

Радикал CrO_2 в облученном KCrO_4 .

А.А.Васильев, Ю.А.Захаров, Л.В.Сериков

(Представлена научным семинаром кафедры радиационной химии)

Параметры спектров электронного парамагнитного резонанса радикала CrO_2 в различных твердых матрицах известны из многих работ [1-4]. В связи с этим его идентификация не вызывает затруднений.

Нами изучались спектры ЭПР CrO_2 , образующегося в монокристаллах чистого перхлората калия под действием электронов энергией 1,6 Мэв при $T = +20^\circ\text{C}$. Источником электронов служил ускоритель ЭСТ-2,5, регистрация спектров ЭПР проводилась с помощью модернизированного спектрометра ЭПА-2.

Облучение велось в резонаторе спектрометра. Спектры измерялись, как в процессе облучения, так и после его окончания. Такая методика позволяла уменьшить ошибку в измерении концентраций, возможную за счет протекания послерадиационных реакций.

Использованные мощности дозы лежали в пределах $0,5 \pm 10$ Мрад/мин.

Спектр, наблюдающийся во время облучения, приведен на рис. 1.

Восьмикомпонентный спектр (линии I' и I) может быть с уверенностью отнесен к радикалу CrO_2 на основании данных [1-4].

Радикал CrO_2 существует в решетке KCrO_4 в двух ориентациях относительно кристаллографических осей. При изменении направления магнитного поля каждая линия в спектре расщепляется на две (рис. 4). Расщепление не наблюдается лишь

тогда, когда $\bar{H}1\bar{a}$, либо $\bar{H}1\bar{b}$ (а, в и с — кристаллографические оси $KClO_4$).

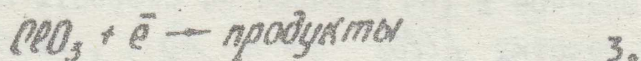
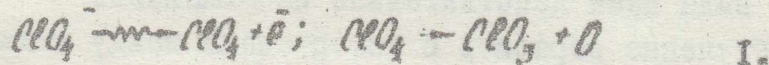
Для $Cl^{35}O_3$ (линии I) нами получены значения компонент g -тензора: $g_{||} = 2,009$; $g_{\perp} = 2,007$; и компонент тензора СТС: $A_{||} = 105$ гс $A_{\perp} = 147$ гс. Линии II и II' в спектрах на рис. 1 принадлежат радикалу ClO_2 , подробно исследованному, в работе [5]. Оставшаяся часть спектра, по-видимому, не может быть приписана хлорсодержащим центрам.

Изменения концентрации ClO_2 во время облучения при различных мощностях дозы приведены на рис. 2.

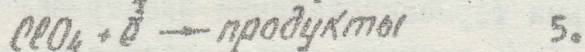
Послерадикационные изменения ClO_2 , ClO показаны на рис. 3. В аналогичных экспериментах при температуре $-196^{\circ}C$ радикалов ClO_2 и ClO обнаружено не было, в отличие от данных работы [7].

Кривые накопления имеют максимум, величина и положение которого зависит от мощности дозы излучения. Это говорит о сложности процессов образования и гибели ClO_2 .

В качестве схемы, согласующейся с полученными результатами, можно предположить следующие реакции образования и гибели:



Рекомбинация ClO_4 с электроном



может уменьшить радиационно-химический выход ClO_2 по реакции (1)

При постоянных значениях констант скоростей реакций I-5 кривая накопления ClO_2 не должна иметь максимума. Его существование связано, по-видимому, с увеличением в процессе облучения концентрации продукта, реагирующего с ClO_3 или с ClO_4 .

В данном случае этим продуктом могут быть свободные электроны, рекомбинирующие с CeO_3 и CeO_4 по реакциям (3) и (5). Концентрация свободных электронов может увеличиться при заполнении ловушек электронов, которыми могут служить, как дефекты структуры, существующие в кристалле до облучения, так и дефекты, наведенные излучением.

При этом суммарная концентрация незаполненных дорадиационных и наведенных ловушек должна уменьшаться.

Уменьшение числа незаполненных ловушек приводит к возрастанию концентрации свободных электронов и увеличению вероятности реакций (3) и (5).

Процессы образования, заполнения и освобождения ловушек через определенное время приходят в равновесие и устанавливается стационарная концентрация свободных электронов и, следовательно, радикалов CeO_3 .

Частичное освобождение ловушек после прекращения облучения (и, следовательно, прекращения генерации свободных электронов) должно привести при повторении сеанса облучения к появлению еще одного максимума на кривой зависимости концентрации CeO_3 от дозы, поглощенной KCeO_4 .

Кривые такого вида нами действительно наблюдались.

Прерывистое облучение образцов с интервалами между выключением электронного пучка и последующим включением создает ряд последовательных максимумов концентрации CeO_3 .

