

ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ В ОБЛУЧЕННЫХ КРИСТАЛЛАХ ПЕРХЛОРАТА АММОНИЯ

В. А. НЕВОСТРУЕВ, Ю. А. ЗАХАРОВ, И. Ф. КОЛЕСНИКОВА

(Представлена научным семинаром кафедры радиационной химии)

Для выяснения механизма радиолиза твердых солей необходимо знание природы и состава как неустойчивых промежуточных, так и конечных продуктов радиолиза. В ряде случаев необходимую в этом направлении информацию можно получить, исследуя спектры ЭПР и оптического поглощения в облученных материалах.

Электронный парамагнитный резонанс в облученном перхлорате аммония изучен в настоящее время достаточно подробно [1—4]. Данных же по спектрам оптического поглощения в этом материале в литературе не имеется.

Исходя из этого, а также с целью получения результатов по поглощению света в кристаллах NH_4ClO_4 в условиях, сопоставимых с условиями съемки спектров ЭПР, нами были изучены оптические спектры в перхлорате, облученном различными источниками радиации. Часть полученных в этом направлении данных изложена в настоящей работе.

Экспериментальная часть

Для снятия спектров оптического поглощения перхлората аммония отбирались наиболее совершенные монокристаллы, выращенные из водных растворов NH_4ClO_4 .

В экспериментах, проведенных при 77°K, облучение и съемка спектров поглощения кристаллов производились в металлическом криостате, снабженном кварцевыми окнами для снятия спектров и имеющем шлиф для перемещения кристаллов после облучения в положение съемки. Подробное описание криостата можно найти в [5]. При достижении в криостате вакуума порядка 10^{-4} мм рт. ст. в сосуд Дьюара криостата наливался жидкий азот и температура жидкого азота поддерживалась как при снятии спектров оптического поглощения, так и при облучении кристаллов. Облучение проводилось узким пучком рентгеновских лучей от рентгеновской трубки ЗБПМ=200, работающей в режиме 200 кВ и 20 мА. Спектры оптического поглощения снимались на спектрофотометре СФ-4 до облучения кристалла и после облучения его. Для получения идентичных условий снятие спектров оптического поглощения при комнатной температуре проводилось также в криостате и в вакууме.

В случае использования протонного излучения облучение производилось при атмосферном давлении и комнатной температуре. Однако полу-

ченный таким образом спектр поглощения ничем не отличался от полученного в криостате.

Результаты и их обсуждение

Полученные при различных температурах спектры оптического поглощения монокристаллов перхлората аммония, облученных рентгеновскими лучами при комнатной температуре и 77°K дозой $\sim 10^{18}$ эв/г, представлены на рис. 1 и 2 соответственно.

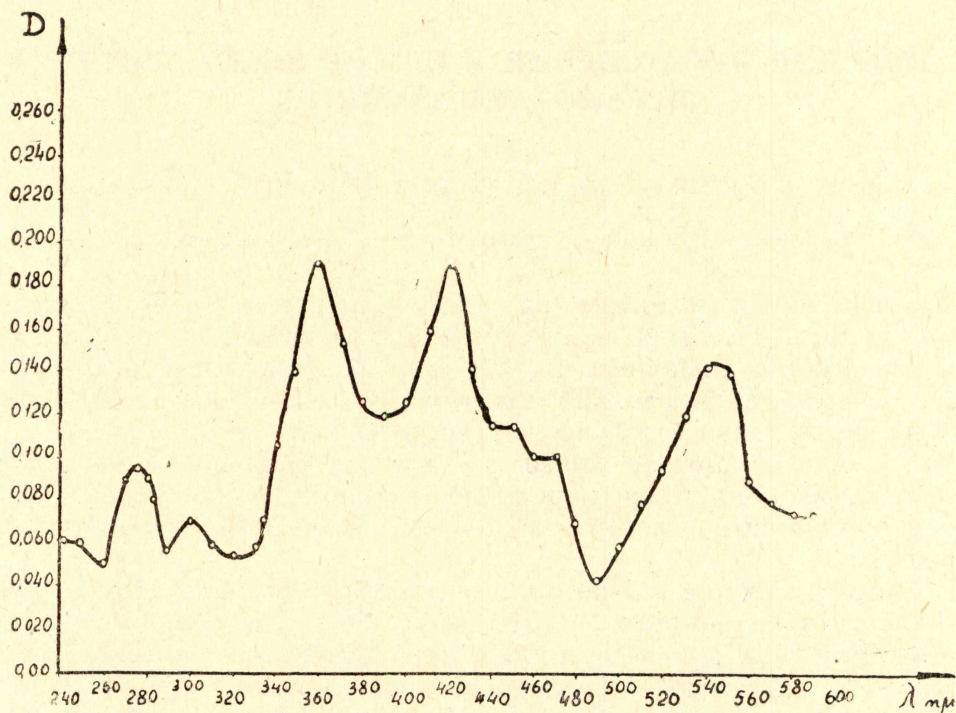


Рис. 1. Спектр поглощения перхлората аммония. Облучение рентгеновскими лучами и снятие спектра при комнатной температуре. Поглощенная доза $\sim 10^{18}$ эв/г

