

СПЕКТРАЛЬНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ НИТРИТА ПРИ ФОТОЛИЗЕ НИТРАТОВ КАЛИЯ И НАТРИЯ

М.Б. Миклин, В.А. Власкин, Л.Д. Кригер, В.А. Невоструев

Исследована спектральная зависимость квантового выхода образования ионов нитрита при фотолизе при 300 К кристаллического нитрата калия. Изучено влияние температуры на скорость образования ионов нитрита при возбуждении иона нитрата в разные электронные состояния. Оценены соответствующие энергии активации в диапазоне от комнатной температуры до температуры плавления. Показано, что направление и эффективность химической деградации электронного возбуждения определяется симметрией возбужденного состояния и структурой кристалла.

ВВЕДЕНИЕ

Нитрат-ион относится к точечной группе D_{3h} и его верхние занятые молекулярные орбитали имеют симметрию a_2' , e' , e'' , а низшие свободные молекулярные орбитали - a_2'' , a_1' , причем последняя в кристаллах в результате небольшого смешивания с s - орбиталями катиона образует первую зону проводимости имеющую в основном анионный характер. Полуколичественная модель структуры энергетических состояний в нитратах, изложенная в [1], позднее подтвердилась расчетами и экспериментально [2, 3]. Низкоэнергетические возбужденные состояния симметрии $^1A_1''$, $^3E'$ и $^1E'$ возникают в результате переходов [4]: $a_2'' \leftarrow a_2'$ (положение максимума поглощения, $\lambda_{\max} \sim 300$ нм, сила осциллятора, $f \sim 10^{-4}$), $a_2'' \leftarrow e''$ ($\lambda_{\max} \sim 250$ нм, $f \sim 10^{-5}$), $a_2'' \leftarrow e'$ ($\lambda_{\max} \sim 200$ нм, $f \sim 10^{-1}$).

В настоящее время фотолиз кристаллических нитратов щелочных металлов довольно подробно изучен только при действии света с $\lambda_{\max} = 253,7$ нм при возбуждении нитрат-иона, в основном, в состояние симметрии E' (см. [5-8] и ссылки в них). Показано, что конечными продуктами фотолиза являются ион нитрита, NO_2^- , кислород и ион пероксонитрита, $ONOO^-$ - перекисный изомер иона нитрата.

Цель настоящей работы изучить спектральную зависимость фотолиза кристаллических нитратов натрия и калия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали нитраты натрия и калия марки "ХЧ", трижды перекристаллизованные из бидистиллата. Монокристаллы выращивали охлаждением насыщенных растворов солей. Из порошков прессовали таблетки диаметром 16 мм и толщиной, соответствующей полному поглощению фотолизующего света в

каждом конкретном эксперименте.

Фотолиз образцов проводили в термостатированной ячейке. В качестве источников света использовали: 1) ртутную лампу среднего давления в комплекте со светосильным монохроматором для изучения спектральной зависимости квантового выхода; 2) $\lambda = 253,7$ нм - ртутная лампа низкого давления с увиолевым баллоном; 3) $\lambda \geq 310$ нм - ртутная лампа высокого давления в комплекте со светофильтром, пропускающим свет с $\lambda \geq 310$ нм. Интенсивность света измеряли калориметром ИМО-2Н.

Содержание NO_2^- в образцах определяли спектрофотометрией [9], образуемого нитрит-ионами азосоединения ($\epsilon_{435} = 2400$ м M^{-1}) после растворения образца в воде при pH=7. Определение $ONOO^-$ осуществляли потенциометрическим титрованием раствором перманганата [10] после растворения образца в 1М растворе КОН.

Для учета термического разложения нитратов проводили параллельные эксперименты в отсутствие освещения. Далее в тексте экспериментальные данные по фотохимическому образованию NO_2^- приводятся за вычетом его концентрации, обусловленной термическим разложением.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Возбуждение состояния симметрии A_1'' . Длительное облучение образцов KNO_3 светом с $\lambda \geq 310$ нм в течении 48 часов в диапазоне температур 290 - 395 К не приводит к образованию ионов $ONOO^-$ и NO_2^- . С учетом спектра излучения лампы, спектра пропускания светофильтра и спектра поглощения нитрата реально поглощается только свет с длиной волны 334 нм. Фотохимическое разложение нитрат-ионов с образованием нитрита под действием этого света наблюдается только при температуре выше 400 К

СПЕКТРАЛЬНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ НИТРИТА

(рис.1). Пероксонитрит-ион в этих условиях не обнаружен. Накопление NO_2^- происходит с постоянной скоростью, температурная зависимость которой хорошо описывается уравнением Аррениуса с энергией активации $0,57 \pm 0,03$ эВ (рис. 2). Влияние кислотности (pH) раствора, в котором производили растворение фотолизированных образцов, на выход нитрит-ионов не обнаружено.

