

Определение дырочных продуктов радиолиза в щелочно-галогидных соединениях

Ю.Е. Тилике, О.М. Вихарева, К.И. Рубина

(Представлена научным семинаром кафедры радиационной химии)

Под действием ионизирующего излучения в щелочногалогидных соединениях образуются дырочные продукты радиолиза — дырочные центры окраски (V -центры) и свободный галоген. На первой стадии облучения образуются V -центры, концентрация которых быстро достигает насыщения. При растворении дырочные продукты диспропорционируют и образуют ион X_2^- , являющийся сильным окислителем. Для его определения предложен ряд акцепторов: иодид калия, пара-аминодиметиланилин (ПАДА), 3-3'-нафтидин и др.

До сих пор в основном исследовались электронные продукты радиолиза (простые и сложные центры окраски, коллоидальный металл). Однако изучение дырочных продуктов представляет больший интерес для радиационной физики твердого тела в связи с такими явлениями как образование новой фазы, газовыделение, диффузия и пр.

Для исследований дырочных продуктов радиолиза применяются физические методы: радиоспектроскопия [13] и оптическая спектроскопия. Тем не менее до сих пор полностью не выяснен вопрос о структуре дырочных центров, об образовании газовой фазы в твердом теле и о связи центров окраски со свободным галогеном. Эти вопросы можно решить с помощью химического метода анализа [2-6]. В работе [2] для кристаллов $KClO_4$ определены оптические параметры V -полосы. Исследованию структуры дырочных центров окраски

в ИС посвящена работа [3]. В работе [4] впервые сделана попытка определять свободный хлор в облученном $NaCl$ с помощью акцептора о-толидина. Отсутствие стехиометрии между выходом свободного хлора и локализованных электронов объясняется параллельно идущей реакцией между акцептором и электронными продуктами. В работах [5,6] для определения $NaCl^\circ$ в ряде ИС использовался акцептор I^- .

Приведенные примеры характеризуют необходимость применения химических методов, но составляют невыясненным ряд вопросов. Так, до сих пор не изучены химические процессы, происходящие с дырочными центрами окраски при растворении, не найдены акцепторы для устранения влияния электронных продуктов.

Настоящая работа посвящена выяснению природы локализованных дырочных продуктов при растворении и исследованию ряда акцепторов.

Методика эксперимента

Объектами исследования являлись монокристаллы $NaCl$, KCl , KBr и KI , выращенные по методу Киропулоса из сырья марки "хч". Облучение проводилось на радиационном δ -контуре ($E_\delta = 1,4$ Мэв, мощность дозы ≈ 2 Мрад/час, $T = 30^\circ C$). Кристаллы KI , кроме того, окрашивались аддитивно в парах I_2 . Оптические спектры поглощения снимались на СФ-4 при комнатной температуре и при температуре жидкого азота. Растворение проводилось в дважды перегнанной воде, индикаторы (I^- , метилоранж, ПАДА и пр.) применялись марки "хч".

Результаты эксперимента

Работы по определению химических форм локализованных дырочных продуктов радиолиза проводились в следующем порядке: для кристаллов снимались оптические спектры поглощения, часть из них анализировалась химическим методом на Ne [7], часть на $NaCl^\circ$, — индикатором служил ПАДА.

Предварительно было выяснено, что соблюдается стехиометрия между N_e и N_{X^+} , за вычетом продифундировавшего X_2 в газовую фазу [6]. В кристаллах при малых дозах количество X_2 в газовой фазе незначительно (для KCl и $NaCl$ 1 ~ 5 %). Измеренные спектры дырочных полос при 77° К хорошо совпадали с литературными данными [8] и показали, что облучение при 300° С ведет к образованию V_2 и V_3 -полос. В спектрах KJ при дозах больше 60 Мрад нами наблюдалось оптическое поглощение при 300 нм, охарактеризованное в работе [9] как полоса коллоидального J_2 . Для хлоридов подобных полос не наблюдалось. Измерение спектров при комнатных температурах дало общую, несимметричную полосу (рис.1), являющуюся суммой V_2 и V_3 -полос.

