

экспонирования образцов (рис. 2) подтверждает необратимый расход поверхностных центров. В процессе роста частиц фотолитического металла формируются микрогетерогенные системы $PbN_6(Aб)-Pb$ (продукт фотолиза) [11, 14]. Генерированные в ОПЗ азида свинца пары носителей перераспределяются в контактное поле, сформированном из-за несоответствия между термоэлектронными работами выхода азида свинца и фотолитического свинца [11, 13, 14], с переходом неравновесных электронов из зоны проводимости $PbN_6(Aб)$ в свинец. Одновременно имеет место фотоэмиссия дырок из свинца в валентную зону азида свинца. Эти процессы могут стимулировать диффузию анионных вакансий к растущим частицам [11, 14]. В процессе фотолиза граница раздела контактов $PbN_6(Aб)-CdTe$ покрывается слоем фотолитического свинца и при больших степенях превращения фотолиз в этих системах будет в значительной степени определяться фотоэлектрическими процессами на границе $PbN_6(Aб)-Pb$ (продукт фотолиза)– $CdTe$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Robbilar J.J. // J. Photog. Science. 1971. V. 19. P. 25
2. Levy B., Lindsey M. // Phot. Sci. and Eng. 1973. V. 17. № 2. P. 135 – 141.
3. Акимов И.А., Черкасов Ю.А., Черкашин М.И. Сенситизированный фотоэффект. - М.: Наука, 1980, с. 384
4. Индутный И.З., Костышин М.Т., Касярун О.П., Минько В.И., Михайловская Е.В., Романенко П.Ф. Фотостимулированные взаимодействия в структу-

- рах металл – полупроводник. - Киев: Наукова думка, 1992, 240 с.
5. Суrowой Э.П., Сирик С.М., Бугерко Л.Н. // Журнал физической химии. 2000. Т. 74. № 5. С. 927933.
 6. Суrowой Э.П., Сирик С.М., Захаров Ю.А., Бугерко Л.Н. // Журн. науч. и прикл. фотографии. 2002. Т. 47. № 5. С. 19 – 27.
 7. Суrowой Э.П., Бугерко Л.Н. // Химическая физика. 2002. Т. 21. № 7. С. 7478.
 8. Суrowой Э.П., Бугерко Л.Н. и др. // Материаловедение. 2002. № 9. С. 2733.
 9. Суrowой Э. П., Шурыгина Л. И., Бугерко Л. Н. // Химическая физика. 2003. Т. 22. № 6. С. 17-22.
 10. Боуден Ф., Иоффе А. Быстрые реакции в твердых веществах. – М.: Иностранная литература. 1962. – 243 с.
 11. Суrowой Э.П., Бугерко Л.Н., Расматова С.В. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 4. С. 1.
 12. А.с. 1325332 СССР. МКИ G01N 21/55. Устройство для измерения спектров отражения в вакууме / А.И. Турова, Г.П. Адушев, Э.П. Суrowой и др. Заявлено 10.11.1985; Опубл. 24.07.1987, Бюл. № 27. – 5 с.: ил.
 13. Суrowой Э.П., Захаров Ю.А., Бугерко Л.Н. // Неорганические материалы. 1996. Т. 32. № 2. С. 162.
 14. Суrowой Э.П., Захаров Ю.А., Бугерко Л.Н. и др. // Журн. научн. и прикл. фотографии. 2001. Т. 46. № 3. С. 1.
 15. Суrowой Э.П., Бугерко Л.Н., Захаров Ю.А. и др. // Материаловедение. 2003. № 7. С. 18.
 16. Кригер В.Г. Кинетика и механизмы реакций твердофазного разложения азидов тяжелых металлов: Автореф. дис. ... докт. физ.-мат. наук. Кемерово: КеМГУ, 2002. 39с.
 17. Захаров Ю.А., Савельев Г.Г., Щечков Г.Т. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1967. № 11. С. 1191.

ФОТОСТИМУЛИРОВАННЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В АЗИДЕ СЕРЕБРА

С.М. Сирик, Г.О. Еремеева

Было установлено, что при экспонировании азида серебра светом $\lambda < 250$ нм выделяется газообразный азот и нитрид серебра, а при облучении светом $\lambda = 365$ нм продуктами фотолиза являются газообразный азот и металлическое серебро. Изучены кинетические закономерности образования фотолитического серебра и азота при воздействии на $AgN_3(A_1)$ света $\lambda = 365$ нм в интервале интенсивностей $3.77 \cdot 10^{14} \dots 4.15 \cdot 10^{15}$ квант·см⁻¹·с⁻¹.

Ключевые слова: фотолиз, азид серебра.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Азид серебра марки A_1 синтезировали методом двухструйной кристаллизации (в 0.2 н раствор нитрата серебра по каплям приливали 0.2 н раствор азида натрия, скорость

сливания 2 капли в минуту, $\tau_{\text{синтеза}} = 30$ минут, $T = 293$ К, $pH = 3$). Навески азида серебра массой 125 мг помещали в чашечки диаметром 1 см, тщательно диспергировали в воде, сушили в темноте при комнатной температуре. Количество фотолитического серебра опре-

деляли методами инверсионной вольтамперометрии (ИВА) (чувствительность метода 10^{-8} М/л [6-9]), экстракционной фотометрии с дитизоном (ЭФ) (чувствительность метода 10^{-5} М/л [10]) и масс-спектрометрии. Определение серебра методами ИВА и ЭФ включает следующие стадии:

1. экспонирование образцов светом лампы ДРТ-250 из области края собственного поглощения AgN_3 ($\lambda=365\text{nm}$);

2. растворение неразложившейся матрицы AgN_3 в 4н раствор тиосульфата натрия. Раствор тиосульфата натрия брался в избытке, чтобы предотвратить образование осадка $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$, поскольку последний растворяется в избытке тиосульфата натрия с образованием комплексных ионов $[\text{AgS}_2\text{O}_3]^-$, $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$ и $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{5-}$;

3. отделение от раствора осадка серебра центрифугированием на центрифуге типа 3 10 при скорости вращения ротора 6000 об/мин в течение 5 мин и промывание осадка деионизованной водой с последующим центрифугированием по 5 мин;

4. растворение серебра в концентрированной азотной кислоте.

Для определения серебра методом инверсионной вольтамперометрии использовалась электродная система - ЭСИ (электродная система Иванова Ю.И. [11]) и полярограф ПА-2.

Электролитическое накопление серебра из фонового электролита (10 мл 0.2 н азотной кислоты), содержащего аликвоты исследуемого раствора, проводили при потенциале электролиза $\varphi_{эл} = -0.7$ В. Время электролиза $\tau = 3$ мин. Потенциал анодного пика серебра $\varphi_p = -0.1$ В. В выбранных условиях была снята калибровочная зависимость тока анодного пика от концентрации ионов серебра в растворе. В пределах концентрации ионов серебра $2 \cdot 10^{-8} \dots 4 \cdot 10^{-5}$ М/л зависимость тока анодного пика от концентрации ионов серебра имеет линейный характер. Поэтому, определение концентрации ионов серебра в реальном объекте проводили методом добавок. В качестве добавок использовали стандартные растворы нитрата серебра с концентрациями 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} М. Расчет количества серебра в пробе проводили по формуле:

$$v = C_x \cdot V_{\text{общ}} \cdot V_{\text{пр}} / (V_{\text{ал}} \cdot 1000),$$

где C_x - концентрация ионов серебра в электролитической ячейке (М/л),

$$C_x = h / (H - h) \cdot C_D \cdot V_D / V_{\text{общ}},$$

h , H - высоты пиков на вольтамперных кривых до (h) и после введения добавки (H) стандартного раствора (мм) соответственно; C_D , V_D - концентрация и объем добавляемого

стандартного раствора; $V_{\text{общ}}$ - объем раствора в электролитической ячейке (мл); $V_{\text{пр}}$ - объем пробы после растворения в растворе HNO_3 (мл); $V_{\text{ал}}$ - объем аликвоты исследуемого раствора (мл).