В ультрафиолетовой области обоих спектров четко разрешена полоса с максимумом при 270 и 280 $m\mu$ (при комнатной температуре), несколько сдвинутая при низких температурах в коротковолновую часть (максимум при 260 $m\mu$). По-видимому, эта полоса еще более выражена для кристаллов, облученных протонами током 0,1 μA в течение 1 мин. при комнатной температуре (рис. 3). Однако сделать более определенные выводы об относительной величине этой полосы поглощения в последнем случае мешает слишком большое общее поглощение кристалла в области длин волн, меньших 300 $m\mu$.

Из возможных продуктов радиолиза перхлорат-иона при этой длине волны имеют максимум поглощения газообразная ClO [6] и ClO_2^- в водном растворе [7]. Поскольку ClO как парамагнитная частица должна была обнаруживаться методом ЭПР, но не была обнаружена в работах [1—4], полосу поглощения при 270 $m\mu$ мы склонны приписать ионам ClO_2^- .

Для перхлората, облученного рентгеновским излучением, характерен небольшой максимум в области около 300 $m\mu$, несколько более отчетливо разрешенный при низких температурах. В работе [7] было уста-

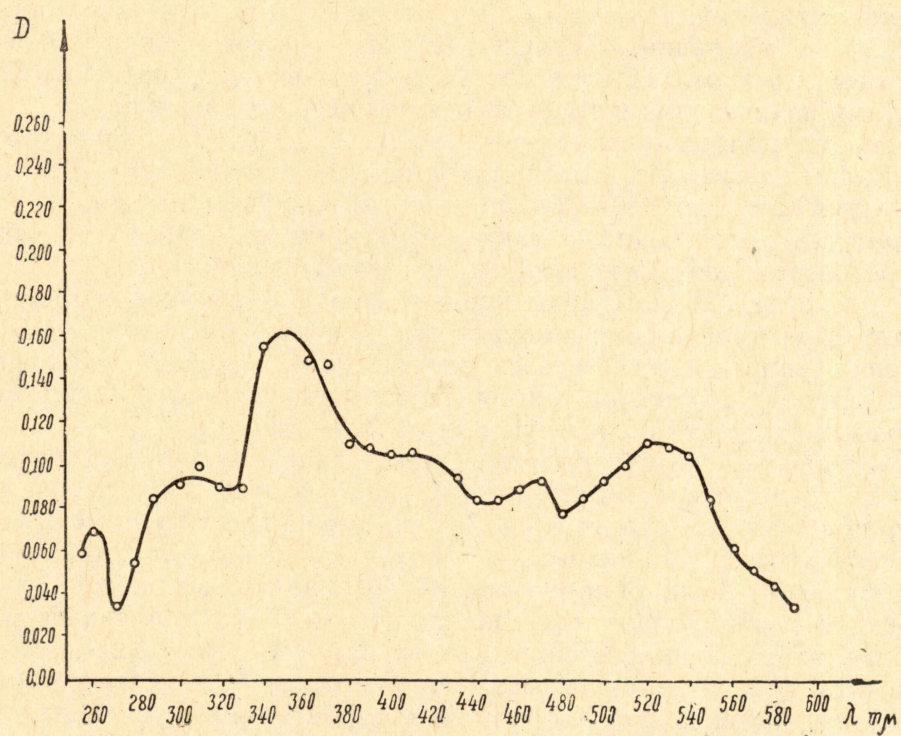


Рис. 2. Спектр поглощения перхлората аммония при 77°K. Облучение рентгеновскими лучами при 77°K дозой $\sim 10^{18}$ эв/г

