

Е. И. МАЛЬЦЕВ, А. В. ВАНИКОВ

ИМПУЛЬСНЫЙ РАДИОЛИЗ ГЕКСАМЕТИЛФОСФОРТИАМИДА  
В ПРИСУТСТВИИ СОЛЕЙ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 8 IV 1971)

Известно, что при облучении некоторых жидкостей<sup>(1)</sup>, обладающих определенными физико-химическими свойствами, образуются короткоживущие восстановительные частицы — сольватированные электроны. С другой стороны, образование сольватированных электронов наблюдается при растворении в ряде жидкостей металлов. На примере гексаметилфосфортиамида (ГМФА) методом импульсного радиолиза исследовались спектры короткоживущего оптического поглощения в присутствии галоидных солей щелочных металлов. В работе использовалась методика, описанная ранее<sup>(2)</sup>. Как следует из литературных данных<sup>(3)</sup>, при растворении в ГМФА некоторых металлов наблюдается спектр оптического поглощения сложной формы с двумя максимумами в области 800 и 2100 м $\mu$ . Поглощение с  $\lambda_{\max}^I = 2100$  м $\mu$  однозначно приписывается сольватированному электрону ( $e_{\text{солв}}$ ), тогда как природа полосы с  $\lambda_{\max}^{II} = 800$  м $\mu$  не установлена.

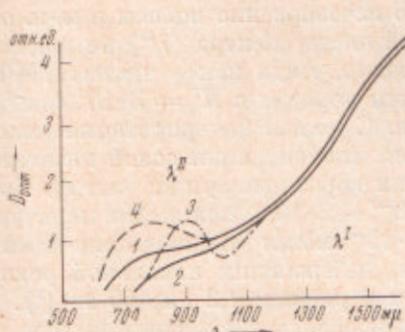


Рис. 1

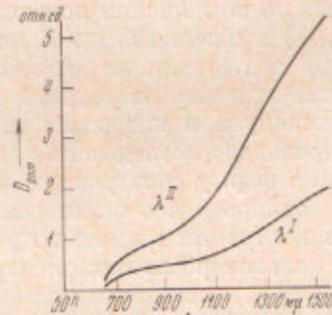


Рис. 2

Рис. 1. Спектры оптического поглощения в ГМФА. 1 — раствор  $\text{NaCl}$   $10^{-3}$  мол/л, импульсное облучение; 2 — раствор  $\text{KCl}$   $10^{-3}$  мол/л, импульсное облучение; 3 — раствор металлического  $\text{K}$  в ГМФА<sup>(3)</sup>; 4 — раствор металлического  $\text{Na}$  в ГМФА<sup>(3)</sup>.  $\lambda_{\max} = 950$  м $\mu$ ;  $\lambda_{\max}^I = 2100$  м $\mu$ ;  $\lambda_{\max}^{II} = 800$  м $\mu$ .

Рис. 2. Влияние концентрации соли на спектр поглощения  $e_{\text{солв}}$  (непосредственно после импульса). 1 —  $\text{NaBr}$ ,  $2 \cdot 10^{-3}$  мол/л, 2 —  $\text{NaBr}$ , 0,3 мол/л

В вакуумированных растворах  $\text{NaCl}$  и  $\text{KCl}$  (концентрация  $10^{-3}$  мол/л) при импульсном облучении (доза за импульс  $\sim 2 \cdot 10^{17}$  эв/мл) наблюдалась короткоживущая полоса оптического поглощения (рис. 1) в интервале от 600 до 1600 м $\mu$  (верхний предел используемой спектрофотометрической установки). В растворах указанных солей одновременно с полосой поглощения  $e_{\text{солв}}$  ( $\lambda^I$ ), максимум которой лежит в и.-к. области спектра, возникает дополнительное плечо в близкой и.-к. области ( $\lambda^{II}$ ). Как видно из рис. 1, положение в спектре определяется катионом металла растворенной соли. В случае раствора  $\text{NaCl}$  плечо сдвинуто в коротковолновую об-

ласть по сравнению с раствором KCl. Из-за отсутствия полосы поглощения при обычном растворении этих солей в ГМФА в указанном интервале спектра и появления ее при облучении этих солей следует, что наблюдаемое поглощение, вероятно, обусловлено катионами металла и частицей, генерируемой излучением.

