

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 2

ФЕВРАЛЬ — 1974 г.

ТОМ XLIII

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ.

ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 539.104

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В КРИСТАЛЛАХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ

B. B. Громов

В статье анализируются результаты исследования радиационно-химических процессов в кристаллах неорганических солей со сложными анионами (нитраты, сульфаты, оксигалоиды и др.), содержащих различные химические примеси.

Рассматривается влияние кристаллизационной воды на механизм радиолиза и радиационно-химическую стойкость неорганических соединений. Обсуждается роль гетерофазных добавок (смеси неорганических веществ), условий облучения и механизма передачи энергии излучения в облучаемых системах. Оценивается вклад различных факторов (потенциал ионизации ионов, составляющих кристаллическую решетку, средство к электрону продуктов радиолиза, параметры кристаллической решетки, электрофизические свойства примесей и др.) при радиолизе неорганических солей. Обсуждаются возможные пути регулирования радиационной стойкости облучаемых веществ.

Библиография — 121 наименование.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	201
II. Общие закономерности радиолиза неорганических солей	202
III. Влияние кристаллизационной воды на радиационно-химические превращения в кристаллах	210
IV. Радиационно-химические процессы в кристаллах неорганических солей, содержащих примеси	213
V. Радиолиз смесей неорганических веществ	217

I. ВВЕДЕНИЕ

Исследования влияния ионизирующих излучений на кристаллические соединения получили особенно широкое развитие за последние 15—20 лет. В значительной мере это обусловлено необходимостью выяснить, как влияют корпускулярное и γ -облучение на разнообразные конструкционные материалы, применяемые в реакторостроении, а также установить общие закономерности радиационных и радиационно-химических процессов в различных веществах. В частности, большое внимание уделялось и уделяется физическим и химическим явлениям, происходящим под влиянием ионизирующих излучений на ионные соединения. Это связано, например, с вопросами индикации и дозиметрии излучений, изучением радиационной стабильности материалов, а также с попытками

научного подхода к изменению свойств облучаемых соединений. Все эти вопросы так или иначе требуют знания общего механизма (или механизмов) радиационно-химических процессов в различных классах соединений.

К настоящему времени наиболее полно изучены радиационные и радиационно-химические процессы в кристаллах щелочногалоидных солей, в нитратах и оксигалоидах. При этом основные усилия исследователей были направлены на идентификацию продуктов радиолиза, изучение кинетики их накопления и отжига, установление качественных и количественных связей между выходом продуктов радиолиза и энергией кристаллической решетки, ЛПЭ*, давлением, температурой, а за последнее время на установление влияния различных примесей на радиационно-химические превращения. Оказалось, что примеси иногда могут оказывать решающее влияние на радиационно-химическую стойкость ** облучаемых соединений, что целесообразно использовать для регулирования радиационно-химических процессов в кристаллических веществах.

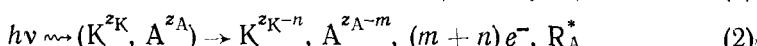
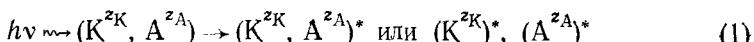
Количество работ в этом направлении растет с каждым годом. Однако до настоящего времени не было выполнено систематического обзора и анализа указанного материала, разбросанного в многочисленных статьях и журналах, что в некоторой степени даже затрудняет исследования в этой области. В данном обзоре делается попытка восполнить существующий пробел.

Нужно заметить, что предлагаемый обзор не претендует на абсолютный охват всего материала. Например, в нем опущен большой раздел, касающийся радиационно-термического разложения твердых тел, не рассматриваются многие вопросы действия излучений на щелочногалоидные соли. Основное внимание уделяется солям со сложными анионами. Такое сознательное ограничение в подборе материала вызвано желанием более строго придерживаться существа вопроса, не загромождая статью массой дополнительных фактических данных. Тем не менее в тексте всегда можно найти ссылки на соответствующие работы.

II. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАДИОЛИЗА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ

Накопленный к настоящему времени экспериментальный материал по радиолизу солей различных кислот показывает, что имеется много особенностей радиационно-химических процессов, зависящих от химического состава исследуемых объектов. Однако, несмотря на это, всегда можно выделить большую группу (или группы) типичных первичных и вторичных реакций, протекающих при облучении во всех без исключения соединениях. Нужно также отметить, что общие процессы не исключают наличия отдельных специфических элементарных реакций при радиолизе некоторых солей.

Первичные процессы радиолиза состоят, главным образом, в ионизации и возбуждении анионов (A^-) и катионов (K^+) или возбуждении групп ионов по основным схемам^{1, 2} типа (1, 2)



где K, A — катион и анион соответственно, z — заряд иона, R_A^* — возбужденные радикалы, образовавшиеся из анионов. Следует отметить,

* ЛПЭ — линейная передача энергии.

** Обычно радиационно-химическая стойкость соли характеризуется величиной выхода разложения данного соединения (см. стр. 205).

что многократная ионизация — процесс маловероятный, поэтому, обычно, m и n равны единице.

Вследствие наличия двух основных типов первичного взаимодействия излучения с веществом радиолиз солей протекает двумя путями — через вторичные реакции возбужденных молекул и вторичные взаимопревращения продуктов ионизации.

Часто очень трудно определить вклад ионизации и возбуждения в первичной и последующих стадиях радиолиза. Это связано с тем, что современные технические средства позволяют надежно и довольно просто идентифицировать в твердом теле лишь ионизированные продукты (метод электропроводности, ЭПР). Как правило, о роли возбужденных частиц в радиационно-химических процессах приходится судить по косвенным данным. Однако за последнее время появилось много работ, в которых анализируется образование возбужденных состояний и роль их в различных радиационных процессах.

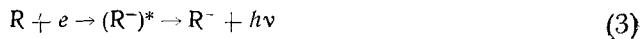
Например, согласно представлениям Лушика, каскад вторичных электронов создает ряд электронных возбуждений ионов основного вещества (с энергией ~ 100 эв). Эти электронные состояния неустойчивы и быстро переходят в стабильные низкоэнергетические электронные состояния — экситоны и электронно-дырочные пары с энергией ~ 10 эв. Именно этими состояниями определяются конечные радиационные эффекты в ионных кристаллах: люминесценция, образование центров окраски, смешенные атомы и последующие радиационно-химические реакции^{3, 4}. Аналогичные явления могут наблюдаться в результате автолокализации дырок, которые образуются при низкой и даже комнатной температурах^{5, 6}.

Эланго с сотр.⁷⁻¹⁰ выполнили серию экспериментов, в которых показали, что образование центров окраски в щелочно-галоидных кристаллах имеет место при освещении светом и мягким рентгеновским излучением. Авторы считают, что основную роль в данном случае играют экситоны, распад которых может инициировать образование ионизированных частиц. В некоторых работах образование возбужденных частиц рассматривается как первичная стадия радиолиза¹⁰⁻¹².

По-видимому, роль возбужденных и сверхвозбужденных электронных состояний в радиационно-химических превращениях действительно велика^{13, 14}. Однако, как показывает анализ многочисленных работ (не углубляясь в механизм первичного акта поглощения энергии излучения и промежуточных стадий ее переноса) условное разделение всех радиационно-химических реакций на две группы (реакция 1 и 2), вероятно, правомерно. При этом следует учесть, что в определенных условиях реакция (1) может предшествовать ионизации катионов и анионов.

При рассмотрении типичных вторичных реакций в наиболее изученной ионизационной ветви радиолиза некоторые авторы обычно выделяют две температурные области, в каждой из которых протекает характерная группа реакций^{1, 14-15}.

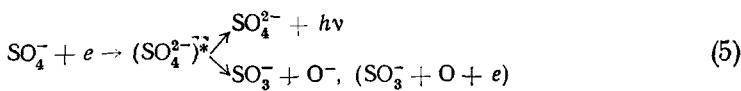
В области низких температур (до $\sim 200^\circ\text{K}$) наиболее часто наблюдаются процессы рекомбинации радикалов (R) с электроном:



или



Например, в сульфатах щелочных и щелочноземельных металлов идет реакция¹⁶:



в результате которой образуется исходный сульфат-ион и его продукты диссоциации, являющиеся радикалами. При низких температурах возможна и димеризация первичных радикалов:



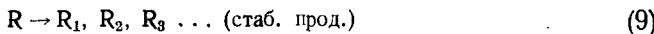
или



Указанные реакции характерны для органических соединений и некоторых сложных неорганических солей¹⁷:



В области температур $\sim 200^\circ\text{K}$ наиболее вероятны процессы распада сложных радикалов на простые радикалы и стабильные продукты:



Например^{1, 17}



Указанная классификация первичных реакций, конечно, весьма условна и в частных случаях возможны отдельные отклонения от предложенной схемы. Так, часто наблюдается димеризация радикалов или сходные с (8) процессы в области температур выше 200°K ^{1, 15-19}.

Заметим, что введение точных границ данных температурных областей не только затруднено, но и дискуссионно, если речь идет о каких-либо неконкретных соединениях. Даже и для определенного вещества температурные области, где идут те или иные радиационно-химические превращения, могут смещаться в зависимости от природы и количества различных примесей, «биографии» кристалла и др. Поэтому в дальнейших исследованиях целесообразно уточнить данное понятие (классификацию).

Помимо указанных реакций существует еще довольно большой набор промежуточных реакций первичных и вторичных радикалов, молекул и осколков сложных анионов или катионов. К основным встречающимся типам таких процессов следует отнести¹:

1. Реакции между R и продуктами его распада с образованием сложных радикалов, например, $\text{ClO}-\text{ClO}_3^-$ и N_2O_3^- в хлоратах и нитратах, соответственно.