Для определения количества фотолитического серебра экстракционно-фотометрическим методом с дитизоном воспользовались методикой предложенной в [10]. К 2мл исследуемого раствора добавляли 2мл раствора дитизона в CCl_4 (концентрация раствора 0.01 г/л), встряхивали в делительной воронке 30 с, после отстаивания и разделения фаз органическую фазу сливали в кювету и измеряли спектр поглощения. Вновь сливали органическую и неорганическую фазы, добавляли еще 1 мл раствора дитизона в CCl_4 и повторяли выше перечисленные операции до тех пор, пока оптическая плотность в максимуме поглощения при 462 нм не переставала изменяться. Концентрацию ионов серебра в реальном объекте определяли по калибровочной кривой зависимости изменения оптической плотности дитизона (ΔD) от концентрации ионов серебра (C_{Ag^+}). Расчет количества серебра (v) в пробе проводили по формуле:

$$v = C_{\text{Ag}^+} V / 1000,$$

где V - объем исследуемого раствора (мл). Для приготовления стандартных растворов использовали реактивы марки «х.ч.» и «ч. д.а.».

Измерения кинетических кривых скорости фотолиза ($V_{\text{ф}}$) проводили в высоком вакууме ($P=1 \cdot 10^{-5}$ Па). В качестве датчика использовали лампу РМО-4С омегатронного масс-спектрометра ИПДО-1, настроенного на частоту регистрации конечного продукта фотолиза азиды серебра - азота. По кинетическим кривым фотолиза определили количество выделившегося азота в зависимости от времени облучения, рассчитав площади под определенными участками кривых S_i . Общее количество выделившегося азота равно $S=S_1+S_2+S_3+\dots+S_n$. Используя уравнение разложения азиды серебра $2\text{AgN}_3=2\text{Ag}+3\text{N}_2$ рассчитывали количество образовавшегося серебра в процессе облучения азиды: $N_{\text{Ag}}=N_{\text{N}_2} / 1.5$

Было установлено [1-5], что выделяющиеся при разложении твердофазные продукты оказывают существенное влияние на фотохимические и фотоэлектрические свойства азидов тяжелых металлов. Исследование автокаталитического и сенсibiliзирующего влияния твердофазных продуктов на фотолиз азидов серебра и таллия [6-9], а

также параллельное изучение фотолиза и электрофизических свойств гетеросистем азид-металл (азид-полупроводник) [10-17] позволили существенно продвинуться в направлении понимания механизма фотолиза неорганических азидов при глубоких степенях превращения. В настоящей работе представлены результаты исследований кинетических и спектральных закономерностей образования продуктов в процессе фотолиза азидов серебра.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 представлены кинетические кривые $V_{\text{ф}}$ AgN_3 (A_1) в зависимости от интенсивности падающего света при $\lambda=365\text{нм}$. На кинетической кривой фотолиза $\text{AgN}_3(A_1)$ (рис. 1) наблюдается несколько участков.

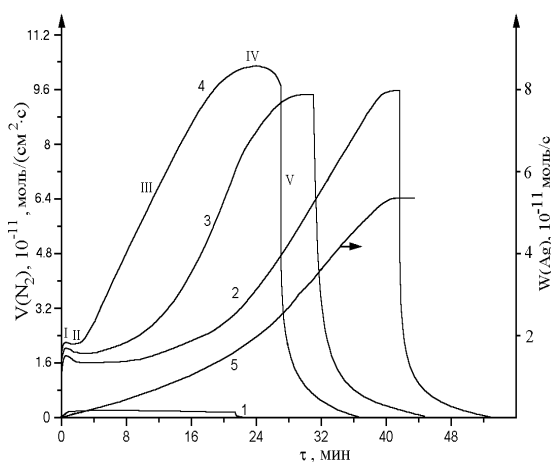


Рисунок 1. Зависимость скорости фотолиза $\text{AgN}_3(A_1)$ от интенсивности падающего света (I , $\text{квант}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$) $\lambda=365\text{нм}$: 1 - $3.77\cdot 10^{14}$, 2 - $3.17\cdot 10^{15}$, 3 - $3.77\cdot 10^{15}$, 4 - $4.15\cdot 10^{15}$, 5 - рассчитанная кривая скорости образования фотолитического серебра.