Наблюдаемые полосы поглощения (рис. 1, 1 и 2) хорошо согласуются с литературными данными для спектров оптического поглощения растворов соответствующих металлов ГМФА (3). Анализ кинетических кривых

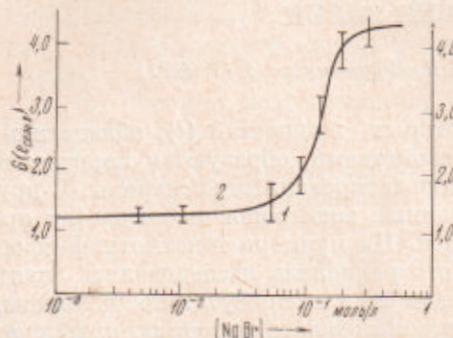


Рис. 3

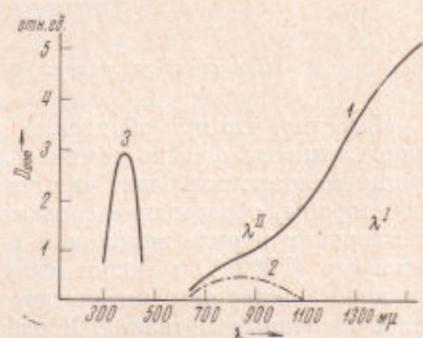
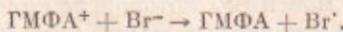


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость выхода  $e^-_{\text{сольв}}$  от концентрации растворенной соли. 1 — экспериментальные и 2 — теоретическая (рассчитанная по уравнению (3)) кривые

Рис. 4. Короткоживущее поглощение в ГМФА, NaBr, 0,2 мол/л. 1 — непосредственно после импульса; 2 — через 8 мкsec после импульса; 3 — спектр короткоживущего поглощения  $\text{Br}_2^-$

оптического поглощения показал, что исчезновение полосы в и.-к. области ( $e_{\text{сольв}}, \lambda^1$ ) и плеча в близкой видимой части спектра ( $\lambda^{11}$ ) не подчиняется реакции ни первого, ни второго порядка, тогда как в чистом ГМФА поглощение исчезало по реакции первого порядка с  $K^1 = 3 \cdot 10^5$  сек<sup>-1</sup> (4) во всем исследуемом интервале спектра. С целью интерпретации полосы  $\lambda^{11}$  было проведено исследование влияния концентрации солей щелочных металлов на форму спектров поглощения короткоживущих частиц. Концентрация варьировалась в интервале  $10^{-3}$  —  $3 \cdot 10^{-1}$  мол/л. По мере увеличения концентрации соли от  $10^{-3}$  до  $3 \cdot 10^{-2}$  мол/л радиационно-химический выход сольватированных электронов, избежавших начальной рекомбинации  $G$  ( $e_{\text{сольв}}$ ), оставался постоянным и равным 1,2 на 100 эв (4). В диапазоне от  $5 \cdot 10^{-2}$  до  $3 \cdot 10^{-1}$  мол/л наблюдалось увеличение выхода сольватированных электронов. Суммарный выход  $G$  ( $e_{\text{сольв}}$ ) определялся по антраценид-иону (4). Эффект увеличения интенсивности полос  $\lambda^1$  и  $\lambda^{11}$  при дозе  $2 \cdot 10^{17}$  эв/мл для двух концентраций соли NaBr представлен на рис. 2 (непосредственно после окончания импульса). На рис. 3 приведена экспериментально полученная зависимость  $G$  ( $e_{\text{сольв}}$ ) от концентрации растворенной соли. Как видно, по мере увеличения концентрации соли  $G$  ( $e_{\text{сольв}}$ ) после резкого возрастания достигает предельного значения 4,2 на 100 эв, которое естественно связать с выходом начальной ионизации  $G$  (и.и.). Эффект увеличения выхода сольватированных электронов до значения выхода начальной ионизации, насколько нам известно, для конденсированной фазы ранее не наблюдался. Возрастание  $G$  ( $e_{\text{сольв}}$ ) до  $G$  (и.и.) = 4,2 при концентрации NaBr 0,3 мол/л может иметь место в случае, если реакция (1) препятствует начальной рекомбинации электронов с ГМФА<sup>+</sup>:



Другими словами, характеристическое время реакции (1)  $t_1$  должно быть  $\leq t_{\text{и.и.}}$  (время начальной рекомбинации). Используя значения подвиж-

стей, полученные в (4), при концентрации соли 0,3 мол/л из выражения

$$t_1 \leq \varepsilon (l^3 - r^3) / 4,32 \cdot 10^{-7} (\mu_+ + \mu_-), \quad (1)$$

где  $\varepsilon$  — диэлектрическая постоянная, принимается равной статической диэлектрической постоянной,  $l$  — максимальное расстояние между ГМФА<sup>+</sup> и Br<sup>-</sup>,  $\mu_+$  и  $\mu_-$  — подвижности ГМФА<sup>+</sup> и Br<sup>-</sup>, см<sup>2</sup>/в·сек, получаем величину  $t_1 \leq 10^{-10}$  сек, т. е. в ГМФА  $t_{\text{в.р.}} > 10^{-10}$  сек, что хорошо согласуется с данными, полученными ранее для кетонов (5). Влияние концентрации растворенной соли на выход сольватированных электронов отмечалось в ряде работ (6-8), однако в большинстве случаев эффект наблюдался косвенно. В настоящей работе увеличение  $G(e_{\text{сольв}})$  регистрировалось непосредственно по возрастанию полосы поглощения  $e_{\text{сольв}}$ . Следует отметить, что интенсивность полосы  $\lambda^{\text{II}}$  с ростом концентрации увеличивалась вдвое, тогда как поглощение  $\lambda^{\text{I}}$  возрастало в три раза. Характеристические времена жизни полос  $\lambda^{\text{I}}$  и  $\lambda^{\text{II}}$  различны, т. е. через  $\Delta t$  (время исчезновения в системе  $e_{\text{сольв}}$  с  $\lambda^{\text{I}}$ ) наблюдался лишь спектр  $\lambda^{\text{II}}$  (рис. 4). Учитывая, что в системе имеет место реакция взаимодействия атомов брома с анионами Br<sup>-</sup>