2. Взаимодействие термализованных электронов с радикалами и анионами (процессы типа 3—6).

3. Реакции атомарного кислорода с анионами и радикалами. Например, в нитратах наблюдается взаимодействие O и NO_3^- , в хлоратах и перхлоратах ClO_3^-+O .

4. Взаимные реакции возбужденных молекул, ионов (их распад), атомов с образованием O_2 и O_3^- в кислородсодержащих солях и др.

Образование различных продуктов в облученных солях в большей или меньшей степени может зависеть от многих факторов. Вещества, ме-

нее подверженные радиационному воздействию, обладают рядом специфических особенностей, определяющих радиационную стойкость данного материала²⁰. Под *радиационной стойкостью* (или устойчивостью) понимается способность веществ без изменения их структурно-чувствительных свойств выдерживать воздействие излучений. За меру радиационной стойкости предложено принимать величину запасенной энергии²¹⁻²³. Это понятие близко по смыслу к *радиационно-химической стойкости*, определяющей степень радиационно-химических изменений в облучаемом образце и характеризующейся значением выхода *G* соответствующего продукта (или разложения всего соединения).

Значение радиационно-химического выхода того или иного продукта зависит от целой группы свойств твердого тела, излучения и условий радиационного воздействия. До настоящего времени общие количественные связи между *G* и различными параметрами исследуемых систем еще однозначно не установлены. Только в отдельных случаях сделаны первые шаги в этом направлении.

Нужно заметить, что оба эти критерия, характеризующие так или иначе взаимодействие излучений с данным соединением, практически тождественны. Например, в случае щелочногалоидных солей четкой границы между ними провести невозможно, и различия носят чисто термнологический характер. Поэтому целесообразнее (и даже по сути более корректно) вместо них пользоваться таким понятием как *радиационная стойкость*, определяющим всю сумму изменений в облучаемом образце, вызванных действием излучений. За меру радиационной стойкости, очевидно, следует принять *радиационный выход* (*G*) — количество различных продуктов (*F*-центры, локализованные дырки, смещенные атомы, радикалы, ионы, новые молекулы и т. д.), образовавшихся в образце при поглощении 100 эв энергии излучения. В этом случае все ранее установленные закономерности изменения свойств облучаемых веществ, определяемые запасенной энергией или радиационно-химическим выходом, сохраняются; объединяется чисто «физический» и чисто «химический» подход к данному явлению.

Как правило, большое значение имеет тип связи. Например, при облучении в реакторе различных окислов их радиационная стабильность понижается в таком порядке:



В аналогичной последовательности усиливается ковалентный характер связей²⁰. Отмечено также, что радиационная устойчивость понижается от металлической к ионной, ковалентной и молекулярной связи^{20, 24}. Данные зависимости правомерны в рядах однотипных соединений. Однако эти корреляции носят чисто качественный характер и весьма условны.

Обычно, устойчивость по отношению к излучению возрастает с увеличением энергии кристаллической решетки²¹⁻²⁵. По-видимому, энергия кристаллической решетки является одной из основных характеристик, определяющих радиационную стойкость твердых тел. Так, было замечено, что свойства ионных кристаллов с малой величиной энергии решетки изменяются в зоне облучения значительно сильнее, чем у веществ с большой энергией кристаллической решетки. Однако возникающие обратимые радиационные нарушения гораздо медленнее исчезают у соединений второго типа^{21, 26}.

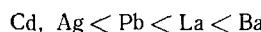
Чувствительность неорганических ионных соединений к действию излучений в значительной мере зависит от состава и природы связи. Например, в ионных кристаллах со сложными анионами, в отличие от би-

нарных ионных солей типа галогенидов щелочных металлов связи между элементами решетки могут быть сильными, объем свободных междоузлий мал * и это приводит к небольшой вероятности смещения атомов (ионов) из нормальных положений. Поэтому во многих случаях наблюдается корреляция между выходами продуктов радиолиза ионных солей и свободным объемом элементарной ячейки кристаллической решетки $V_{\text{св}}$. Величина $V_{\text{св}}$ определяется как разность между объемом элементарной ячейки и объемом занимающих ее ионов²⁷⁻²⁹. Отмечаемая практически всеми авторами связь между выходами продуктов радиолиза и свободным объемом, по-видимому, является отражением эффекта клетки. Для случая первого или псевдо-первого порядка радиолитических процессов в работе²⁹ показано, что связь между G и $V_{\text{св}}$ имеет такой вид:

$$G = f[\exp(-k/V_{\text{св}})] \quad (11)$$

Свободный объем — феноменологическая характеристика свойств кристаллов, параметр, отражающий коллективный характер связей в твердом теле, ответственных за твердофазные превращения. Обычно в кристаллах с большими значениями $V_{\text{св}}$ (рыхлая решетка) слабее связь распадающегося иона с окружающей средой, т. е. повышается вероятность диссоциации и выхода продуктов радиолиза из ячейки, уменьшаются обратные рекомбинационные процессы. Следовательно, начальные выходы продуктов радиолиза должны возрастать в рядах однотипных солей с заменяющимся катионом или анионом (предполагается также одинаковый характер связей, тип строения кристаллической решетки) с увеличением свободного объема^{27, 28}. Но одновременно в рыхлых кристаллах повышена и макродиффузия, что может занижать значения G ³⁰.

Природа катиона заметно влияет на значение G , которое, например, увеличивается для нитратов в такой последовательности^{28, 30-33}:



По-видимому, в данном случае кроме уже указанной роли свободного объема, следует также принимать во внимание свойства катиона, особенно в рядах солей с одинаковым анионом. Так, для галогенидов серебра и кадмия установлено, что увеличение ионизационного потенциала катиона приводит к усилиению необратимости процесса радиолиза и повышению выхода продуктов разложения солей^{34, 35}.

Как правило, влияние свободного объема является решающим в тех условиях, когда изменения ионизационного потенциала в ряду однотипных солей невелики. При одинаковых или почти одинаковых значениях свободного объема в солях с одноименными анионами радиационная стойкость выше у того соединения, ионизационный потенциал катиона которого меньше. Это определяется, вероятно, поляризующим действием катиона на анион. Такое взаимовлияние нашло отражение в эмпирической зависимости G разложения однотипных солей от соотношения ионизационных потенциалов катионов^{1, 36}:

$$G = G_A E_A + G_K E_K \frac{\frac{I_{M_1^+}}{I_{M_2^+}}}{\frac{I_{M_1^+}}{I_{M_2^+}}} \quad (12)$$

* Имеет смысл сравнивать объем свободных междоузлий с размером ионов решетки в рядах однотипных солей.

где G_A и G_K — выходы разложения солей, рассчитанные на 100 эв энергии, поглощенной лишь анионами или катионами соответственно; E_A и E_K их электронные доли; I — ионизационный потенциал. Данная формула хорошо описывает радиолиз некоторых галогенатов при невысоких температурах, рис. 1.

В работе² обращено внимание на роль величины сродства к электрону первичных продуктов радиолиза при разложении солей в ходе их облучения. Показано, что для соединений, в которых преобладают ионизационные процессы при образовании первичных продуктов, с ростом величины сродства к электрону понижается степень разложения данных солей. Отмеченная закономерность иллюстрируется на примере селена-

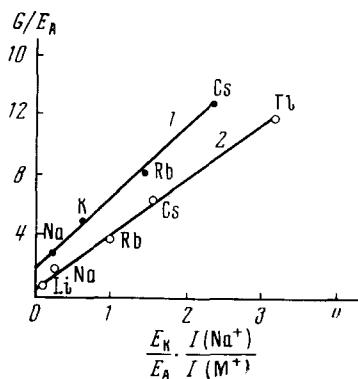


Рис. 1. Зависимость радиолиза солей от электронной доли аниона и катиона с учетом потенциала ионизации катиона¹: 1 — хлораты; 2 — броматы

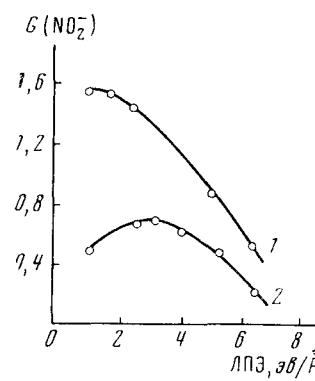
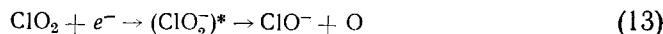


Рис. 2. Изменение выхода нитрита натрия в облученных протонами спрессованных таблетках нитрата натрия. 1 — радиолиз при 180° , 2 — при 25°

тов, сульфатов и карбонатов щелочноземельных элементов (барий, кальций). В этих соединениях первичными продуктами радиолиза являются ион-радикалы SO_4^{2-} , SeO_4^{2-} и CO_3^{2-} , величины сродства к электрону которых относятся между собой примерно как $1 : 1,3 : 2$ *. В таком же порядке располагаются соответствующие соли по значению суммарного выхода парамагнитных частиц.

Для соединений, в которых образование первичных продуктов радиолиза идет по реакциям с разрывом связей в анионе, характерна зависимость последующих радиационных процессов от величины сродства к электрону первичных продуктов. К солям этой группы (легко рвется связь в анионе) можно отнести нитраты, хлораты, броматы, иодаты щелочных металлов. В данном случае с ростом сродства к электрону первичных продуктов увеличивается суммарный выход разложения соли. Так, благодаря тому, что в хлоратах ClO_2 обладает большим сродством к электрону, чем NO_2 в нитратах, то реакция



идет интенсивнее, по сравнению с



* Сродство к электрону бралось для частиц в газовой фазе (табличные данные).

