

## СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ФОТОЛИЗЕ И РАДИОЛИЗЕ АЗИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ (ОБЗОР)

Ю. А. ЗАХАРОВ

(Представлена научным семинаром кафедры радиационной химии ХТФ)

Изучению процессов, развивающихся в азидах щелочных металлов при облучении их светом или ионизирующей радиацией, посвящено значительное число работ. В этом плане азиды следует рассматривать как наиболее полно изученные — после галогенидов серебра и щелочных металлов. Тем не менее, уровень имеющихся сведений по радиационной физике и химии азидов позволяет в настоящее время лишь с большой осторожностью говорить о тонком механизме процессов фотолиза и радиолиза азидов и только для натрия и калия. Сложность происходящих при этом процессов отчетливо видна из наиболее поздних работ (1—4).

Вплоть до 1960—62 гг. работы по фотохимии азидов щелочных металлов развивались в основном в плане изучения макрокинетики процесса по выделению азота — продукта реакции (подробный обзор этих работ см. в [5]). При этом, как правило, исследовалась начальная стадия процесса (облучение 20—40 мин. при интенсивности света  $1\div 6 \cdot 10^{15}$  квант/см<sup>2</sup>. сек.)

Содержащиеся в этих работах попытки построить детальную схему фотолиза учитывали прежде всего кинетические закономерности выделения азота (зависимость от интенсивности света, температуры, времени облучения и т. д.), а также, отчасти, полученные к тому времени сведения об электрофизических свойствах и окрашивании кристаллов при облучении.

Полученные в последнее время углубленные сведения о кинетике фотолиза, а также изучение оптических, И. К., радиочастотных спектров (Э. П. Р.) в облученных азидах, и некоторых других свойств их дали материал для дальнейшего развития представлений о механизме фотолиза (и отчасти — радиолиза) азидов щелочных металлов, представленный в работах [1—4, 6—7].

Мы в настоящей работе основное внимание уделяем именно этим, полученным в последнее время, результатам, а также данным по микронарушениям в облученных азидах, сравнительно мало описанным в [5].

### Спектры Э. П. Р. в облученных азидах

Первые работы по наблюдению спектров Э. П. Р. в облученных азидах относятся к 1958—60 гг. В настоящее время некоторые из на-

блюдаемых сигналов расшифрованы корректно, в то же время ряд сигналов приписан к определенным радикалам с меньшим основанием, и имеются сигналы, неизученные и нерасшифрованные. Кроме того, для некоторых работ, выполненных разными авторами, казалось бы, не в слишком различных условиях, характерно различие и несоответствие в характере наблюдаемого спектра Э. П. Р. Тем не менее, данные по Э. П. Р. уже в настоящее время дают ценные сведения о промежуточных продуктах фотолиза и радиоллиза азидов.

Сведения о сигналах, наблюдаемых разными авторами в облученном  $\text{KN}_3$ , сведены в табл. 1.

Таблица 1

Характер сигналов эпр при 77°K в облученном  $\text{KN}_3$

Центр характеристика сигнала	N 4 <sup>-</sup>		N 2 <sup>-</sup>	N	Металл K
g-фактор	g <sub>x</sub> =2,005 g <sub>y</sub> =1,987 g <sub>z</sub> =2,002	g <sub>x</sub> =2,0051 g <sub>y</sub> =1,9876 g <sub>z</sub> =2,0016	g <sub>x</sub> =1,9832 g <sub>y</sub> =2,0008 g <sub>z</sub> =2,0027	g=2,001	g=2,0017 g=1,9982
Расщепление	A <sub>x</sub> =A <sub>y</sub> =2,9±0,2 A <sub>x</sub> =A <sub>y</sub> =2,8±0,2 A <sub>z</sub> =9,4	A <sub>x</sub> =4,0±0,2 A <sub>y</sub> =3,9±2 A <sub>z</sub> =12±4	A=5,5	синглет	
Стабильность	сохраняется 7 дней при комнатной температуре		гибнет при комнатной температуре	гибнет при 195°K	образуется при прогреве до 573°K
Литература	[8],	[9]	[9]	[11]	[16]. [17]

В работе [8] было показано, что облучение монокристаллов  $\text{KN}_3$  ультрафиолетовым светом при 77° K или  $\gamma$ -лучами  $\text{Co}^{60}$  дает анизотропный сигнал, состоящий из 9 линий с равным расщеплением при ориентации кристалла (001)//H и из удвоенного количества линий (две группы по 9 линий), если магнитное поле лежит в плоскости [011].

Соотношение интенсивностей линий в группе отвечает случаю расщепления спина на 4-х эквивалентных ядрах азота. Авторы приписывают сигнал линейному ион-радикалу  $\text{N}_4^-$ , находящемуся в двух магнито-неэквивалентных положениях в решетке и расположенному в двух соседних анионных вакансиях с осью радикала вдоль направления [110]. В работе отмечено также наличие группы слабых линий. Весьма любопытно, что сигнал  $\text{N}_4^-$  обнаружен лишь после облучения при 77°K и не наблюдался после фотолиза при комнатной температуре.

В работе [9] помимо сигнала от  $\text{N}_4^-$ , идентичного установленному в [8], показано наличие в  $\text{KN}_3$ , облученном светом при 77° K, еще одного пятикомпонентного (при H || [110]) сигнала. Анализ спектра позволил авторам предположить, что парамагнитные центры являются радикалом  $\text{N}_2^-$ , лежащим на месте азидной группы и имеющим ось, параллельную плоскости [110] кристалла. Радикалы  $\text{N}_2^-$  могут быть осколками иона  $\text{N}_3^-$ ; в кристалле имеются два неэквивалентных радикала  $\text{N}_2^-$  по числу неэквивалентных мест ионов  $\text{N}_3^-$  в решетке  $\text{KN}_3$  [10].

В отличие от сигналов, относящихся к ион-радикалам  $\text{N}_4^-$  и  $\text{N}_2^-$  и имеющих симметрию, близкую к аксиальной, в работе [9] обнаружено также наличие в облученном  $\text{KN}_3$  при низких температурах весьма анизотропной линии, заметной лишь при H || [010] и сколько-нибудь подробно не исследованной авторами.

В отличие от [8, 9] в работе [11] облучение  $\text{KN}_3$  проводилось при  $77^\circ \text{K}$   $\gamma$ -излучением  $\text{Co}^{60}$ . Характер сигналов, отнесенных к  $\text{N}_4^-$  и  $\text{N}_2^-$ , сравнительно мало отличается от сигналов, обнаруженных в [8] и [9] (показана более четко выраженная аксиальность  $\text{N}_2^-$ ). Однако помимо радикалов  $\text{N}_2^-$  и  $\text{N}_4^-$  в [11] обнаружено существование легко насыщающегося сигнала, состоящего из серии триплетов с равным расщеплением 5,5 гаусс; сигнал изотропен и наблюдается лишь при малых мощностях с. в. ч.—поля в кристаллах, облученных  $\gamma$ -излучением. Для образования этого сигнала необходимо высокоэнергетическое излучение, так как в работе показано, что в фотолизированных кристаллах триплет отсутствует. Авторы [11] с достаточным основанием отнесли этот сигнал к атомарному азоту, захваченному в решетке  $\text{KN}_3$ . При средних мощностях с. в. ч.—поля авторы наблюдали также широкий синглет неизвестного происхождения.

Изучение стабильности радикалов показало, что при прогреве облученных кристаллов от  $77^\circ$  до  $196^\circ \text{K}$  центры  $\text{N}$  исчезают, а концентрация ион-радикалов  $\text{N}_4^-$  и  $\text{N}_2^-$  возрастает соответственно в 5 и 2 раза, при дальнейшем отжиге число  $\text{N}_4^-$  растет параллельно с падением концентрации  $\text{N}_2^-$ .

