

ОБРАЗОВАНИЕ ДИАМАГНИТНЫХ ПРОДУКТОВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ НИТРАТАХ
ПРИ ДЕЙСТВИИ КВАНТОВ СВЕТА С ЭНЕРГИЕЙ 5.58 ЭВ

Л. Д. Кригер, М. Б. Миклин, В. А. Ананьев

FORMATION OF DIAMAGNETIC PRODUCTS IN CRYSTALLINE NITRATES UNDER
THE ACTION OF LIGHT QUANTA WITH THE ENERGY OF 5.58 EV

L. D. Kriger, M. B. Miklin, V. A. Anan'ev

Работа выполнена при поддержке государственного задания № 2014/64.

Впервые исследован фотолиз светом с энергией квантов 5.58 эВ кристаллических нитратов калия, рубидия и цезия при 300К. Установлено, что продуктами фотолиза являются ионы нитрита и пероксонитрита. Изучена кинетика накопления продуктов фотохимического разложения и определены их квантовые выходы.

The photolysis of potassium, rubidium and cesium crystalline nitrates under light with the photon energy of 5.58 eV was investigated. Nitrite and peroxyxynitrite are the photolysis end-products. The accumulation of photochemical products was studied and quantum nitrite and peroxyxynitrite yields were calculated.

Ключевые слова: нитраты щелочных металлов, фотолиз, нитрит, пероксонитрит.

Keywords: alkali nitrates, photolysis, nitrite, peroxyxynitrite.

Введение

Низкоэнергетические возбужденные состояния нитрат-иона в кристаллах нитратов щелочных металлов имеют симметрию (в терминах точечной группы D_{3h}) $^1A_1''$, $^3E'$, $1^1E'$ и $2^1E'$ и возникают в результате переходов: $a_2'' \leftarrow a_2'$ ($\lambda_{\max} \sim 300$ nm), $a_2'' \leftarrow e''$ ($\lambda_{\max} \sim 250$ nm), $a_2'' \leftarrow e'$ ($\lambda_{\max} \sim 200$ nm) и $a_1' \leftarrow e'$ ($\lambda_{\max} \sim 185$ nm) [1].

Фотохимические процессы в кристаллических нитратах щелочных металлов подробно исследованы при действии света с длиной волны 254 нм [2–11], приводящего в основном к генерации электронно-возбужденных состояний $1^1E'$. Установлены основные продукты фотолиза кристаллических нитратов: пероксонитрит-ион, $ONOO^-$, нитрит-ион, NO_2^- , кислород, а также комплекс нитрита и кислорода, $[NO_2^- \dots O]$. На основании экспериментальных данных по кинетике накопления этих продуктов [2–5], фото[6–8, 11] и термоотжигу [6; 7] пероксонитрита и нитрита предложены механизмы фотолиза [2–7, 10].

Предполагается, что образование пероксонитрита обусловлено превращениями иона нитрата непосредственно из электронно-возбужденного состояния симметрии $1^1E_1'$. Образование нитрита и кислорода происходит через стадии интеркомбинационной конверсии первичного синглетного электронно-возбужденного состояния в триплетное и последующей диссоциации.

При воздействии более высокоэнергетических квантов (до ~ 6.0 эВ) генерируются те же электронные состояния иона нитрата ($1^1E'$), но с более высоким колебательным возбуждением, которые могут испытывать другие химические превращения, вследствие появления иных, энергетически разрешенных путей релаксации. В теоретическом исследовании диссоциации иона нитрата [12] показано, что при повышении энергии квантов выше 5.5 эВ возможно достижение порога спин-разрешенной диссоциации с образованием иона нитрита и синглетного атома кислорода. Это может привести к существенному росту квантового выхода нитрита. Кроме того, возможно образо-

вание радикальных продуктов диссоциации – диоксида азота, NO_2 , и атомарного иона кислорода, O^- . Образование этих парамагнитных продуктов, а также озонид-радикала, показано методом ЭПР при фотолизе нитрата калия при 300 К светом с энергией 6.7 эВ [13].