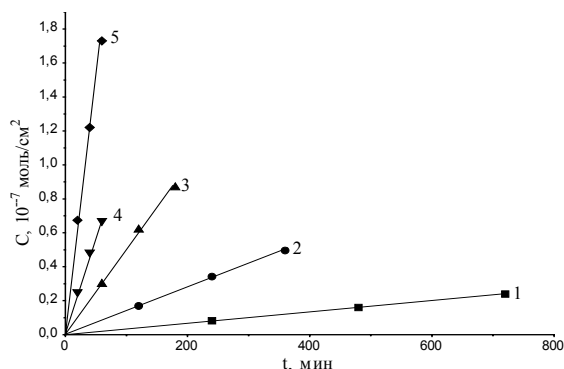


Рис. 1. Накопление NO_2^- при фотолизе KNO_3 ($\lambda \geq 310$ нм) при температурах: 1–413 К, 2–453 К, 3–493 К, 4–533 К, 5–573 К

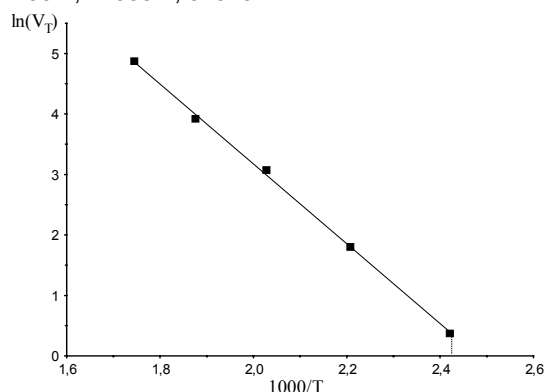


Рис. 2. Зависимость скорости образования NO_2^- от температуры при фотолизе KNO_3 светом с $\lambda \geq 310$ нм

Возбуждение состояния симметрии E' . При облучении KNO_3 светом с $\lambda = 253,7$ нм в интервале доз 0–2,8 Дж/см² концентрация образующегося NO_2^- пропорциональна поглощенной энергии только в диапазоне температур 290–395 К. В температурном диапазоне 400–560 К накопление NO_2^- происходит с уменьшающейся во время фотолиза скоростью. В этом диапазоне температур, для определения квантового выхода, NO_2^- определяли одновременным измерением его концентрации в 50 образцах, получивших по 9,2 мДж световой энергии на каждую из двух поверхностей образца. Полученная температурная зависимость квантового выхода опи-

сывается уравнением Аррениуса (рис. 3). Накопление пероксонитрита в KNO_3 , как и во всех нитратах щелочных металлов, быстро замедляется и при дозах более 1–2 Дж/см² рост его концентрации практически прекращается [5, 7], но ни начальный выход, ни концентрация на участке насыщения, по результатам оптических измерений в фотолизированных кристаллах KNO_3 , в диапазоне 300–370 К не обнаруживают сколько-нибудь заметной температурной зависимости. При температуре выше 400 К ONOO^- в KNO_3 быстро и полностью отжигается [6].

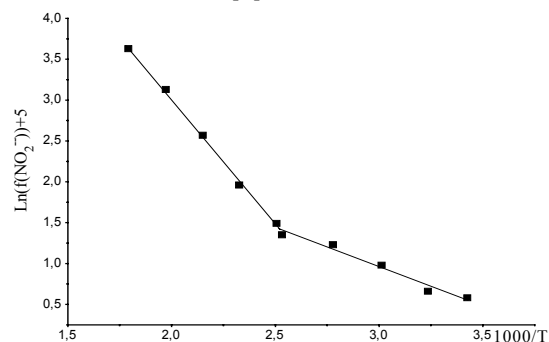


Рис. 3. Температурная зависимость квантового выхода NO_2^- при фотолизе KNO_3 светом с длиной волны 253,7 нм

Концентрация NO_2^- , образующегося при облучении NaNO_3 светом с $\lambda = 253,7$ нм в исследованном диапазоне доз 0–1,55 Дж/см², пропорциональна поглощенной энергии только при температуре 286 К. При более высоких температурах в диапазоне 305–567 К накопление NO_2^- нелинейно зависит от поглощенной дозы. Для расчета квантового выхода нитрита (рис. 4) при этих температурах использовали начальные участки кривых аналогично экспериментам с KNO_3 . Температурную зависимость накопления ONOO^- в NaNO_3 в этой работе не изучали.

