Известия НАН Армении, Физика, т.59, №3, с.342–354 (2024)

УДК 535.3; 539.21 DOI:10.54503/0002-3035-2024-59.3-342

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗЛУЧАТЕЛЬНЫХ И АБСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ НАТУРАЛЬНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ СТЕКОЛ, ПОДВЕРГНУТЫХ ГАММА-ОБЛУЧЕНИЮ

Н.Р. АГАМАЛЯН^{1*}, И.А. ГАМБАРЯН¹, А.Т. ГЮЛАСАРЯН¹, Е.А. КАФАДАРЯН¹, М.Н. НЕРСИСЯН¹, Г.Н. ЧИЛИНГАРЯН¹, А.С. СААКОВ², А.А. САРГСЯН³, Т.С. АЗАТЯН³, В.В. БАГРАМЯН³

¹Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак, Армения ²Институт геологических наук НАН Армении, Ереван, Армения ³Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

*e-mail: natagham@gmail.com

(Поступила в редакцию 26 августа 2024 г.)

Образцы натурального стекла (полупрозрачный обсидиан) и синтетического стекла, полученного из природного перлитового сырья и близкого по составу с обсидианом, были облучены при комнатной температуре у-фотонами со средней энергией 1.25 MeV различными дозами вплоть до 1300 кГр от источника излучения ⁶⁰Со. Известно, что γ-излучение влияет на оптические свойства стекла в зависимости от состава, а также от наличия дефектов в стеклянном каркасе. Анализ проводился методами абсорбционной, люминесцентной, КР и ЭПР спектроскопии в зависимости от доз у-облучения. Проведено сравнение спектров пропускания, фотолюминесценции, КР и ЭПР для обсидиана и перлитового стекла. Разностные спектры пропускания между необлученными и облученными образцами позволили выделить полосы поглощения, за которые ответственны ионы Fe³⁺ в различном окружении. При возбуждении лазером с длиной волны 473 нм наблюдали видимую глазом зелено-красную фотолюминесценцию в природных и синтетических стеклах до и после облучения. Спектры КР при возбуждении лазером с длиной волны 785 нм в обоих типах исследуемых стекол до и после облучения показали колебательные частоты, характерные для стеклянных матриц, и полосу, связанную с водой в силикатной сетке стекла. Кроме того, в процессе регистрации спектров КР наблюдали интенсивную асимметричную полосу фотолюминесценции в области 850-950 нм. ЭПР измерения показали характерные для ионов Fe³⁺ три сигнала с g-факторами ~6.0, ~4.2 и ~2.0 для натурального и синтетического стекла. В области указанных доз у-облучения обсидиан и перлитовое стекло оказались стойкими к созданию парамагнитных дефектов NBOHC.

1. Введение

Сравнительное исследование физических свойств близких по составу натуральных и синтетических стекол, представляет интерес с точки зрения процессов, происходящих в процессе образования этих материалов в природных и лабораторных условиях. Фотолюминесценция (ФЛ) является мощным методом для исследования малого количества примесей и дефектов в кристаллических и аморфных силикатных оксидных материалах [1, 2] наряду с абсорбционными [3, 4], КР [5, 6], ЭПР [7, 8] и другими методами для получения информации о координационном окружении и валентном состоянии излучающих центров.

В природе в процессе образования и в последующем горные породы и минералы испытывают воздействие ионизирующего излучения, поэтому изучение процессов воздействия такого излучения в лабораторных условиях на натуральные и синтетические стекла представляет научный и практический интерес [9–11].

Целью настоящей работы являлось исследование абсорбционных и излучательных свойств натуральных и синтетических стекол, подвергнутых воздействию гамма-излучения, с целью получения информации о радиационно-защитных свойствах этих материалов.

2. Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись натуральный полупрозрачный обсидиан из Артени и синтетическое стекло, исходным материалом для которого служил перлит Арагацского месторождения РА (в дальнейшем, перлитовое стекло). Средний химический состав перлитов: SiO₂ (73–74.5); Al_2O_3 (13.2–14.9); Fe_2O_3 (0.8–1.2); TiO_2 (0.15–0.22); CaO-MgO (0.88–1.2); SO₃ (0.1–0.12); Na₂O + K₂O (7.2–7.8); ппп + влага (2.2–3.7) [12, 13]. Технология получения синтетического стекла из перлитового сырья состояла в следующем. Шихту готовили следующим образом: предварительно высушенный при $T = 120 - 130^{\circ}$ С исходный перлит просеивали через сито с отверстиями 0.63 мм, взвешивали необходимое количество и перемешивали с определенными добавками в течение 10 минут до получения гомогенной смеси. Плавка горных пород осуществлялась в корундовых тиглях при температуре 1400–1450°С. Изготовление стекол проводили в лабораторной электрической печи NABERTHERM при температуре 1430–1450°С в течение 2–2.5 часов. Выработка расплавов стекла осуществлялась путем выливания стекломассы на стальную плитку. Образцы отжигались в электрической муфельной печи при 550°С, после чего шлифовались и полировались. Полученные стекла имеют плотность 2.51 г/см³.

Химический состав обсидиана из Артени и синтетического перлитового стекла определяли методами количественного химического анализа согласно методике HCAM (Научный Совет по Аналитическим Методам) №138-Х. Методика служит для определения кремния, железа, алюминия, титана, кальция, магния, марганца и фосфора в силикатных и карбонатных горных породах. Результаты химического анализа приведены в табл.1.

Основные элементы	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	P ₂ O ₅	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	$\rm H_2O^-$	ппп	Сум- ма
Обсидиан	76.10	13.09	0.05	0.41	0.14	2.09	0.72	0.036	0.054	3.33	3.54	0.12	0.32	100
Перлито- вое стекло	63.14	8.99	0.10	1.28	0.56	9.90	3.90	0.112	0.058	7.11	4.00	0.07	0.78	100

Табл.1. Химический состав обсидиана из Артени и перлитового стекла (в мас%)

Кроме того, ранее для определения содержания в исследуемом обсидиане количества общего железа и других элементов, а также содержания оксидов использовали комбинированный метод быстрого гамма-активационного анализа (PGAA) и инструментальный метод нейтронно-активационного анализа (NAA) [14].

Оптическая абсорбционная спектроскопия проводилась с использованием двойных спектрофотометров СФ-8 и SHIMADZU UV-1800. Образцы обсидиана представляли собой полированные прямоугольные призмы с сечением 3×3 и 2×2 мм² и высотой ~20 мм соответственно для оптических и ЭПР измерений. Возбуждение спектров ФЛ и КР осуществляли твердотельным лазером MLL-N с диодной накачкой с длиной волны 473 нм в 90°-геометрии и регистрировали с помощью модифицированного спектрометра ДФС-24. Сбор данных и управление экспериментом осуществляли с помощью DAQ системы фирмы National Instruments. Для регистрации сигнала использовался 8-канальный виртуальный анализатор фирмы National Instruments и специально разработанное для него программное обеспечение на основе пакета прикладных программ LabVIEW. Кроме того, для регистрации спектров КР использовался спектрометр BRUKER SENTERRA II Comfocal Raman Microscope с диодным лазером с длиной волны 785 нм и максимальной мощностью 100 мВт.

Гамма-облучение образцов обсидиана и перлитового стекла осуществляли источником ⁶⁰Со при комнатной температуре со средней энергией 1.25 МэВ и с дозами от 5 до 1300 кГр для обсидиана и до 900 кГр для перлитового стекла.

Наличие Fe³⁺ и влияние облучения на формирование парамагнитных центров в исследуемых образцах изучали посредством электронного парамагнитного резонанса (ЭПР-спектроскопии) с использованием спектрометра ЭПР10-МИНИ в X-диапазоне (~9.5 ГГц) с модуляцией поля 100 кГц, амплитудной модуляцией 5 Гс, мощностью микроволнового излучения 3 мВт при низких температурах (85 К) и 5 мВт при комнатной температуре (300 К) и постоянной времени 0.05 с.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Фотолюминесценция в натуральном обсидиане и синтетическом перлитовом стекле

Фотолюминесценцию природных и синтетических стекол до и после облучения изучали, возбуждая лазером с длиной волны 473 нм в 90°-геометрии, и наблюдали видимую глазом зелено–красную ФЛ. На рис.1 показаны спектры ФЛ перлитового стекла (рис.1a, b) и обсидиана (рис.1c, d)



Рис.1. Спектры ФЛ перлитового стекла (a, b) и обсидиана (c, d) при возбуждении лазером с длиной волны 473 нм с разложением линий на гауссовские составляющие до и после γ -облучения дозами 900 и 1300 кГр, соответственно. Нормированные спектры ФЛ обсидиана и перлитового стекла при возбуждении лазером с длиной волны 473 нм (f) до облучения и (e) после γ -облучения максимальными дозами 1300 и 900 кГр, соответственно. Линия на 552 нм соответствует побочной линии возбуждающего лазера.