В облученных жестким электромагнитным излучением кристаллах  $\text{KN}_3$  при  $77^\circ \text{K}$  присутствуют, таким образом, радикалы  $\text{N}_4^-$  и  $\text{N}_2^-$ ,  $\text{N}$ , а также, по-видимому, и другие пока не идентифицированные парамагнитные частицы, к которым относится широкий синглет и нерасшифрованный сигнал, обнаруженные в [9] и [11]. Наложение всех сигналов, а также наличие для каждого радикала в решетке  $\text{KN}_3$  магнито-неэквивалентных мест значительно усложняет спектр и делает весьма трудным расшифровку сигналов и количественные кинетические измерения. При исследованиях азотных радикалов следует также учесть насыщение сигналов от  $\text{N}_2^-$  и особенности атомарного азота.

Помимо описанных радикалов, в работе [12] было установлено наличие в  $\text{KN}_3$ , облученном при комнатной температуре  $\gamma$ -лучами, сложного сигнала, отнесенного автором к дефектам типа  $F$ -центров, а в работе [13] для рентгенизованного  $\text{KN}_3$  был получен сигнал, состоящий из 12—14 линий, имеющих разное насыщение. Более подробно, в частности, при низких температурах сигнал от  $F$ -центров, к сожалению, не был исследован. В связи с предполагаемой важной ролью  $F$ -центров, как первичных центров при фотолизе  $\text{KN}_3$ , надежная идентификация

Таблица 2

Э.П.Р. в  $\text{NaN}_3$  после облучения при  $77\text{—}90^\circ \text{K}$

Центр Характ. сигнала	F-центры	R-центры	N	Металл
g-фактор	$g \approx 2,003$	2,001	2,0021 · 2,002	20067 · 2,0068
Расщепление гаусс	9,1	синглет	6,2	синглет
Стабильность	гибнет при $120^\circ \text{K}$ . при $77^\circ \text{K}$ слегка нестабилен.	стабилен при $77^\circ \text{K}$	гибнет при $195^\circ \text{K}$	
Работы	[18]	[23]	[19], [20]	[24], [23]

*F*-центров в  $\text{KN}_3$  и исследование сигналов от него представляются особенно желательными.

При прогреве до  $300^\circ\text{C}$  облученных кристаллов  $\text{KN}_3$  в спектре Э. П. Р. появляется синглет с  $g=1,9982-2,0017$ , связанный с появлением ядер металлического калия (16—17), размерами  $10-100\text{\AA}$ .

Из прочих сведений по спектрам Э. П. Р. в азиде калия, не имеющих прямого отношения к радиолизу соли, следует отметить работу [14] по радикалам в облученной системе  $\text{KN}_3-\text{KNO}_3$ , а также работу [15] по Э. П. Р. ионов  $\text{Mn}^{++}$  в матрице азидов.

Электронный парамагнитный резонанс в облученном азиде натрия изучен относительно более подробно. В работах [19—20] показано, что в матрице  $\text{NaN}_3$  после облучения рентгеновскими лучами могут стабилизироваться атомы N. Сигнал от атомарного азота в  $\text{NaN}_3$  весьма сложен, он складывается по меньшей мере из семи триплетов [20], подобных триплетам N в различных матрицах [21—22] (в работе [19] получен лишь один триплет). Вероятными местами расположения атомов N являются междоузлия в решетке  $\text{NaN}_3$ . Подобно  $\text{KN}_3$ , в азиде натрия атомы N не образуются при облучении светом.

Относительно подробно (спектроскопически, но не кинетически) в азиде натрия был изучен спектр *F*-центров (23, 18); сигнал легко насыщается, изотропный, симметричен и состоит из 19 линий с расщеплением 9,1 гаусс, согласуясь, таким образом, с моделью *F*-центров по де-Буру (расщепление электрона, захваченного анионной вакансией, на шести атомах азота первого окружения с ядерным спином  $3/2$ ). *F*-центры медленно разрушаются даже при  $77^\circ\text{K}$ , переходя при этом, а также при облучении светом из *F*-полосы в центры типа R [23]. Последним приписан широкий асимметричный синглет, менее склонный к насыщению, чем сигнал от *F*-центров. Незначительная доля *F*-центров (около 10%) устойчива, что дало основание авторам [24] сделать заключение о наличии в  $\text{NaN}_3$  2-х типов *F*-центров.

Подобно  $\text{KN}_3$ , при прогреве до  $600^\circ\text{K}$  фотолизированного  $\text{NaN}_3$  образуется синглет, относящийся к металлическим ядрам Na, при этом спектр подобен для кристаллов, прогретых как в вакууме, так и на воздухе [24—25].

Для азидов рубидия и цезия спектры Э. П. Р. в литературе не описаны. При сравнении же данных, полученных с  $\text{KN}_3$  и  $\text{NaN}_3$ , заметна прежде всего меньшая устойчивость парамагнитных центров в  $\text{NaN}_3$ . Оба азиды являются весьма удобными объектами для исследования методом Э. П. Р. *F*-центров. Последнее связано с тем, что плотность электрона *F*-центров на окружающих атомах азота относительно велика (сравнение с *F*-центрами в галогенидах щелочных металлов), что дает возможность получить отчетливые сигналы, не прибегая к методу двойного резонанса.

Для выяснения механизма фотолиза важен также вытекающий из цитированных работ вывод об отсутствии в облученном  $\text{NaN}_3$  ион-радикалов  $\text{N}_4^-$  и  $\text{N}_2^-$ .

### Окрашивание азидов при облучении светом и ионизирующей радиацией

Облучение азидов щелочных металлов при низких температурах приводит к появлению целого ряда центров окраски, имеющих характерные полосы поглощения. В этом плане относительно подробно были исследованы лишь азиды натрия и калия. Спектр поглощения облученного азиды калия впервые достаточно внимательно был рассмотрен

Томпкинсом с сотрудниками [26, 27]. Полученный ими при 77° К спектр  $\text{KN}_3$ , облученного светом в основном с  $\lambda=2530^\circ\text{A}$ , представлен на рис. 1, положение полос поглощения — табл. 3.

Таблица 3

Положение максимумов полос поглощения в облученных азидах (в  $\text{m}\mu$ ).

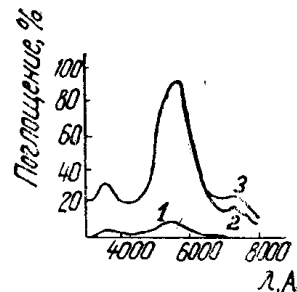
Центры работы	F	R (M)-центры	$\nu$	Коллоидные центры	Край по- сы пог- щения	ИКС-полосы $\text{cm}^{-1}$
[26]	550	725, 760	360	440 — фотоэмис- сия с металла 725 — рассеяние на металл. центрах	258	
[27]	570	690*, 705*, 770*	360			
[28]	568*	790*, 590, 770*	361*	$\approx 380^*$ , $\approx 770^*$	259	
[31]	575	775	360		267	
[33]	590	830	355			
II $\text{NaN}_3$						
[28]	612*	560, 630, 730, 740* 820*	330*	$\approx 360^*$ — фото- эмиссия	249	
[27]	610	670*, 750*	340*			
[31]	615	740			242	1721
[23]	730	670				
[32]						1723
III. $\text{RbN}_3$						
[28]	578*		374*	$\approx 340^*$	280	
[31]	575	750	375		268	1623
IV $\text{CsN}_3$						
[28]	592*		390*	$\approx 360^*$	263	
[31]	595		380		268	1568

\* — при облучении рентгеновскими лучами.

\*\* — получены при отжиге, плохо разрешены.