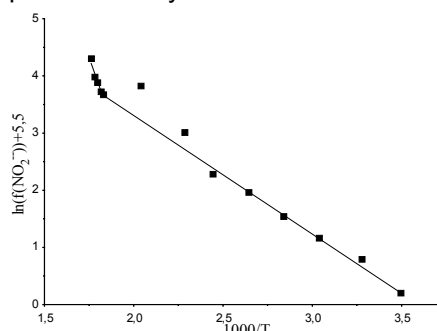


Рис. 4. Температурная зависимость квантового выхода NO_2^- при фотолизе NaNO_3 светом с длиной волны 253,7 нм

В таблице приведены энергии активации

(E_A) образования NO_2^- рассчитанные по уравнению Аррениуса из температурных зависимостей фотолиза нитратов натрия и калия светом с $\lambda=253,7$ нм.

Таблица
Энергии активации образования ионов нитрита при возбуждении иона нитрата в состоянии симметрии E'

Соль	KNO_3		NaNO_3	
t^0	290-398K	403-573K	286-546K	550-567K
E_A , эВ	$0,08 \pm 0,01$	$0,27 \pm 0,01$	$0,18 \pm 0,01$	$0,57 \pm 0,12$

Спектральная зависимость квантового выхода (СЗКВ) ионов нитрита в нитрате калия

Для нитрата калия при 300 К во всём исследованном диапазоне длин волн и экспозиций наблюдается линейная зависимость между концентрацией NO_2^- и поглощенной энергией (рис. 5). Зависимость квантового выхода нитрита, $\phi(\text{NO}_2^-)$, от длины волны света, которым облучали KNO_3 , представлена на рис. 6.

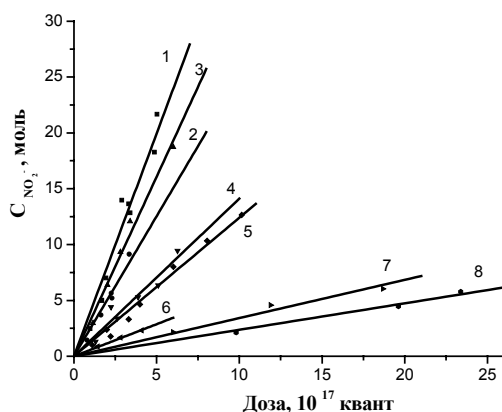


Рис. 5. Накопление NO_2^- в KNO_3 при действии света с различной длиной волны: 1 – 222,4 нм; 2 – 232 нм; 3 – 236 нм; 4 – 240 нм; 5 – 248,2 нм; 6 – 253,7 нм; 7 – 257,1 нм; 8 – 265,2 нм

Образование NO_2^- при облучении светом с $\lambda=270$ нм при разумных экспозициях зарегистрировать не удалось. Начиная с 265 нм синхронно с ростом $\phi(\text{NO}_2^-)$ визуально наблюдалось появление желтой окраски облучаемого образца, являющееся признаком образования ONOO^- , что согласуется с приводимой в литературе красной границей образования ONOO^- [11]. В районе 265-270 нм в спектрах оптического поглощения KNO_3 наблюдается минимум оптического поглощения, связанный с граничной областью между

полосами при 300 и 200 нм. Это позволяет предположить, что образование NO_2^- и ONOO^- связано с возбуждением нитрата в состояние симметрии $^1E'$. На участке роста $\phi(\text{NO}_2^-)$ от 265 до 248 нм энергии кванта недостаточно для разделения фрагментов диссоциации с образованием NO_2^- и атома кислорода и часть их рекомбинирует. В районе 248-240 нм происходит разделение осколков и наблюдается независимость $\phi(\text{NO}_2^-)$ от λ . Особенность в СЗКВ NO_2^- в диапазоне 240 - 232 нм обусловлена дополнительным возбуждением NO_3^- непосредственно в $^3E'$ состояние, диссоциация из которого разрешена по всем правилам отбора [12]. Рост $\phi(\text{NO}_2^-)$ для длин волн короче 232 нм может быть связан с увеличением вероятности интеркомбинационного перехода $^1E' \rightarrow ^3E'$ или с появлением нового канала химической деградации с ростом колебательного возбуждения в первом из этих состояний. Таким образом, как представляется, в области 248-232 нм NO_2^- образуется по двум независимым каналам, а при длинах волн короче 232 нм возможно по трем каналам.

