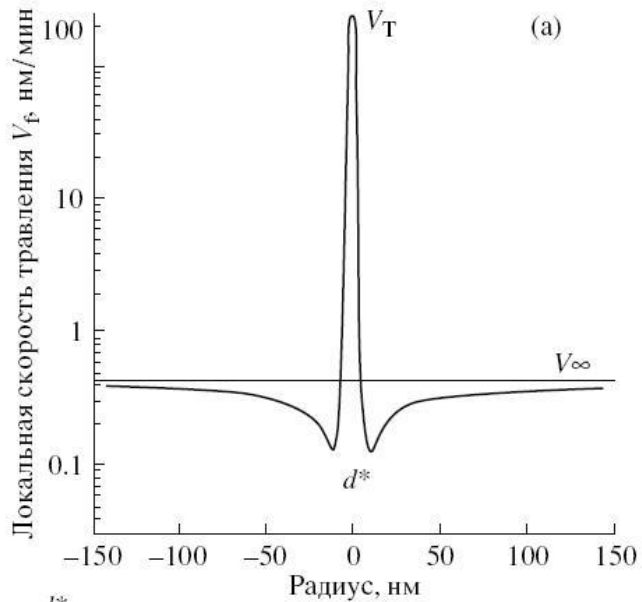
Сшивание – обычно результат рекомбинации макрорадикалов → вероятность сшивания растет с ростом ЛПЭ

Деструкция – мономолекулярный процесс

Растворимость полимеров повышается при деструкции и падает при сшивании

Для излучений с очень высокими значениями ЛПЭ в «сердцевине» трека часто преобладает деструкция (**пиролиз ?**), на периферии - сшивание

Проявление трековых структур в полимерах: химическое травление

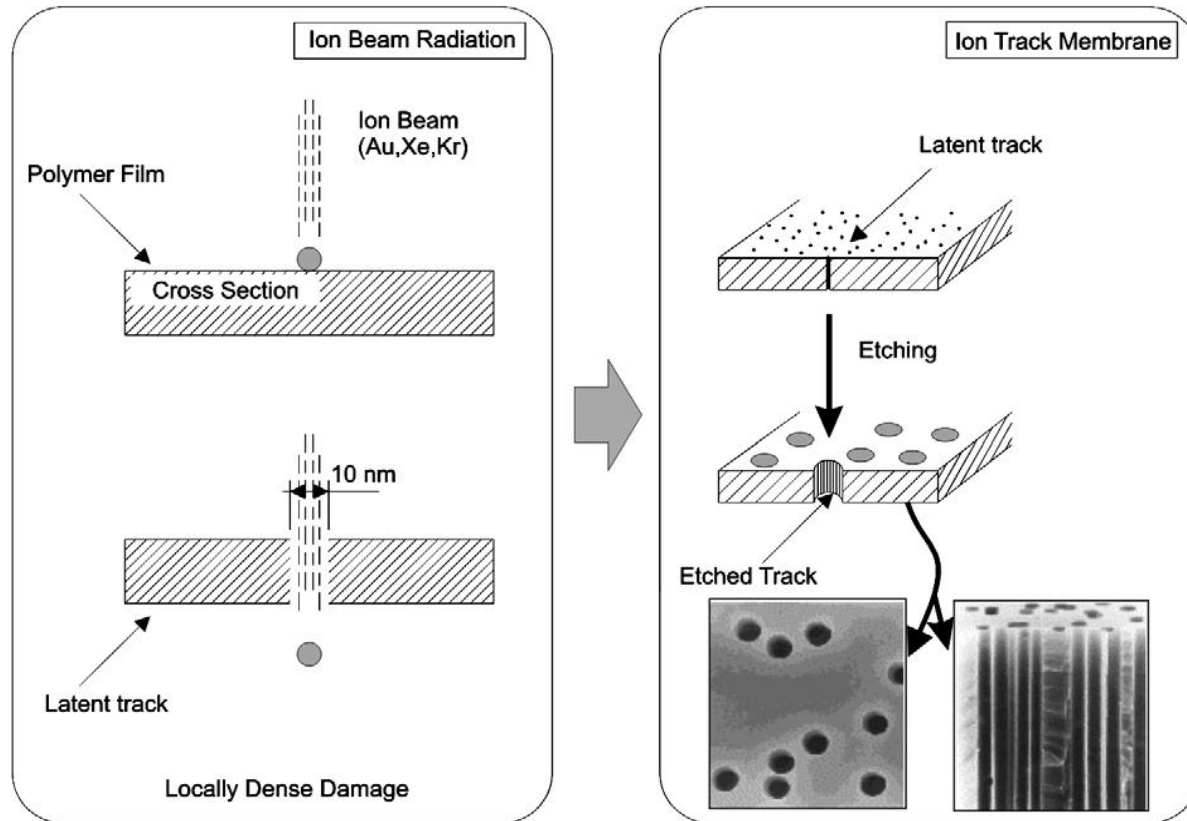


- Зависимость локальной скорости химического травления от расстояния от оси трека тяжелого иона в пленке ПЭТФ (а)
- Влияние величины ЛПЭ на характеристический диаметр трека (б) (граница соответствует максимальной плотности сшивания – минимальной растворимости)

