

Н. А. ЦАЛЬ, Ю. В. КАРАВАН, Р. И. ДИДЫК, О. П. ДРАГАН

**ВЫДЕЛЕНИЕ ГАЗООБРАЗНЫХ КОМПОНЕНТ
ЩЕЛОЧНОГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ ПРИ РАДИОЛИЗЕ**

(Представлено академиком А. П. Александровым 5 VII 1974)

В работе (1) при помощи омегатронного масс-спектрометра было обнаружено выделение хлора из радиационно облучаемого кристалла NaCl в виде дискретных выбросов, а в интервале температур (T) 300—380° С наблюдались почти периодические пульсации газа, причем их частота и амплитуда увеличиваются по мере повышения T рентгеновского облучения. При исследовании процесса радиолиза возникает естественный вопрос: происходит ли параллельное выделение щелочного металла из кристалла или же он накапливается в виде отдельной фазы в кристалле и обуславливает известные коллоидальные полосы поглощения. Мы решили продолжить масс-спектрометрические исследования радиолиза по методике, описанной в (1). По причине, которая будет указана ниже, масс-спектрометрические эксперименты вначале не позволяли обнаружить выделение металла. Так как выход галогена из кристалла является все же твердо установленным фактом, мы предположили, что при этом должно происходить обогащение поверхности атомами щелочного металла (металлизация поверхности). Для проверки сделанного предположения было проведено

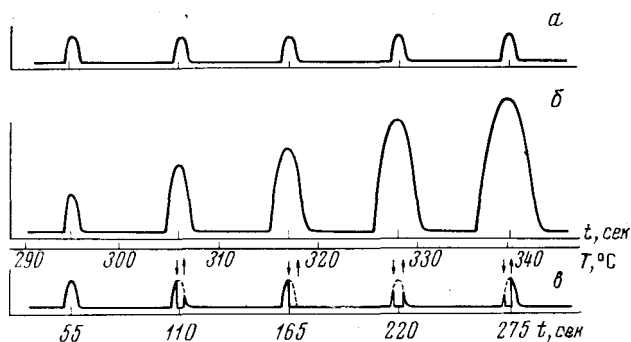


Рис. 1. Зависимость ионного тока Na^+ от времени рентгеновского облучения кристалла $\text{NaCl}-\text{O}^{2-}$ (трубка с W-анодом, $v=45$ кв, $I=10$ ма). Температура образца (290°) поддерживалась постоянной (а, в) и монотонно возрастала (б)

исследование состава поверхности при помощи рентгеновского микроанализатора MAP-2. Одна половина сколотой пластинки NaCl облучалась на протяжении 25 мин. при $T=310^\circ\text{C}$, другая же оставалась необлученной. Рентгеновский микрозонд перемещался от неокрашенной области к окрашенной. При переходе границы раздела, однако, не было обнаружено сколь-нибудь заметного увеличения содержания натрия (или соответствующего уменьшения хлора), т. е. эти опыты установили, что приповерхностные слои кристалла в процессе облучения сохраняют стехиометричный состав и, таким образом, наводили на мысль, что при радиационном

облучении выделение галогена должно сопровождаться выделением металла. Повторно проведенные масс-спектрометрические исследования действительно показали, что при радиационном облучении одновременно с выделением хлора выделяется натрий*. Выделение металла, как и галогена, носит дискретный характер, однако важным отличием является то, что его выбросы во всем температурном интервале строго периодичны (рис. 1а), а их частота значительно меньше. Минимальная T , при которой фиксируется выделение металла, совпадает с T начала выделения галогена и равна 285°C . С повышением T амплитуда пиков возрастает, но частота выделения металла остается постоянной (рис. 1б). Для доказательства того, что наблюдаемые пики действительно отражают процесс газовой выделении, а не являются эффектом прибора, были проведены эксперименты по выключению высокочастотного поля масс-спектрометра в моменты, когда самописец вычерчивал изменение ионного тока в результате выброса металла. При этом действие радиации на кристалл продолжалось. На рис. 1в моменты выключения и включения масс-спектрометра обозначены соответственно стрелками, направленными вниз и вверх. Оказалось, что при повторном включении форма кривой изменения тока оставалась такой же, как если бы временного выключения прибора не происходило. Эти опыты доказывают, что пульсирующее выделение вещества при облучении представляет собой объективно существующий процесс.