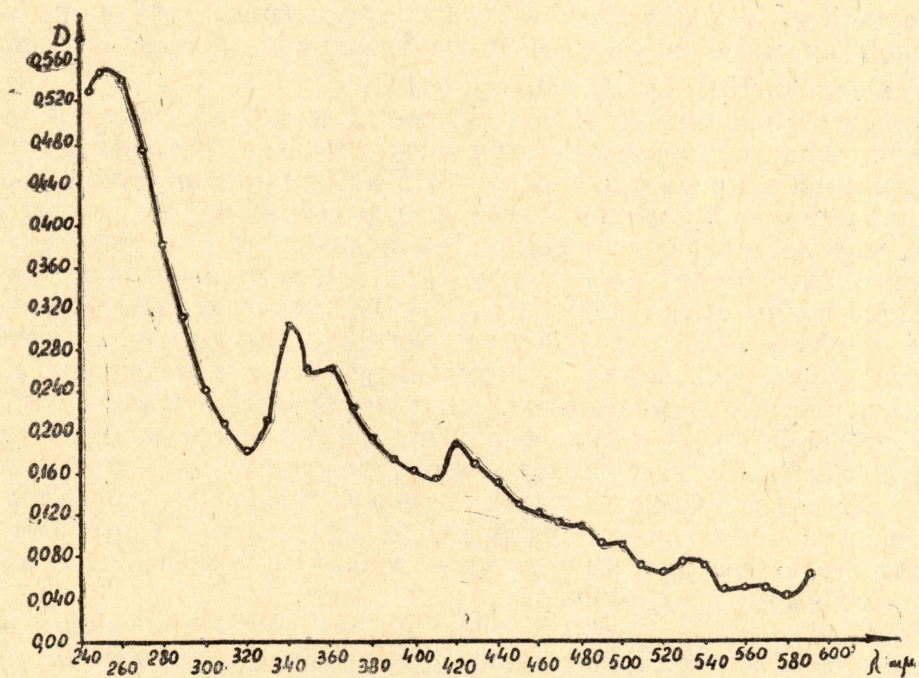


Рис. 3. Спектр поглощения перхлората аммония при комнатной температуре. Облучение протонами при комнатной температуре $\sim 7 \cdot 10^{20}$ эв/г

новлено, что из хлорокисных продуктов характерна полоса поглощения с максимумом $300\text{ м}\mu$, присущая ионам ClO^- в водном растворе. На основании этих данных, а также результатов аналитического определения ClO^- в облученном NH_4ClO_4 [9], мы относим полосу $\sim 300\text{ м}\mu$ к гипохлорит-ионам. Наличие этой полосы в перхлорате, облученном протонами, не очевидно и требует дальнейшего подтверждения.

Одна из наиболее отчетливых полос в NH_4ClO_4 , облученном при комнатной температуре, имеет максимум поглощения при $360\text{ м}\mu$, который сдвигается до $340\text{—}350\text{ м}\mu$ при охлаждении кристалла. Низкотемпературные измерения, а также измерения на кристаллах, облученных протонами, дают основание для предположения, что эта полоса состоит из двух близкорасположенных полос поглощения (рис. 2, 3). Наблюдаемое для низкотемпературного рентгеновского и протонного облучения уширение этой полосы может быть связано с накоплением в этих условиях продуктов, обладающих поглощением в коротковолновой полосе, входящей в сложную полосу $340\text{—}380\text{ м}\mu$.

Поглощение, соответствующее этим длинам волн, характерно для двуокиси хлора в растворах [7—8]. Однако против того, чтобы приписывать полосу поглощения около $360\text{ м}\mu$ молекуле ClO_2 , имеются некоторые возражения. Во-первых, в продуктах радиолиза NH_4ClO_4 двуокись хлора не была обнаружена [9—10], во-вторых, в спектре ЭПР, облученного перхлората аммония, сигнал, обусловленный молекулой ClO_2 , никем не наблюдался [1—4]. Эти обстоятельства заставили нас искать другие причины появления полосы поглощения в области $\lambda \simeq 360\text{ м}\mu$, наблюдающейся при всех опробованных условиях облучения и снятия спектров (рис. 1—3). С одной стороны, химический анализ облученного перхлората аммония показывает наличие молекулярного хлора [9, 10], в то же время в облученных кристаллах хлоридов щелочных металлов имеется полоса поглощения с максимумом при $\lambda = 355\text{ м}\mu$, приписываемая V_K -центру, химическая природа которого отождествляется с ионом Cl_2^- [11]. В силу указанных причин наиболее вероятной причиной появления рассматриваемой полосы поглощения является наличие Cl_2^- в облученном NH_4ClO_4 .

