

О ВОЗМОЖНОСТИ ИЗУЧЕНИЯ ФОТОЛИЗА ТВЕРДЫХ СОЕДИНЕНИЙ И СПЕКТРАЛЬНОЙ СЕНСИБИЛИЗАЦИИ ЭТОГО ПРОЦЕССА

Г. А. КИСЛИН, Ю. А. ЗАХАРОВ

(Представлена научным семинаром кафедры радиационной химии)

В фотохимии твердых неорганических соединений практически отсутствуют работы по изучению кинетических закономерностей фотолиза твердых солей при облучении их монохроматическим светом и по влиянию на этот процесс различного рода добавок.

В настоящей работе описана установка для изучения кинетики фотолиза, а также оптической и химической сенсibilизации твердых соединений, и приводятся в качестве иллюстраций результаты по фотолизу некоторых систем на основе азидов тяжелых металлов. Схема установки приведена на рис. 1. Исследуемый образец помещается в

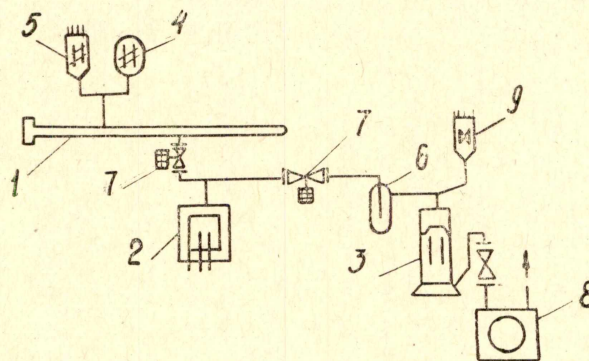


Рис. 1. Схема установки.

1 — реакционная ячейка; 2 — геттер-ионный насос; 3 — диффузионный насос; 4 — омегатрон РМО-4С масс-спектрометра ИПДО-1: (при совмещении); 5 — манометр ЛМ-2; 6 — вымораживающая ловушка; 7 — электромагнитный затвор; 8 — форвакуумный насос; 9 — манометр ЛТ-2

кварцевую реакционную ячейку (11), которая стандартным переходом кварц—молибден соединена с измерителем давления (5) и системой эвакуации. Освещение образца проводится через окно из оптического кварца монохромированным светом (спектрофотометр СФ-4) лампы ДРШ-1000. Реакционная ячейка откачивается комбинацией титанового

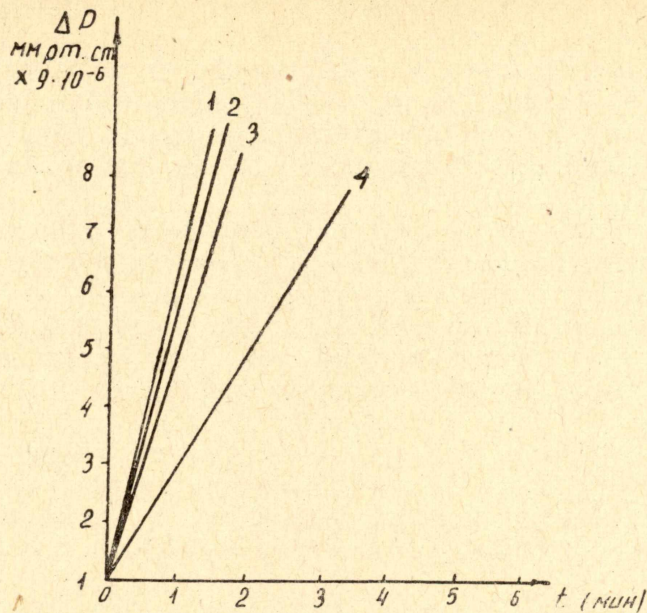


Рис. 2. Скорость фотолиза системы $\text{AgN}_3 + 5\% \text{SnO}_2$ в области поглощения добавки.
 1 — $\lambda = 500 \text{ м}\mu$; 2 — $\lambda = 600 \text{ м}\mu$; 3 — $\lambda = 546 \text{ м}\mu$;
 4 — $\lambda = 579 \text{ м}\mu$

сорбционного, диффузионного и форвакуумного насосов до давления около 10^{-7} тор.