Цель данного исследования – определение состава и эффективности образования продуктов фотолиза кристаллических нитратов при действии света с энергией кванта 5.58 эВ.

Методика экспериментов

Все эксперименты выполнены при 300⁰ К. В работе были использованы кристаллические порошки нитратов марки «ХЧ». Фотолиз осуществляли с использованием эксилампы модели $KrCl_BD_P$ [14]. Максимум излучения лампы приходится на 222 нм. Мощность излучения лампы определялась фотоприемником Hamamatsu H8025-222. Интенсивность излучения составила $5.6 \cdot 10^{15}$ квант \cdot см $^{-2}$ \cdot с $^{-1}$. Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре X-диапазона РЭ-1306. ИК-спектры диффузного отражения регистрировали на фурье-спектрометре “Tenzo 27” в диапазоне 400–4000 см $^{-1}$ с разрешением 2 см $^{-1}$. В качестве исследуемых образцов использовали механические смеси поликристаллических нитратов с КВг в соотношении 1:10. Образцами сравнения служили нефотолизованные смеси солей нитратов с КВг. Спектры оптического поглощения монокристаллов нитратов регистрировали на спектрофотометре “Shimadzu 2450”.

Для определения пероксонитрита применяли спектрофотометрическую методику в основе, которой лежит определение пероксонитрита как окислителя в реакции с йодидом калия [15]. Содержание пероксонитрита оценивали по величине оптической плотности комплексного иона I_3^- при 355 нм, стехиометрически выделяемого в среде, создаваемой ацетатным или фосфатным буферами с pH 6–7 в условиях избытка йодида. Выбранные условия обеспечивают высокую скорость связывания пероксонитрита, опере-

жающую его изомеризацию в нитрат и предотвращают взаимодействие йодида с нитритом.

Для определения нитрита использовали методику спектрофотометрического определения с использованием резорцина [16], адаптированную к анализу фотолизированных нитратов. Растворение фотолизированных нитратов проводили в кислой среде (рН 2). Нитрит-ионы реагируют с резорцином, а образующийся нитрозопродукт взаимодействует с цирконил-ионами с образованием бледно-желтого хелата. Молярный коэффициент поглощения хелата при 347 нм равен $26700 \pm 500 \text{ M}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

Результаты и обсуждение

Возбуждение иона нитрата в состоянии симметрии $1^1E_1'$ (в терминах точечной группы D_{3h}) осуществляли при действии света с длиной волны 222 нм. При возбуждении нитратов щелочных металлов светом 254 нм возбуждаются главным образом состоянием $1^1E_1'$ (> 95 %) и в существенно меньшей степени $-1A_1''$ (< 5 %). При возбуждении светом 222 нм генерируются только состояния $1^1E_1'$.

Коэффициенты поглощения света указанных длин волн для кристаллов нитратов существенно различаются (таблица 1). Глубина фотолиза (> 95 % поглощения света) для света с $\lambda = 254 \text{ нм}$ составляет $(1 \div 3) \cdot 10^{-2} \text{ см}$, тогда как для света с $\lambda = 222 \text{ нм}$ - $(2 \div 3) \cdot 10^{-5} \text{ см}$.

