

СПЕКТРЫ ЭПР В ОБЛУЧЕННОМ ПЕРХЛОРАТЕ КАЛИЯ

А. А. ВАСИЛЬЕВ, Л. В. СЕРИКОВ, Р. Н. ИСАЕВ, Ю. А. ЗАХАРОВ

(Представлена научным семинаром кафедры радиационной химии)

Парамагнитные продукты в облученных хлоратах и перхлоратах щелочных металлов наблюдались многими авторами [1—5 и др.]; полученные ими данные говорят о существенной роли радикалов в механизме радиационно-химического разложения этих солей. Для выяснения слабо изученных начальных и промежуточных стадий процесса радиолиза многое могут дать исследования при низких температурах, когда взаимные превращения нестабильных продуктов существенно замедлены и последние могут служить объектом непосредственного изучения. В настоящей работе с такой целью исследовались спектры ЭПР облученного перхлората калия при температурах от -155°C до $+130^{\circ}\text{C}$.

Эксперимент

Опыты проводились на монокристаллических образцах, выращенных медленным охлаждением насыщенного водного раствора трижды перекристаллизованного в дистиллированной воде реактива KClO_4 марки «чистый». Кристаллы имели форму, показанную на рис. 1, размерами около $5 \times 5 \times 2$ мм.

Образцы облучались электронами на ускорителе ЭСГ-2,5.

Пучок электронов энергией 1,6 Мэв, вводился через цилиндрическое отверстие в полюсном наконечнике электромагнита непосредственно в с. в. ч. — резонатор модернизированного спектрометра ЭПА-2, где и помещался облучаемый кристалл.

Спектры ЭПР снимались либо немедленно после облучения, либо после нагревания образца. Нужная температура образца поддерживалась продуванием через резонатор струи испаряющегося азота и могла регулироваться в пределах от -165°C до $+20^{\circ}\text{C}$ с точностью $\pm 2^{\circ}\text{C}$.

Температура измерялась с помощью медь-константановой термопары. Спай термопары прижимался между образцом и внутренней поверхностью тонкостенной ампулы, изготовленной из стекла «Луч-2» и служившей для введения образца в резонатор. При комнатной температуре спектры ЭПР снимались на спектрометре РЭ-1301. Анализ газообразных

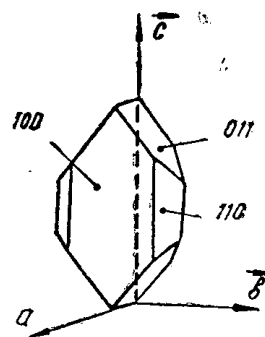


Рис. 1. Монокристалл KClO_4

продуктов, выделявшихся при нагревании облученных образцов, проводился на масс-спектрометре МХ-1302.

Результаты

1. Облучение при -155°C .

После облучения монокристаллов KClO_4 они приобретают вишневую окраску и появляется очень интенсивный спектр ЭПР от парамагнитных центров по крайней мере 2-х типов, имеющих различные концентрации и различные ориентационные свойства (рис. 2а, б).

Анализ спектра показывает, что он состоит не менее, чем из 24-х линий, которые делятся на три группы, обозначенные цифрами I(I'); II(II') и III(III'). Интенсивность линий, обозначенных штрихованными цифрами, в три раза меньше интенсивности соответствующих нештрихованных линий, а их расщепления относятся как 0,83:1. Эти отношения и то, что каждая из одинаково обозначенных групп включает в себя 4 эквидистантно расположенные линии равной интенсивности, позволяют каждую группу линий в спектре отнести к радикалу, содержащему одно ядро изотопа Cl^{35} (I, II, III) или Cl^{37} (I', II', III').

Наблюдения за изменением спектра при вращении кристалла в магнитном поле показывают, что линии I(I') и II(II') имеют сильно анизотропный g — фактор и постоянные СТС, обладающие симметрией не выше аксиальной.