Поэтому общий выход продуктов радиолиза, например, в KClO_3 , должен быть выше (в одинаковых условиях), чем в KNO_3 , что и наблюдается на опыте. Заметим, что сродство к электрону ClO_2 действительно определяет в какой-то мере реакцию (13). Однако конечный выход продуктов радиолиза по реакции (14) во многом зависит от конкуренции дезактивации возбужденного состояния и диссоциации $(\text{NO}_2^-)^*$ на NO^- и O . Для солей этого типа выполняется соотношение:

$$A_1/A_2 = K \frac{G_1(\text{O}_2)}{G_2(\text{O}_2)} \quad (15)$$

где A_1 и A_2 — сродство к электрону первичных продуктов радиолиза в сравниваемых солях; K — постоянная, учитывающая все факторы, влияющие на радиолиз (тип катиона, свободный объем решетки, энергию связи и т. д.), кроме сродства к электрону. Например, A_{NO_2} в KNO_3 и A_{ClO_2} в KClO_3 равны 1,62 и 3,43 соответственно, а $G(\text{O}_2)_{\text{KClO}_3} = 2,0$ и $G(\text{O}_2)_{\text{KNO}_3} = -0,8^{31}$. Выражение (15), вероятно, имеет общий характер и может быть использовано для сравнительной оценки радиационной стойкости в рядах однотипных солей второй группы.

Рассмотренные примеры показывают, что радиационно-химические процессы в солях, а следовательно, и выход отдельных продуктов, зависят от многих факторов, определяющих элементарные и коллективные взаимодействия в ненарушенной и сблученной кристаллической решетке.

Большое значение при радиолизе имеют также величины ЛПЭ и мощности дозы^{37–45}. За последнее время в этом направлении выполнен ряд исследований. В первую очередь следует отметить эксперименты по облучению различных солей тяжелыми ускоренными частицами. Например, в результате бомбардировки нитратов протонами существенно изменяются скорость образования нитрита, начальные выходы которого составляют 0,50; 0,92; 1,65 и 2,00 для нитратов натрия, рубидия, цезия и калия соответственно^{38–41}. При γ -облучении этих же солей начальные выходы нитрита меньше и равны приблизительно 0,3 (NaNO_3); 0,6 (RbNO_3); 1,0–1,2 [$(\text{K})\text{CsNO}_3$]^{27, 31}.

В работах^{40, 42} показано, что выход нитрита при облучении спрессованных таблеток нитрата натрия протонами максимален, если температура образцов составляет +180° С. Одновременно наблюдается монотонное уменьшение $G(\text{NO}_2^-)$ от 1,6 до 0,6 по мере возрастания ЛПЭ с 2 до 6 эВ/А. При более низких температурах выход нитрита сначала повышается, а затем падает с ростом ЛПЭ, рис. 2. Авторы объясняют данные эффекты повышением вероятности обратных процессов для больших значений ЛПЭ (слишком велика плотность первичных дефектов в треке), что в конце концов снижает $G(\text{NO}_2^-)$. Кроме того, предполагается, что локальный разогрев в треке способствует ускорению радиационно-химических процессов. Поэтому выделяются две области радиолиза, низкотемпературная (температура в треке больше температуры в матрице), где решающее значение имеет локальный разогрев в треках, и высокотемпературная, где основное влияние на выход продуктов радиолиза оказывают рекомбинационные процессы в областях с повышенным содержанием первичных продуктов [$G(\text{NO}_2^-)$ — понижается].

В работе⁴³ при изучении радиолиза (под действием γ -квантов (^{60}Co) и протонов) азидов, перхлоратов и нитратов щелочных металлов авторы приходят к выводу, что изменение выходов продуктов радиолиза не может быть объяснено тепловыми эффектами в треке даже при больших ЛПЭ. Одновременно показано, что для азидов и нитратов и, особенно, перхлоратов в случае бомбардировки солей протонами уменьшается зависимость выхода от свободного объема кристаллической ячейки.

Некоторые исследователи при объяснении изменения G от ЛПЭ отдают предпочтение только тепловым эффектам в треках^{37, 38}. Высказывается также предположение, что в областях треков может иметь место смещение зарядов, усиливающее диссоциацию ионов кристаллической решетки³⁹.

Весьма близко к влиянию ЛПЭ на G примыкают вопросы, связанные с эффектами мощности дозы излучения при радиационно-химических процессах в различных солях. Однако этот вопрос к настоящему времени изучен еще недостаточно глубоко. В большинстве опубликованных в данном направлении работ не замечено изменения выхода продуктов радиолиза при различных мощностях дозы^{39, 44-50}.

Например, было показано, что при изменении мощности дозы электронного излучения от 10^{17} до 10^{20} эв/г·сек значение $G(\text{NO}_2^-)$ в нитратах калия, натрия, цезия и свинца практически не меняется⁴⁸. Данный вывод подтверждается в других работах^{46, 47} для более широкого интервала мощностей доз (от 10^{15} до 10^{20} эв/г·сек) и при воздействии других видов излучений. Аналогичные заключения можно сделать также и относительно хлоратов и броматов^{49, 50}.

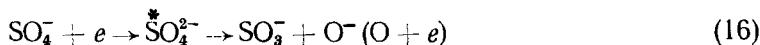
Приведенные примеры еще не означают, что в данной области уже все предельно ясно. Так, имеются указания, что в радиоактивных солях сульфатов щелочноземельных металлов отмечено изменение выходов первичных радикалов при различной интенсивности самооблучения⁵¹⁻⁵³. Опыты, выполненные с облученными γ -квантами (^{60}Co) кристаллами SrSO_4 , также показали, что при комнатной температуре соотношение концентраций радикалов SO_4^- и $\text{SO}_3^-(\text{C}_{\text{SO}_4^-}/\text{C}_{\text{SO}_3^-})$ уменьшается от 2,9 до 2,1 с возрастанием мощности дозы от $6,2 \cdot 10^{13}$ до $6,2 \cdot 10^{16}$ эв/г·сек (поглощенные дозы в обоих случаях составляли $\sim 10^{20}$ эв/г). Одновременно при низких значениях мощности дозы возрастает почти на 30% суммарная концентрация парамагнитных центров. Вероятно, обнаруженные эффекты вызваны ускорением рекомбинации радикалов в «горячих зонах» (или точках), концентрация которых выше при больших мощностях доз⁵⁴.

Большое влияние на первичные радиационно-химические процессы может оказывать природа катиона (рассматриваются ряды однотипных солей, например нитраты щелочных элементов). Согласно представлениям ряда исследователей выход продуктов радиолитического разложения аниона зависит не только от его электронной доли, но и от взаимодействия излучения с катионом^{30, 31, 33, 55}. Здесь играют большое значение процессы ионизации катиона и передача энергии возбуждения (заряда) от катиона к аниону^{1, 33, 56}.

В заключение данного параграфа следует отметить, что на протекание радиационно-химических процессов в кристаллах неорганических солей влияют и такие факторы, как дисперсность, давление и температура. Замечено, что с увеличением дисперсности кристаллических нитратов возрастал $G(\text{NO}_2^-)$. Предполагается, что это связано с влиянием кислорода, захваченного поверхностью кристаллов⁵⁵, который способствует обычно протеканию обратных реакций. Нельзя исключить также возможность миграции газообразных продуктов к поверхности мелких частиц, где они могут вступать в химические реакции между собой и с окружающей средой, как это было замечено при радиолизе порошков янтарной кислоты⁵⁷.

Эффекты, связанные с действием температуры, в значительной степени зависят от механизма радиолиза и обратных реакций, которые ускоряются при нагревании. Например, в нитратах натрия, калия и рубидия выход NO_2^- растет с повышением температуры начиная с $\sim 130^\circ$ ^{41, 57-61}. Для нитрата

натрия^{59,60}, по мнению авторов, это вызвано увеличением вероятности распада возбужденных ионов NO_3^* на NO_3^- и O . В случае нитратов рубидия⁴¹ и калия⁵⁹ наблюдаемое возрастание $G(\text{NO}_3^-)$ приписывается полиморфным превращениям в кристаллах. В сульфатах калия¹⁶, бария, кальция и стронция облучение при высоких температурах стимулирует распад возбужденных сульфат-ионов, возникающих за счет рекомбинации первичных SO_4^- — ион-радикалов с электронами:



В интервалах температур $-196 \div -50^\circ$ идет реакция типа (4) без разрушения $\overset{*}{\text{SO}}_4^{2-}$. Есть примеры, когда температура почти не влияет на процесс радиолиза. Так, в KClO_3 выходы Cl , ClO^- , Cl_2^- , O_2^- и ClO_2 почти не изменяются в интервале температур $77 \div 300^\circ\text{K}$ ⁵⁸.

Изменения в кристаллической решетке, вызываемые давлением, заметно влияют на выходы продуктов радиолиза, что связано с замедлением или ускорением радиационно-химических реакций. Обычно повышение давления (предварительное прессование) понижает $G(\text{NO}_2^-)$ в нитратах⁴¹. Аналогичные эффекты имеют место, если облучаемые кристаллы и окружающая среда (воздух, инертный газ) находятся под давлением⁶¹. Нужно заметить, что зависимость выхода продуктов радиолиза от давления и температуры (обычно оба эти параметра изменяются в опытах) довольно сложная и в значительной степени определяется механизмом первичных и вторичных реакций⁶¹.

Все перечисленные особенности радиолиза неорганических соединений в значительной степени зависят от наличия примесей, которые прямо или косвенно участвуют в радиационно-химических процессах.

III. ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ ВОДЫ НА РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ

Впервые влияние кристаллизационной воды (которую также можно рассматривать как примесь в матрице основного материала) на радиолиз было замечено в 1952 г. при исследовании фотохимического разложения нитрата лантана⁶². Оказалось, что кристаллогидрат разлагается быстрее по сравнению с безводной солью. Несколько позже аналогичный эффект наблюдался у этой же соли под воздействием γ -квантов⁴⁶. Затем Баберкин и Проскурин предприняли детальное изучение радиолиза серии кристаллогидратов солей нитратов с двухвалентными катионами^{63, 64}.

Под воздействием γ -излучения⁶⁰Со при комнатной температуре четырехводный нитрат кальция разлагался в несколько раз быстрее безводного, табл. 1.

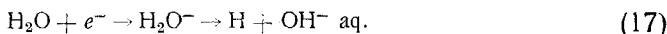
ТАБЛИЦА I

Влияние кристаллизационной воды на радиолиз нитрата кальция⁶³

Вещество	$G(\text{NO}_2^-)$ парц.	$G(\text{O}_2)$ парц. *
Кристаллич. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0,25	—
То же $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1,50	$0,37 \pm 0,02$
Расплыв. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,13	$0,02 \pm 0,01$

* $G_{\text{парц.}}$ относится к выходу продуктов радиолиза, определяемому с учетом электронной доли и веса компонента кристаллогидрата, из которого они образуются.

В работе⁶⁴ установлено, что выход нитрита в водных нитратах Ca, Cd, Zn и Mg изменяется в зависимости от мощности дозы γ -излучения, проходя через минимум при $0,8 \cdot 10^{16}$ эв/гл.сек (доза $7 \cdot 10^{19}$ эв/г) в случае нитратов кальция и кадмия. Такой же ход изменения $G(\text{NO}_2^-)$ имеет место и для двух других солей, но при мощности экспозиционной дозы равной $1,2 \cdot 10^{16}$ эв/гл.сек. Это, по-видимому, связано с изменением скорости некоторых радиационно-химических процессов в зависимости от плотности ионизации кристаллов при увеличении ЛПЭ. Кроме того, повышение выхода нитрита, предполагалось, вызвано такими реакциями:



Заметим, что введение реакций (17) и (18), с точки зрения современных представлений, не правомерно, так как ион нитрата значительно более эффективен в захвате электронов, чем вода.

Радиолиз нитрата натрия, содержащего различные количества адсорбционной воды (NaNO_3 гигроскопичен), был изучен в работе⁶⁵. Показано, что выход NO_2^- плавно увеличивается по мере возрастания содержания молекул воды в кристаллической решетке NaNO_3 , рис. 3.

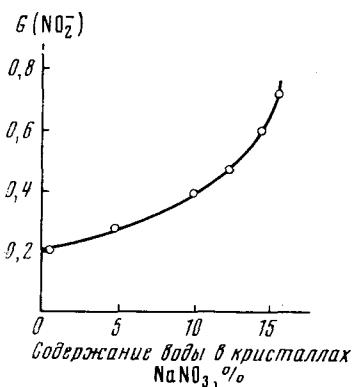


Рис. 3. Изменение выхода нитрита в γ -облученном нитрате натрия в зависимости от содержания воды в кристаллах⁶⁵

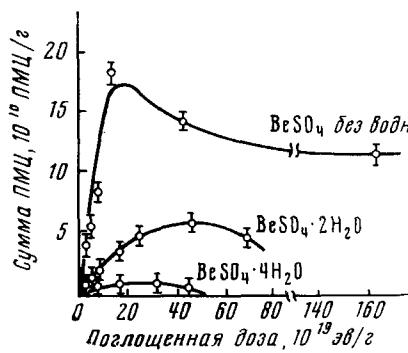


Рис. 4. Накопление суммы ПМЦ в γ -облученном BeSO_4 и его кристаллогидратах при комнатной температуре⁶⁹

Предполагается, что причина роста $G(\text{NO}_2^-)$, возможно, заключается в участии H и OH радикалов воды в реакциях разложения нитрат-иона, например:



Более вероятно, что с увеличением содержания H_2O в нитрате натрия уменьшается эффект клетки и обратные реакции рекомбинации NO_2^\cdot тормозятся. Нужно обратить внимание на то, что исследованное соединение, по сути, являлось гетерогенной системой NaNO_3 — вода, тем не менее выход NO_2^\cdot определялся по энергии поглощаемой не солью, а всей «смесью». Поэтому с учетом электронной доли компонент зависимость $G(\text{NO}_2^-)$ от содержания воды в NaNO_3 может быть иной.

Как правило, в облученных кристаллогидратах различных солей наблюдается образование H^\cdot , OH^\cdot , HO_2^\cdot и O_2^- — радикалов, концентрация которых растет по мере увеличения количества молекул кристаллизации

онной воды⁶⁸⁻⁷⁵. Кроме того, в некоторых солях (например, $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{BeSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) методом ЭПР обнаружен парамагнитный центр ($g = 2,000 \pm 0,001$, $H = 4 \pm 1$ эрст.), относящийся, вероятно, к стабилизированному электрону⁶⁹. По данным работ^{68, 75} кристаллизационная вода затрудняет радиационное разложение некоторых солей, табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

Выходы продуктов радиолиза сульфата бериллия и его кристаллогидратов *⁶⁹

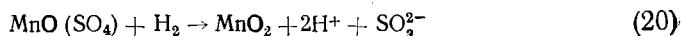
Вещество	Температура	$G_{\text{общ.}}$	$G_{\text{парц}}(\text{SO}_4^{2-})$	$G(\text{H}_2\text{O}, \text{HO}_2)_{\text{парц}}$
BeSO_4	комнатная	0,12	0,12	—
	-196°	0,43	—	—
$\text{BeSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	комнатная	0,02	0,045	—
	-196°	0,22	—	3,3
$\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	комнатная	0,005	0,016	—
	-196°	0,13	—	0,8

* Облучение J -квантами (^{60}Co), мощность дозы 1000 $\mu\text{сек.}$

Как видно из табл. 2, $G_{\text{общ.}}$ на порядок уменьшается при переходе от безводной соли к тетрагидрату. Однако характер накопления продуктов радиолиза в BeSO_4 и его кристаллогидратах одинаков, сначала концентрация парамагнитных центров растет, а с поглощенных доз $\sim 3 \cdot 10^{20}$ эв/г несколько снижается, рис. 4. Аналогичные зависимости получаются и при низких температурах, а также если учитывать распределение поглощенной энергии в кристалле соответственно электронным долям основного вещества и воды^{68, 69}.

На основании изложенных результатов можно предположить, что кристаллизационная вода осуществляет некоторое «защитное» действие по отношению к кристаллической матрице. В случае радиолиза сульфатов, возможно, молекулы воды служат донорами электронов для образующихся под облучением первичных радикалов SO_4^{2-} , что способствует переходу последних в исходное состояние (SO_4^{2-}). Не исключено также, что кристаллизационная вода «принимает на себя» и рассеивает часть энергии излучения по решетке, приводя в конечном счете к нагреванию всего образца. Гипотеза участия продуктов радиолиза воды в радиационно-химических процессах с радикалами основного вещества авторами^{68, 69} не рассматривается, так как с понижением температуры опытов до -196° , когда реакциями между радикалами можно пренебречь, выход продуктов радиолиза в образцах с большим содержанием кристаллизационной воды по-прежнему понижен, табл. 2.

Следует указать, что в кристаллогидратах переходных металлов: $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, по-видимому, имеет место взаимодействие между продуктами радиолиза молекул воды⁷³. Так, предполагаемый авторами механизм радиолиза гидрата сульфата марганца при γ -облучении может включать такую реакцию:



Водород и промежуточное соединение четырехвалентного марганца образуются при радиолизе исходного соединения.

Отмечено, что кристаллический ферроаммонийсульфат, содержащий шесть молекул воды, подвергается глубокому разложению после воздействия жесткого рентгеновского излучения. В нем обнаружены такие про-

дукты как Fe^{3+} , SO_3^{2-} и H_2 , максимальные выходы которых равняются соответственно 1,8; 0,43 и 0,35⁷⁴. И в этом случае предполагается наличие химического взаимодействия между продуктами радиолиза воды и основного вещества.

Водные сульфаты меди, магния, цинка и хрома практически не разрушаются под действием γ -излучения ^{60}Co . Энергия излучения, в основном, поглощается кристаллизационной водой, которая разлагается на кислород и водород. Например, в $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, облученном при температуре жидкого азота ускоренными электронами (1 мэв), не удалось обнаружить заметного разложения сульфат-иона даже таким чувствительным методом, как ЭПР^{72, 75, 76}.

Следует отметить, что хотя вопрос о влиянии кристаллизационной воды на радиолиз солей еще не решен окончательно, имеющийся экспериментальный материал позволяет сделать следующие выводы.

Кристаллизационная вода может защищать матрицу основного вещества от разрушения в том случае, когда продукты радиолиза не участвуют в химических реакциях с ионами или радикалами данного соединения^{68, 69}. Если же вода или продукты ее радиолиза принимают участие в радиационно-химических процессах, то это способствует разложению солей.

Дальнейшие исследования в этом направлении помогут более глубокому пониманию радиационно-химических процессов в кристаллогидратах.

IV. РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В КРИСТАЛЛАХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ ПРИМЕСИ

С влиянием примесей на радиолиз твердых соединений экспериментаторы столкнулись буквально в первых опытах при исследовании радиационно-химических процессов неорганических соединений. Однако систематические исследования в этом направлении были предприняты только в последнее время.