Таблица 1

Коэффициенты поглощения фотолизующего света кристаллами нитратов щелочных металлов

	<i>NaNO₃</i>	<i>KNO₃</i>	<i>RbNO₃</i>	<i>CsNO₃</i>
$K_{254}, \text{ см}^{-1}$	$K_{\perp} = 47.2$ [17] $K_{\parallel} = 12.8$ [17]	$K_{\perp} = 60.3$ [17] $K_{\parallel} = 5.9$ [17]	24.0 [3]	34.1 [3]
$K_{222}, \text{ см}^{-1}$	$1.1 \cdot 10^5$ [18]	$1.1 \cdot 10^5$ [18]	$8.5 \cdot 10^4$ [18]	$8 \cdot 10^4$ [18]

Действие света 222 нм при 300⁰ К на кристаллические нитраты металлов вызывает появление индуцированного поглощения в УФ- и ИК-областях спектра с параметрами (положение максимумов и полуширина) аналогичными наблюдаемым для всех соответствующих нитратов при воздействии света 254 нм [3, 5, 7, 8, 19]. Исходя из этого, можно заключить, что качественный набор фотоиндуцированных продуктов при фотолизе светом 222 нм остается таким же. Дополнительно в ИК спектрах наблюдаются линии, обусловленные поглощением нитрита и пероксонитрита, образовавшихся, как представляется, на поверхности кристаллов. Изучение спектров ЭПР показало отсутствие каких-либо парамагнитных продуктов фотолиза во всех изученных нитратах.

Анализ растворов фотолизированных образцов нитратов показал наличие ионов нитрита и пероксонитрита. Была исследована кинетика накопления упомянутых продуктов при фотолизе (рис. 1 – 3).