Определялась зависимость кинетики диссоциации кристалла от энергии рентгеновских квантов и интенсивности облучения. При этом напряжение на рентгеновской трубке с W-анодом менялось от 20 до 55 кв, а ток накала от 2 до 16 ма. Установлено, что энергия квантов не оказывает влияния как на частоту появления, так и на амплитуду пиков выделяющихся компонент. Увеличение тока накала трубки приводит к возрастанию амплитуды пиков натрия. Особенно резкой оказалась зависимость периода пульсаций металла от интенсивности облучения (рис. 2). Из рис. 2, 1 видно, что изменение тока от 2 до 20 ма приводит к изменению периода от 195 до 45 сек. Столь большие периоды между выбросами металла являются одной из причин того, что в предыдущих экспериментах нам не удалось зафиксировать выделение натрия.

Исследовалась зависимость выделения продуктов радиолиза от степени дефектности кристалла. Были приготовлены образцы четырех типов: 1) выколотые из монокристаллического блока пластинки; 2) мелкоколотые образцы; 3) образцы предварительно деформированные на 3% и, наконец, 4) мелкодисперсный порошок, приготовленный путем растирания монокристалла в ступке. Вес образцов во всех случаях был одинаковым. По сравнению с исходным монокристаллом интенсивность выделения металла из образцов с повышенной дефектностью резко увеличивается (из порошка — в 50 раз), однако период между выбросами и температурой начала выделения компонент остаются прежними. На рис. 3 показана температурная зависимость ионного тока Na^+ в максимуме полос для четырех указанных образцов. При облучении мелкодисперсного порошка дискретное выделение хлора не проявляется, вероятно, из-за перекрытия

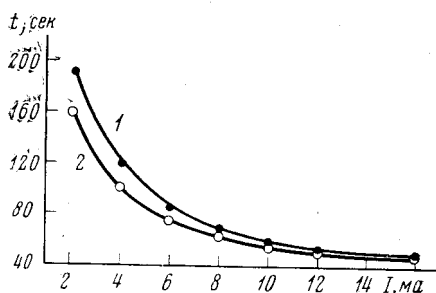


Рис. 2. Зависимость периода выбросов натрия от величины тока рентгеновской трубки (1). 2 — соответствует минимальному времени облучения, необходимому для выброса металла

* Напомним, что T плавления Na $98,7^\circ\text{C}$, при давлении 10^{-5} мм рт. ст. кипение натрия начинается уже при $T=155^\circ$ (²).

большого числа отдельных пиков. Интенсивное выделение газа приводит к резкому увеличению давления в масс-спектрометрической лампе, поэтому измерения на порошках возможны лишь в узком температурном интервале.

Если в процессе рентгеновского облучения изменять величину поверхности образца (путем экранирования свинцовой пластинкой), то наблюдается прямая зависимость величины тока ионов Na^+ от величины облучаемой поверхности (рис. 4).

Для выяснения того, в каком виде происходит выделение компонент кристалла при радиолитизе — в виде ионов или нейтральных атомов, был проведен следующий эксперимент. В стеклянную трубку между образцом

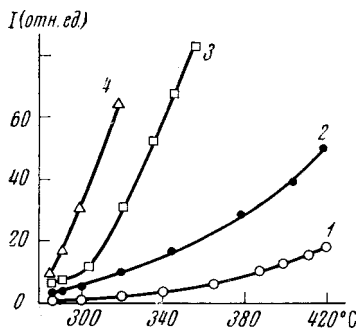


Рис. 3

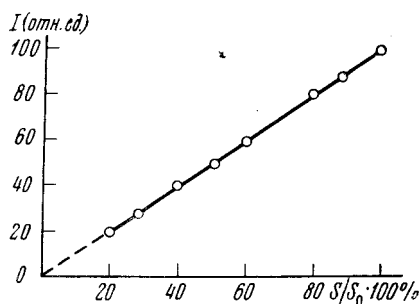


Рис. 4

Рис. 3. Температурная зависимость полного тока Na^+ в максимуме холос от степени дефектности кристалла $\text{NaCl}-\text{O}_2^-$: 1 — исходная пластинка монокристалла; 2 — мелкоколотые образцы; 3 — образец предварительно деформированный на 3%; 4 — мелкодисперсный порошок