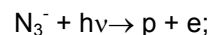
В начальный момент облучения ($\tau_{\text{обл.}} < 10$ с) $V_{\text{ф}}$ быстро достигнув максимального значения, уменьшается (начальный участок I) и принимает постоянное значение ($\tau_{\text{обл.}} \approx 2$ мин, стационарный участок II), затем скорость фотолиза увеличивается до определенной величины ($\tau_{\text{обл.}} < 30$ мин, участок ускорения III) и остается неизменной (участок насыщения IV), при дальнейшем освещении скорость фотолиза постепенно уменьшается. После прекращения экспонирования наблюдается участок темнового пост - газовойделения (V). По мере увеличения интенсивности падающего света $V_{\text{ф}}$ на всех участках кинетической кривой увеличивается, сокращается продолжительность участков. В таблице 1 представлены результаты определения числа молей се-

ребра (ν) методами масс - спектрометрии, ИВА и ЭФ. Из анализа результатов, представленных в таблице 1 следует, что по мере увеличения интенсивности падающего света и времени освещения количество серебра возрастает.

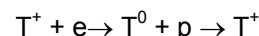
В результате обработке кривых $V_{\text{ф}}$ (рис.1) и данных, представленных в таблице 1, в координатах $\ln \nu$ от τ определили значения констант скорости фотолиза ($k_{\text{ф}}$ и $k_{\text{ИВА}}$) (таблица 2). Из таблицы следует, что значения $k_{\text{ф}}$ и $k_{\text{ИВА}}$ удовлетворительно совпадают.

Согласно существующим в настоящее время представлениям [1,4,5,12-14], фотолиз AgN_3 при воздействии света из области собственного поглощения идет в несколько стадий:

1. Генерация электрон-дырочных пар в азиде серебра:

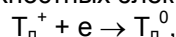


2. Рекомбинация неравновесных носителей заряда:



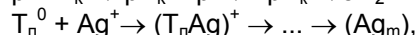
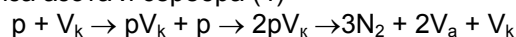
где T^+ - центр рекомбинации;

3. Переход электронов на уровни поверхностных электронных состояний [5]:



которые по нашему мнению являются центрами образования частиц серебра;

4. Образование конечных продуктов фотолиза азота и серебра (4)



где V_a и V_k анионная и катионная вакансии. Рост частиц серебра при фотолизе $\text{AgN}_3(A_1)$, также как и при фотолизе галогенидов серебра [16] можно представить как захват электрона растущей частицей серебра, имеющей заряд $+$ или 0 (Ag_m^+ и Ag_m^0):

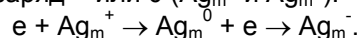


Таблица 2.

Константы скорости автопроявления (k_A), накопления фотолитического серебра, определяемого методами ИВА ($k_{\text{ИВА}}$) и масс - спектрометрии ($k_{\text{ф}}$).участков.

$I, 10^{15}, \text{квант}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$	$k_{\text{ф}}, \text{с}^{-1}$	$k_{\text{ИВА}}, \text{с}^{-1}$	$k_A, \text{с}^{-1}$
3.17	$3.55\cdot 10^{-3}$ $\pm 1.34\cdot 10^{-3}$	$2.98\cdot 10^{-3}$ $\pm 1.72\cdot 10^{-3}$	$3.04\cdot 10^{-3}$ $\pm 1.44\cdot 10^{-3}$
3.8	$2.29\cdot 10^{-3}$ $\pm 4.4\cdot 10^{-4}$	$2.59\cdot 10^{-3}$ $\pm 5.9\cdot 10^{-4}$	$2.4\cdot 10^{-3}$ $\pm 9.8\cdot 10^{-4}$

Подвижный ион серебра Ag^+ нейтрализует заряженный центр (Ag_m^+) или закрепляется на нейтральном центре Ag_m^0 : $\text{Ag}_m^+ + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}_{m+1}^0$ (7), $\text{Ag}_m^0 + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}_{m+1}^+$ (8).

ФОТОСТИМУЛИРОВАННЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В АЗИДЕ СЕРЕБРА

Для определения лимитирующей стадии процесса роста частиц серебра оценили время, в течение которого подвижный ион Ag^+ нейтрализует локализованный электрон (стадия 7) и диффундирует к нейтральному центру (стадия 8).

Время релаксации по механизму дрейфа ионов Ag^+ в кулоновском поле к локализованному электрону равно максвелловскому времени релаксации [16]: $\tau_i = \varepsilon/4\pi\sigma$,

Таблица 1.

Изменение числа молей серебра в зависимости от интенсивности падающего света, времени облучения AgN_3 (A_1) светом $\lambda = 365$ нм.

$J, 10^{15}$, квант·см ⁻² ·с ⁻¹	τ , с	$V_{\text{Автопр}} = V_{\text{ИВА}} -$ $V_{\Phi}, 10^{-10}$	$V_{\text{Ag}}, 10^{-10}$ [Ф]	$V_{\text{Ag}}, 10^{-10}$ [ИВА]	$V_{\text{Ag}}, 10^{-10}$ [ЭФ]
3.17	10	0,02	0.8 ± 0.02	0.82 ± 0.05	
	30	10,1	2.4 ± 0.06	12.5 ± 0.04	
	180	11	19.8 ± 0.06	$30,8 \pm 0.23$	
	1200	12	139.9 ± 0.72	151.1 ± 1.2	
3.8	10	2,13	2.05 ± 0.06	4.18 ± 0.01	
	30	14,49	12.21 ± 0.05	26.7 ± 0.3	
	40	20,78	16.72 ± 0.07	37.5 ± 0.2	
	60	239,8	25.74 ± 0.1	264.8 ± 0.9	
	180	300,8	72.22 ± 0.4	372.8 ± 1.2	
	360	794	166.3 ± 1.2	940.1 ± 2.3	
	900	3609	553.1 ± 3.4	4162.3 ± 5.4	2700 ± 11
	1200	5110	839.4 ± 8.9	5950.2 ± 10	4834 ± 14
	1800	7338	1494.9 ± 9.1	8832 ± 12	8123 ± 16
	2700	20444	3356.1 ± 15	23700 ± 12	19760 ± 18

где: ε - диэлектрическая проницаемость $\text{AgN}_3(A_1)$, 4 [17], σ - удельная проводимость AgN_3 . При $T=293$ К $\sigma=1 \cdot 10^{-12}$ ом⁻¹·см⁻¹ [18] и $\tau_i \approx 0.35$ с ($k_1 \approx 1/0.35 \approx 2.85$ с⁻¹).

Среднее время релаксации при диффузионном протекании процесса (стадия 8) может быть оценено [16]: $\tau_n = e^2/\sigma a k T$, где: e - заряд электрона, a - постоянная решетки AgN_3 , 5.6×10^{-8} см, k - постоянная Больцмана, T -температура, 293К. При $T=293$ $\tau_n \approx 1.14 \times 10^2$ с ($k_2 \approx 1/1.14 \cdot 10^2 \approx 8.8 \cdot 10^{-3}$ с⁻¹).

Приведенные приближенные оценки, а также совпадение значений k_{Φ} , $k_{\text{ИВА}}$, k_2 дают основание предположить, что лимитирующей стадией процесса роста фотолитического серебра является диффузия ионов серебра к нейтральному центру Ag_m^0 . При условии, что концентрация центров роста (T_n^+) и скорость роста частиц серебра постоянная, зависимость скорости реакции от времени экспонирования, согласно [19], описывается уравнением 1, где $\chi = 2\pi(M^2/d^2)W_{\text{уд}}N$, M - молярная масса серебра, d - эффективная плотность серебра, $W_{\text{уд}}$ - удельная скорость реакции, N - количество частиц серебра, a - время, при котором скорость касания растущих ядер максимальна, σ - рассеяние случайных величин вокруг ее математического ожидания.