с разложением линий на гауссовские составляющие до облучения и после γ -облучения дозами 900 и 1300 кГр, соответственно. В образцах обсидиана (рис.1с, d) зеленая ФЛ (~550 нм) уменьшилась по сравнению с красной ФЛ, состоящей из двух широких линий с максимумами на ~600 и ~675 нм. Ответственность за красную ФЛ приписывают ионам Fe³⁺. В спектрах ФЛ перлитовых стекол имеет место другая картина – в них преобладает зеленая ФЛ (широкая линия с максимумом на ~540 нм), однако и красная ФЛ с максимумами на ~600 и ~685 также присутствует. Для сравнения спектров на рис.1f, е представлены нормированные спектры ФЛ обсидиана и перлитового стекла до облучения и после γ -облучения максимальными дозами 1300 и 900 кГр, соответственно. Как видно из рис.1, γ -облучение образцов практически не сказывается на интенсивности ФЛ и не наблюдается перераспределение энергии между линиями.

Согласно данным нашей прежней публикации по изучению спектроскопических свойств железа в полупрозрачном обсидиане [14], длина волны возбуждающего излучения лазера 473 нм (~21140 см⁻¹) приходится на переходы⁶ $A_1(S) \rightarrow {}^4T_2(G)$ и ${}^6A_1(S) \rightarrow {}^4A_1$, ${}^4E(G)$ ионов Fe³⁺ в тетраэдрическом и октаэдрическом кислородном окружении, соответственно. Поэтому можно считать, что энергии возбуждения достаточно, чтобы наблюдать видимую глазом ФЛ в зелено–красной области спектра.

В работе [15] при исследовании образцов обсидиана с острова Хоккайдо при возбуждении излучением 2-, 3- и 4-й гармоник импульсного YAG-Nd лазера, а также непрерывного He-Cd-лазера (325 нм) наблюдали три полосы ФЛ в голубой–красной области в зависимости от длины волны возбуждающего излучения. Возбуждение второй гармоникой YAG-Nd лазера (540 нм) не приводит к регистрации ФЛ, что объясняется незначительным поглощением возбуждающего излучения на этой длине волны. В то же время при УФ возбуждении в область фундаментального поглощения (4-я гармоника, ~270 нм) или в область вблизи запрещенной зоны (3-я гармоника, ~350 нм) наблюдается видимая невооруженным глазом интенсивная ФЛ в голубой области (380–410 нм), которая интерпретируется как рекомбинация электронно-дырочных пар, и в красной области с пиками на 600 и 700–720 нм, которая приписывается ионам Fe³⁺ в стеклянной матрице. Интенсивность ФЛ демонстрирует существенную зависимость от температуры.

В работе [16] исследовались алюмосиликатные стекла, изготовленные из измельченного кавказского обсидиана, образцы перлита разного цвета (черный, белый, зеленый и красно-коричневый) и натуральный обсидиан. При исследовании натуральных и синтетических вулканических стекол наблюдали ФЛ в трех областях: голубой (380–460 нм), зеленой (500–560 нм) и красной (700–760 нм). Голубую полосу приписывали переходам ${}^{4}T_{2}({}^{4}D) \rightarrow {}^{6}A_{1}({}^{6}S)$ и ${}^{4}A_{1}(S) \rightarrow {}^{4}A_{1}$, ${}^{4}E(G)$ ионов Fe³⁺в поле лигандов. Зеленая ФЛ возникает в результате переходов ${}^{4}T_{1}({}^{4}G) \rightarrow {}^{6}A_{1}({}^{6}S)$ ионов Mn²⁺ в вулканических стеклах. В исследуемых нами образцах обсидиана и перлитового стекла при возбуждении лазером с длиной волны 473 нм присутствуют как зеленая, так и красная ФЛ, видимая глазом. Количество Mn²⁺ в обсидиане и перлитовом стекле (см. табл.1) сравнимо с тем, которое было определено в работе [16].