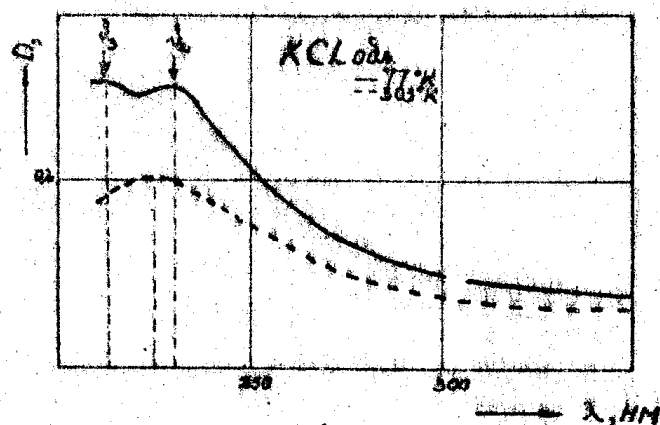


Рис.1 Спектр облученного кристалла KCl при различных температурах (Добо = 170 Мрад)

Поглощение в максимуме этой полосы ($\mathcal{E}_V$) использовалось как характеристический параметр роста концентрации V -центров от дозы. На рис.2 показаны кинетические кривые роста N_e , N_{Se^+} и $\mathcal{E}_{222\text{ нм}}$ для KCl при β -облучении. Стехиометрия N_e и N_{Se^+} сохраняется на всем интервале, их рост на второй

стадии окрашивания линейный; α_ν быстро достигает максимума и остается постоянной.

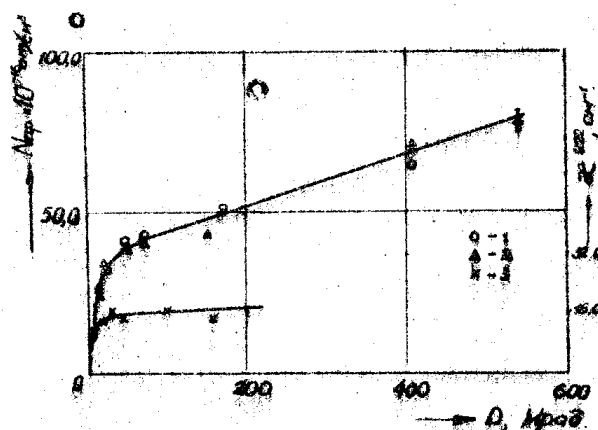


Рис.2 Кинетические кривые образования электронных и дырочных продуктов в KCl (1—общее количество локализованных электронов; 2—общее количество локализованных дырочных продуктов; 3—коэффициент поглощения дырочной полосы при комнатной температуре).

Растворение таких образцов проводилось в воде при различных pH и содержании O_2 . Было доказано, что полная рекомбинация электронных и дырочных продуктов при растворении наблюдается только при малых дозах (до 5 Mrad). При больших дозах увеличивается процент нерекombинировавших электронных продуктов (образующих H_2 и H_2O_2 при реакции с водой) и следовательно, дырочных продуктов в неизвестной форме локализации $[IO]$. Нерекombинировавшая часть продуктов радиолиза с дозой растет линейно, при дозе ≈ 400 Mrad достигает 50%. После растворения кристаллов снимались их спектры. Предварительно готовились растворы Cl_2 в воде с известной формой локализации $[II]$. На рис.3 видно, что в растворе облученного (pH=7) появляются полосы, характерные для ClO^- и Cl_2^- ионов. Такие полосы наблюдаются и при pH=5 и pH=1, изменяется

только их соотношение. При наличии в системе кислорода появляется слабая полоса ClO_2^- или ClO_2 .

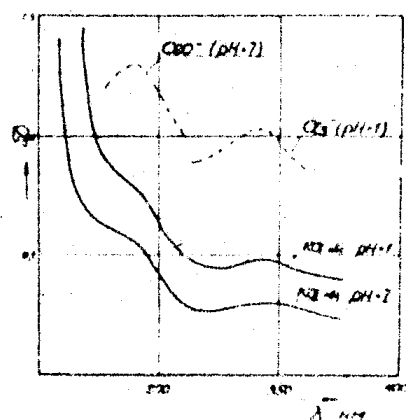


Рис.3 Спектры водных растворов облученного KCl и различных химических форм хлора (Дабс.=100мрад).