Интерпретация основных полос поглощения в [26, 27] была проведена, исключительно исходя из аналогии рис. 1, с картиной, получаемой при изучении спектров в облученных кристаллах галогенидов щелочных металлов. Накопление как F-центров, так и R-центров при облучении  $\text{KN}_3$  описывается уравнением первого порядка и происходит для F-центров согласно [26] вследствие захвата электрона от возбужденного азидного аниона ( $\text{N}_3^{*-}$ ) на анионных вакансиях ( $\square_a$ ), число которых ограничено. F-центры устойчивы термически (лишь очень слабо разрушаются при 200° К) и оптически, на основании чего в [26] де-

Рис. 1. Спектр поглощения  $\text{KN}_3$ , облученного светом ( $\lambda=253 \text{ m}\mu$ ) в течение 5 мин (1), 90 мин. (2) и 180 мин. (3). Температура облучения и съемки — 196°С



лочных металлов. Накопление как F-центров, так и R-центров при облучении  $\text{KN}_3$  описывается уравнением первого порядка и происходит для F-центров согласно [26] вследствие захвата электрона от возбужденного азидного аниона ( $\text{N}_3^{*-}$ ) на анионных вакансиях ( $\square_a$ ), число которых ограничено. F-центры устойчивы термически (лишь очень слабо разрушаются при 200° К) и оптически, на основании чего в [26] де-

дается вывод о том, что сложные центры ( $R$ ), подобно  $F$ -центрам, являются первичными продуктами фотолиза.

Прогрев кристалла, облученного при 77 или 220° К, до 273 или 300° К, приводит к радикальным изменениям спектра.  $F$ -полоса исчезает с одновременным ростом широкой полосы с максимумом при 700—750  $m\mu$  и слабо разрешенной структурой в области 600 и 750  $m\mu$  (рис. 2). Эти полосы образуются, видимо, при агрегации  $F$ -центров и относятся к сложным центрам типа  $R$  и  $M$ . Нагревание до 323° К вызывает расстройку полосы сложных центров и образование коллоидной полосы при 725—730  $m\mu$  и пика при 440  $m\mu$ , связанного с фотоэмиссией электронов из частиц металла.

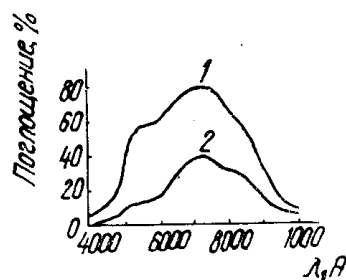


Рис. 2. Поглощение монокристалла  $KN_3$ , облученного ультрафиолетовым светом при  $-78^\circ C$  и затем прогретого 10 мин при  $25^\circ C$  (1), облученного при  $25^\circ C$  в течение 10 мин (2).

В работе [27] приведены некоторые сведения, относящиеся к кинетике роста  $V$ - и  $F$ -полос при облучении  $KN_3$  рентгеновскими лучами. Установленное авторами отставание кривых накопления  $V$ -центров от аналогичных кривых для  $F$ -центров при облучении азидов калия и натрия связано, естественно, с необратимым разрушением  $V$ -центров и образованием азота — продукта радиолиза азидов. Накопление  $F$ -центров и  $V$ -центров описывается уравнениями первого порядка; скорость этого процесса существенно возрастает при помещении облученных азидов на подложку из алюминия, согласно авторам, вследствие эмиссии электронов из подложки и захвата их анионными вакансиями азидов.

Проведенное в [28, 31] сравнительное изучение центров окраски в  $NaN_3$ ,  $KN_3$ ,  $RbN_3$  и  $CsN_3$  дало возможность установить, что в ряду азидов с однотипной структурой ( $KN_3$ — $RbN_3$ — $CsN_3$ ) положение  $V$ - и  $F$ -полос сдвигается в длинноволновую часть спектра, коррелируя таким образом с межионным расстоянием, степенью ионности связи, с энергией кристаллической решетки азидов. Установленные в этом плане закономерные связи указанных величин качественно подобны имеющим место для большой группы ионных соединений [29]. Подобным типичным образом в ряду азидов с постепенным уменьшением энергии кристаллической решетки сдвигается в длинноволновую часть и край собственного поглощения азидов (выпадение из ряда  $RbN_3$  в [2—8] может быть связано, согласно [28], с повышенной дефектностью кристаллов).

И, наконец, несмотря на отсутствие такого вывода в [28], на основании приводимых авторами результатов можно сделать определенный вывод о том, что склонность азидов к окрашиванию при облучении их рентгеновским излучением возрастает в ряду от  $NaN_3$  к  $CsN_3$  параллельно с уменьшением энергии решетки, что также типично для ионных соединений [29]. У всех азидов, за исключением  $NaN_3$ , интенсивности  $V$ - и  $F$ -полос приблизительно равны, вывод же авторов об относительной слабости интенсивности  $V$ -полосы у  $NaN_3$  противоречит результатам [27]. Так же, как и в [27], в работе [28] показано, что оптический и тер-

мический отжиг  $V$ - и  $F$ -центров в  $\text{KN}_3$  протекает независимо, не возвращает кристалл к исходному состоянию, а приводит к глубоким химическим превращениям — выделению металла и азота.

В работах [30—31], параллельно с оптическими спектрами в облученных азидах, было изучено накопление и термическая устойчивость центров, обладающих поглощением в ИК — области — согласно [31, 32] — радикалов  $\text{N}_4^-$ . Выводы этих работ о стабильности  $\text{N}_4^-$  в  $\text{KN}_3$  в основном совпадают с данными по этому вопросу, полученными при изучении спектров Э. П. Р. При линейном прогреве облученных при низкой температуре кристаллов, концентрация  $F$ - и  $F'$ -центров у всех азидов сначала возрастает (на 10—20 % от первоначальной концентрации) и лишь при дальнейшем нагревании уменьшается.

Результаты цитируемых работ, показавшие наличие в облученном  $\text{NaN}_3$  радикала  $\text{N}_4^-$ , напротив, не соответствуют выводу по этому вопросу, который можно сделать из анализа данных по Э. П. Р. Причины не наблюдения сигнала Э. П. Р. от  $\text{N}_4^-$  остаются неясными. Второе несоответствие между данными по ИК- и Э. П. Р.-спектроскопии касается вывода [30] о появлении в  $\text{KN}_3$  ИК-полос, отнесенных к  $\text{N}_4^-$ -центрам, лишь после термической гибели  $V$ -центров и данных работ по спектрам Э. П. Р. о присутствии  $\text{N}_4^-$  в  $\text{NaN}_3$  при 77° К.

Вывод работы [33] о положении полосы  $F$ -центров (табл. 3) несколько отличается от установленного в других цитированных работах. Другой особенностью этой статьи является сообщение о наличии в  $\text{KN}_3$ , облученном  $\gamma$ -лучами при комнатной температуре, не установленной в других работах полосы с максимумом при 830  $\text{m}\mu$ , не сопоставимы с другими работами и выводы авторов [33] об относительно-высокой термостабильности  $V$ -центров в  $\text{KN}_3$  при комнатной температуре.

Работы по спектрам в облученном  $\text{NN}_3$ , выполненные до 1965 года, естественно делить на две группы: ранние, уже цитированные работы [27, 28, 31, 34, 35], и более поздние исследования Миллера с соавторами [23, 36].

Результаты работ первой группы сопоставлены и подробно проанализированы в [5]. Как в установленных экспериментальных закономерностях, так и в трактовке полученных в [27, 28, 31] полос поглощения между азидами калия и натрия имеется много общего. В связи с этими обстоятельствами, мы не будем подробно описывать установленные в этих работах закономерности окрашивания кристаллов  $\text{NaN}_3$ , а ограничимся лишь табл. 3 и — ниже — анализом различий в характере спектров  $\text{KN}_3$  и  $\text{NaN}_3$ .

В отличие от ранних исследований, в работах [23, 36] впервые было проведено подробное совместное изучение спектров Э. П. Р. и оптических спектров в облученном  $\text{NaN}_3$ . Полученные данные демонстрируют исключительно широкие возможности метода, на основании их удалось внести существенные дополнения в имевшиеся представления о моделях центров окраски в  $\text{NaN}_3$  и механизме фотолиза этого азиды.

Авторы [23] предприняли параллельное изучение термической и оптической стабильности дефектов, ответственных в облученном  $\text{NaN}_3$  за полосы 6100 и 7300° А, методами низкотемпературной абсорбционной спектроскопии и Э. П. Р., а также исследование структуры и симметрии этих центров методом анизотропии спектров Э.П.Р. при вращении монокристаллов  $\text{NaN}_3$ .