3.2. Спектры комбинационного рассеяния в натуральном обсидиане и синтетическом перлитовом стекле

Спектры комбинационного рассеяния (луч лазера направлялся перпендикулярно к поверхности образца, а рассеянное обратно излучение направлялось в спектрометр) в обсидиане и перлитовом стекле до и после γ-облучения максимальными дозами соответственно 1300 и 900 кГр при возбуждении лазером на длине волны 785 нм представлены на рис.2. На первых двух из них (рис.2a, b) показаны нормированные спектры для необлученных и γ-облученных максимальными дозами образцов обсидиана и перлитового стекла, из которых видно, что они не претерпевают изменений из-за облучения. На вторых двух из них (рис.2c, d) представлены реальные спектры образцов после облучения максимальными дозами; в



Рис.2. Спектры КР в обсидиане и перлитовом стекле до и после γ -облучения максимальными дозами соответственно 1300 и 900 кГр при возбуждении лазером с длиной волны 785 нм.

левой части выделены те участки спектров, где видны колебательные частоты стеклянных матриц. Низкочастотную группу полос (300-600 см⁻¹) связывают с делокализованными валентными и деформационными колебаниями связей Si–O–Si(Al) стеклянного каркаса. Группа полос в высокочастотной области спектра (700–1100 см⁻¹) состоит из валентных колебаний изолированного тетраэдра SiO4 (800 см⁻¹) и характерного для стекол с сетевыми модификаторами (ионы Na, K, Ca и др.) комплекса из полос Q^n (950–1150 см⁻¹), которые интерпретируются как колебания связей (валентных и деформационных) в силикатной сетке стекла с немостиковыми атомами кислорода [17, 18]. На нижней вставке рис.2с показаны многократно увеличенные спектры для лучшей визуализации левого (колебательный спектр стеклянной матрицы) и правого крыла (с выделенной полосой на ~3200 см⁻¹, за которую ответственна вода). Центральная часть спектров (рис.2с, d) дополнительно выделена на вставках в виде спектров ФЛ в длинах волн и с гауссовским разложением на составляющие полосы люминесценции. В работе [19] похожую полосу ФЛ наблюдали в обсидиане при возбуждении спектров КР лазерами с длиной волны 785 и 830 нм с выделенными пиками на 1358, 1523, 1661 см⁻¹. Согласно этой работе широкая полоса ФЛ предположительно является результатом электронных переходов, связанных с переходными металлами, которые присутствуют в некоторых исследуемых образцах обсидиана. Указанные пики оказались близки к определенным нами в результате разложения на гауссовские составляющие.

3.3. Абсорбционная спектроскопия в гамма-облученных натуральном обсидиане и перлитовом стекле

Перлитовые стекла подвергались воздействию у-излучения в области доз от 5 до 900 кГр, спектры пропускания которых в УФ и ближней ИК области приведены на рис.За. В УФ диапазоне на спектрах виден сдвиг пропускания Т в область длинных волн в зависимости от дозы облучения. Разностные спектры пропускания между образцами стекла до облучения и после облучения дозами 275 и 900 кГр, при которых изменения наиболее заметные, показаны на рис.3b. Изначально, в спектрах стекла до облучения проявляются полосы поглощения на длинах волн 383, 423 и 440 нм, которые близки к похожим полосам в обсидиане [20] и за которые ответственны ионы Fe³⁺, а при дозе облучения 275 кГр проявляется полоса на ~530 нм. Результаты наших исследований образцов обсидиана, подвергнутых воздействию гамма-излучения в области доз от 5 до 500 кГр, методами абсорбционной и ЭПР спектроскопии приведены в работе [20]. Поэтому в настоящей работе приводятся дополнительные данные по обсидиану для доз облучения 800 и 1300 кГр. УФ край фундаментального поглощения формируется за счет поглощения ионов железа в том числе



Рис.3. Спектры пропускания *T* перлитового стекла (а) до и после γ -облучения дозами от 5 до 900 кГр, (b) разностные спектры пропускания между начальным и после γ -облучения дозами 275 и 900 кГр, (c) сравнительные спектры пропускания обсидиана и перлитового стекла до облучения и после γ -облучения максимальными дозами соответственно 1300 и 900 кГр и (d) разностные спектры пропускания ΔT обсидиана между начальным пропусканием и после облучения различными дозами вплоть до 1300 кГр.