Наконец, наблюдаемое в (6) влияние на скорость накопления CeO_3 вводимых в решетку KCeO_4 ионов Ag^+ , являющихся акцепторами электронов также соответствует сделанному предположению о важной роли рекомбинационных реакций CeO_3 и CeO_4 со свободными термализованными электронами.

Предложенная схема реакций описывается следующей системой дифференциальных уравнений:

$$\frac{dc_1}{dt} = A - K_1 c_1 - K_3 c_1 c_3$$

$$\frac{dc_2}{dt} = K_1 c_1 - K_3 c_2 c_3 - K_2 c_2^2 - K_4 c_2 + 2 K_7 c_5$$

$$\frac{dc_3}{dt} = A - K_3 c_2 c_3 - K_5 c_1 c_3 - K_6 c_3 c_4$$

$$\frac{dc_4}{dt} = B - K_6 c_3 c_4$$

$$\frac{dc_5}{dt} = \frac{1}{2} K_2 c_2^2 - K_7 c_5$$

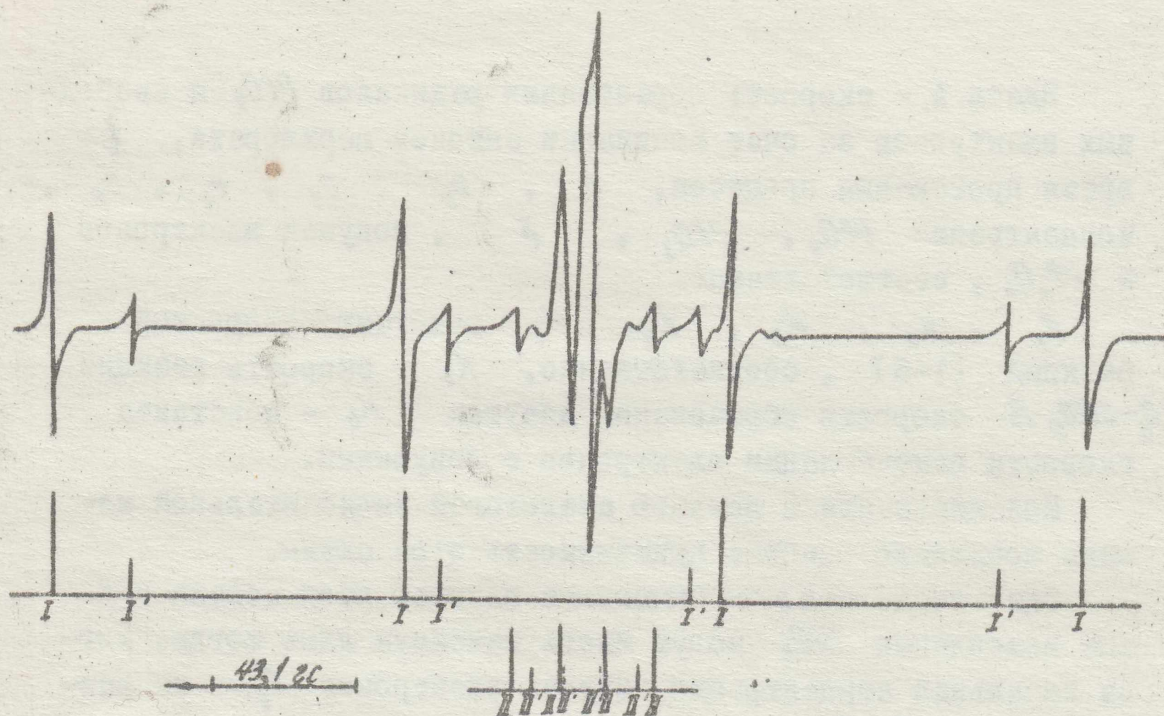


Рис.1. Спектр ЭПР KClO_4 , облученного дозой 1 Мрад, $T = +20^\circ\text{C}$

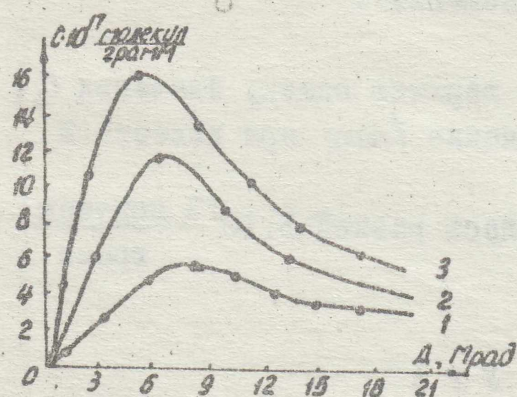


Рис.2. Накопление SiO_3 при МД 1 Мрад/мин (1), 5 Мрад/мин (2), 8 Мрад/мин (3).