В случае, когда магнитное поле \vec{H} параллельно кристаллографической оси a (рис. 1б) группы линий I и II, I' и II' сливаются и дают один спектр удвоенной интенсивности. Эти группы линий подобны спектру, приведенному в [1]. Линии группы III имеют меньшую ширину, меньшее сверхтонкое расщепление. При повороте в магнитном поле не замечено какой-либо их анизотропии. Выдерживание образцов по 10 минут при любой температуре в интервале $-155 + -95^{\circ}\text{C}$ с последующим охлаждением и снятием спектра ЭПР при -155°C показало, что интенсивность спектра при этом заметно не изменяется; при температуре же -75°C в течение 10 минут происходит полное исчезновение наблюдавшегося спектра, причем каких-либо новых линий сравнимой интенсивности при этом не появляется.

2. Облучение при $+20^{\circ}\text{C}$.

При комнатной температуре в облученных монокристаллах обнаружен спектр ЭПР, даваемый, по крайней мере, четырьмя типами парамагнитных центров (рис. 2в). Соответствующие линии обозначены цифрами 1; 2; 3(3'); 4(4'). Линии 3(3') полностью аналогичны спектру, приведенному в [2], где он приписан радикалу ClO_2 . Линии 4(4') соответствуют данным работы [3] для радикала ClO_3 . Цифрой 1 обозначен очень слабо анизотропный синглет, отнесенный в работе [4] к ион-радикалу $\bar{\text{O}}_3$. Относительно дублета под цифрами 2 в литературе данных нет. Каждая из линий 2, 3(3') и 4(4') подрасщепляется на две линии при всех ориентациях кристалла кроме $\vec{H} \perp \vec{b}$ и $\vec{H} \perp \vec{a}$. После 8-часового облучения неотфильтрованным светом от ртутной лампы ДРШ-500 происходит полная гибель ClO_3 и ≈ 5 -кратное ослабление спектра ClO_2 ; при более длительном освещении (в течение 30-и часов) спектр ClO_2 также полностью исчезает (рис. 2г). При этом не обнаружено появления каких-либо линий, которые можно было бы приписать радикалу ClO , хотя образование его можно было ожидать при фотолизе ClO_2 . При нагревании облученных, не подвергавшихся действию ультрафиолета, образцов до температуры $+130^{\circ}\text{C}$ происходит растрескивание

монокристаллов. После этого в спектре ЭПР остается единственная линия (рис. 2д). Масс-спектрометрический анализ газообразных продуктов, выделяющихся при нагревании облученного KClO_4 , показал присутствие кислорода.

Таким образом, обнаруженный в облученном KClO_4 при -155°C спектр ЭПР говорит о присутствии 2-х типов радикалов. Один из них