поглощения, вызванного переносом заряда кислород-металл (OMCT) с участием ионов $Fe^{2+} \rightarrow O^{2-}$ и $Fe^{3+} \rightarrow O^{2-}$. Для сравнения на рис.3с приведены спектры пропускания в УФ и ближней ИК области для образцов обсидиана и перлитового стекла до облучения и при максимальных дозах облучения для каждого из них. Из риуеков видно, что в спектрах пропускания образцов обсидиана присутствуют полосы, связанные с содержанием в обсидиане гидроксильных ОН-групп, в то время как в спектрах стекла их практически не видно. Кроме того, в обоих случаях (обсидиан и перлитовое стекло) видна широкая и интенсивная полоса поглощения с центром на ~1000 нм и выше, хорошо известная и приписываемая разрешенному переходу ${}^{5}T_{2}(D) \rightarrow {}^{5}E(D)$ ионов Fe^{2+} , занимающих искаженные октаэдрические позиции [21]. На рис.3d представлены разностные спектры пропускания и после облучения

различными дозами вплоть до 1300 кГр, из которых видно наличие широкой и асимметричной полосы поглощения, которая увеличивается по интенсивности в зависимости от дозы облучения вплоть до 800 кГр (при 1300 кГр полосы совпадают) и при больших дозах расщепляется на две с максимумами 374 и 388 нм, которые могут быть приписаны Fe³⁺ в разных позициях. Сравнение спектров пропускания обсидиана и перлитового стекла в зависимости от γ -облучения разными дозами показывают сходное поведение, а именно: сдвиг края фундаментального поглощения в красную область длин волн и появление полосы поглощения в зеленой области спектра при больших дозах облучения.

3.4. ЭПР спектроскопия в гамма-облученных натуральном обсидиане и перлитовом стекле

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) является чувствительным методом для исследования Fe³⁺ и других парамагнитных центров в природных и искусственных стеклах. Хотя химический состав обсидианов включает в себя и другие парамагнитные элементы в дополнение к железу, их концентрации относительно низки, поэтому спектры ЭПР в значительной степени обусловлены ионами Fe. Спектр ЭПР в X-диапазоне ионов Fe³⁺ в силикатных стеклах характеризуются интенсивным асимметричным сигналом с g-фактором ~4.2 и сопровождающимися двумя более слабыми сигналами с g-факторами ~2.0 и ~6.0. Резонансы с g-факторами 4.2 и 6.0 возникают от парамагнитных переходов изолированных ионов Fe³⁺ в позициях с ромбическими и аксиальными искажениями, соответственно. Атрибуция сигнала с g-фактором ~2 менее ясна [22], предложены различные объяснения: 1) сигнал является результатом обменного взаимодействия пар или кластеров из более чем двух атомов Fe³⁺, в том числе и в обсидиановых стеклах [8]; 2) парамагнитный сигнал, вызванный Fe³⁺ в аксиально-искаженных местах. Соотношение этих двух вкладов зависит от состава стекла и окислительного состояния железа. В работе [22] полагают, что вклад в широкий сигнал с g-фактором ~2 дают и кластерированные, и изолированные ионы Fe^{3+} .

На рис.4 показаны полученные спектры ЭПР для образцов перлитового стекла при 85 (рис.4а) и 300 К (рис.4b, c) до и после облучения дозами от 5 до 900 кГр. При низких температурах (85 К) в спектрах ЭПР наблюдаются все три перечисленных выше сигнала с *g*-факторами ~6.0, ~4.2 и ~2.0, характерных для ионов Fe^{3+} , и спектры образцов до и после облучения вплоть до 80 кГр практически совпадают. При 300 К они также не демонстрируют особых изменений, кроме возможно максимальной дозы 900 кГр. Немостиковые кислородные дырочные центры NBOHC, связанные с дефектами в силикатной сетке стекла дают в спектрах ЭПР некоторых образцов вулканического стекла узкий пик при 3500 Гс [7, 23]. Исследуемые здесь образцы перлитового стекла и обсидиана при у-

облучении в области указанных доз оказались стойкими к созданию подобных дефектов.