В 1958 г. в работе Каннингэма и Хила высказано мнение, что примеси и дефекты кристаллической решетки не оказывают существенного влияния на радиолиз нитрата калия⁴⁷. Это малообоснованное утверждение было очень скоро опровергнуто. Например, в нитрате калия, содержащем примеси ионов стронция, свинца, таллия и SO_4^{2-} , изменяется не только выход нитрата, но также и кинетика накопления (отжига) продуктов радиолиза⁷⁷. Наиболее сильное влияние оказывают Sr^{2+} и Pb^{2+} ионы, дающие в KNO_3 катионные вакансии (примеси вводились в кристаллы сплавлением при 340° соответствующих нитратов и K_2SO_4 с нитратом калия). Кроме того, отмечено, что ионы Tl^+ , являющиеся донорами электронов, увеличивают $G(\text{NO}_2^-)$, а Sr^{2+} и Pb^{2+} понижают выход нитрата. Это вызвано конкуренцией примесей и продуктов радиолиза за электроны, участвующие в радиационно-химических процессах. Характерно также, что ионы SO_4^{2-} , дающие анионные вакансии, практически не изменяют скорость отжига дефектов, в то время как примесные ионы свинца и стронция ускоряют отжиг.

Трехвалентные ионы редкоземельных элементов ингибируют радиолиз кристаллических нитратов, причем менее эффективно действуют примесные ионы тех элементов, которые способны переходить в четырехвалентное состояние⁷⁸. К таким ионам относятся в первую очередь Ce^{3+} и Pr^{3+} . По-видимому, здесь также имеет место донорно-акцепторное взаимодействие примеси с продуктами радиолиза. Авторы предполагают, как и в своих ранних работах^{77, 79}, что ингибирование радиолиза примесными

ионами редкоземельных элементов (РЗЭ) определяется возникающими катионными вакансиями, которые облегчают протекание рекомбинационных процессов в облучаемой системе.

Подобная точка зрения развивается и в работе⁸⁰ при исследовании радиолиза нитрата натрия, содержащего в качестве примеси ионы кальция, изомерно замещающие натрий в кристаллической решетке. Правда в данном случае разложение NaNO_3 усиливается, хотя соотношение продуктов радиолиза не изменяется.

Примеси в кристаллах нитрата калия, которые не должны создавать катионных или анионных вакансий (сплавлением вводилась KOH), тем не менее влияют на радиолиз^{81, 82}. Отмечено, что выход нитрата в KNO_3 с примесью KOH возрастает по отношению к чистым образцам. Кроме того, обнаружено, что выход нитрата при дозе $\sim 2,5 \cdot 10^{18}$ эв/г сначала увеличивается с ростом концентрации щелочи, а затем уменьшается, приближаясь к значению $G(\text{NO}_2^-)$ чистой соли. Наблюдаемые результаты авторы объясняют с точки зрения влияния ионов OH^- на локализацию и распад возбужденных состояний ионов NO_3^- . Не исключено также, что OH^- -ионы участвуют в радиационно-химических реакциях с продуктами радиолиза нитрата калия.

Примесные ионы NO_2^- и ClO_4^- ингибируют радиолиз нитрата калия⁸³. Выход нитрата в примесных кристаллах составляет 1,15 по сравнению с аналогичной величиной 1,7⁸¹, полученной для чистых кристаллов. Здесь, по-видимому, действует механизм акцепторно-донорного взаимодействия, развиваемый в работах⁷¹⁻⁸⁰.

Согласно высказываемым ранее предположениям, одновалентные анионные примеси, изоморфно включенные в кристаллическую решетку нитрата калия, конкурируют с продуктами радиолиза в реакциях, идущих с участием электронов, что в одних случаях может (в зависимости от механизма радиолиза) ускорить, а в других — замедлить разложение кристаллической матрицы.

Помимо указанных закономерностей в работе⁸³ показано, что выходы продуктов радиолиза нитрата калия (NO_2^- и O_2) резко увеличиваются при температурах выше 128°, когда KNO_3 претерпевает переход от ромбической к тригональной структуре.

Лыхин и Болдырев детально исследовали радиолиз нитрата натрия, содержащего примесные ионы Ag^+ , Tl^+ , Sr^{2+} и Pb^{2+} , которые вводились в кристаллы сплавлением соответствующих нитратов с NaNO_3 ⁸⁴. Облучение рентгеновскими лучами проводили на воздухе. Выполненные эксперименты подтверждают основную концепцию авторов о том, что двухвалентные ионы в решетке нитрата калия, генерируя катионные вакансии, облегчают распад возбужденного нитрат-иона. Это происходит из-за того, что вблизи катионной вакансии эффект клетки уменьшается. Поэтому в нитрате натрия с примесями двухвалентных катионов $G(\text{NO}_2^-)$ растет. С другой стороны, вакансии способствуют протеканию отжиговых реакций ($G(\text{NO}_2^-)$ — падает), которые идут с заметной скоростью при высоких температурах. В результате конкуренции этих процессов выход нитрата в примесных кристаллах становится меньше относительно чистых по мере повышения температуры облучения (рис. 5).

Ускорение процессов отжига в кристаллах, где примеси создают катионные вакансии (и тем облегчают подвижность продуктов радиолиза), наблюдалось в ряде работ^{15, 59, 77, 85-87}. Так, Моханти доказал, что ионы Al^{3+} , содержащиеся в нитрате свинца, заметно увеличивают скорость и степень отжига радиационных нарушений в облученных кристаллах⁸⁷. Примеси двухвалентных катионов (стронций, свинец) в значительной степени ускоряют процессы отжига в нитрате калия^{59, 77}. Особенно за-

метно влияние примесей в начальные периоды отжига, рис. 6. Характерно, что анион SO_4^{2-} , который должен образовать анионные вакансии, не оказывает влияния на отжиг (см. кривые 1 и 2, рис. 6).

В работе¹⁵ при исследовании отжига в кристаллах нитратов натрия, калия и рубидия (примеси Ca, Cd, Sr), облученных протонами, делается вывод, что решающее влияние на отжиг оказывают примеси, создающие катионные вакансии, на которых даже могут «накапливаться» промежуточные продукты радиолиза. Донорно-акцепторные свойства примесей, по мнению авторов данной работы, не имеют значения. С этой точкой зрения полностью согласиться невозможно, так как ускорение отжига, наблюдавшееся в кристаллах нитратов щелочных элементов, обосновано авторами не вполне однозначно.

Замедлением процессов отжига в нитратах рубидия и цезия, содержащих в качестве примеси карбонат-ионы (от 0,6 до 3 мол. %), объясняется возрастание выхода нитрата при облучении кристаллов протонами⁸⁸.

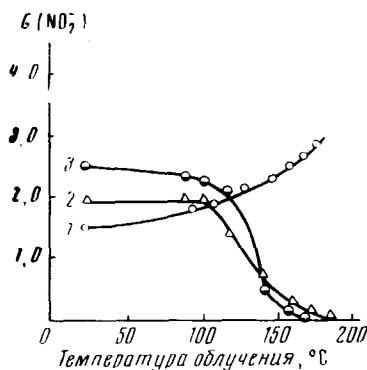


Рис. 5. Зависимость выхода нитрита от температуры облучения⁸⁴.
1 — чистый KNO_3 ; 2 — $\text{KNO}_3 + 2,5$ мол. % Sr^{2+} ; 3 — $\text{KNO}_3 + 2,5$ мол. % Pb^{2+}

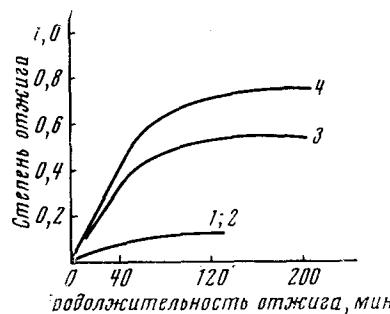


Рис. 6. Влияние примесей на пострадиационный отжиг кристаллов нитрата калия при 130°⁸⁵: 1, 2 — чистый образец и $\text{KNO}_3 + 1,5$ мол. % $\text{K}_2\text{SO}_4^{2-}$; 3 — $\text{KNO}_3 + 2,5$ мол. % $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$; 4 — $\text{KNO}_3 + 2,5$ мол. % $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Поглощенная доза составляет 20,8 Мрад

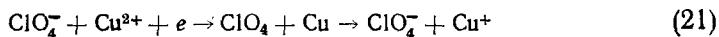
Предполагается, что введение CO_3^{2-} компенсируется в решетке нитратов увеличением количества междуузельных ионов и уменьшением числа катионных вакансий. Поэтому рост $G(\text{NO}_2^-)$ определяется замедлением процессов радиационного отжига, протекающего на катионных вакансиях. Помимо указанного механизма, F -центры, образующиеся на анионных вакансиях (какое-то количество их возникает за счет внедрения карбонат-ионов), могут препятствовать реакциям рекомбинации электронов с радикалами, способствуя распаду радикальных продуктов до нитрита.

В работах Каннингэма при исследовании радиолиза нитрата натрия, содержащего изоморфную примесь AgNO_3 , наблюдаемое уменьшение скорости радиолиза NaNO_3 , объясняется исключительно акцепторными свойствами ионов серебра^{89, 90}.

Аналогичные выводы получены в случае радиолиза (рентгеновское излучение) азода свинца, содержащего гомофазную примесь (ионы серебра или меди)^{91, 92}. Весьма заметно радиационное разложение азода ускоряется ионами серебра, причем эффект стремится к насыщению при содержании примеси ~ 10 мол. %. Когда в PbN_6 вводятся ионы меди,

наблюдается резкое снижение скорости радиолиза, пропорциональное содержанию Cu^{2+} в системе. Как показывает опыт, радиолиз ускоряет примеси, увеличивающие концентрацию электронов в веществе, а замедляют примеси, уменьшающие число свободных электронов. Конечно, указанная закономерность выполняется только в том случае, если электроны участвуют в реакциях, ведущих к увеличению выхода продуктов радиолиза^{29, 79, 93}.