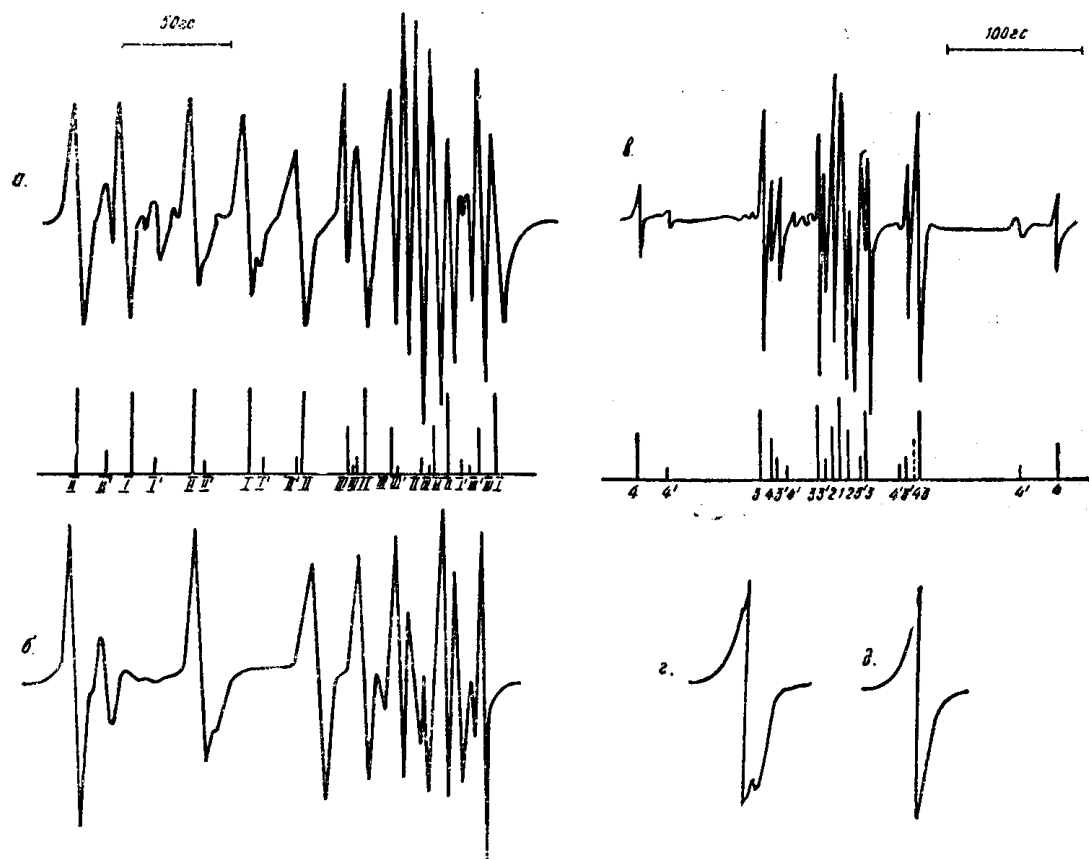


Рис. 2. Спектры ЭПР облученного KClO_4 а— $T = -155^\circ\text{C}$; угол $\vec{H} \vec{s} = 90^\circ$; угол $\vec{H} \vec{a} = 15^\circ$, б— $T = -155^\circ\text{C}$; угол $\vec{H} \vec{s} = 90^\circ$; угол $\vec{H} \vec{a} = 0^\circ$, в— $T = +20^\circ\text{C}$; $\vec{H} \parallel \vec{a}$, г—Спектр ЭПР облученного KClO_4 после 30-ти часового освещения ультрафиолетом, д—Спектр после нагревания до $+130^\circ\text{C}$

может быть поставлен в соответствие приведенному в [1] спектру, приписанному радикалу ClO_4 , образование которого можно предположить, исходя из ионизационного механизма первичной стадии радиоллиза:



Другой может соответствовать парамагнитному центру тетраэдрической структуры, и не имеет аналогов среди известных спектров хлоркислородных радикалов.

По-видимому, единственным возможным центром такого рода в KClO_4 может быть радикал ClO_4^- , образующийся по реакции:



Такой интерпретации спектра соответствует то, что образующаяся концентрация предполагаемых частиц ClO_4^- примерно в 3 раза мень-

ше концентрации ClO_4 , что может объясняться захватом части образующихся по реакции (1) свободных электронов различными структурными и примесными дефектами кристаллической решетки.

Проверка такого предположения требует, однако, проведения дополнительных опытов.

Параллельная гибель спектров обоих радикалов при прогреве образцов служит указанием на возможность обратных реакций:



Факт исчезания в спектрах ЭПР линий 2 (рис. 2в) при $T=130^\circ\text{C}$, выделение газообразного кислорода и растрескивания кристаллов при нагреве позволяют отнести эти линии к задержанному в решетке кислороду, образование которого при радиолизе установлено многими авторами. Парамагнитным состоянием O_2 может быть $^3\Sigma_g^-$ состояние. Относительно аналогичного дублета в хлорате натрия такое предположение сделано в [5].

ЛИТЕРАТУРА

1. J. R. Morton. J. Chem. Phys., 45 (5), 1800, 1966.
 2. T. Cole. Proc. Nat. Acad. Sci. U. S., 46, 506, 1960.
 3. P. W. Atkins и др. J. Chem. Soc., 4785, 1962.
 4. А. В. Дубовицкий, Г. Б. Манелис. Кинетика и катализ, 8, 828, 1965.
 5. S. B. S. Sastry, C. Ramasastry. J. Phys. Soc. Japan, 19, 770, 1964.
-