В дополнение к тем результатам ЭПР измерений, которые были получены и опубликованы нами ранее [20] для образцов обсидиана, подвергнутых воздействию γ-облучения в области доз от 5 до 500 кГр, на рис.5 показаны спектры ЭПР обсидиана для доз 800 и 1300 кГр.



Рис.4. Спектры ЭПР для образцов перлитового стекла при 85 К (а) и 300 К (b, c) до и после облучения дозами от 5 до 900 кГр.



Рис.5. Спектры ЭПР для образцов обсидиана при 300 К до (кривая *1*) и после *γ*-облучения дозами 800 (кривая *2*) и 1300 кГр (кривая *3*).

4. Заключение

Изучены образцы натурального стекла (полупрозрачный обсидиан) и синтетического алюмосиликатного стекла, полученного из природного перлита, близкого по составу с обсидианом, подвергнутые γ -облучению. В результате воздействия γ -облучения на образцы обоих типов происходит сдвиг края фундаментального поглощения в область длинных волн. Разностные спектры пропускания между необлученным и облученными разными дозами образцами обоих типов позволили выделить полосы поглощения, за которые ответственны ионы Fe³⁺ в различном окружении.

В процессе исследования при возбуждении лазером с длиной волны 473 нм наблюдали видимую глазом зелено–красную фотолюминесценцию в природных и синтетических стеклах до и после облучения. Проведено сравнение спектров ФЛ и КР для обсидиана и перлитового стекла. Спектры КР при возбуждении лазером с длиной волны 785 нм в обоих типах исследуемых стекол до и после облучения показали колебательные частоты, характерные для стеклянных матриц, и полосу, связанную с водой в силикатной сетке стекла. Кроме того, в процессе регистрации спектров КР наблюдали интенсивную асимметричную полосу фотолюминесценции в области 850–950 нм.

Сигналы ЭПР, характерные для ионов Fe³⁺, были обнаружены при исследовании обсидиана и синтетического алюмосиликатного стекла, синтезированного из перлитового сырья. Немостиковые кислородные дырочные центры NBOHC, связанные с дефектами в силикатной сетке и возникающие в некоторых стеклах под воздействием ионизирующего излучения, в исследуемых нами образцах перлитового стекла и обсидиана не были обнаружены, т.е. исследуемые стекла оказались стойкими к созданию подобных дефектов в области указанных доз γ-облучения.

Исследуемые здесь натуральные и синтетические стекла – полупрозрачный обсидиан и алюмосиликатное стекло – показали многообещающие характеристики защиты от гамма-излучения и могут быть полезны в качестве материалов, используемых в области радиационной защиты.

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета по науке Армении в рамках научного проекта №21Т-2F024.

ЛИТЕРАТУРА

- A. Acikgoz, G. Ceyhan, B. Aktas, S. Yalcin, G. Demircan. J. Non-Crystalline Solids, 572, 121104 (2021).
- 2. D. Ehrt. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 2, 012001 (2009).
- 3. D. Möncke, D. Ehrt. Optical Materials: X, 12 100092 (2021).
- T.T. Volotinen, J.M. Parker, P.A. Bingham. Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B, 49, 258 (2008).
- D. Giordano, D. González-García, J.K. Russell, S. Raneri, D. Bersani, L. Fornasini, D. Di Genova, S. Ferrando, M. Kaliwoda, P.P. Lottici, M. Smit, D.B. Dingwell. J. Raman Spectroscopy, 51, 1822(2019).
- 6. D. Di Genova, D. Morgavi, K.-U. Hess, D.R. Neuville, N. Borovkov, D. Perugini,

D.B. Dingwell. J. Raman Spectroscopy, **46**, 1235 (2015).