Ими было показано, что пик при 730 $\text{m}\mu$  разрушается оптически или термически (при температуре 195° К) с ростом в обоих случаях поглощения при 610 $\text{m}\mu$ . Подобное разрушение характерно и для 19-линейного сигнала  $F$ -центра в спектре Э. П. Р. Возрастание же интенсивности

полосы  $610m\mu$  происходит параллельно с ростом широкого несимметричного синглета, относящегося к  $R_1$ -центру. Полоса  $610m\mu$  (и синглет в спектре Э. П. Р.) фотохимически устойчива, что характерно для центров-коагулятов. На основании этих данных авторы [23] пришли к заключению, что полоса  $790m\mu$  относится к  $F$ -центрам, а полоса  $610m\mu$  — к  $R_1$ -центрам в облученном  $NaN_3$ .

Очевидно, также, что в  $NaN_3$   $R_1$ -центры могут быть получены в результате коагуляции  $F$ -центров при оптическом «отбеливании» кристаллов при  $77^\circ K$  облучением их в  $F$ -полосе. Этот процесс не проходит при температуре около  $4,2^\circ K$ , облучение в  $F$ -полосе приводит лишь к падению концентрации  $F$ -центров без возрастания полосы  $610m\mu$ , видимо, вследствие неподвижности анионных вакансий при этой температуре.

Эксперименты по отжигу  $NaN_3$ , облученного при  $77^\circ K$ , показали, что в азиде существует по два типа  $F$ - и  $R_1$ -центров, различающихся термической устойчивостью. В прогретых кристаллах  $NaN_3$  разрешаются два  $R$ -пика: при  $5470$  и  $6250^\circ A$  (рис. 3) от центров, составленных из

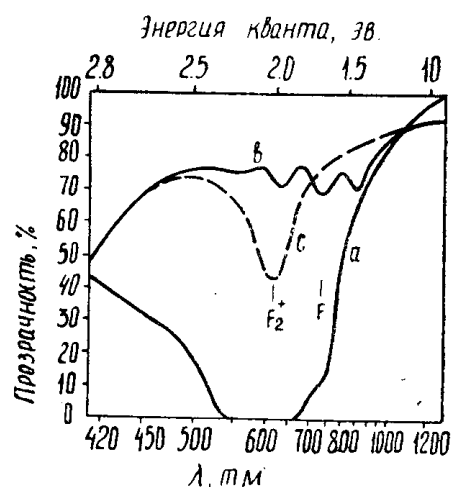


Рис. 3. Спектр поглощения монокристалла  $NaN_3$  при  $77^\circ K$ :  $a$  — спектр кристалла, облученного в течение 18 часов при  $77^\circ K$ ;  $b$  — спектры после прогрева кристалла при  $298^\circ K$  в течение нескольких минут.  $c$  — спектр в после облучения при  $77^\circ K$  светом с  $\lambda \leq 420 m\mu$

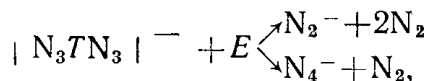
двух возможных комбинаций парных соседних анионных вакансий в решетке [10]. Теоретическая оценка положения  $R_1$ -полос, выполненная по [37], дала удовлетворительное совпадение с наблюдаемыми полосами поглощения.

Более тщательное изучение спектров позволило провести дальнейшие уточнения процессов в  $NaN_3$  [36]. Было показано, что скорость накопления  $R_1$ -центров линейно связана с интенсивностью света. Наиболее легко (термически и оптически) осуществим перевод  $F \rightarrow R_1$ -центры, однако в отличие от утверждения [23], был осуществлен обратный оптический переход  $R_1 \rightarrow F$ -центры и установлено, что соотношение  $F$  и  $R_1$ -центров зависит вследствие этого от спектра облучения. Методом изучения фотоэмиссии из коллоидных центров  $Na$  в отожженный кристалл было показано, что отдельные и парные анионные вакансии являются термически относительно устойчивыми дефектами.

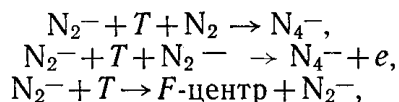
Весьма перспективным методом, позволяющим детально исследовать устойчивость наводимых радиацией дефектов, является комплексное изучение термолюминесценции, термовысвечивания и экзоэлектронной эмиссии при линейном нагреве препаратов после низкотемпературного облучения их [40]. На азидах в этом плане проведены лишь первые исследования [41]. Показано, что при прогреве облученных азидов проявляются в широком температурном интервале (от  $-160^\circ C$  до термоллиза) ряд люминесцентных пиков (с  $\lambda = 400-600m\mu$ ), некоторым



из них соответствуют максимумы эмиссии электронов. Поскольку в работе не установлено корреляции между кривыми люминесценции и термообесцвечивания, авторы пришли к заключению, что за свечение и эмиссию электронов ответственны процессы взаимопревращения и гибели радикальных промежуточных продуктов радиолиза. Для  $\text{KN}_3$  такими могут быть — разрушение  $V$ -центров при низких ( $-196 + -100^\circ \text{C}$ ) температурах



а в области до  $0^\circ \text{C}$  процессы:



здесь  $T$ -центр захвата, вероятно, анионная вакансия. При более высоких температурах проходит разрушение  $\text{N}_4^-$ . Интерпретация явлений в  $\text{NaN}_3$  еще более предположительная, а для  $\text{CsN}_3$  и  $\text{RbN}_3$  — совсем отсутствует.

Таблица 4

Оптическое поглощение азидов в ультрафиолетовой области спектра

Центры соль	Экситоны при $4,2^\circ \text{K}$ . Возбуждение $\text{N}_3^-$ — при $77^\circ \text{K}$ , $\lambda$ Å										
		квантовое число	Å	1	2	3	4	5	6	7	8
$\text{NaN}_3$	1	1910			2382	2327	2275	2225	2160		
	2	1560									
	3	1505									
	$\infty$	1465									
$\text{KN}_3$	1	1895			2375	2375	2278	2228	2175	2125	2075
	2	1505									
	3	1490									
	$\infty$	1450									
$\text{RbN}_3$	1	1875			2350	2300	2250	2220	2655		2088
	2	1500									
	3	1445									
	$\infty$	1405									
$\text{CsN}_3$	1	1950	2445	2370			2322	2272	2225		2125
	2	1540									
	3	1485									
	$\infty$	1440									

Непосредственное отношение к вопросу о процессах, протекающих в азидовых кристаллах при облучении, имеют данные Деба по поглощению в области глубокого ультрафиолета [38, 39]. Автором [3—8] впервые были получены четко разрешенные полосы экситонного поглощения в азидовых кристаллах. Помимо этих пиков, лежащих в области  $140\text{—}190 \text{ м}\mu$  (табл. 4), было установлено существование у всех азидов поглощения в области  $225 \text{ м}\mu$ , характеризующегося относительно малым коэффициентом экстинкции и отнесенного авторами к переходам внутри аниона  $\text{N}_3^-$  с образованием возбужденного аниона.

Вопреки предположениям [26—28], Дебом было показано, что возбуждение в азидовых кристаллах электронов в зону проводимости требует около

8,5 эв, а на экситонные уровни — около 8 эв, и не осуществлялось в ранних работах по фотолизу. Поглощение высокоэнергетических квантов света приводит к появлению фототоков в азидовых кристаллах [39], спектральное распределение которых имеет сложный вид и не коррелируется в общем случае с пиками экситонного поглощения и возбуждения аниона  $N_3^-$ .

В облученных рентгеном кристаллах  $NaN_3$  имеется фотопроводимость в более длинноволновой части (220—250  $m\mu$ ), которая имеет также сложное спектральное распределение. Спектральное распределение внешней фотоэмиссии электронов из азидов, изученное в этой же работе, имеет мало общего с оптическими спектрами и спектрами фотопроводимости.

Анализ имеющихся в литературе материалов показывает, что изменения оптических и фотоэлектрических свойств азидов вследствие облучения их изучены относительно подробно лишь для двух из них — азидов натрия и калия. Радиационные изменения названных свойств в  $NaN_3$  и  $KN_3$  по характеру во многом похожи, однако имеется и ряд различий в поведении их при облучении, последние представляют большой интерес в связи с обсуждением вопроса об особенностях фотолиза и радиолиза азидов.