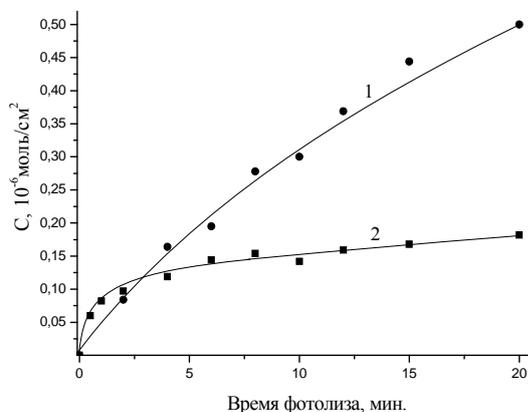


Рис. 1. Накопление 1 – NO₂⁻ и 2 – ONOO⁻ при фотолизе KNO₃ светом 222 нм

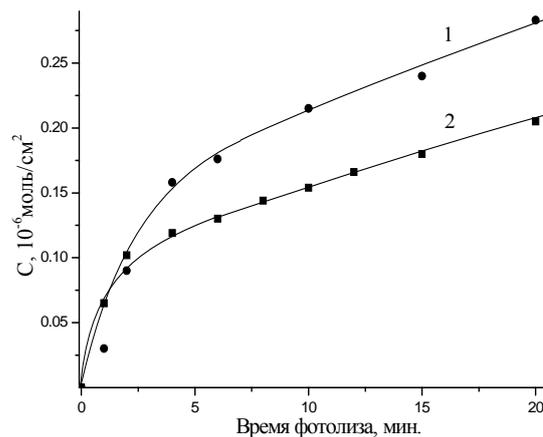


Рис. 2. Накопление 1 – NO₂⁻ и 2 – ONOO⁻ при фотолизе RbNO₃ светом 222 нм

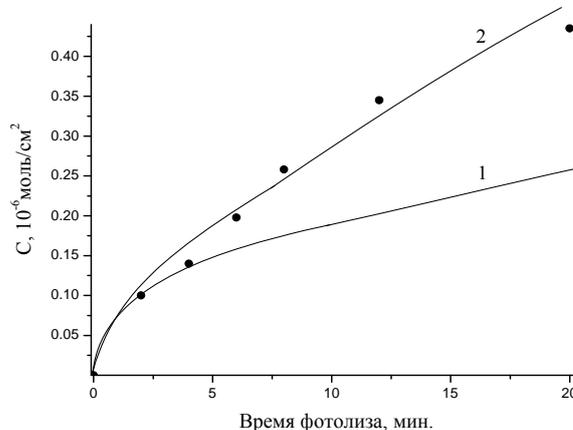


Рис. 3. Накопление 1 – NO₂⁻ и 2 – ONOO⁻ при фотолизе CsNO₃ светом 222 нм

Кривые накопления ионов нитрита и пероксонитрита при фотолизе нитратов близки к линейным на начальном участке до примерно одной минуты фотолиза, что позволяет рассчитать начальные квантовые выходы (таблица 1). При больших временах экспозиции кривые накопления пероксонитрита показывают довольно резкий изгиб с существенным уменьшением выхода. Одной из возможных причин этого может быть разогрев образцов в фотолизуемом слое. Это может вызывать термический отжиг пероксонитрита, который по нашим данным происходит при температурах 400, 340 и 360° К в нитратах калия, рубидия и цезия, соответственно. Исходя из интенсивности света, теплоемкости нитратов, глубины поглощающего слоя, доли энергии расходуемой на химические процессы следует, что скорость нагрева может достигать 15 градусов в секунду, без учета охлаждения. Этот фактор может оказаться существенным. Это требует экспериментальной проверки и будет предметом дальнейших исследований. По этой причине, чтобы избежать сильного разогрева, фотолиз проводили дробно по 10 – 20 с с интервалом 60 с между экспозициями.

Кинетика накопления ионов нитрита при фотолизе всех изученных нитратов светом 222 нм, в отличие от кинетики при фотолизе светом 254 нм, не являются линейной. Это наиболее вероятно связано как с обратными реакциями вследствие высоких локальных концентраций, так и с расходом ионов нитрата из-за большой плотности поглощенной энергии.

Сравнение квантовых выходов продуктов при фотолизе светом с длиной волны 222 и 254 нм (таблица 2) показывает их существенный рост при больших энергиях квантов для нитрита в 3.5 – 6 раз, а для пероксонитрита в 1.5 – 4 раза.

Причинами роста квантового выхода нитрита могут быть как появление вышеупомянутого спин-разрешенного канала диссоциации, так и повышение вероятности диссоциации по каналу диссоциации триплетных электронно-возбужденных состояний с ростом колебательного возбуждения. Кроме того, дополнительная кинетическая энергия осколочного атома кислорода может увеличивать вероятность его выхода из клетки, что предотвращает рекомбинацию осколков диссоциации. Рост выхода изомеризации (образования пероксонитрита) вероятно также связан с увеличением энергии колебательного возбуждения.

Таблица 2

Квантовые выходы образования ионов нитрита и пероксонитрита

Кристалл	$\phi_{254} (NO_2^-)$ [2]	$\phi_{222} (NO_2^-)$	$\phi_{254} (ONOO^-)$ [2]	$\phi_{222} (ONOO^-)$
	квант ⁻¹			
KNO ₃	0.012	0.076	0.13	0.21
RbNO ₃	0.017	0.081	0.06	0.23
CsNO ₃	0.026	0.09	0.08	0.25