- V. Vercamer, G. Lelong, H. Hijiya, Y. Kondo, L. Galoisy, G. Calas. J. Non-Crystalline Solids, 428, 138 (2015).
- 8. M. Duttine, G. Villeneuve, G. Poupeau, A.M. Rossi, R.B. Scorzelli. J. Non-Crystalline Solids, **323**, 193 (2003).
- P.L. Antonio, R.A.P. Oliveira, H.J. Khoury, L.V.E. Caldas. Radiation Physics and Chemistry, 155, 115(2019).
- 10. M.I. Teixeira, G.M. Ferraz, L.V.E. Caldas. Applied Radiation and Isotopes, 62, 365 (2005).
- 11. M.V. Kortmiš, N. Maltar-Strmečki. Radiation Physics and Chemistry, 170, 108665 (2020).
- 12. N.M. Arutyunyan, N.B. Knyazyan, V.P. Toroyan, K.A. Kostanyan. Glass and Ceramics, 54, 311 (1997).
- 13. О.А. Добринская, Н.И. Минько. Физика и химия стекла, 48, 607 (2022).
- N.R. Aghamalyan, Y.A. Kafadaryan, A.A. Manukyan, H.T. Gyulasaryan, H.A. Smbatyan, V. Szilágyi, I. Harsányi, K. Gmáling. J. Contemp. Phys. (Armenian Academy of Sciences), 56, 13 (2021).
- 15. K. Tanaka, N. Nemoto. Phys. Stat. Sol. C, 9, 2308 (2012).
- 16. N. Zotov, Y. Yanev, B. Piriou. Phys. Chem. Minerals, 29, 291 (2002).
- 17. **W.J. Malfait.** Vibrational Properties of Glasses and Melts, Chapter 8, pp. 211–236, *in book*: Magmas under Pressure, Elsevier, (2018).
- N.R. Aghamalyan, Y.A. Kafadaryan, M.N. Nersisyan, H.A. Smbatyan, V.V. Bagramyan, M. Kohút, S. Milovská. J. Contemporary Physics (Armenian Academy of Sciences), 54, 368 (2019).
- S.J. Kelloway, N. Kononenko, R. Torrence, E.A. Carter. Vibrational Spectroscopy, 53, 88 (2010).
- N.R. Aghamalyan, I.A. Ghambaryan, E.A. Kafadaryan, M.N. Nersisyan, H.T. Gyulasaryan, G.N. Chilingaryan. J. Contemporary Physics (Armenian Academy of Sciences), 58, 172 (2023).
- P.A. Bingham, J.M. Parker, T.M. Searle, I. Smith. J. Non-Crystalline Solids, 353, 2479 (2007).
- E.S. Dunaeva, I.A. Uspenskaya, K.V. Pokholok, V.V. Minin, N.N. Efimov, E.A. Ugolkova, E. Brunet. J. Non-Crystalline Solids, 358, 3089 (2012).
- B. Engin, C. Aydaş, H. Demirtaş. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 243, 149 (2006).

STUDY OF EMISSION AND ABSORPTION PROPERTIES OF NATURAL AND ARTIFICIAL GLASSES EXPOSED BY GAMMA IRRADIATION

N.R. AGHAMALYAN, I.A. GHAMBARYAN, H.T. GYULASARYAN, E.A. KAFADARYAN, M.N. NERSISYAN, G.N. CHILINGARYAN, A.S. SAAKOV, A.A. SARGSYAN, T.S. AZATYAN, V.V. BAGHRAMYAN

Samples of natural glass (translucent obsidian) and artificial glass obtained from natural perlite raw material and similar in composition to obsidian were irradiated at room temperature by γ -photons with an average energy of 1.25 MeV in different doses up to 1300 kGy from a ⁶⁰Co radiation source. It is known that γ -radiation affects the optical properties of glass depending on the composition as well as on the presence of defects in the glass framework. The analysis was carried out using the methods of absorption, luminescence, Raman, and EPR spectroscopy

depending on the γ -irradiation doses. A comparison of the transmission, photoluminescence, Raman, and EPR spectra for obsidian and perlite glass was carried out. The difference transmission spectra between non-irradiated and irradiated samples made it possible to isolate the absorption bands for which Fe³⁺ ions in different coordination are responsible. Upon excitation with a laser with a wavelength of 473 nm, visible to the naked eye green–red photoluminescence was observed in natural and synthetic glasses before and after irradiation. Raman spectra upon excitation with a wavelength of 785 nm in both types of studied glasses before and after irradiation showed vibrational frequencies characteristic of glass matrices and a band associated with water in the silicate network of glass. In addition, during the registration of the Raman spectra, an intense asymmetric photoluminescence band was observed in the 850– 950 nm region. EPR measurements showed three signals characteristic for Fe³⁺ ions with *g*factors of ~6.0, ~4.2 and ~2.0 in natural and synthetic glasses. In the region of the specified doses of γ -irradiation, obsidian and perlite glass turned out to be resistant to the formation of NBOHC paramagnetic defects.