Рис. 4. Зависимость интенсивности выделения натрия от величины облучаемой поверхности образца

и датчиком омега-тронного масс-спектрометра РМО-4С была введена металлическая сетка, на которую подавалось постоянное напряжение различного знака. Изменение знака потенциала сетки не приводило к изменению тока, обусловленного натрием или хлором в процессе облучения кристалла. Отсюда был сделан вывод, что выделение галогена и металла происходит в нейтральном виде. Регистрация ионного тока хлора на массе 35 и 70 позволила установить, что галоген выделяется как в молекулярном, так и в атомарном виде.

Важным, с нашей точки зрения, является результат следующих экспериментов. В различные моменты времени (на вершине максимума, до и после его появления) мы прекращали радиационное облучение и следили за выделением вещества. Оказалось, что для каждого периода τ существует некоторое минимальное время облучения $t < \tau$, необходимое для реализации выброса металла. Например, если при периоде $\tau = 70$ сек. облучение прекращалось за 10 сек. до появления пика, то выброс металла мог быть зафиксирован на ленте самописца в ожидаемый момент (т. е. на 70 секунде), при этом форма пика становилась несколько видоизмененной. Если же прекращение облучения имело место за время большее 10 сек., то выброс натрия уже не наблюдался. Этот результат свидетельствует о том, что роль радиации сводится, главным образом, к созданию определенного количества нейтральных атомов металла и галоида, необходимых для формирования скоплений критического размера. Само же формирование скоплений и их «созревание» до критической величины происходит за счет теплового стимулирования процессов диффузии и поверхностной миграции.

Представляют интерес поиски обнаруженного явления пульсаций газа в других ионных кристаллах. В частности мы исследовали процесс радио-

лиза в монокристаллах NaBr, легированных двухзарядными ионами кислорода O^{2-} . Эта примесь, как известно ⁽³⁾, сильно понижает радиационную стойкость кристаллов и ее присутствие является необходимым условием протекания радиолиза при высоких температурах. Масс-спектрометрическое исследование показало, что, как и в случае NaCl, выделение брома и натрия из кристалла NaBr имеет дискретный характер. Начало выделения наблюдается при $T=105^\circ$, при этой же температуре в спектре поглощения появляется интенсивная X-полоса коллоидального типа. Частота пульсаций брома увеличена по сравнению с хлором примерно в 2,5 раза, частота же выбросов натрия в NaBr оказалась равной частоте выбросов металла из NaCl (при одинаковой интенсивности облучения). Таким образом, пульсирующее газовыделение из кристаллов при их радиолизе является, по-видимому, общей закономерностью.

Как и в предыдущей работе ⁽¹⁾, мы считаем, что при радиационном облучении кристалла происходит сепарация электронных и дырочных продуктов радиолиза (коллоидальных центров щелочного металла и кластеров галогена). В объеме кристалла, главным образом около различных дефектов, а также на его внешней поверхности возникают зародыши новой фазы. Когда скопления атомов металла или галогена достигают критического размера (или критического давления внутри кристалла), происходит выброс вещества. Но так как генерация нейтральных атомов металла и галогена при облучении происходит непрерывно, то через определенный промежуток времени опять возникнут скопления атомов, и процесс начнет периодически повторяться. Для понимания радиолиза важное значение имело бы установление относительной роли поверхности и объема кристалла в процессе газовыделения. Который из этих источников имеет первостепенное значение, покажут дальнейшие исследования.

Львовский государственный университет
им. Ивана Франко

Поступило
5 VI 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. А. Цаль, Ю. В. Караван и др., ДАН, т. 219, № 2 (1974). ² Справочник химика, т. 1, Л., 1963, стр. 598. ³ N. A. Tsai, R. I. Didyk, Phys. Stat. Solidi, B, v. 51, 891 (1972).