- $d^* \sim (LET)^{0.5}$

[P.Yu. Apel et al., *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B.*, 1998, **146**, 468;
P.Yu. Apel et al., *Radiat. Meas.*, 1999, **31**, 51]

Получение нанопористых структур: трековые мембраны



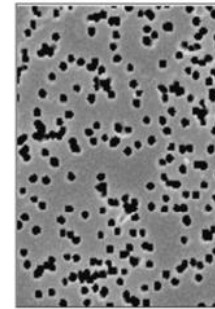
- **Схема получения нанопористых трековых мембран с использованием ускоренных тяжелых ионов** (from A.G. Chmielewski et al., *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, 2007, 265, 339).
- **Используемые полимеры – ПЭТФ, поликарбонат, полипропилен, ПВДФ...**

Модифицирование и функционализация трековых мембран

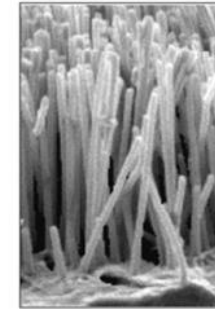
- **Трековые мембраны – «заготовки»:**
 - шаблоны для нанопроводов (электроосаждение металлов, каталитическое осаждение)
 - прекурсоры функциональных мембран (полимеризация функциональных мономеров в нанопорах)
 - получение smart materials, («сенсорные» полимерные гели в порах трековых мембран)

PET Ion Track Membrane

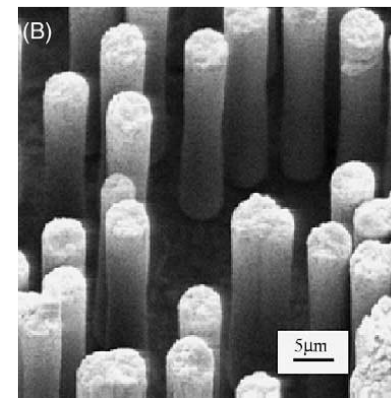
Diameter: 200 nm
Height: 12 μm



Ion Track Membrane

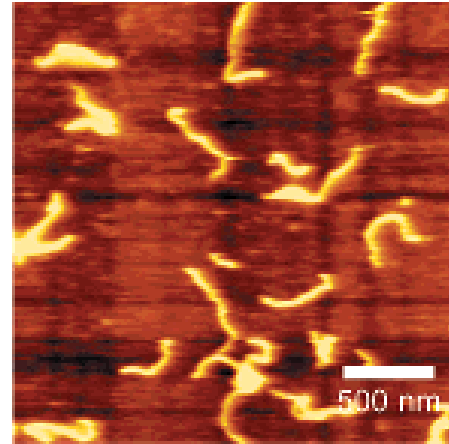
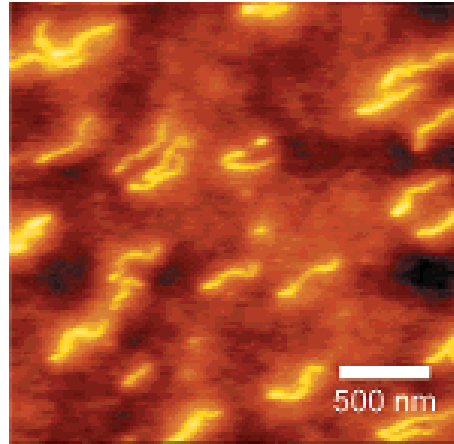


Copper Wires



Медные нано- (вверху) и микро-(внизу) проволоки, сформированные в каналах трековых мембран (A.G. Chmielewski et al., *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, 2007, **265**, 339; P.Yu. Apel et al., *Nucl. Instr. Meth Phys. Res. B*, 2003, **208**, 11)

Получение «нанонитей» при действии излучений с высокой ЛПЭ на карбосилановые полимеры



- Данные АСМ: кремний-углеродные «нанонити», полученные путем сверхплотного сшивания поликарбосилана и смеси поликарбосилан – поливинилсилан на границе треков высокоэнергетических тяжелых ионов (при $^{129}\text{Xe}^{23+}$). После облучения несшитые полимеры удалены растворением
 - $d = f(\text{LET})$
- (from S.Tsukuda et al., *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 3407)