Эти различия состоят в следующем:

1. Как уже отмечалось выше, скорость образования  $F$ -центров при фотолизе и радиолизе  $KN_3$  больше, чем в  $NaN_3$ .

2. Подобно радикальным образованиям, центры окраски в  $KN_3$  относительно более термостабильны. При весьма ориентировочной оценке аналогичные отжиговые явления протекают в азидовых кристаллах, если температура  $KN_3$  на 100—120° С выше, чем у  $NaN_3$ .

3. Вид кривых накопления  $R_1$ -центров в  $NaN_3$  и  $KN_3$  различен [3]. Что касается накопления  $F$ -центров, то в  $KN_3$  справедливо мономолекулярное уравнение, в  $NaN_3$  кинетика также близка к мономолекулярной.

4. Особенностью фотолиза  $NaN_3$  является отсутствие на ранних стадиях фотолиза  $V$ -полосы, которая появляется, видимо, лишь после очень длительного облучения.

5. В  $NaN_3$ , в отличие от  $KN_3$ , обнаружено по два типа  $F$ - и  $R_1$ -центров.

6. Специального обсуждения заслуживает вопрос о различном спектральном положении  $F$ - и  $R_1$ -полос в  $NaN_3$  и прочих азидов щелочных металлов (с учетом результатов Миллера — табл. 3). Это различие может быть связано с разницей в структуре  $NaN_3$  (ромбоэдрическая) и других азидов (тетрагональная). Остается непонятным, однако, то обстоятельство, что по Миллеру  $R$ -полоса лежит в коротковолновой (относительно  $F$ -полосы) области спектра, в то время как для  $KN_3$  и галогенидов щелочных металлов характерно расположение полос—коагулятов в длинноволновой области. Указанное несоответствие заслуживает пристального внимания и требует как проверки данных Миллера, так и более подробного изучения (в плане работ [23, 36]) центров окраски в  $KN_3$  с целью подтверждения (или опровержения) моделей центров.

7. В  $NaN_3$  возможен оптический и термический перевод  $F$ -центров в  $R$ -центры и обратный оптический перевод (более затрудненный). В  $KN_3$  перевод  $R$ - в  $F$ -центры не реализуется. На основании этих, а также других закономерностей (отношение интенсивностей полос и др.), можно сделать предположение, что при фотолизе  $KN_3$  образование  $F$ - и  $R$ -центров происходит параллельно и независимо, а в  $NaN_3$  первичными центрами являются  $R$ -центры, а  $F$ -центры образуются при термическом распаде  $R$ -центров.

8. Несколько различен вид спектров в отоженных  $\text{KN}_3$  и  $\text{NaN}_3$ . Для  $\text{NaN}_3$  характерна более слабая фотоэмиссия электронов из коллоидных центров и отсутствие в оптических спектрах коллоидной полосы (последнее — несмотря на то, что в спектрах Э. П. Р. отоженного  $\text{NaN}_3$  «коллоидный» синглет имеется).

9. Более сложный вид кривых термолюминесценций облученного  $\text{KN}_3$  дает основание считать, что отжиговые процессы здесь являются более сложными и многостадийными. Что касается азидов рубидия и цезия, то, сведения по радиационным изменениям свойств их чрезвычайно скудны, имеющиеся же данные позволяют считать, что во многом они подобны азиду калия.

### Кинетические закономерности фотолиза и радиолиза азидов

В ранних работах, посвященных фотохимии азидов калия и натрия, была изучена начальная стадия фотолиза (соответствующая 20—30 мин. облучения препарата ртутной лампой) [42—44]. Основные закономерности фотолиза, установленные в этих работах, состоят в следующем:

1. Скорость изотермических процессов в  $\text{KN}_3$  и  $\text{NaN}_3$  постоянна (на изученном коротком участке процесса).

2. Энергия активации составляет для  $\text{KN}_3$  4 ккал/моль.

3. Скорость фотолиза пропорциональна квадрату интенсивности света  $[I]$  для  $\text{KN}_3$  и линейно зависит от интенсивности для  $\text{NaN}_3$  [45].

4. Выделение азота продолжается и после прекращения облучения азидов («темновая реакция»).

5. Квантовый выход фотолиза составляет 0,001 для  $\text{KN}_3$ . Последующие исследования, проведенные сначала с  $\text{BaN}_6$  [46—47], а потом и с азидами щелочных металлов [45, 48—49] показали, однако, что кинетические закономерности фотолиза азидов гораздо сложнее; полученные авторами [49] типичные кривые изменения скорости фотолиза в ходе самого процесса приведены на рис. 4—7.

Форма реализуемых на опыте кривых фотолиза дана на рис. 8. Для  $\text{NaN}_3$  кривая с постепенно уменьшающейся скоростью характерна при облучении любым источником света.

В случае  $\text{KN}_3$  и  $\text{RbN}_3$  возрастание скорости после минимума имеет место, если в спектре источника присутствует коротковолновое излучение ( $\lambda < 200\text{ м}\mu$ ). В препаратах, предварительно фотолизированных, напротив, отсутствует ниспадающий участок кривой и скорость после начала облучения возрастает, стремясь к насыщению. На кривой фотолиза  $\text{CsN}_3$  выражены два участка насыщения скорости, скорость процесса линейно возрастает с увеличением интенсивности света.

Для всех азидов, кроме  $\text{NaN}_3$ , характерно выделение азота после прекращения освещения. Скорость такой «темновой реакции» и количество выделяющегося при этом азота зависят от многих факторов: температуры опыта, глубины превращения, интенсивности освещения и т. д.

Для азидов рубидия, цезия и калия темновая реакция является бимолекулярной по отношению к выделяющемуся азоту.

Для  $\text{NaN}_3$  заметное темновое выделение  $\text{N}_2$  отсутствует даже при проведении фотолиза в области низких температур. Радиолиз и химические изменения в облученных азидов щелочных металлов исследованы лишь в общих чертах.

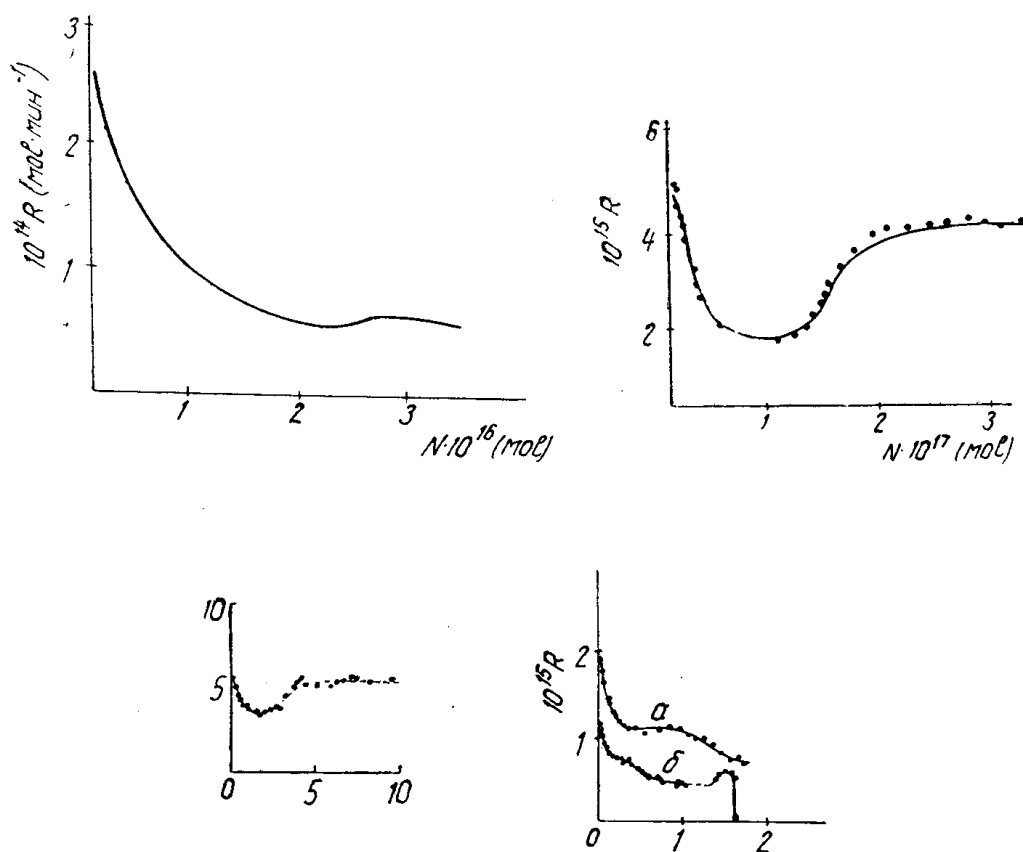


Рис. 4.—7. Зависимость скорости фотолиза азидов от времени облучения при 0°C—4—NaN<sub>3</sub>; 5—KN<sub>3</sub>; 6—RbN<sub>3</sub>, (при 80°C). 7—CsN<sub>3</sub> (a—при 0°C; б—при 80°C)