Литература

- Anan'ev V., Miklin M. The optical properties of alkali nitrates single crystals // Optical materials. 2000. V. 14. № 4. P. 303 – 311.
- Невоструев В. А., Миклин М. Б. Фотолиз и радиолиз кристаллических нитратов щелочных металлов // Химия высоких энергий. 1987. Т. 21. № 2. С. 154 – 158.
- Ананьев В. А., Власкин В. А., Кригер Л. Д., Миклин М. Б. Фотолиз нитратов щелочных металлов // Химия высоких энергий. 1997. Т. 31. № 2. С. 114 – 117.
- Ананьев В. А., Миклин М. Б., Невоструев В. А. Фотохимическое разложение нитрата калия. Обратная кинетическая задача // Химия высоких энергий. 1990. Т. 24. № 2. С. 146 – 150.
- Plumb R. C., Edwards J. O. Color Centers in UV-Irradiated Nitrates // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 8. P. 3245 – 3247.
- Кригер Л. Д., Ананьев В. А., Невоструев В. А. Термический и фотохимический отжиг продуктов в фотолизированном нитрате калия // Химия высоких энергий. 1989. № 23. № 6. С. 506 – 509.
- Anan'ev V. Defects formation under photolysis of crystalline alkali nitrates // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2010. V. 15. № 012078.
- Миклин М. Б., Ананьев В. А., Нелюбина Н. В., Невоструев В. А. Оптические спектры продуктов фотолиза нитрата калия // Химия высоких энергий. 2003. Т. 37. № 6. С. 473 – 476.
- Anan'ev V., Miklin M. The peroxyxynitrite formation under photolysis of alkali nitrates // Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry. 2005. V. 172. № 3. P. 289 – 292.
- Юрмазова Т. А., Коваль Л. Н., Сериков Л. В. Фотохимическое превращение нитрат-иона в кристаллах KNO₃, KClO₃ и KClO₄ // Химия высоких энергий. 1984. Т. 17. № 2. С. 151 – 155.
- Anan'ev V., Miklin M., Nelyubina N., Poroshina M. Optical spectra of UV-irradiated rubidium and caesium nitrate crystals // Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry. 2004. V. 162. № 1. P. 67 – 72.
- Невоструев В. А. Роль низкоэнергетических возбужденных состояний нитрата в фотолизе и радиолизе кристаллов нитратов щелочных металлов // Химия высоких энергий. 1986. Т. 20. № 5. С. 425 – 429.
- Баннов С. И., Хисамов Б. А. Образование парамагнитных центров в нитрате калия под действием УФ-света // Химия высоких энергий. 1997. Т. 31. № 3. С. 220 – 222.

14. Ломаев М. И., Скакун В. С., Соснин Э. А., Тарасенко В. Ф., Шитц Д. В., Ерофеев М. В. Эксилампы – эффективные источники спонтанного УФ- и ВУФ-излучения // Успехи физических наук. 2003. Т. 173. № 2. С. 201 – 217.
15. Дягилева Е. П., Шрайбман Г. Н., Скибина А. В. Спектрофотометрические методики определения пероксонитрита и нитрита // Вестник КемГУ. 2011. № 1(45). С. 200 – 206.
16. Gabbay J., Almog Y., Davidson H., Donagi A. E. Rapid Spectrophotometric Micro-determination of Nitrites in Water // Analyst. 1977. V. 102. P. 371 – 376.
17. Ананьев В. А., Миклин М. Б. Определение коэффициентов поглощения в одноосных кристаллах // Журнал прикладной спектроскопии. 1992. Т. 57. № 56. С. 509 – 513.
18. Журавлев Ю. Н., Кравченко Н. Г., Поплавной А. С., Дзюбенко Ф. А. Оптические и фотоэмиссионные свойства нитратов щелочных металлов // Оптика и спектроскопия. 2002. Т. 92. № 2. С. 185 – 188.
19. Bannov S. I., Miklin M. B. DRIFT study of the products formed by radiolysis and photolysis of alkaline nitrates // Radiation Effect & Defects in Solids. 2002. V. 157. № 5. P. 509 – 514.

Информация об авторах:

Кригер Людмила Дмитриевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник кафедры аналитической химии КемГУ, eprlab@kemsu.ru.

Ludmila D. Kriger – Candidate of Chemistry, Senior Research Associate at the Department of Analytical Chemistry, Kemerovo State University.

Миклин Михаил Борисович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник кафедры физической химии КемГУ, miklin@kemsu.ru.

Mikhail B. Miklin – Candidate of Chemistry, Senior Research Associate at the Department of Physical Chemistry, Kemerovo State University.

Ананьев Владимир Алексеевич – доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии КемГУ, eprlab@kemsu.ru.

Vladimir. A. Anan'ev – Doctor of Chemistry, Professor at the Department of Analytical Chemistry, Kemerovo State University.

Статья поступила в редколлегию 28 июля 2014 г.