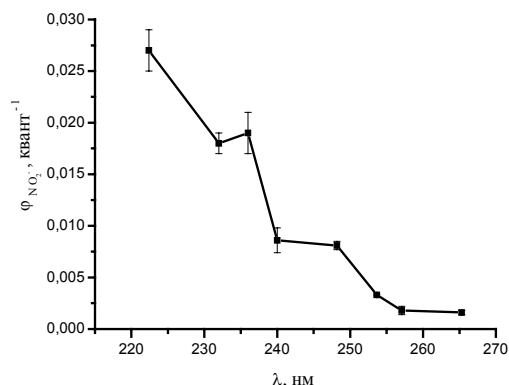


Рис. 6. Спектральная зависимость квантового выхода NO_2^- в KNO_3 при 300 К

Механизм образования нитрит-ионов в KNO_3 при возбуждении светом с $h\nu \sim 4$ эВ ($E_A = 0,57$ эВ) однозначно не дискриминирован, и, как вероятные могут рассматриваться следующие версии: 1) термоактивируемая диссоциация из состояния симметрии $^3A_1''$; 2) термоактивируемая диссоциация из состояния симметрии E' ; 3) фотоактивируемый термолиз.

Рассмотрим подробнее.

Версия 1. Теоретическое рассмотрение [12] показывает необходимость возбуждения, по крайней мере, трех колебаний симметрии E' для протекания диссоциации нитрат-иона в

СПЕКТРАЛЬНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ НИТРИТА

триплетном состоянии симметрии ${}^3A_1''$. Колебания нитрата симметрии E' в KNO_3 имеют волновые числа $\nu_4 = 716 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_3 = 1355 \text{ см}^{-1}$. Колебание ν_4 приводит, в основном, к изменению валентных углов, а колебание ν_3 к растяжению связи, способствующему образованию нитрита. Можно предположить, что именно колебания ν_3 вызывают диссоциацию, а это предполагает наличие термической активации около 0,5 эВ.

Версия 2. KNO_3 при 400 К претерпевает фазовый переход [13], поэтому возможно скачкообразное красное смещение максимума или увеличение полуширины высокоэнергетической полосы поглощения, так что действующий свет начинает возбуждать электронное состояние NO_3^- симметрии E' , вызывающее диссоциацию NO_3^- до NO_2^- или изомеризацию в $ONOO^-$. При нагревании выше 400 К экспериментально [14] наблюдается рост интенсивности края полосы поглощения, подчиняющийся правилу Урбаха:

$$\alpha(h\nu, T) = \alpha_0 \exp\{\sigma(h\nu - h\nu_0)/k_b T\},$$

где $\alpha(h\nu, T)$ – коэффициент поглощения, k_b – постоянная Больцмана, $\alpha_0 = 3000 \text{ см}^{-1}$ и $h\nu_0 = 5,6 \text{ эВ}$ – эмпирические константы, а $\sigma(h\nu - h\nu_0) = 0,34 \text{ эВ}$ – температурный коэффициент, рассчитанный для длины волны 334 нм по данным [14]. Можно показать, что для случая диссоциации возбужденного иона нитрата энергия активации образования ионов нитрита должна представлять сумму этого температурного коэффициента и энергии активации образования NO_2^- из состояния E' , которая, как показано выше, составляет 0,27 эВ. Таким образом, величина E_A составит 0,61 эВ. Ион пероксонитрита эффективно образующийся при возбуждении состояния E' , быстро отжигается выше 400 К без образования нитрит-ионов.

Версия 3. Известно, что предварительная обработка образцов (механическое, радиационное воздействие, допирование и др.) ускоряет термолиз, поэтому, видимо, нельзя исключить как вариант и фотоактивацию в процессе термического разложения нитрата калия. Для KNO_3 по нашим данным в этом диапазоне температур энергия активации термического разложения с образованием ионов нитрита составляет 0,74 эВ.

Дискриминация любой из предложенных версий исходя из имеющихся пока экспериментальных данных невозможна.