В общем случае при рассмотрении влияния посторонних ионов на радиолиз нельзя ограничиваться лишь донорно-акцепторным действием примесей. На самом деле изменение природы и концентрации различных дефектов при получении кристаллических соединений может отразиться также на судьбе возбужденных состояний. Это указывает на сложный и многостадийный характер влияния гомофазных добавок на радиолиз твердых соединений. В тех случаях, когда примесь изоморфно входит в кристаллическую решетку, замещая ионы основного вещества в узлах и не давая вакансий, основным механизмом воздействия примеси может быть участие ее в радиационно-химических реакциях. Например, наблюдаемое в опытах с облученными кристаллами перхлората калия увеличение выхода радикалов вызывается тем, что примесные ионы серебра, являясь акцепторными центрами электронов, уменьшают вероятность рекомбинации электронов с радикалами⁹⁴. Но если в KClO_4 ввести ионы меди, то влияние ионов Cu^{2+} , как акцептора электронов компенсируется, вероятно, уменьшением концентрации анионных вакансий, а ионы меди выступают уже только в роли центров рекомбинации:



Вследствие этих реакций степень разложений перхлората калия уменьшается⁹⁴.

Иногда результаты экспериментов с примесными кристаллами удается объяснить с позиций перераспределения энергии излучения и локализацией электронов (дырок) в образцах с дефектами. Так, в опытах с кристаллическими порошками сульфата бария, содержащего примесные ионы NO_2^- и NO_3^- , отмечалось ингибирование радиолиза основного вещества и интенсивное разложение примеси. Это объясняется дырочно-экиситонным механизмом переноса энергии, поглощенной всей кристаллической решеткой, к примесям. Дефекты, типа вакансий, образующиеся вблизи примеси, могут служить местами локализации дырок и распада экситонов, что приводит к разложению примеси⁹⁵⁻⁹⁸.

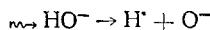
Преимущественный радиолиз примесей отмечен в кристаллах Na_2SO_4 и $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ⁹⁹ и фосфате стронция¹⁰⁰. В последней работе изучались кристаллы, содержащие различные примеси как донорного, так и акцепторного типа: нитрит-, сульфит-, нитрат-, формиат-ионы, перекись водорода, метиловый спирт, бензол. Во всех случаях глубокому радиолизу подвергались примесные ионы. При этом их влияние на ход радиолиза вещества-носителя во многом зависело от их донорно-акцепторных свойств и передачи энергии, поглощенной кристаллом к примесям.

Следует отметить, что одним из следствий работ по радиолизу сульфата бария с примесями, является установление возможности переноса энергии, поглощенной в облученном кристалле, на значительные расстояния⁹⁷. По-видимому, такой процесс вполне возможен, так как передача энергии уже наблюдалась между пространственно разделенными ионами РЗЭ в кристаллах хлоридов и бромидов различных элементов^{101, 102}.

Чисто электронно-дырочный механизм влияния примесей на концентрацию радиационных дефектов постулирован в работе¹⁰³. Оказалось, что в γ -облученной α -окиси алюминия при 77° К количество локализо-

ванных дырок возрастает пропорционально содержанию примесного иона Ti^{4+} , который, находясь в узлах Al^{3+} , захватывает электрон, препятствуя их рекомбинации с дырками.

Имеются указания, что радикалы, образующиеся из примесей, могут вступать между собой в химические реакции. Например, в плавленных кристаллах KCl , содержащих OH^- и CN^- или NO_2^- примесные ионы, после фотолиза образовывалась примесь радикального типа, HNO_2^- . Вероятно, в данной системе шли такие реакции¹⁰⁴:



и



В заключение данного параграфа нужно заметить, что концепция о донорно-акцепторном влиянии примесей на радиолиз, вакансийный механизм, перенос энергии излучения от матрицы к ионам примесей, взаимостабилизация дефектов — успешно, и давно применяются при исследовании радиолиза (или окрашивания) щелочногалоидных кристаллов. Литература по данному вопросу весьма обширна, поэтому достаточно привести лишь некоторые примеры. Так, примеси переходных металлов (Ni , Cu) в $NaCl$ ускоряют распад F -центров¹⁰⁵. В работе¹⁰⁶ установлено, что примеси (0,01 вес. %) Cr , Mn , Fe , Co и Ni — являются ловушками электронов и источниками вакансий (кристаллы KCl и KBr). Примеси ионов SO_4^{2-} , NO_3^- и OH^- уменьшают вероятность образования F -центров, так как продукты радиолиза примесей (O_2^- , O и др.), являющиеся центрами захвата электронов, конкурируют за электроны с анионными вакансиями¹⁰⁷. В работах^{108, 109} детально проанализировано влияние двухвалентных катионов (Pb^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}) и анионов (S^{2-}) на кинетику накопления и устойчивости центров окраски в KCl и других щелочногалоидных кристаллов. Довольно полные обзоры по влиянию примесей на процессы накопления различных центров окраски в щелочногалоидных кристаллах можно найти в работах^{20-24, 110-112}.

Во всех рассмотренных случаях авторы для объяснения получаемых результатов (независимо от объекта исследования) успешно используют представления о влиянии вакансий, создаваемых в решетке кристалла при введении примесей. Также часто рассматриваются донорно-акцепторные свойства примесей и ионов основного вещества. Гораздо реже анализируются механизмы переноса энергии возбуждения от кристаллической решетки к примесям, хотя роль таких процессов в твердом теле довольно велика^{3-9, 20, 113}.

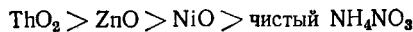
Мало изучено участие примесей в промежуточных реакциях с радикалами, возникшими при облучении кристаллической матрицы, влияние способа включения примеси в кристаллическую решетку (изоморфное и не изоморфное) и другие вопросы.

V. РАДИОЛИЗ СМЕСЕЙ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Если влияние посторонних примесей на радиационно-химические процессы в настоящее время довольно интенсивно изучается, то радиолизу солей с гетерофазными добавками посвящено пока еще мало работ^{90, 114-118}.

Первое сообщение о влиянии примесей, образующих самостоятельную фазу, на радиолиз неорганических соединений появилось только в 1967 г.¹¹⁴. В этой работе показано, что порошки ThO_2 , NiO , ZnO (размер зерен 90—140 мкм), примешанные в количествах 1,5—7 мол. % к нитрату аммония, ускоряют радиолиз NH_4NO_3 под действием рентгеновского из-

лучения (о степени радиолиза судили по общему газовыделению). При этом эффективность катализирующего действия примесей изменилась в такой последовательности:



Нужно заметить, что работа выхода электронов (φ) в этих же окислах возрастала от NiO к ThO_2 . Авторы считают, что примеси с малой рабочей выхода являются донорами электронов в облучаемой системе. Поэтому указанные добавки, повышая концентрацию электронов, ускоряют промежуточные стадии радиолиза, что приводит к более интенсивному газовыделению, наблюдавшемуся в опытах.

Данный вывод был подтвержден и в других работах этих же авторов на примере ряда новых систем^{92, 115}. Например, наряду с нитратом аммония изучалось радиационно-химическое разложение нитратов калия и натрия, содержащих механически примешанные порошки окислов тория, никеля, кобальта и цинка, рис. 7. И в этих опытах примеси с малой рабо-

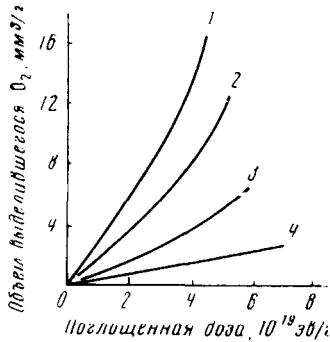
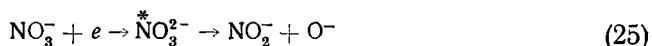
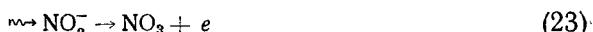


Рис. 7. Радиолиз нитрата натрия под воздействием рентгеновского излучения, температура комнатная: 1 — NaNO_3 (+3,5 мол. % ZnO); 2 — NaNO_3 (+3,5 мол. % ThO_2); 3 — чистый NaNO_3 ; 4 — NaNO_3 (+3,5 мол. % + CoO)¹¹⁵

той выхода ускоряли радиолиз, а с большими значениями φ — замедляли. Вероятно, действие примесей (по аналогии с гомофазными добавками) оказывалось на таких реакциях¹¹⁵:



Всесторонне исследовалось влияние гетерофазных добавок на радиационно-химическую стабильность азода свинца^{116, 117}. В качестве примесей использовались окислы цинка, кадмия, кобальта и никеля. Установлено, что ZnO и CdO значительно ускоряют выделение азота из азода свинца при рентгеновском облучении смесей. Окислы никеля и кобальта в этих же условиях замедляют радиолиз PbN_6 . Кроме того, оказалось, что на энергию активации радиолиза введение упомянутых добавок не оказывает никакого влияния. На основе результатов многочисленных опытов в работе¹¹⁶ сделано вполне обоснованное предположение о решающем значении донорно-акцепторных взаимодействий между смесью подвергающейся облучению соединений. Введение гетерофазной примеси донорного типа увеличивает стационарную концентрацию электронов в облучаемой системе, акцепторные примеси оказывают противоположное действие. В результате этого замедляются или ускоряются радиационно-химические реакции, идущие в азиде серебра с участием электронов, например:



Аналогичные эффекты наблюдались и в перхлоратах¹¹⁷. Следует также отметить, что донорный или акцепторный характер примесей сильно зависит от типа контактируемых под облучением систем и может не совпадать с теми оценками, которые делаются на основе измеренных величин ф чистых окислов без облучения.