Чем меньше σ , тем больше ядер касаются к моменту времени $\tau=a$ и тем более равномерно распределены они на поверхности. Первый член правой части уравнения (1) выражает скорость реакции при независимом росте ядер, а остальные – поправку, связанную с перекрыванием ядер. Параметр χ предварительно определяли из данных для начального участка кинетической кривой (рис.1, кривая 2) [19]:

$$n_a = \int_0^a w d\tau = \frac{1}{3}\chi a^3, \quad (2)$$

где n_a - количество превращенного вещества. Численное значение $\chi = 0.1 \cdot 10^{-11}$ моль*мин⁻³. Параметр a и σ определяли сопоставляя кинетическую кривую V_{Φ} (рис.1) с калибровочными кривыми, построенными при различных значениях a и σ по уравнению (1). Получили, что при $\chi = 0.1 \cdot 10^{-11}$ моль*мин⁻³ $a=6$ мин и $\sigma=20$. Рассчитанная по формуле (1) кривая скорости образования частиц серебра представлена на рис.1. По тангенсу угла наклона зависимости $\ln C_{\text{Ag}} = f(\tau)$, где C_{Ag} - концентрация фотолитического серебра, оценили константу скорости роста частиц фотолитического серебра ($k = 4.3 \cdot 10^{-3}$ с⁻¹). Рассчитанное значение k удовлетворительно согласуется с константой скорости диффузии междуузельного катиона серебра Ag^+ к растущей частице

серебра (k_2) и с константой скорости фотолиза, определенной из экспериментальных данных (таблица 2). Согласно [19], удельная скорость образования частиц серебра

$$W_{уд} = 2\chi a^2 / \pi g S_{уд}$$

где: $S_{уд}$ - удельная поверхность азида серебра, $S_{уд} = 6 \cdot 10^6 \text{ см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ [20],

g - навеска исходного образца.

Поскольку коэффициент поглощения для азида серебра при $\lambda = 365 \text{ нм}$ составляет 10^5 [17], то процесс фотолиза протекает на глубине до 10^{-5} см , возможно вместо значения g , использовать $g_1 = 4.1 \cdot 10^{-7} \text{ моль}$, рассчитанное из кривой полного разложения азида серебра. При g_1 получили, что $W_{уд} = 8.7 \cdot 10^{-11} \text{ моль} \cdot \text{с}^{-1}$

$$w = \chi \tau^2 - 2\chi \tau \left\{ \left(\frac{\sigma}{\sqrt{2\pi}} \right) \exp \left[-\frac{(\tau - a)^2}{2\sigma^2} \right] - \left(\frac{\sigma}{\sqrt{2\pi}} \right) \exp \left(-\frac{a^2}{2\sigma^2} \right) + \left[\frac{(\tau - a)}{\sigma \sqrt{2\pi}} \right] \times \int_0^\tau \exp \left[-\frac{(\tau - a)^2}{2\sigma^2} \right] d\tau \right\}, \quad (1)$$

участии растворителя $\text{AgN}_3(\text{A}_1)$ - раствора тиосульфата натрия, которые приводят к восстановлению (автопроявлению [22]) ионов серебра. Обнаруженная с помощью электронного микроскопа структура отложений серебра, образующихся при взаимодействии предварительно облученных образцов $\text{AgN}_3(\text{A}_1)$ с раствором тиосульфата натрия, свидетельствует о том, что автопроявление локализовано на границе раздела микрогетеросистем « $\text{AgN}_3(\text{A}_1)$ -Ag (продукт фотолиза)» [21]. Граница раздела микрогетерогенных систем, вероятно, является областью повышенной реакционной способности. Таким образом, чем больше площадь границы раздела « $\text{AgN}_3(\text{A}_1)$ -Ag», тем больше и количество восстановленного серебра (табл. 1). В присутствии растворителя электрон от азид-аниона N_3^- переходит к растущей частице серебра, имеющей заряд $+$ или 0 (Ag_m^+ и Ag_m^0) (реакции 5,6), подвижный ион серебра Ag^+ нейтрализует заряженный центр (Ag_m^+) или закрепляется на нейтральном центре Ag_m^0 (реакции 7,8). Чередование стадий (5,6) или (7,8) приводит к накоплению дополнительного (не фотолитического) серебра. Дырки взаимодействуют с образованием азота по реакциям (4).

