

Г. И. ХАЙКИН, В. А. ЖИГУНОВ, П. И. ДОЛИН

**ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ЖИДКОГО АММИАКА
ПРИ ИМПУЛЬСНОМ ОБЛУЧЕНИИ БЫСТРЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 16 VI 1971)

При облучении жидкого аммиака импульсами быстрых электронов было установлено появление короткоживущей полосы оптического поглощения в ближней инфракрасной области спектра (¹⁻³). Ответственная за это поглощение частица была отождествлена с сольватированным электроном металламмиачных растворов, поскольку параметры полос поглощения этих частиц практически совпали. В пользу такого отождествления свидетельствовало и влияние температуры на положение максимума (^{2, 3}). Очевидно, дальнейшее сопоставление свойств облученного жидкого аммиака и металламмиачных растворов представляет значительный интерес с точки зрения изучения природы сольватированного электрона. Попытки обнаружить образование заряженных частиц в облученном жидком аммиаке предпринимались и ранее (^{4, 5}), однако из-за малых величин использованных доз и несовершенства техники регистрации результаты этих работ недостаточно точны и не позволяют провести строгое сопоставление с литературными данными по металл-аммиачным растворам.

В настоящей работе облучение проводилось одиночными электронными импульсами на линейном ускорителе У-12 с максимальным током в пучке 120 ма. Длительность импульса составляла 2 мсек., доза в импульсе варьировалась от 500 до 2000 рад. В работе использовалась термостатируемая ячейка для измерений в условиях импульсного облучения, позволяющая проводить одновременное изучение и регистрацию импульсов тока и короткоживущего оптического поглощения. Расстояние между плоско-параллельными платиновыми электродами составляло 0,3 см, площадь каждого 0,21 см². В ходе эксперимента на электроды подавалось стабилизированное напряжение величиной от 100 до 600 в. Методика очистки аммиака и термостатирование описаны ранее (^{2, 3}).

При действии импульса быстрых электронов на жидкий аммиак было обнаружено образование заряженных частиц, вызывающее обратимое увеличение электропроводности образца. Времена полураспада реакции, приводящей к гибели носителей зарядов после окончания действия импульса излучения, при 243 и 203° К составляли примерно 65 и 90 мсек. соответственно, при дозе за импульс около 500 рад. Начальный ток носителей зарядов, т. е. ток в момент окончания действия импульса, изменялся в зависимости от величины подаваемого на электроды напряжения. В пределах экспериментальной ошибки он оказался прямо пропорциональным величине напряжения (рис. 1). В более ранних работах по электропроводности облученных полярных систем (см., например, (⁶)), показано, что, независимо от конкретного механизма процесса гибели носителей зарядов, амплитуда токовой кривой определяется концентрацией частиц C_i , их подвижностями U_i , а также напряженностью поля E и выражается соотношением

$$I_0 = eEs \sum U_i C_i,$$

где e — заряд электрона, S — площадь электрода. По экспериментальным данным, представленным на рис. 1, по уравнению была определена сумма

произведений подвижностей на концентрацию заряженных частиц. Для 243°K эта величина оказалась равной $(4,15 \pm 0,91) \cdot 10^{12}$, а для 203°K — $(2,55 \pm 0,22) \cdot 10^{12} \text{ в}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$.

Задача разделения полученной суммы на составляющие величины не может быть решена в рамках эксперимента только по электропроводности облученного жидкого аммиака. С целью получить более конкретную информацию о подвижностях генерированных излучением короткоживущих частиц проведено непосредственное сравнение кинетики гибели оптического поглощения, отнесенного ранее к аммонизированному электрону, и кинетики гибели образовавшихся в результате действия излучения заряженных

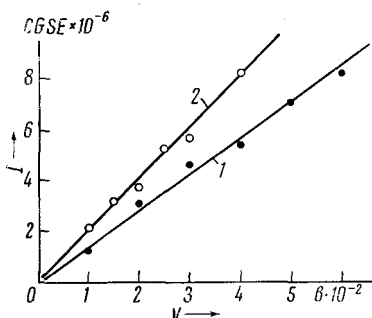


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость начального тока заряженных частиц в облученном жидком аммиаке от поданного на электроды напряжения. Доза в импульсе 1000 рад. 1 — 243°K , 2 — 203°K

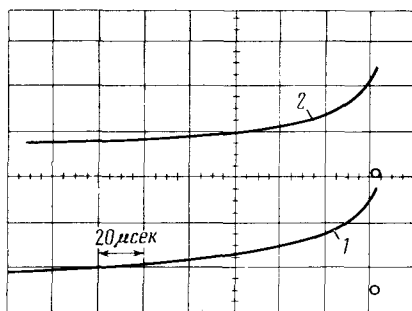


Рис. 2

Рис. 2. Осциллограмма, показывающая исчезновение тока заряженных частиц (1) и оптического поглощения (2) в жидком аммиаке, облученном одним импульсом быстрых электронов. Доза в импульсе 1700 рад, $T = 213^\circ \text{K}$, $\lambda = 1400 \text{ мμ}$

частиц. Как видно, полученные кинетические кривые практически совпали. При дозе за импульс ~ 1700 рад и температуре 213°K времена полураспада составляют около 20 мсек. Это определенно указывает на образование при радиоллизе жидкого аммиака заряженных частиц, поглощающих свет в ближней инфракрасной области. Если предположить, что выходы заряженных частиц радиолиза жидкого аммиака, т. е. их концентрации в момент окончания действия импульса, примерно равны, то можно оценить величины сумм их подвижностей.