В описанном выше варианте нами исследовались кинетические закономерности фотолиза азидов серебра и влияние на него окрашен-

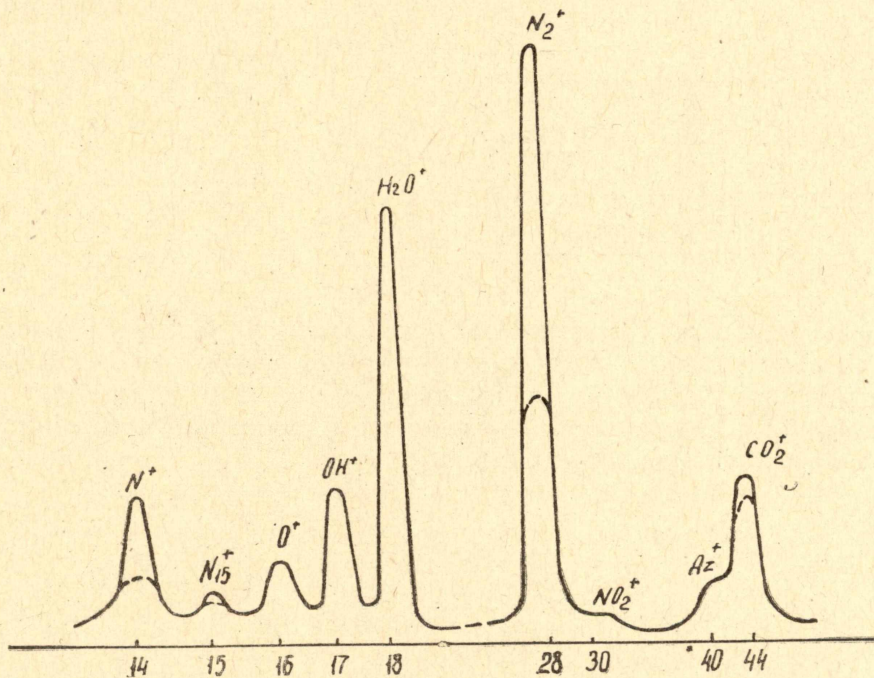


Рис. 3. Масс-спектр фотолиза азидов свинца (пунктиром показан фон)

ных неорганических полупроводниковых окислов. Установлено, что чистый азид серебра при освещении светом с $\lambda < 400 \text{ м}\mu$ практически не разлагается. Добавление пяти весовых процентов окрашенного окисла Cr_2O_3 (механическая смесь) делает азид серебра чувствительным к более длинноволновому свету в области поглощения добавки (рис. 2), что позволяет, по-видимому, говорить о спектральной сенсбилизации фотолиза.

Нами установлено, что совмещение описанной установки с омега-тронным масс-спектрометром ИПДО-1 позволяет провести анализ малых количеств газообразных продуктов фотолиза и четко определить спектральную границу начала фотохимического разложения. В качестве примера можно указать на определение края фотоактивного света для разложения азиды свинца. Основным продуктом фотолиза является азот.

Сопоставление масс-спектров до — и во время освещения монохромованным светом позволяет определить границу фотоактивного света для PbN_6 по увеличению тока ионов N_2^+ по сравнению с фоном. На рис. 4 приведены величины пиков тока ионов N_2^+ до освещения и