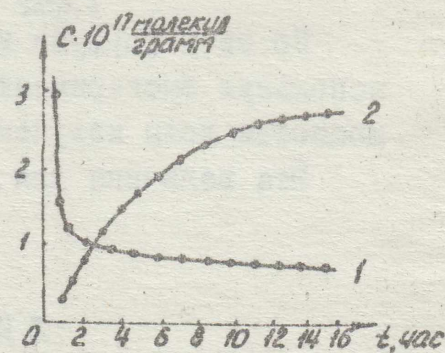


Рис.3. Изменения $[\text{SiO}_3]$ (1) и $[\text{SiO}_2]$ (2) после облучения.

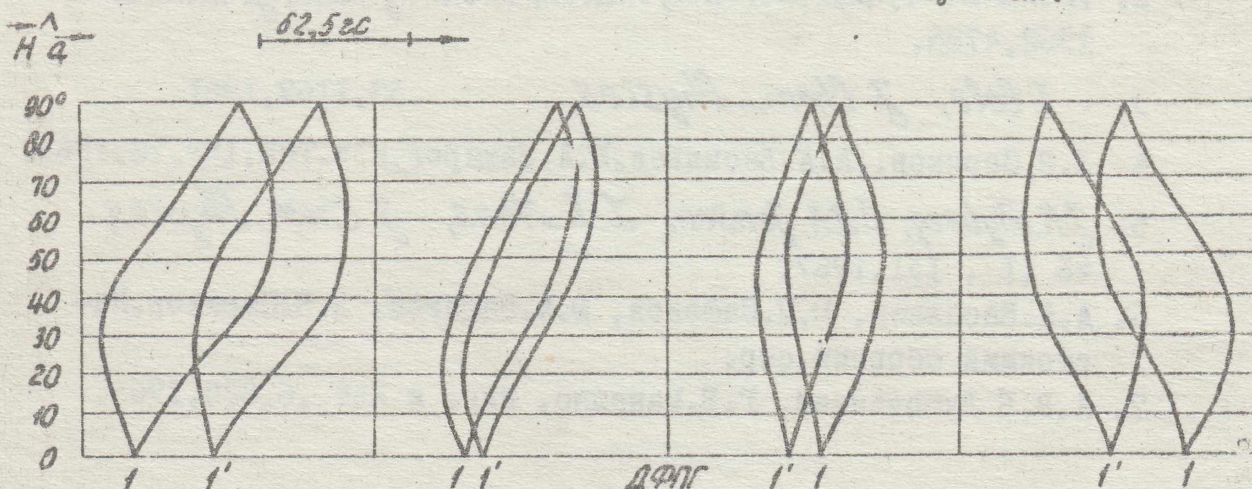


Рис.4. Зависимость положения линий в спектре ЭПР Si^{35}O_3 (1) и Si^{37}O_3 (2) от ориентации кристалла в магнитном поле.

Здесь A – скорость образования радикалов ClO_4 и свободных электронов за счет ионизации анионов перхлората, t – время протекания процесса, C_1, C_2, C_3, C_4, C_5 – концентрации $\text{ClO}_4, \text{ClO}_3, \bar{e}$, ловушек электронов и Cl_2O_6 , соответственно.

K_1, K_2, K_3, K_4, K_5 – константы скоростей реакций [1-5], соответственно, K_2 – скорость реакции $\text{ClO}_3 + \text{ClO}_3$, B – скорость образования ловушек, K_6 – константа скорости рекомбинации электронов с ловушками.

Моделирование с помощью аналоговой вычислительной машины позволило оценить применимость этой схемы.

Оказалось, что рассчитанные с помощью этой модели кривые накопления ClO_3 могут иметь максимум лишь тогда, когда начальная концентрация ловушек электронов C_4^0 не равна нулю, а $B < A$ и $K_6 \neq 0$.

Положение максимума по оси времени в широком интервале значений $K_1 - K_6$ можно оценить соотношением:

$$t_{\text{max}} = \frac{C_4^0}{A-B}$$

По этой формуле можно найти верхнюю оценку значения C_4^0 , используя экспериментальное значение t_{max} при известной мощности дозы излучения.

Эта величина для KClO_4 оказалась равной $\approx 5 \cdot 10^{18} \frac{\text{ловушек}}{\text{грамм}}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Gellieg, T. Cole, *Chem. Eng. News*, 39, 38, 1961.
2. R. W. Atkins, J. A. Beivati, N. Keen, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc.*, 1962, 4785.
3. T. Cole, *J. Chem. Physics*, 35, 1169, 1961.
4. Л. В. Сериков, А. А. Васильев, Ю. А. Захаров, *Изв. ТПИ*, 199, 76, 1969.
5. J. R. Byberg, S. J. K. Jensen, L. I. Mons, *J. Chem. Physics*, 46 (1), 131, 1967.
6. А. А. Васильев, Ю. Н. Сафонов, Ю. А. Захаров, Л. В. Сериков, *Настоящий сборник*, стр.
7. А. В. Б. Дубовицкий, Г. Б. Манеллис, *Кин. и Кат.*, 6, 828, 1965.