Ранее для аммонизированного электрона по результатам оптических измерений нами была определена величина выхода, которая в интервале температур 213 — 243°K оказалась неизменной и равной $1,2 \pm 0,3$ частиц на 100 эв⁽³⁾. Тогда для сумм подвижностей заряженных частиц радиолиза жидкого аммиака получаем значения $(8,30 \pm 0,82) \cdot 10^{-3}$ и $(5,19 \pm 0,45) \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$ при 243 и 203°K соответственно. Эквивалентная проводимость металл-аммиачных растворов при бесконечном разбавлении составляет $10,59 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$ при 240°K ⁽⁷⁾ и $5,75 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$ при 201°K ⁽⁸⁾. Учитывая приближенность принятых при расчете предположений, а также очевидное различие в качественном составе частиц металл-аммиачных растворов и облученного жидкого аммиака, полученное совпадение величин можно считать удовлетворительным. Сумма подвижностей заряженных частиц, образующихся при облучении аммиака, очевидно, близка к величине подвижности аммонизированного электрона, так как другие частицы, образующиеся к моменту окончания действия импульса, сравнительно малоподвижны. Например, подвижность иона аммония составляет $1,47 \cdot 10^{-3}$, а иона NH_2^- — $1,72 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$ при 240°K ⁽⁹⁾.

Как и в случае металл-аммиачных растворов, для эквивалентной проводимости облученного жидкого аммиака выполняется правило Вальдена в интервале температур 203 — 243°K ($\Lambda_0 = 2,5$ — $2,6$).

Таким образом, полученные по электропроводности результаты, подтверждают выдвинутое на основании совпадения оптических свойств предположение об идентичности отрицательно заряженных частиц разбавленных металл-аммиачных растворов и облученного жидкого аммиака. Это является еще одним доказательством участия сольватированных электронов в радиационно-химических превращениях в полярных жидкостях. Имеется одно существенное отличие механизма процесса исчезновения заряженных частиц в аммиаке (например от механизма в облученной воде). Ранее нами было показано, что реакция аммонизированного электрона с ионом аммония является сравнительно медленной ⁽¹⁰⁾. При комнатной температуре константа скорости этой реакции составляет, по нашим данным, $3,2 \cdot 10^7 \text{ л} \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$. Таким образом, быстрый спад токовой кривой (рис. 2) не может быть обусловлен рекомбинацией противоположно заряженных частиц, как это имеет место, например, при радиоллизе воды, спиртов и других полярных жидкостей. Вероятнее всего, главный вклад и быстрое исчезновение импульса тока и оптического поглощения вносят реакции с радикалами, приводящие к гибели очень подвижных аммонизированных электронов. Важнейшей реакцией, вероятно, определяющей скорость исчезновения электронов в облученном жидком аммиаке, является реакция с NH_2 -радикалами. Окончательное исчезновение заряженных частиц радиолиза происходит по быстрой реакции рекомбинации с ионами аммония.

Институт электрохимии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
3 VI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ D. M. J. Compton, J. F. Bryant et al., Pulse Radiolysis, London — N. Y., 1965, p. 43.
- ² V. N. Shubin, V. A. Zhigunov et al., Adv. in Chem. Ser., **81**, 95 (1968).
- ³ Г. И. Хайкин, В. А. Жигунов, П. И. Долин, Хим. высоких энергий, **5**, 54 (1971).
- ⁴ R. Roberts, A. O. Allen, J. Am. Chem. Soc., **75**, 1256 (1953).
- ⁵ R. W. Ahrens, B. Suryanarayana, J. E. Willard, J. Phys. Chem., **68**, 2947 (1964).
- ⁶ Ю. И. Шаранин, В. Н. Шубин, П. И. Долин, ДАН, **195**, № 4 (1970).
- ⁷ E. C. Evers, P. W. Frank, J. Chem. Phys., **30**, 61 (1959).
- ⁸ F. Longo, Th. D. Thesis University of Pennsylvania, 1963; цит. по D. Berns, Adv. in Chem. Ser., **50**, 82 (1965).
- ⁹ W. L. Jolly, C. J. Hallada, In: Liquid Ammonia, The Chemistry of Non-Aqueous Solvents, N. Y., 1965.
- ¹⁰ Г. И. Хайкин, В. А. Жигунов, П. И. Долин, Хим. высоких энергий, **5**, 170 (1971).