следует ожидать появления поглощения Br<sub>2</sub><sup>-</sup>. Действительно, по мере увеличения концентрации NaBr одновременно с возрастанием  $G(e_{\text{сольв}})$  увеличивалась интенсивность полосы поглощения, обнаруженной в у.-ф. области с  $\lambda_{\text{max}} = 360$  мк (рис. 4, 3). Обнаруженный спектр совпадает со спектром, приведенным в работе (9).

Обозначим сечение реакции (I)  $\sigma_1$ , а реакции рекомбинации электрона с материальным ионом  $\sigma_{\text{II}}$ , тогда, очевидно, скорость реакции (I) равна  $\sigma_1 [\text{Br}^-]$ . Если предположить, что вводимая соль способствует стабилизации термализованных электронов в виде (Me<sup>+</sup>)e<sup>-</sup>, то эффективная скорость реакции рекомбинации равна в общем случае  $\sigma_{\text{II}} / [\text{Na}^+]^n$ . Тогда увеличение выхода сольватированных электронов определяется как

$$\frac{[G(\text{и. и.}) - G(e_{\text{сольв}})] \sigma_1 [\text{NaBr}]}{\sigma_{\text{II}} / [\text{NaBr}]^n + \sigma_1 [\text{NaBr}]} \quad (2)$$

Таким образом, выражение для  $G(e_{\text{сольв}})$  в случае двух конкурирующих процессов выражается как

$$G(e_{\text{сольв}}) = G_0(e_{\text{сольв}}) + \frac{G(\text{и. и.}) - G_0(e_{\text{сольв}})}{1 + \sigma_{\text{II}} / \sigma_1 [\text{NaBr}]^{n+1}}. \quad (3)$$

Совпадение экспериментально полученной зависимости  $G(e_{\text{сольв}})$  от концентрации соли с кривой, построенной по выражению (3), наблюдается в том случае, если  $n = 2$  (рис. 3). Отношение вероятностей  $\sigma_{\text{II}} / \sigma_1$  принимается постоянным во всем интервале концентраций и равным  $1,9 \cdot 10^{-4}$ . Аналогичная зависимость наблюдалась в работе (7), в которой, однако, не предполагалось наличия стабилизации  $e_{\text{сольв}}$  ( $n = 0$ ). Объяснением кубической зависимости  $G(e_{\text{сольв}})$  от концентрации соли может служить тот факт, что в ГМФА, подобно воде (10) и диметоксистану (11), возможна стабилизация электронов катионами металлов не только в виде (Me<sup>+</sup>)e<sup>-</sup>, но и как (Me<sup>+</sup>)e<sub>2</sub><sup>-</sup>. Наличием подобной стабилизации следует объяснить появление полосы поглощения  $\lambda^{\text{II}}$ , возникающей как при импульсном облучении растворов солей, так и при растворении металлов. В том и другом случае параллельно с сольватацией происходит стабилизация электронов на катионах металлов.

Авторы выражают благодарность проф. Н. А. Бах за постоянный интерес к работе и обсуждение результатов.

Институт электрохимии  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
8 IV 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. К. Пикаев, Сольватированный электрон в радиационной химии, «Наука», 1969. <sup>2</sup> А. В. Ваников, Е. И. Мальцев, Н. А. Бах, ДАН, **195**, № 5 (1970).  
<sup>3</sup> J. M. Brooks, R. R. Dewald, J. Phys. Chem., **72**, 2655 (1968). <sup>4</sup> Е. И. Мальцев, А. В. Ваников, Хим. высоких энергий, **5**, № 3 (1971). <sup>5</sup> А. В. Ваников, Е. И. Мальцев, там же, **5**, № 2 (1971). <sup>6</sup> S. Agai et al., J. Phys. Chem., **79**, 2102 (1970). <sup>7</sup> T. Sawai, W. H. Hamill, J. Phys. Chem., **52**, 3843 (1970). <sup>8</sup> J. H. Baxendale et al., Trans. Farad. Soc., **66**, 1996 (1970). <sup>9</sup> B. Cergcek et al., Science, **145**, 43 (1964). <sup>10</sup> C. Copinatham et al., J. Phys. Chem., **74**, № 23 (1970).  
<sup>11</sup> S. H. Glarum, J. H. Marshall, J. Chem. Phys., **52**, 5555 (1970).