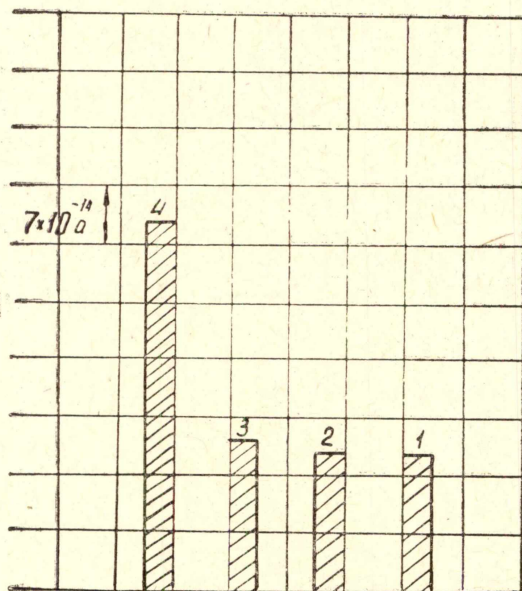


Рис. 4. Зависимость величины пика тока ионов N_2^+ от длины волны. 1 — фон; 2 — $\lambda = 436 \text{ м}\mu$; 3 — $\lambda = 405 \text{ м}\mu$; 4 — $\lambda = 366 \text{ м}\mu$

во время освещения различными участками спектра. Из рисунка видно, что фотолиз азиды свинца идет при облучении его светом с $\lambda < 405 \text{ м}\mu$. Установленное положение края фотоактивного света совпадает для PbN_6 с положением края полосы оптического поглощения и максимумом в спектральном распределении фототока.

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка	Напечатано	Следует читать
4	Табл. 4	Расщепление	Расщепление, гаусс
8	Рис. 2	1000 ,А	10000 ,А ⁰
19	1-ая снизу	В. М. Лихин ДАН СССР	В. М. Лыхин ДАН СССР
22	24 сверху	$O^{\ominus} = \square + 2e + 1/20_2$	$O^{\ominus} = \square^{\ominus} + e + 1/20_2$
23	13 сверху 16 сверху	За счет электронов Кристаллов постоянных	За счет захвата электронов кристаллов постоянным
28	7 снизу	$A^{\ominus} \rightleftharpoons A^{\ominus} + e$	$A^{\ominus} \rightleftharpoons A^{\ominus} + e$
36	12 снизу	Zoumeine	Roumeine
40	3 сверху	выходе	входе
44	5 снизу	(II)	(I)
47	3 сверху	и окружающее	в окружающее
51	Табл. I	NH_3^+	NH_3^+
51	Табл. I	HCl_{37}^+	HCl_{37}^+
54	Рис. 2	t (сек)	lgt (сек)
64	5 сверху	кристаллах позволяет получить с контроли- руемой величиной по- верхности	кристаллах с контролируемой величиной поверхности позволяет получить
69	8 сверху и 13 снизу	ПП-III	ПП-III
70	Табл. I	$0,99 + 1,06 \cdot 10^{13}$	$0,99 + 1,06 \cdot 10^{13}$
71	3 и 6 снизу авторы	А. Д. Уоббе Д. А. Захаров	А. Д. Уoffe Ю. А. Захаров
71	7 снизу	0,5 %	0,05 %
74	подпись под рис. 4	$lg \delta$	$lg \sigma_{\gamma}$
77	10 снизу подпись под рис. 1 и 2	$N_3^{\ominus} \rightleftharpoons N_3^0 + 1$	$N_3^{\ominus} \rightleftharpoons N_3^0 + e$
79	5 и 6 сверху	НО ClO	Н ₀ ClO ₃ ⁻
81	17 снизу	$Cl_4^{\ominus} \rightleftharpoons Cl_{4,1}, [ClO_4^{\ominus}]^*$	$ClO_4^{\ominus} \rightleftharpoons ClO_{4,e}, [ClO_4^{\ominus}]^*$
88	8 сверху	% 116δ	№ 1168
91	2 снизу	¹¹⁸ NH ₃	¹⁵ NH ₃
111	11 снизу	¹⁴ N ¹⁵ N ⁺ , ¹² C ¹⁶ O ⁺	¹² C ¹⁶ O ⁺ , ¹⁴ N ¹⁵ N ⁺
III.	1 снизу	Каделацы	Каденацы
126	7 сверху	Kj	KI
128	1 снизу	G=g+j	G=g+γ
132	11 сверху	V	V _к
146	5 снизу	спектрометрия	спектроскопия