Соответствующие полосы X_3^- и XO^- ионов появляются и при растворении бромидов и иодидов, при этом, XO^- полоса выражена слабее.

Определение возможности применения различных акцепторов дырочных продуктов проводилось следующим образом: проверялась чувствительность акцептора в искусственно приготовленных растворах галогена, влияние кислорода, различных акцепторов электронных продуктов (NO_3^- , ацетон), влияние локализованных электронов (растворением аддитивно окрашенных кристаллов), изменение окраски от стояния. Результаты показаны в таблице I.

Таблица I

Свойства акцепторов свободного галогена

№ п.п.	Акцептор	рН	η_{max}	$\epsilon, л/моль \cdot см$	Влияние факторов	
					Ne	O_2 время стояния
1.	$KJ, 5\%$ раствор	7	353	$2,3 \cdot 10^4$	+	+ устойчив
2.	о-толулин	1	438	$8 \cdot 10^4$	++	++ быстро мен.

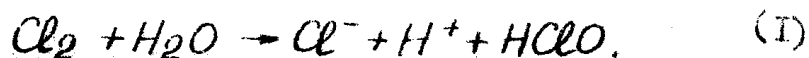
3. Метилоранж	3	505	$4 \cdot 10^4$	-	-	устойч.
4. ПАДА-сульфат	3	550	$1,0 \cdot 10^4$	-	+	слабо мен.
5. 3,3'-нафтидин	2	404	$4 \cdot 10^4$	-	-	"
6. Метиловый красный	3	563	$1,5 \cdot 10^4$	- ^o	-	устойч.
7. Фуксин	3	540	$0,5 \cdot 10^4$	+	-	слабо мен.
8. Бензидин	1	434	$2,5 \cdot 10^4$	+	+	быстро мен.

+ - слабо влияет

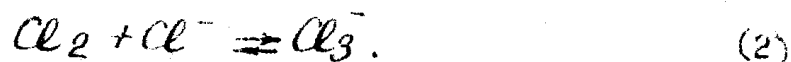
++ - сильно влияет

Обсуждение результатов

Различие в кинетическом росте Na^+ и Cl^- свидетельствует о локализации свободного галогена в форме, которую невозможно определить фотометрически. По данным [12], это может быть газообразный Cl_2 , скопленный в микрополостях. Так как эти микрополости окружены слоем коллоидального металла, то в оптических спектрах они должны проявляться как коллоидальные полосы. Если Cl_2 равномерно распределен по решетке, то он также не может быть оптически определен, так как $\epsilon_{330}^{Cl_2} \sim 150$ [13]. При растворении V -центры могут диссоциировать как с образованием Cl_2 , так и Cl^o , которые в воде могут частично гидролизоваться.

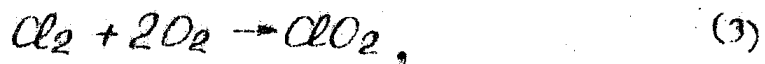


В кислой среде гидролиз не происходит, и стабилизируется в виде иона Cl_3^- :



Соответственно константы скорости гидролиза: $K_{гидр} = 3,88 \cdot 10^{-4}$ и образования Cl_3^- : $K_2 = 0,18$ [14].

Появление в кислой среде ClO^- свидетельствует о протекании быстрых специфических реакций дырочных центров окраски с H_2O , так как при $pH=1$ гидролиз должен полностью подавляться. При наличии в растворе O_2 может образоваться ClO_2 .