Большое значение также должны иметь в рассматриваемых случаях процессы перераспределения (и первичного распределения) энергий в гетерогенных системах под облучением (перенос зарядов, миграция экситонов). В работе¹¹⁷ предложена эмпирическая зависимость, позволяющая учесть эти явления при радиолизе:

$$v_d/v_0 = 1 + f \left(\alpha \frac{I_d}{I_0} - 1 \right), \quad (28)$$

где v_0 и v_d — скорость радиолиза чистой соли и соли с добавкой; I_0 и I_d — мощность дозы излучения, поглощаемая чистым соединением и солью с добавкой; α — постоянная, определяющая передачу (перераспределение) энергии между компонентами системы; f — весовая доля гетерофазной добавки.

Перераспределение энергии излучения, как это следует из опытов, действительно имеет место даже в случае плохо контактирующих частиц облучаемых смесей. Правда, механизм такого переноса в настоящее время еще не ясен. Однако имеются прямые данные, что поглощенная в кристаллических смесях энергия излучения может мигрировать по крайней мере на расстояния до 60 Å¹¹⁸.

Гетерофазные примеси, по-видимому, должны влиять на радиолиз основного вещества слабее, чем гомофазные одинаковой природы. Например, в работах^{97, 98} показано, что с увеличением содержания примесного NO₂⁻-иона в сульфате бария, выход радикалов NO₂[·]-понижается, достигая наименьших значений, когда нитрат-ион образует самостоятельную фазу. Следовательно, затрудняется передача энергии излучения, поглощенной в матрице основного вещества, к гетерофазной примеси нитрата. Несмотря на меньшую эффективность гетерофазных примесей, изучение влияния посторонних механических включений на радиолиз различных солей является перспективным направлением радиационной химии и физики твердого тела. Гетерофазные добавки очень легко «вводить», а данное обстоятельство иногда при работе с примесями может быть решающим фактором, ограничивающим возможности эксперимента. По-видимому, исследования в этой области позволят выработать новые приемы рационального изменения радиационной стойкости различных соединений.

* * *

Внешние воздействия на кристалл, изменяющие подвижность и стационарные концентрации заряженных частиц и возбужденных состояний, как показывает опыт, изменяют скорость радиационно-химических процессов. Направление этих изменений может быть определено заранее и даже регулируемо в нужном направлении, если известен механизм радиолиза. Можно предполагать, что введение примесей в кристалл является эффективным методом контроля и регулирования процессов радиолиза.

Как показывает анализ экспериментального материала, в настоящее время предложено несколько механизмов влияния примесей на радиолиз, отражающих реальные процессы в кристаллической решетке.

1. Донорно-акцепторное взаимодействие примеси и продуктов радиолиза. Конкретное влияние примеси в этом случае в значительной степени зависит от радиационно-химических процессов в облученных кристаллах. Например, стадии радиолиза, идущие по радикальному механизму или с участием возбужденных состояний, будут мало чувствительны к примесям-донорам или акцепторам.

2. Генерация вакансий примесными ионами. Вакансию могут служить местом локализации электронов, дырок, способны увеличивать подвижность продуктов радиолиза, что ускоряет процессы рекомбинации. Часто одни и те же дефекты оказывают противоположное влияние на скорость процессов радиолиза. Например, добавка ионов кадмия, создающая катионные вакансию в решетке солей серебра, повышает радиационную стойкость оксалата серебра¹¹⁹, но способствует разложению карбоната серебра¹¹⁹⁻¹²¹. В данном случае механизм радиолиза конкретного соединения также является решающим.

3. Передача энергии излучения, поглощенного кристаллической решеткой, к примеси, подобно тому как это имеет место в органических системах¹¹³. При этом примесь сама разлагается, как бы защищая основное соединение.

4. Ускорение и углубление процессов радиолитического разложения солей за счет взаимодействия продуктов радиолиза «примесных» молекул и компонентов матрицы. Такой механизм характерен для кристаллоидратов или соединений со значительными включениями молекул воды.

Меньше внимания исследователи пока еще уделяли роли примесей в промежуточных стадиях радиационно-химических превращений. Не всегда детально изучался механизм внедрения посторонних атомов в кристаллическую решетку, и, следовательно, конкретная схема участия примеси в радиационных и радиационно-химических процессах.

При радиационно-химических исследованиях большое значение имеет предварительная подготовка образцов: закалка, термическая и радиационная тренировка. Этим факторам в дальнейших работах, по-видимому, также будет уделено должное внимание.

В заключение следует отметить, что в очень редких случаях роль примеси определяется одним из перечисленных механизмов, обычно это сложный многостадийный процесс. И первые успехи, достигнутые в данном направлении, позволяют надеяться, что будут выработаны надежные методы (и теоретическая основа), позволяющие управлять радиолизом неорганических соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Захаров, В. А. Невоструев, Л. В. Сериков, С. М. Рябых, А. А. Васильев, в сб. Радиационная физика неметаллических кристаллов, т. III, ч. 3, стр. 172, «Наукова думка», Киев, 1971.
2. А. С. Медведев, В. В. Громов, Изв. АН СССР, ОХН, 1972, 796.
3. Ч. Б. Лущик, Г. Г. Лайдья, М. А. Эланго, И. В. Яэк, в сб. Радиационная физика, т. I, Ионные кристаллы, стр. 15, «Зинатне», Рига, 1964.
4. Ч. Б. Лущик. Люминесценция ионных кристаллов, Тарту, 31, 19, (1966).
5. J. M. Schulman, J. W. Boag, Phys., State. Solidi, 3, 516 (1963).
6. V. M. Ritz, Phys. Rev., 142, 505 (1966).
7. M. A. Эланго, Физ. тв. тела, 10, 3434 (1968).
8. С. М. Муратов, М. Х. Муратова, Н. А. Яансон, М. А. Эланго, Там же, 11, 1582 (1969).
9. А. М. Саар, М. А. Эланго, Там же, 12, 2993 (1970).

10. Ч. Б. Лущик, М. А. Эланго, См. 1, стр. 12.
11. S. R. Mohanty, J. Sci. Res. Banaras (Hindi Univ.), 12, 299 (1961).
12. P. N. Moorthy, Proc. Chem. Symp. (Chandigarh.), 2, № 1, 186 (1970).
13. А. Е. Глауберман, А. В. Пудык, Физ. тв. тела, 11, 58 (1969).
14. В. И. Макаров, Л. С. Полак, Химия высоких энергий, 4, 3 (1970).
15. Л. П. Еремин, А. Н. Обливанцев, Там же, 5, 527 (1971).
16. В. В. Громов, Л. Г. Карасева, Там же, 1, 51 (1967); 5, 523 (1971).
17. Л. В. Сериков, Ю. Н. Сафонов, Ю. А. Захаров, Изв. Томского политехнического института, 251, 54 (1970).
18. В. И. Спицын, В. В. Громов, А. С. Медведев, В. Ф. Штанько, ДАН, 195, 643 (1970).
19. В. В. Громов, А. С. Медведев, В. Ф. Штанько, Химия высоких энергий, 6, 61 (1972).
20. Дж. Крофорд, М. С. Уиттельс, Материалы I междунар. конф. по мирному использованию атомной энергии, 7, стр. 795, Госнаучтеххимиздат, М., 1958.
21. А. А. Воробьев, Ионные и электронные свойства щелочногалоидных кристаллов, Изд. ТГУ, Томск, 1968.
22. А. А. Воробьев, Изв. Томского политехн. ин-та, 140, 14 (1965).
23. А. А. Воробьев, Изв. АН СССР, сер. физ., 29, 361 (1965).
24. А. А. Воробьев, Усп. химии, 36, 1065 (1967).
25. А. А. Воробьев, Изв. Томского политехн. ин-та, 176, 3 (1970).
26. А. А. Воробьев, Изв. Вузов, сер. физ., 8, 159 (1967); 10, 39 (1967).
27. А. С. Баберкин, ЖФХ, 35, 373 (1961).
28. G. Boyd, E. W. Graham, Q. V. Larson, J. Phys. Chem., 66, 300 (1962).
29. К. М. Салихов, А. А. Медвинский, В. В. Болдырев, Химия высоких энергий, 1, 381 (1967).
30. Ю. А. Захаров, В. А. Невоструев, Усп. химии, 37, 143 (1968).
31. J. Cunningham, J. Phys. Chem., 65, 628 (1961); 66, 779 (1962); 67, 1772 (1963).
32. J. Cunningham, Там же, 23, 843 (1962).
33. В. В. Свиридов, в сб. Фотохимич. и радиационнохимич. процессы в водных растворах и твердых телах, Изд. БГУ, Минск, 1970, стр. 5.
34. S. Jeltsche, Ann. Phys., 7, № 12, 1 (1958).
35. S. Suzuki, Ztschr. anorg. allg. Chem., 286, 288 (1956).
36. Л. Т. Бугаенко, Ю. А. Захаров, Л. В. Сериков, Изв. Томского политехн. ин-та, 251, 15 (1970).
37. S. M. Mohanty, J. Sci. Industr. Res., A21, 247 (1962).
38. C. Hochanadel, J. Radiat. Res., 16, 286 (1962).
39. J. Cunningham, Trans. Faraday Soc., 62, 2423 (1966).
40. Л. П. Еремин, А. Н. Обливанцев, В. В. Болдырев, Химия высоких энергий, 2, 176 (1968).
41. Л. П. Еремин, А. Н. Обливанцев, В. В. Болдырев, Там же, 3, 529 (1969).
42. А. Н. Обливанцев, В. В. Болдырев, Л. П. Еремин, В. М. Лыхин, Кинетика и катализ, 7, 1015 (1966).
43. А. Н. Обливанцев, В. М. Лыхин, В. В. Болдырев, Л. П. Еремин, В. Ф. Комаров, Изв. Томского политехн. ин-та, 176, 122 (1970).
44. Л. П. Еремин, В. М. Лыхин, А. Н. Обливанцев, В. В. Болдырев, ЖФХ, 41, 1180 (1967).
45. G. E. Boyd, T. G. Ward, J. Phys. Chem., 68, 3809 (1964).
46. C. Hochanadel, T. W. Dewis, J. Chem. Phys., 27, 333 (1957).
47. J. Cunningham, H. G. Heal, Trans. Faraday Soc., 54, 1355 (1958).
48. E. R. Johnson, J. Phys. Chem., 66, 755 (1962).
49. В. В. Свиридов, Фотохимия и радиационная химия твердых неорганических веществ, Изд. Высшая школа, Минск, 1964.
50. E. R. Johnson, J. Am. Chem. Soc., 80, 4460 (1958).
51. В. В. Громов, Химия высоких энергий, 3, 444 (1969).
52. В. И. Спицын, В. В. Громов, Л. Г. Карасева, ДАН, 159, 178 (1964).
53. Л. Г. Карасева, В. В. Громов, в сб. Радиационная физика, IV, Ионные кристаллы, «Зиннат», Рига, 1966, стр. 49.
54. В. В. Громов, Л. Г. Карасева, Internat. J. Radiation Phys. and Chem., 5, № 6 (1973).
55. Ю. А. Захаров, В. А. Невоструев, Изв. Томского политехн. ин-та, 176, 60 (1970).
56. W. C. Mosley, W. G. Moulton, J. Chem. Phys., 43, 1207 (1965).
57. M. Tetsou, O. Shigehiro, W. Terunobu, F. Kenji, K. Zenichiro, Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 1907 (1970).
58. H. G. Heal, Canad. J. Chem., 37, 979 (1959).
59. H. Bernhard, F. T. Jones, J. Phys. Chem., 74, № 8, 1700 (1970).