Относительная интенсивность полосы при $420\text{ м}\mu$ при протонном облучении гораздо меньше, чем при облучении рентгеновскими лучами при комнатной температуре (рис. 1—3). Так как доза протонного облучения примерно на 2 порядка выше, чем рентгеновского, это может быть обусловлено либо величиной поглощенной дозы, либо внутритрековыми явлениями. Из литературы известно, что максимум поглощения при этой длине волны имеют радикалы ClO_3 [12]. Эти радикалы были обнаружены методом ЭПР в перхлорате аммония, облученном как рентгеновскими лучами при комнатной температуре [1], так и при более низких температурах ускоренными электронами [2, 3]. Однако нам не удалось обнаружить их в облученном протонами при комнатной температуре NH_4ClO_4 . Подтверждением принадлежности этой полосы радикалами ClO_3 , по-видимому, служит также меньшая относительная интенсивность этого пика для NH_4ClO_4 , облученного протонами, так как вследствие больших температур в треках радикалы ClO_3 в этом случае должны быть неустойчивы.

Что касается двух других полос поглощения — при 460 и $520\text{—}540\text{ м}\mu$, — которые отчетливо видны только при рентгеновском облучении (рис. 1, 2), то говорить что-нибудь определенно о природе их пока не представляется возможным. В этом направлении можно сделать лишь некоторые предположения. Так, например, максимум погло-

щения при 460 $m\mu$ появляется при облучении $KClO_4$ при 300°K и обусловлен наличием ион-радикала O_3^- [13].

Однако в работе [14] было показано, что озонид аммония устойчив лишь ниже 180°K. Устойчивость O_3^- в решетке NH_4ClO_4 и, следовательно, принадлежность полосы 460 $m\mu$ озониду требует поэтому специального исследования.

Еще большая неопределенность в расшифровке полосы поглощения при 520 $m\mu$, так как продукты радиолиза перхлорат-иона в этой области не имеют полос поглощения [12].

Появление этой полосы при облучении замороженных растворов $NaClO_4$ при температуре 77°K Бугаенко и Белевским было приписано стабилизированным на дефектах электронам [12, 15]. Появление же электронных центров окраски в NH_4ClO_4 , облученном при комнатных температурах, в работах по радиолизу перхлората не отмечалось и требует дальнейшего выяснения. Широкий синглет в спектрах ЭПР NH_4ClO_4 , который может быть приписан стабилизированному электрону, устойчив лишь в области низких температур. Следует отметить, что предварительные эксперименты по изучению термической устойчивости продуктов, ответственных за полосы поглощения, в некоторой степени подтверждают приемлемость вышеприведенного рассмотрения спектра поглощения NH_4ClO_4 . Так, например, при прогреве монокристаллов, облученных при комнатной температуре рентгеновскими лучами, в течение 4 часов при 340°K полосы поглощения при 420 и 520 $m\mu$ исчезают, а полоса 360 $m\mu$ в этих условиях остается неизменной.

Приведенную выше идентификацию некоторых полос поглощения в облученном перхлорате аммония не следует рассматривать как окончательную, в частности, ввиду, того что не учитывали возможное поглощение промежуточных продуктов, образующихся при окислении иона аммония, за не имением сведений о них. Для более подробного исследования и идентификации продуктов радиолиза NH_4ClO_4 , ответственных за те или иные полосы поглощения, в дальнейшем мы предполагаем изучить кинетику роста интенсивности полос при облучении NH_4ClO_4 и поведение полос при воздействии на облученные кристаллы тепла и света.

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Cole. J. Chem. Phys., 35, 1169, 1961.
2. А. В. Дубовицкий и др. ЖСХ, 5, 41, 1964.
3. Ю. М. Боярчук и др. Кинетика и катализ, 5, 823, 1964.
4. I. S. Hyde, E. S. Freeman. J. Phys. Chem., 65, 1636, 1964.
5. А. Кравец. Заводская лаборатория, 32, 767, 1966.
6. I. Norman, G. Porter. Proc. Roy. Soc., A230, 399, 1955.
7. N. Koporik и др. Monatsh. Chemie, 84, H1, 214, 1953.
8. H. J. Friedman. J. Chem. Phys., 21, 319, 1953.
9. Л. Т. Бугаенко. ЖФХ, 38, 2899, 1964.
10. G. Odian, T. Acker, T. Pletzke. J. Phys. Chem., 69, 2477, 1965.
11. Ю. А. Захаров, В. А. Невоструев, наст. сборник, стр. 60.
12. R. Christy, D. H. Phelps. Phys. Rev., 124, 1053, 1961.
13. В. Н. Белевский. Автореферат диссертации, М., 1965.
14. А. В. Дубовицкий, Г. Б. Манелис. Кинетика и катализ, 6, 828, 1965.
15. K. Nerman, P. A. Griguere. Can. J. Chem., 43, 1746, 1965.
16. Л. Т. Бугаенко, В. Н. Белевский. ДАН СССР, 164, 127, 1965.