В этом направлении (кинетика и химизм радиолиза) наиболее подробные исследования были выполнены Хиллом [50—51].

Результаты его работ, а также некоторых других исследований в этой области достаточно подробно обсуждены в [5], в связи с чем в настоящем обзоре, не рассматривая детали, мы укажем лишь на основные кинетические особенности процессов радиолиза. Накопление ос-

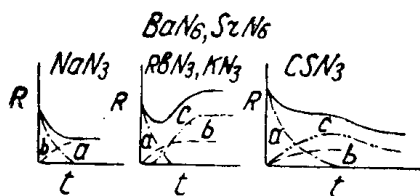


Рис. 8. Реализуемые на опыте виды кривых зависимости скорости фотолиза от времени облучения вместе со своими составляющими, относящимися к отдельным стадиям процесса. a—реакция с участием «особых» мест решетки (T); б—линейный рост ядер металла; c—процесс на ядрах металла

новных продуктов в водном растворе облученного азидата натрия (ОН<sup>-</sup> и NH<sub>3</sub>) возрастает линейно с ростом дозы (до  $\approx 3 \cdot 10^{23}$  эв/г), скорость накопления зависит линейно от мощности дозы. Радиационный выход продуктов почти не зависит от температуры в области низких температур (ориентировочно до 0°C) и возрастает от двух до девяти в диапазоне температур 0°C—200°C, энергия активации процесса составляет

в этом интервале температур 500 кал/моль. Соотношение основных продуктов радиолиза —  $G_{N_2}:G_{OH}:G_{NH_3}=4:3:1$  и мало изменяется в широком температурном интервале, при этом весь образующийся азот задерживается матрицей  $NaN_3$ . Радиолиз азидов натрия следует по уравнению  $NaN_3 \rightarrow Na + \frac{3}{2}N_2$ , при этом нитрид не образуется.

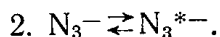
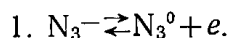
Кинетика и особенности радиолиза других азидов щелочных металлов детально не изучались. Работы, посвященные некоторым частным вопросам радиационных превращений в азидов, рассмотрены в [5].

Из наиболее поздних исследований отметим работу [52], в которой было показано, что в ряду азидов от Na к Cs радиационная стабильность падает (начальный радиационный выход продуктов возрастает) параллельно с ростом свободного объема в решетке азидов (или уменьшением энергии кристаллической решетки).

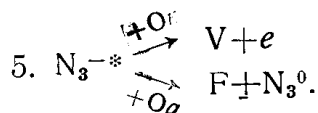
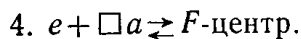
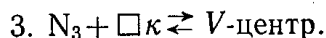
### Механизм процессов, развивающихся в азидов при облучении

Сообщаемый в наиболее поздних работах экспериментальный материал по кинетике фотолиза азидов щелочных металлов, характеру и закономерностям накопления, гибели радикалов и центров окраски при облучении позволил в значительной мере расширить и пересмотреть имевшиеся ранее представления о механизме фотолиза азидов.

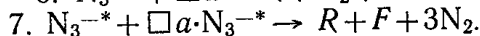
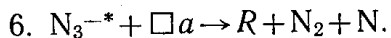
Ранее принималось, что основными элементарными стадиями фотолиза являются процессы возбуждения электрона от азид-аниона в зону проводимости или на экситонный уровень:



с последующим образованием простых центров окраски по реакциям:



или сложных центров:



Анализ данных Э. П. Р. в облученных азидов показал, однако, что ни один из обнаруженных сигналов не может быть приписан линейной молекуле  $N_3^0$  — это заставляет рассматривать реакции 1 и 3 как маловероятные.

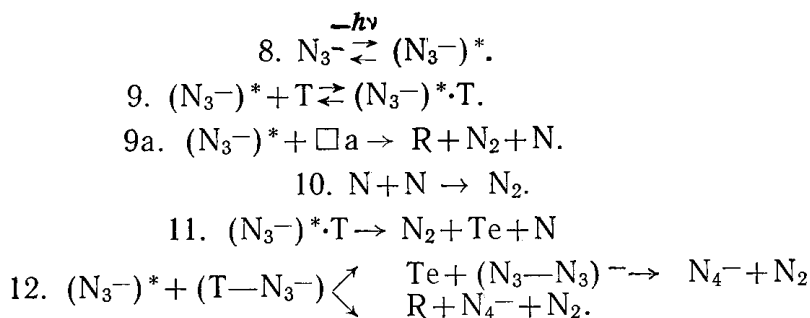
Далее было показано, что в обычных условиях облучения светом не следует ожидать образования экситонов и электронов проводимости, так как ширина запрещенной зоны составляет у азидов около 8,5 эв, а для возбуждения на экситонные полосы, как уже говорилось, требуется вакуумный ультрафиолет ( $\lambda < 1500 \text{ \AA}$ ).

Наконец, пристальное изучение кинетики фотолиза показало различие ее на разных стадиях процесса и для разных азидов.

Согласно [48—49], сложные кривые фотолиза (рис. 8) могут быть представлены в виде суммирования трех или двух простых монотонных кривых, каждая же из этих кривых относится к процессу со своим специфичным механизмом и особенностями протекания.

Для начальной стадии фотолиза всех азидов щелочных металлов характерно падение скорости со временем. Вероятной причиной этого может быть участие в процессе «особых» мест кристаллической решетки, число которых ограничено и которые необратимо расходуются (разрушаются) в результате реакции. Такими особыми местами могут быть пороги дислокаций, примесные ионы, вакансии, расположенные в специальных местах решетки. Маловероятно, чтобы такими особыми местами были нормальные анионные вакансии, так как последние накапливаются в решетке в процессе фотолиза и это должно было бы обеспечить ускорение процесса, но не замедление, реализуемое на опыте.

Уже в этой начальной стадии фотолиза механизмы реакции в  $\text{KN}_3$  и  $\text{NaN}_3$  должны существенно различаться. Для азиды натрия вероятными элементарными стадиями фотолиза в этом периоде могут быть следующие:



Поглощение кванта света от обычно используемых источников (ртутные лампы низкого или высокого давления, не содержащие света с  $\lambda < 1800 \text{ \AA}$ ) приводит к образованию возбужденной молекулы  $(\text{N}_3^-)^*$  (но не экситона  $\text{N}_3^{*-}$  — по [38—39]).

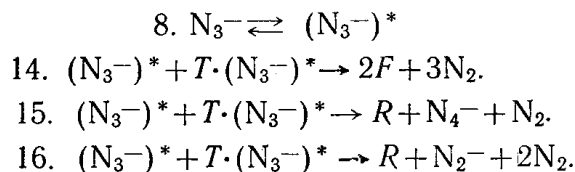
Валентный электрон возбужденной молекулы  $(\text{N}_3^-)^*$  посредством туннельного перехода захватывается «особым» местом решетки — центром захвата  $\text{T}$ ; если роль последнего играет анионная вакансия, то образуется  $\text{R}$ -центр и атомарный азот.