По тангенсу угла наклона зависимости $\ln v_{\text{Ag}}$ от τ оценили значение константы скорости автопроявления (k_A). Оказалось, что k_A совпадает с константой k_f (таблица 2). Этот факт, свидетельствует о том, что лимитирующей стадией процесса накопления фотолитического серебра и автопроявления является диффузия ионов серебра к нейтральному центру Ag_m^0 .

¹. Зная $W_{уд}$, оценили размеры частиц фотолитического серебра [19]:

$$r = \frac{M}{d} W_{уд} (t - \tau) \quad (3).$$

Полученные данные удовлетворительно согласуются с результатами электронной микроскопии [21]. Из сопоставления результатов, представленных в таблице 1 следует, что количества серебра, определяемые методами ИВА, ЭФ и масс-спектрометрии значительно различаются. По нашему мнению, основной причиной наблюдаемых различий в количестве определяемого серебра являются химические реакции, протекающие при

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Боуден Ф., Иоффе А.Ф. Быстрые реакции в твердых веществах. - М.: Мир. 1969. - 247 с.
2. Verneker, V.R.P. // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. № 5. P. 1733-1736.
3. Дубовицкий А.В., Дубовицкий А.В., Прохорин Е.В., Яковлев В.В., Манелис Г.Б. // Химия высоких энергий. 1976. Т.10. №1. С. 59-63.
4. Суевой Э.П., Сирик С.М., Бугерко Л.Н. // Химическая физика. 1999. Т.18. №2. С. 44-46.
5. Суевой Э.П., Захаров Ю.А., Бугерко Л.Н. // Неорганические материалы. 1996. Т. 32. № 2. С. 162-164.
6. Брайнина Х.З. Инверсионная вольтамперометрия твердых фаз. - М.: Химия. 1972. - С. 44-47.
7. Пятницкий И.В., Сухан В.В. Аналитическая химия серебра. - М.: Наука. 1979. - 256 с.
8. Выдра Ф., Штулик К., Юлакова Э. Инверсионная вольтамперометрия. - М.: Мир. 1980. - 240 с.
9. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я. Твердофазные реакции в аналитической химии - М.: Химия. 1982. - С. 224-228.
10. Иванчев Г. Дитизон и его применение. - М.: ИЛ. 1961. - 451 с.
11. Иванов Ю.И. // Патент 2054169 РФ, МПК⁶. G01 №27/48. Заявлено 11.08.92, опубликовано 10.02 96.
12. Янг Д. Кинетика разложения твердых веществ. - М.: Мир. 1969. - 263с.
13. Deb S.K. // Trans. Farad. Soc. 1969. V. 65. P. 3187-3194.
14. Колпаков О.Л. Кинетические особенности фото- и радиационных процессов в системах с ростом центров рекомбинации. Автореф. дисс ... канд. физ. - мат. наук. Кемерово: КемГУ, 1990. 22с.
15. Захаров Ю.А., Суевой Э.П. // Журн. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1981. Т.25. №1. С.24-29.