60. В. М. Лыхин, В. В. Болдырев, Химия высоких энергий, 1, 260 (1967).
61. J. Cunnigham, J. Phys. Chem., 70, 30 (1966).
62. P. Doig, T. W. Davis, Там же, 56, 764 (1952).
63. А. С. Баберкин, М. А. Проскурин, ДАН, 121, 492 (1958).
64. А. С. Баберкин, Там же, 126, 591 (1959).
65. В. М. Лыхин, Химия высоких энергий, 4, 541 (1970).
66. C. L. Aseltine, J. W. Kim, J. Phys. Chem. Solids, 29, 531 (1968).
67. R. C. Catton, M. C. R. Symons, J. Chem. Soc., (A) 446, 1393 (1966).
68. Л. Г. Карасева, В. В. Громов, В. И. Спицын, ДАН, 208, 131 (1973).
69. Л. Г. Карасева, В. В. Громов, Л. И. Степовая, Химия высоких энергий, 7, 175 (1973).
70. D. W. O'Neal, J. Phys. Chem. Solids, 21, 309 (1961).
71. H. Kop, J. Chem. Phys., 41, 573 (1964).
72. P. E. Wieggen, J. A. Cowen, J. Phys. Chem. Solids, 17, 26 (1960).
73. R. G. Martin, S. R. Huang, Adv. Nucl. Sci. Techn., Acad. Press N. Y.—L., 1966, т. 3, стр. 205.
74. E. R. Johnson, J. Am. Chem. Soc., 78, 5196 (1956).
75. C. L. Aseltine, Y. W. Kim, J. Phys. Chem. Solids, 28, 867 (1967).
76. A. Narasimhamurty, Indian. J. Pure Appl. Phys., 1, 175 (1963).
77. В. В. Болдырев, В. М. Лыхин, А. Н. Обливанцев, К. М. Салихов, Кинетика и катализ, 7, 432 (1966).
78. В. В. Болдырев, В. М. Лыхин, Химия высоких энергий, 2, 566 (1968).
79. В. В. Болдырев, Internat. J. Radiation. Phys. Chem., 3, 155 (1971).
80. S. Kaissis, A. G. Maddock, Trans. Faraday Soc., 65, 1083 (1969).
81. Т. Н. Горбунова, А. К. Пикаев, Химия высоких энергий, 5, 82 (1971).
82. Т. Н. Жукова, Б. Г. Ершов, А. К. Пикаев, Там же, 6, 376 (1972).
83. H. Bergnardi, F. T. Jones, J. Phys. Chem., 74, 1700 (1970).
84. В. М. Лыхин, В. В. Болдырев, Химия высоких энергий, 1, 260 (1967).
85. В. М. Лыхин, А. Н. Обливанцев, В. В. Болдырев, Изв. Томского политехн. ин-та, 139, 24 (1965).
86. Л. П. Еремин, А. Н. Обливанцев, Химия высоких энергий, 5, 256 (1971).
87. S. R. Mochanty, S. M. Nair, Current Sci., 36, 536 (1967); Radiochim. Acta, 13, 37 (1970).
88. Л. П. Еремин, А. Н. Обливанцев, Химия высоких энергий, 5, 459 (1971).
89. J. Cunnigham, J. Chem. Phys., 41, 3522 (1964).
90. J. Cunnigham, J. Am. Chem. Soc., 85, 3716 (1963).
91. Ю. А. Захаров, С. М. Рябых, Изв. Томского политехн. ин-та, 176, 107 (1970).
92. Ю. А. Захаров, В. А. Невоструев, в сб. Радиационная физика неметаллических кристаллов, «Наукова думка», Киев, 1967, стр. 397.
93. В. В. Болдырев, Э. Е. Зарко, А. А. Дерибас, Химия высоких энергий, 1, 177 (1967).
94. А. А. Васильев, Ю. Н. Сафонов, Ю. А. Захаров, Л. В. Сериков, Изв. Томского политехн. ин-та, 251, 26 (1970).
95. Л. И. Барсова, Б. Г. Ершов, Г. Ю. Попова, В. И. Спицын, ДАН, 184, 1124 (1969).
96. В. И. Спицын, Л. И. Барсова, Б. Г. Ершов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 1434.
97. В. И. Спицын, Б. Г. Ершов, Л. И. Барсова, Г. Ю. Попова, Там же, 1970, 1691.
98. Л. И. Барсова, Б. Г. Ершов, Г. Ю. Попова, В. И. Спицын, См. 1, стр. 188.
99. N. Horigan, J. Sobhanadri, Proc. Nucl. Phys. Solid. Stat. Phys., 3, 91 291 (1968).
100. Л. И. Барсова, Б. Г. Ершов, Г. Ю. Попова, В. И. Спицын, ДАН, 197, 1355 (1971).
101. R. J. Birgenau, Appl. Phys. Letters, 13, 193 (1968).
102. Л. Д. Ливанова, И. Г. Сайткулов, А. Л. Столлов, Физ. тв. тела, 11, 857 (1969).
103. C. Ronald, С. г., 270, N 7, 502 (1970).
104. F. J. Adrian, E. L. Cochran, V. A. Bowers, J. Chem. Phys., 51, 1018 (1969).
105. И. А. Парфиянович, Е. И. Шуралева, Оптика и спектроскопия, 7, 518 (1959).
106. W. Hayes, J. Appl. Phys. (Suppl.), 33, 329 (1962).
107. С. Джумбаев, в сб. Влияние примесей и дефектов на свойства кристаллов, «Илим», Фрунзе, 1970, стр. 82.
108. И. Я. Мелик-Гаякязян, Л. И. Рощина, Изв. Томского политехн. ин-та, Радиационная физика, 170, 23 (1969).
109. С. М. Минаев, Там же, стр. 35.

110. Н. С. Кравченко, Автореферат кандид. диссерт., Иркутский унив., Иркутск, 1972.
111. E. E. Schneider, Dissc. Faraday Soc., 1961, № 31, 176.
112. Б. Б. Шульгин, Ф. Ф. Гаврилов, А. П. Зырянов, Б. В. Синицын, А. П. Галев, Е. Г. Морозова, В. А. Петров, Неорганические материалы, 7, 1997 (1971).
113. А. М. Бродский, Ю. А. Колбановский, ДАН 139, 1081 (1961).
114. А. Невоструев, Ю. А. Захаров, Кинетика и катализ, 8, 210 (1967).
115. Ю. А. Захаров, В. А. Невоструев, ЖФХ, 42, 1156 (1968).
116. Ю. А. Захаров, С. М. Рябых, В. Д. Минаков, Изв. Томского политехн. ин-та, 251, 8 (1970).
117. Ю. А. Захаров, С. М. Рябых, В. Д. Минаков, См.¹, стр. 181.
118. K. G. Dharmawardene, A. G. Maddock, Chem. Commun., 1970, 549.
119. В. В. Болдырев, Ю. А. Захаров, В. И. Ерошкин, А. Б. Тронов, в сб. Труды II Всесоюзного совещания по радиационной химии, Изд. АН СССР, М., 1962, стр. 639.
120. Ю. А. Захаров, В. В. Болдырев, А. А. Алексеенко, Кинетика и катализ, 2, 365 (1961).
121. R. M. Haynes, D. A. Young, Dissc. Faraday Soc., 1961, № 31, 243.

Институт физической химии
АН СССР, Москва