При фотолизе подвижные на поверхности атомы  $\text{N}$  рекомбинируют, образуя молекулярный азот, а в случае радиолиза могут быть захвачены в объеме матрицей.

Вопрос об образовании при облучении  $\text{NaN}_3$  ион-радикала  $\text{N}_4^-$  является, как уже было отмечено, спорным.  $\text{N}_4^-$  может образовываться по реакции (12) параллельно с образованием молекулы  $(\text{N}_3-\text{N}_3)^-$ , которая согласно предположению [27] определена как  $\text{V}$ -центр. Малая интенсивность  $\text{V}$ -полосы в  $\text{NaN}_3$  указывает на малую вероятность процесса (12), с этим же может быть связана и неопределенность в установлении наличия  $\text{N}_4^-$  в облученном  $\text{NaN}_3$ . Приводимая схема требует образования  $\text{R}$ -центров как первичных продуктов фотолиза, линейной зависимости скорости накопления их от интенсивности и такой же зависимости для скорости газовой выделения, то есть отвечает экспериментальным результатам.

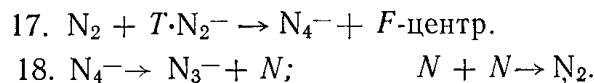
Для фотолиза  $\text{KN}_3$  характерно, в отличие от процесса в  $\text{NaN}_3$ , независимое образование по реакциям 1-го порядка в качестве первичных промежуточных продуктов как  $F$ - так и  $R$ -центров, наличие отчетливо определяемых радикалов  $\text{N}_4^-$  и  $\text{N}_2^-$ , зависимость скорости фотолиза от квадрата интенсивности света.

Вероятной последовательностью стадий с учетом этого является следующая:

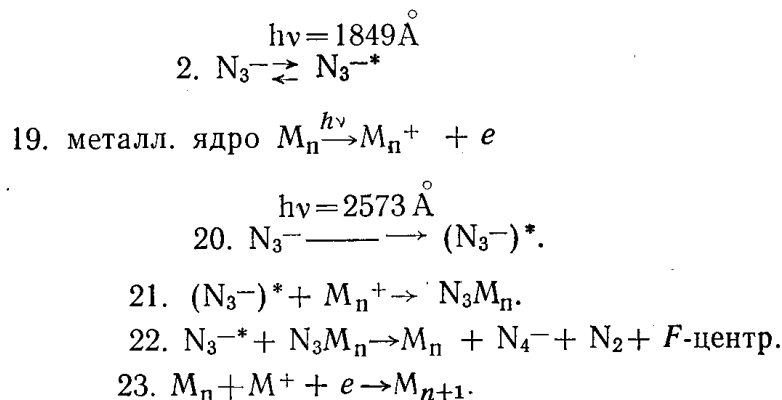


Из приведенных стадий относительно более вероятной для  $\text{KN}_3$  является, по-видимому, реакция 14 (из соотношения интенсивности  $F$ - и  $R$ -полос в облученном азиде). Фотолиз азидов рубидия и цезия изучен определенно недостаточно для построения систем вероятных элементарных стадий процесса. Сообщаемый в [48] факт линейной зависимости скорости фотолиза  $\text{CsN}_3$  от интенсивности света дает, однако, основание предположить, что фотолиз  $\text{CsN}_3[\text{B}]$  в начальной стадии протекает скорее по типу  $\text{NaN}_3$ , чем по типу  $\text{KN}_3$ . Получаемые по реакциям 8—16 продукты являются конечными при фотолизе азидов в области низких температур ( $\approx 77^\circ \text{K}$ ).

Если же облучение проводится при более высоких температурах, то радикалы и центры окраски — продукты первичных реакций — претерпевают дальнейшие термические превращения, вкратце уже описанные выше. При этом электронные центры коагулируют до более сложных образований (глубина коагуляции зависит от температуры), давая в конечном счете металлические центры.  $V$ -центры гибнут с параллельным ростом  $F$ -полосы. Радикальные образования претерпевают термические превращения, согласно [19], в последовательности:



Характерное для  $\text{KN}_3$  и  $\text{RbN}_3$  возрастание скорости фотолиза на более поздних стадиях процесса имеет место лишь при облучении азидов на этой стадии светом, содержащим коротковолновую часть спектра ( $\lambda < 2000^\circ \text{A}$ ) и связывается авторами [48—49] с реакциями экситонов и металлических ядер, фотоэмитирующих электроны:



(здесь  $M_n$  — ядро металла, содержащее  $n$  атомов).

Необходимо заметить, что в достаточной мере закономерности этой стадии фотолиза не изучены и поэтому приводимый механизм ее следует рассматривать как сугубо предварительный и подлежащий уточнению.

Процесс, представляемый реакциями 19—23, отсутствует в азиде натрия. Это связано, несомненно, с различием в тонком механизме фотолиза азидов. С большой достоверностью конкретные причины кинетических различий процессов в  $\text{NaN}_3$  и  $\text{KN}_3$  назвать не представляется возможным. Предположительно же их можно поставить в связь с относительной слабостью и расположением в коротковолновой части спектра абсорбционного максимума в  $\text{NaN}_3$ , связанного с фотоэмиссией из коллоидных центров натрия (табл. 3).

Кинетические закономерности радиолиза азидов изучены в гораздо меньшей степени, чем фотолиза этих солей. Изучение оптических спектров и Э. П. Р. в азиде, облученных рентгеновскими лучами, показало, что при радиолизе относительно более вероятны процессы 9а, 10 и 11. Наряду с реакцией 8, большую роль при этом должна играть прямая ионизация анионов



Все эти, а также и другие, возможно имеющиеся отличия в протекании фотолиза и радиолиза азидов не должны приводить, однако, к коренным, резким различиям в механизмах фотолиза и радиолиза, поскольку основные закономерности окрашивания и вид спектров Э.П.Р. в азиде при низких температурах, а также изменение их при нагревании качественно подобны как в фотолизированных азиде, так и в облученных рентгеновским излучением. Существенные же различия их от спектров азидов, облученных корпускулярным излучением, могут быть следствием более резких отличий и механизмов разложения в этом случае.

Материалы, изложенные в настоящем обзоре, показывают, что исследования последних лет значительно углубили наши представления о кинетике и механизме фотохимического разложения азидов щелочных металлов. Этому способствовало прежде всего изучение спектров Э.П.Р. и оптических спектров в облученных азиде, усилия по идентификации спектров Э.П.Р. и тщательное изучение кинетики фотолиза азидов на разных стадиях процесса.

Все это дает возможность для первой стадии фотолиза с достаточной критичностью расписывать элементарные стадии, через осуществление которых развивается процесс фотолиза.

Радиолиз азидов исследован определенно менее полно. Для этой области характерно почти полное отсутствие исследований, выполненных в последние годы и на современном научном уровне.

Особенно желательным представляется получение данных о кинетических закономерностях процессов (порядок реакций накопления отдельных центров, зависимость скорости от мощности дозы и др.). Лишь при наличии такого рода результатов и сопоставлении их с данными спектроскопии можно рассчитывать на построение достаточно корректных представлений о последовательности элементарных стадий процесса радиолиза.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. P. W. M. Jacobs, A. R. T. Kureishy, J. Chem. Soc. — 4723, 1964.
- 2: P. W. M. Jacobs, J. G. Sheppard, F. C. Tompkins, Preprint of 5-th Symp. on Reactiv of Solids, Munich — 1964 г.