16. Мейкляр Г.В. Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения. – М.: Наука. 1972. – 399с.
17. Диамант Г.М. Неравновесная проводимость в процессе фотохимической реакции в азиде серебра. Автореф. дис... канд. физ.-мат. наук. – Кемерово: КемГУ, 1986. 22с.
18. Захаров Ю.А., Гасьмаев Л.В., Колесников В.К. // Журнал физической химии. 1976. Т.50. №7. С. 1669-1673.
19. Розовский А.Я. Гетерогенные химические реакции. Кинетика и механизм. – М.: Наука. 1980. – 264с.
20. Савельев Г.Г., Захаров Ю.А., Гаврищенко Ю.В. // Журн. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1969. Т.14. №6. С. 466-468.
21. Сирик С.М. Фотолиз азиды серебра и гетеросистем «азид серебра – металл», «азид серебра – полупроводник». Автореф. дисс... канд. хим. наук. Кемерово: КемГУ, 1999. 20 с.
22. Рябых, С.М. // Журн. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1983. Т.28. №1. С. 42-46.

ФОРМИРОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ФОТОЛИЗА АЗИДА СВИНЦА

Л.Н. Бугерко, Г.О. Еремеева, А.И. Мохов

Установлено, что предварительное облучение азиды свинца светом ($\lambda=365$ нм, $I=2 \cdot 10^{15}$ квант·см⁻²·с⁻¹) в вакууме ($1 \cdot 10^{-5}$ Па) наряду с увеличением скорости фотолиза и фототока приводит к появлению новой длинноволновой (до $\lambda=600$ нм) области спектральной чувствительности. Определены константы скорости фотолиза азиды свинца. В результате измерений контактной разности потенциалов, вольт-амперных характеристик, фото-ЭДС, фототока установлено, что при фотолизе азиды свинца формируются микрогетерогенные системы $PbN_6(Am) - Pb$ (продукт фотолиза). Показано, что лимитирующей стадией образования фотолитического свинца является диффузия анионных вакансий к нейтральному центру Pb_n^0 .

Ключевые слова: азид свинца, фотолиз, микрогетерогенные системы.

Было установлено [1-17], что выделяющиеся при разложении твердофазные продукты оказывают существенное влияние на фотохимические и фотоэлектрические свойства азидов тяжелых металлов. В настоящем сообщении представлены результаты исследований кинетических и спектральных закономерностей образования продуктов в процессе фотолиза азиды свинца.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Азид свинца марки Ам ($PbN_6(Am)$) синтезировали методом двухструйной кристаллизации, медленным (в течение 60 минут) сливанием «струи в струю» водных 0,2 н растворов дважды перекристаллизованного технического азиды натрия и нитрата свинца (квалификации х.ч.) при pH 3 и $T = 293$ К [18]. Образцы для исследований готовили прессованием таблеток $PbN_6(Am)$ массой 150 мг при давлении $1 \cdot 10^{-3}$ кг·см⁻², либо путем нанесения 150 мг навесок $PbN_6(Am)$ на кварцевую пластинку в виде спиртовой суспензии, с последующей отгонкой спирта в вакууме. Измерения скорости фотолиза (V_f), фототока (i_f) и фото-ЭДС (U_f) образцов проводили в вакуу-

ме (1×10^{-5} Па). Источниками света служили ртутная (ДРТ-250) и ксеноновая (ДКсШ-1000) лампы. Для выделения требуемого участка спектра применяли монохроматор МСД-1 и набор светофильтров. Актинометрию источников света проводили с помощью радиационного термоэлемента РТ-0589. В качестве датчика при измерении V_f использовали лампу РМО – 4С омегатронного масс – спектрометра ИПДО – 1, настроенного на частоту регистрации азота. Измерения i_f и U_f проводили на установке, включающей электрометрический вольтметр В7-30, либо электрометр TR – 1501 [15]. Спектры диффузного отражения (ДО) измеряли при давлении 101,3 кПа на спектрофотометре SPECORD – M40 с приставкой на отражение 8^0d и в вакууме ($1 \cdot 10^{-4}$ Па) [16]. Контактную разность потенциалов (КРП) между азидом свинца, свинцом и электродом сравнения из платины измеряли, используя модифицированный метод Кельвина [19]. Топографию твердофазных продуктов фотолиза азиды свинца изучали методом угольных реплик на электронном микроскопе УЭМБ - 1000.