ԳԱՄՄԱ ԱԼԻՔՆԵՐՈՎ ՃԱՌԱԳԱՅԹԱՀԱՐՎԱԾ ԲՆԱԿԱՆ ԵՎ ԱՐՀԵՍՏԱԿԱՆ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ՃԱՌԱԳԱՅԹՄԱՆ ԵՎ ԿԼԱՆՄԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ն.Ռ. ԱՂԱՄԱԼՅԱՆ, Ի.Ա. ՂԱՄԲԱՐՅԱՆ, Հ.Տ. ԳՅՈՒԼԱՍԱՐՅԱՆ, Է.Ա. ԿԱՖԱԴԱՐՅԱՆ, Մ.Ն. ՆԵՐՍԻՍՅԱՆ, Գ.Ն.ՉԻԼԻՆԳԱՐՅԱՆ, Ա.Ս. ՍԱԱԿՈՎ, Տ.Ս. ԱՉԱՏՅԱՆ, Ա.Ա. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Վ.Վ. ԲԱՂՐԱՄՅԱՆ

Բնական ապակու (կիսաթափանցիկ օբսիդիան) և օբսիդիանի բաղադրությանը մոտ, բնական պեռլիտի հումքից ստացված, արհեստական ապակու նմուշները, սենյակային ջերմաստիձանում, ձառագայթահարվել են [@]Co ձառագայթման աղբյուրի միջոցով՝ միջինում 1.25 ՄԷՎ էներգիայով չ-ֆոտոններով, տարբեր չափաբաժիններով, րնդհուպ մինչև 1300 կԳր։ Հայտնի է, որ γ-Ճառագայթումը ազդում է ապակու օպտիկական հատկությունների վրա՝ կախված բաղադրությունից, ինչպես նաև ապակե ցանցի թերությունների առկայությունից։ Վերյուծությունն իրականացվել է կյանման, լյումինեսցենտային, կոմբինացիոն ցրման և ԷՊՌ սպեկտրոսկոպիայի մեթոդներով կախված γ-Ճառագայթման դոզաներից։ Կատարվել է օբսիդիանի և պեռլիտային ապակու ֆոտոյյումինեսցենցիայի, Raman և թափանցելիության, ԷՊՌ սպեկտրների համեմատություն։ Չձառագալթված և ձառագալթված նմուշների թափանցելիության սպեկտըների տարբերությունը հնարավորություն տվեց գրանցել կյանման գոտիներ, որոնց համար պատասխանատու են տարբեր կոորդինացման մեջ գտնվող Fe³+ իոնները։ Բնական և արհեստական ապակիներում, 473 նմ ալիքի երկարությամբ լազերային գրգռման ժամանակ, նկատվել է, աչքի համար տեսանելի, կանաչ–կարմիր ֆոտոլյումինեսցիա Ճառագալթահարումից առաջ և հետո։ ՈՒսումնասիրված երկու տեսակի ապակիներում, Ճառագայթումից առաջ և հետո, Raman սպեկտրներում, երբ զրգռվում է 785 նմ ալիքի երկարությամբ լազերով, գրանցվել են, ապակե մատրիցներին բնորոշ տատանողական հաձախականություններ և ապակու սիլիկատային ցանցում առկա ջրի հետ կապված կլանման գոտի։ Բացի այդ, նկատվել է ֆոտոլյումինեսցենցիայի ինտենսիվ ասիմետրիկ գոտի 850–950 նմ տիրույթում։ ԷՊՌ չափումներում ստազվել են Fe³⁺ իոններին բնորոշ երեք ազդանշան, համապատասխանաբար ~ 6.0 , ~ 4.2 և ~ 2.0 gգործոններով։ չ-Ճառագայթման նշված չափաբաժինների շրջանում, օբսիդիանն ու պեռիտային ապակին դիմացկուն են եղել NBOHC պարամագնիսական արատների ստեղծմանը։