Как можно видеть при фотолизе светом

с $\lambda = 253,7 \text{ нм}$ температурная зависимость квантового выхода NO_2^- в нитратах калия и натрия состоит из двух участков: низко- и высокотемпературного, причем на втором участке, E_A образования NO_2^- существенно выше, чем на первом. В KNO_3 при 400К [13], а в $NaNO_3$ при 548К [15] наблюдается структурный фазовый переход. Сопоставление данных работы и температур фазовых переходов в нитратах калия и натрия позволяет предположить, что значение E_A образования NO_2^- в данных солях определяется видом процесса, при котором он образуется, а также параметрами кристаллической решетки. Сопоставление энергий активации образования NO_2^- в нитратах калия и натрия при фотолизе светом с $\lambda = 253,7 \text{ нм}$ для любого из температурных участков с величинами свободного объема этих матриц показывает их взаимосвязь, аналогичную найденной для радиолиза кристаллических нитратов [16]. В соответствии с этим, для конкретной матрицы переход из низкотемпературной фазы в высокотемпературную, сопровождающийся увеличением свободного объема кристаллов должен показывать уменьшение E_A образования NO_2^- , что противоречит наблюдаемым результатам. Таким образом, свободный объем кристалла не является фактором, однозначно определяющим величину E_A . Данные работы [17] показывают, что природа катиона слабо влияет на энергетику NO_3^- в кристалле, но от нее существенно зависит эффективность образования NO_2^- при фотолизе и радиолизе. Вероятно, причина термической активации связана с необходимостью разделения осколков диссоциации, для предотвращения рекомбинации, что может достигаться миграцией незаряженного осколка в соседнее междоузлие.

Данные, приведенные в работе, показывают, что E_A уменьшается с ростом энергии поглощаемых квантов при одновременном повышении квантового выхода NO_2^- . Исходя из этого, мы предполагаем, что образование NO_2^- протекает через стадию миграции осколочного атома кислорода из "клетки" через окружающую сферу, для чего требуется некоторая кинетическая энергия. Это и является причиной наблюдаемой термической активации образования NO_2^- , при этом, чем выше энергия воздействующих на нитрат квантов, тем большей кинетической энергией обладает осколочный атом кислорода и тем меньше наблюдаемая в эксперименте E_A образования NO_2^- .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальные результаты данной работы позволяют утверждать, что направление и эффективность химической деградации энергии электронного возбуждения неорганических многоатомных частиц в твердой фазе определяются симметрией возбужденного состояния и структурой кристалла.

Работа поддержана грантами президентской программы поддержки ведущих научных школ (грант НШ-20.2003.3), ФЦП "Интеграция" (проект Б-0021), программы "Университеты России" (проект УР.06.01.007).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Невоструев В.А. // Изв. АН Латв.ССР. Сер. Физ. 1987. N 5. С.81-88.
2. Дзюбенко Ф.А., Журавлев Ю.Н., Колесников Л.В., Поплавной А.С. // Журн.прикл.спект. 1988. Т.49. N2. С.337.
3. Vinogradov A.S., Akimov V.N. // Phys. Low-Dim. Struct. 1994. N 4/5. P.63-68.
4. Anan'ev V., Miklin M. // Optical Materials. 2000. V.14, №4. P.303-311.
5. Юрмазова Т.А., Коваль Л.Н., Сериков Л.В. // Хим.высок. энерг. 1983. Т.17. N2. С.151-154.
6. Миклин М.Б., Кригер Л.Д., Ананьев В.А., Невоструев В.А. // Хим. высок. энерг. 1989. Т.23. N6. С.506-509.
7. Ананьев В.А., Власкин В.А., Кригер Л.Д., М.Б. Миклин // Химия высоких энергий, 1997. Т.31. N2. С.114-117.
8. Edwards J.O., Plumb R.C. // Progr. Inorg. Chem. V.41. P.599-635.
9. Уильямс У.Дж. Определение анионов. М.: Химия, 1982, с.145.
10. Papee H.M., Petriconi G.L. // Nature. 1964. V.204. N1. P.142-144.
11. Petriconi G.L., Papee H. M. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1968. V. 30. № 9. P. 1525-1535.
12. Невоструев В.А. // Хим.высок.энерг. 1986. Т.20. №5. С.425-429.
13. Fermor J.H., Kjekshus A. // Acta Chem. Scand. 1973. V.27. P.915-923.
14. Kawashima R., Katsuki K., Suzuki K. // Phys.Stat.Sol.(b). 1985. V. 129. N2. P.697-705.
15. Terauchi H., Yamada Y. // J.Phys.Soc.Japan. 1972. V.33. P.446-454.
16. Йиргена Т.С., Бугаенко Л.Т., Тиликс Ю.Е. // Хим. высок. энерг. 1981. Т.15. №5. С.422-425.
17. Беленькая Е.Н., Кириллов С.А., Агулянский А.И. // Теор.эксперим. химия. 1977. Т.13. №4. С.512-517.