3. J. G. Dodd, J. Chem. Phys. — 35, 1815, 1961.
4. Jacobs, Tompkins, P. Verneker, J. Phys. Chem., — 1962, 66, 1113.
5. В. В. Свиридов. Фотохимия и радиационная химия твердых неорганических веществ, Минск, 1964.
6. H. Miller, G. D. Singer, Z. f. Phys., 182, 366, 1965.
7. B. S. Miller, J. Chem. Phys., 40, 2371, 1964.
8. A. I. Shuskus, C. G. Goung, D. R. Gilliam, J. Chem. Phys., 33, 522, 1960.
9. R. B. Horst, J. H. Anderson, D. E. Milligan, J. Phys. Chem. Solids. 23, 157, 1962.
10. B. L. Evans, A. D. Goffe, P. Gray, Chem. Rev., 55, 515, 1959.
11. R. W. Wylie, A. J. Shuskus, G. G. Goung, O. R. Gilliam, Phys. Rev., 125, 451, 1962.
12. J. K. Reney, Bull. Amer. Phys. Soc., 3, 117, 1958.
13. D. Mergerian, S. A. Marschall, Bull. Amer. Phys. Soc., 5, 419, 1960.
14. D. Mergerian, S. A. Marschall, Phys. Rev., 127, 2015, 1962.
15. G. J. King, B. S. Miller, Journ. Chem. Phys., 41, 28, 1964.
16. G. J. King, B. S. Miller, F. F. Carlson, R. C. Mc. Millan, J. Chem. Phys., 32, 930, 1960.
17. R. C. Mc. Millan, J. Chem. Phys. Solids. 25, 773, 1964.
18. F. F. Carlson, G. J. King, B. S. Miller, J. Chem. Phys., 33, 1266, 1960.
19. G. J. King, F. F. Carlson, B. S. Miller, R. S. Mc. Millan, J. Chem. Phys., 34, 1499, 1961.
20. F. F. Carlson, J. Chem. Phys., 39, 1206, 1963.
21. C. K. Jew, S. W. Foner, E. L. Cochran, Phys. Rev., 112, 1169, 1958.
22. C. K. Jew, Format. and Trapping of free Radikals, Acad. Press. N. G. 1960.
23. G. J. King, B. G. Miller, F. F. Carlson, R. C. Mc. Millan, J. Chem. Phys., 35, 1442, 1961.
24. R. C. Mc. Millan, G. J. King, B. S. Miller, F. F. Carlson, J. Phys. Chem., Solids., 23, 1379, 1962.
25. B. S. Miller, J. Chem. Phys., 33, 889, 1960.
26. F. S. Tompkins, A. D. Goung, Proc. Roy. Soc., A236, 10, 1956.
27. J. Cunningham, F. C. Tompkins, Proc. Roy. Soc. A. 251, 27, 1959.
28. H. G. Heal, I. P. S. Pringle, J. Phys., Chem., Solids., 15, 261, 1960.
29. Б. Е. Будылин, А. А. Воробьев. Действие излучений на ионные структуры, Госатомиздат, 1962.
30. H. A. Papazian, J. Chem. Phys., 34, 1614, 1961.
31. H. A. Papazian, J. Chem. Phys., Solids, 21, 81, 1961.
32. J. G. Bryant, J. Chem. Phys., 42, 2270, 1965.
33. J. E. Mapes, R. W. Dreyfus, Bull. Amer. Phys. Soc., 3, 116, 1958.
34. H. Rosenwasser, R. W. Dreyfus, P. W. Levy, J. Chem. Phys. 24, 2, 1956.
35. H. G. Heal, Canad. J. Chem., 31, 1153, 1953.
36. B. S. Miller, J. Chem. Phys., 40, 2371, 1964.
37. B. S. Miller, Phys. Stat. Solydi., 16, 127, 1960.
38. S. K. Deb, J. Chem. Phys., 35, 2122, 1961.
39. S. K. Deb, Trans. Farad. Soc., 59, 1414, 1963.
40. H. Mueller, G. D. Singer, Zeit. f. Phys., 182, 4, 366, 1965.
41. Рене Одюбер У. X. VII. 1858, 1938.  
H. Mueller, Nature., 853, 1966.
42. P. W. M. Jacobs, F. S. Tompkins. Proc. Roy. Soc., A215, 254, 1952.
43. P. Thomas, F. C. Tompkins, Proc. Roy. Soc., A209, 550, 1957.
44. F. C. Tompkins, F. J. Goung, Proc. Roy. Soc., A236, 10, 1956.
45. P. W. M. Jacobs, J. G. Sheppard, F. C. Tompkins, Reactiv. of solids 4-th Internat. Sympos, Munich, 1964, Amsterdam., 1965, п. 509.
46. P. W. M. Jacobs, F. C. Tompkins, Discs, Farad. Soc., № 28, 234, 1959.
47. P. W. M. Jacobs, F. C. Tompkins, V. P. Verneker, J. Phys. Chem., 66, 1113, 1962.
48. P. W. M. Jacobs, T. Kureishy, Canad. J. Chem., 44, 703, 1966.
49. P. W. M. Jacobs, T. Kureishy, J. Chem. Soc., 4718, 1964.
50. H. G. Heal, Canad. J. Chem., 31, 1153, 1953.
51. H. G. Heal, Trans. Farad. Soc., 53, 210, 1957.
52. В. В. Болдырев, А. Н. Обливанцев, В. М. Лихин, Дан. СССР, 159, 1113, 1965.

# ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка	Напечатано	Следует читать
4	Табл. 4	Расщепление	Расщепление, гаусс
8	Рис. 2	1000 ,А	10000 ,А <sup>0</sup>
19	1-ая снизу	В. М. Лихин ДАН СССР	В. М. Лыхин ДАН СССР
22	24 сверху	$O^{\bar{=}} = \bar{\square} + 2e + 1/20_2$	$O^{\bar{=}} = \bar{\square} + e + 1/20_2$
23	13 сверху	За счет электронов	За счет захвата электронов
	16 сверху	Кристаллов постоянных	кристаллов постоянным
28	7 снизу	$A^{\bar{-}} \rightleftharpoons A^0_T + e^{\bar{-}}$	$A^{\bar{-}} \rightleftharpoons A^0 + e^{\bar{-}}$
36	12 снизу	Zoumeine	Roumeine
40	3 сверху	выходе	выходе
44	5 снизу	(II)	(I)
47	3 сверху	и окружающее	в окружающее
51	Табл. I	NH <sup>3+</sup>	NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>
51	Табл. I	HCl <sub>37</sub> <sup>+</sup>	HCl <sub>37</sub> <sup>+</sup>
54	Рис. 2	t (сек)	1gt (сек)
64	5 сверху	кристаллах позволяет получить с контроли- руемой величиной по- верхности	кристаллах с контролируемой величиной поверхности позволяет получить
69	8 сверху и 13 снизу	ПП—Ш	ПП—III
70	Табл. I	0,99+1,06. 10 <sup>13</sup>	0,99+1,06.10 <sup>13</sup>
71	3 и 6 снизу	А. Д. Уоббе	А. Д. Уoffe
	авторы	Д. А. Захаров	Ю. А. Захаров
	7 снизу	0,5 %	0,05 %
74	подпись под рис. 4	lg δ	lgσ γ
	10 снизу	$N_3^{\bar{-}} \rightleftharpoons N_3^0 + 1$	$N_3^{\bar{-}} \rightleftharpoons N_3^0 + e$
77	подпись под рис. I и 2	НО	H <sub>0</sub>
79	5 и 6 сверху	ClO	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
81	17 снизу	$Cl_4^{\bar{-}} \rightleftharpoons Cl_{4,1}, [ClO_4^{\bar{-}}]^*$	$ClO_4^{\bar{-}} \rightleftharpoons ClO_{4,e}, [ClO_4^{\bar{-}}]^*$
88	8 сверху	% 116δ	№ 1168
91	2 снизу	NH <sub>3</sub>	<sup>15</sup> NH <sub>3</sub>
	11 снизу	<sup>14</sup> N <sup>15</sup> N+ <sup>12</sup> C <sup>16</sup> O+	<sup>12</sup> C <sup>16</sup> O+ <sup>14</sup> N <sup>15</sup> N+
III.	1 снизу	Каделацы	Каденацы
126	7 сверху	Kj	KI
128	1 снизу	G=g+j	G=g+γ
132	11 сверху	V	V <sub>к</sub>
146	5 снизу	спектрометрия	спектроскопия