который обнаруживает широкую полосу поглощения с максимумом, при 350 нм, а в щелочной среде трансформируется в ион ClO_2^- . Электронные продукты, как показано в работе [10], быстро реагируют в диффузионном слое и в объеме появляются в виде устойчивых соединений (N_2 , H_2O_2). Также показано, что дырочные продукты в этом слое не реагируют, а диффундируют в объем. Таким образом, можно считать, что в кислой среде основная часть дырочных продуктов при растворении трансформируется в X_3^- ион, который с акцепторами реагирует в объеме раствора. Исходя из этих данных, можно формулировать требования для акцептора дырочных продуктов:

- 1/ акцептор должен реагировать с X_3^- с достаточной скоростью ($k > 10^6$ л/мол.сек), не реагировать с e^-_{aq} или H^+ (в кислой среде);
- 2/ реакция акцептора с X_3^- должны быть необратимой и стехиометрической (это исключает применение окислительно-восстановительных индикаторов типа о-толидина);
- 3/ акцептор не должен реагировать с акцептором электронных продуктов или продуктами этих реакций. (в работе [15] показано влияние электронного акцептора NO_3^- на определение дырочных продуктов).

Сравнивая использованные индикаторы, можно сказать, что наилучшими оказались I^- для нейтральной среды (O_2 как акцептор на e^-_{aq} для подавления рекомбинации) и ароматические амины — 3,3' — нафтидин и *p*-аминодиметиланилин. Методом конкурирующих

реакций определено, что введение их в раствор до 10^{-8} M подавляет рекомбинацию электронных и дырочных продуктов (в некоторых случаях для подавления рекомбинации требуется ввести в раствор второй акцептор на электронные продукты). Аналитические характеристики индикаторов обеспечивают достаточную точность (до $\pm 5\%$) и быстроту анализа.

Разработанная нами методика определения дырочных продуктов включает растворение облученного образца в растворе соответствующего акцептора и спектрофотометрическая определение продукта реакции. Методика проверена при исследовании радиоллиза ряда ШТС, геологических образцов и др.

В ы в о д ы

1. Показано, что при растворении облученных образцов в водных растворах дырочные продукты радиоллиза переходят в раствор в нейтральной среде в виде $\text{HO}^\bullet$ и $\text{H}_2^\bullet$ ионов, в кислой среде — преимущественно в виде $\text{H}_2^\bullet$.

2. Предлагается методика для химического определения дырочных продуктов с использованием индикаторов $\text{J}^\bullet$, п-аминодиметиланилин, 3,3' - нафтидин.

В заключение авторы выражают благодарность канд. физ. мат. наук К.К.Шварцу за консультации и помощь в работе.

Л и т е р а т у р а

1. T.G.Castner, W.Känrig, J.Phys.Chem.Sol, 9, 170 (1958).
2. I.Utida, A.Nakai, T.Tomotika. J.Opt.Sol.Amer. 47, 246 (1957).
3. H.Hersh. Phys.Rev., 105, 1158 (1957).
4. M.Naskeylo, D.Otterson, P.Schwed. J.Chem.Phys., 21, 1451 (1953).
5. W.G.Burns, T.F.Williams. Nature, 175, 1043 (1955).

6. К.К.Шварц, Ю.Е.Тилико, Д.К.Тоне, И.М.Улмане. Радиационная физика. Изд.АН СССР, IV, 1966, стр.31.
7. Ю.Е.Тилико, К.К.Шварц, О.М.Вихарева. Изв.АН ЛССР, сер.физ.-мат. (1968).
8. Б.В.Будилин, А.А.Воробьев. Действие излучений на ионные структуры, Госатомиздат, 1962, стр.36.
9. J.D.Konitzer, H.N.Negah. J.Phys.Chem.Sol, 27, 771 (1966).
10. Ю.Е.Тилико, К.К.Шварц, Р.А.Кан, Л.Т.Бугаенко (в печати).
11. Л.Т.Бугаенко, И.А.Рябова, Чжань-Янь-Ань, ВЭ, 2, 168 (1967).
12. Я.Е.Гегузин, Е.Р.Добровинская, ДАН, 169, 324 (1966).
13. D.J.Seery, B.Doyle. J.Phys.Chem. 68, 2263 (1964).
14. M.Eigen, K.Kustin. J.Am.Chem.Soc. 84, 1355 (1962).
15. Ю.Е.Тилико, О.М. Вихарева, Е.И.Рубина. Ученые записки ЛГУ, сер.хим., 22, 1970, стр.52.

Институт физики АН Литв.ССР