

С. А. ПУНТЕЖИС, В. Г. ЕРШОВ, А. К. ПИКАЕВ

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА НАКОПЛЕНИЕ И ГИБЕЛЬ ГИДРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ЛЬДУ, ОБЛУЧЕННОМ γ -ЛУЧАМИ ПРИ 77° К

(Представлено академиком В. И. Спицыным 10 IV 1970)

Известно (см., например, (1)), что выходы радикалов, а в некоторых случаях и их природа в значительной мере определяются структурой облучаемой системы. Например, в полярных системах, замороженных в виде «стекла», с большим выходом стабилизируются электроны. Для кристаллических структур это явление не характерно.

Целью настоящей работы было изучение влияния дефектов кристаллической структуры льда на процессы образования и гибели парамагнитных центров, возникающих при γ -радиолизе.

Использовалось γ -излучение Co^{60} . Мощность дозы составляла $7 \cdot 10^{15}$ эв/г·сек. Применялись реактивы LiOH, KOH, HF и CH_3OH марки х.ч. Метиловый спирт дополнительно дважды перегоняли в вакууме после кипячения с 2,4-динитрофенилгидразином. Растворы готовились на бидистиллированной воде. Кристаллические образцы получались медленным замораживанием со скоростью 2—3 град/мин до 77° К. Образцы быстрой заморозки готовились погружением в жидкий азот. Облучение проводилось при 77° К.

Во льду с добавками щелочей или HF средняя концентрация растворенного вещества в объеме образца может быть меньше, чем концентрация исходного раствора перед замораживанием (2, 3). Специальные опыты по измерению концентрации добавок в объеме образцов не ставились. Поэтому ниже во всех случаях указываются концентрации исходных растворов.

Спектры э.п.р. регистрировались на радиоспектрометре РЭ-1301. Термическая гибель парамагнитных центров исследовалась с помощью термостатирующей установки, поддерживающей заданную температуру в резонаторе радиоспектрометра с точностью $\pm 1^\circ$ С. Спектры записывались непрерывно (время развертки 0,5 мин.).

Было обнаружено, что в чистом льду выход радикалов зависит от способа замораживания. Так, для льда, полученного быстрым замораживанием воды при 77° К, характерно систематическое увеличение относительного выхода OH на 20—30% по сравнению со льдом, приготовленным медленным замораживанием воды и последующим выдерживанием его в течение длительного времени при 195° К. В наших опытах $G(OH)$ для чистого кристаллического льда медленной заморозки составлял $\sim 0,55$ радикала на 100 эв. Эта величина близка к значениям выходов, приводимым многими авторами (1). Во льду быстрой заморозки $G(OH)$ увеличивался до 0,7—0,8 радикала на 100 эв.

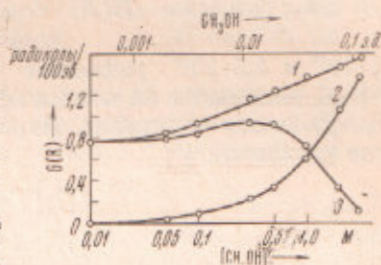


Рис. 1. Зависимость выхода радикалов от концентрации метилового спирта в кристаллическом льду при γ -радиолизе (77° К): 1 — суммарный выход радикалов OH и CH_2OH ; 2 — $G(CH_2OH)$; 3 — $G(OH)$. Доза $2 \cdot 10^{20}$ эв/г

В кристаллическом льду с добавками метилового спирта до 1 мол/л спектры э.п.р. представляют собой суперпозицию линий радикалов OH и CH_2OH . При увеличении концентрации CH_3OH амплитуда линии радикалов OH начинает сильно уменьшаться; одновременно возрастает интенсивность триплета, принадлежащего радикалу CH_2OH . Как видно из рис. 1, малые добавки метилового спирта приводят к увеличению выхода радикалов OH .

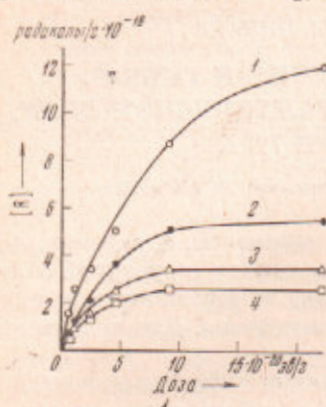


Рис. 2. Зависимость концентрации радикалов от дозы в кристаллическом льду (4) и льду с добавками 1 мол/л LiOH (3), HF (2) или CH_3OH (1) при γ -радиолизе (77°K)

$5,1 \cdot 10^{18}$ и $1,2 \cdot 10^{19}$ радикал/г соответственно. Столь низкие значения $[\text{R}]_{\text{пред}}$ указывают на весьма эффективные процессы радиационной гибели образующихся радикалов. Накопление радикалов может быть записано в виде уравнений (5)

$$d[\text{R}] / dt = GI - k_r I [\text{R}], \quad (1)$$

$$[\text{R}] = [\text{R}]_{\text{пред}} (1 - e^{-k_r D}), \quad (2)$$

где $[\text{R}]$ — концентрация свободных радикалов, I — мощность дозы, G — выход радикалов, k_r — константа скорости гибели радикалов при облучении, $[\text{R}]_{\text{пред}} = G / k_r$ — предельная концентрация радикалов, $D = It$ — поглощенная доза. Первый член (GI) уравнения (1) описывает радиационное образование радикалов, а второй ($k_r I [\text{R}]$) — их мономолекулярную гибель. Из работ (5, 6) известно, что этому уравнению удовлетворяет процесс накопления радикалов во многих органических системах.

Из уравнения (2) следует, что величина $-\ln(1 - [\text{R}] / [\text{R}]_{\text{пред}})$ должна линейно зависеть от поглощенной дозы. Как видно из рис. 3, эта зависимость выполняется для всех изученных систем. Таким образом, в кристаллическом льду накопление радикалов подчиняется уравнениям (1) и (2) и гибель радикалов при облучении происходит по закону первого порядка.

Значения констант скорости гибели радикалов при облучении приведены в табл. 1. Видно, что наибольшая константа скорости наблюдается для

Уже при $[\text{CH}_3\text{OH}] = 10^{-2} \text{ M}$ $G(\text{OH}) \approx 0,8$ радикала на 100 эв. Максимальное значение выхода радикалов OH составляет 1,0 радикал на 100 эв при электронной доле (э.д.) $\text{CH}_3\text{OH} \approx 0,02$. Ранее нами (4) было показано, что в кристаллическом льду с добавками метилового спирта (начиная от 0,1 мол/л) стабилизируются захваченные электроны ($e_{\text{захл}}^-$) $G(e_{\text{захл}}^-)$ возрастает с увеличением концентрации метилового спирта. Значения $G(\text{OH})$ для ряда систем показаны в табл. 1.

Была изучена кинетика накопления радикалов OH при облучении чистого кристаллического льда и льда с добавками LiOH , HF , CH_3OH . В присутствии LiOH и HF стабилизируются только радикалы OH . Из рис. 2 видно, что предельная концентрация $[\text{R}]_{\text{пред}}$ радикалов достигается при дозах $\sim 10^{21}$ эв/г. В чистом льду $[\text{R}]_{\text{пред}}$ составляет $\sim 2,5 \cdot 10^{18}$ радикалов/г, а при введении 1 мол/л LiOH , HF и CH_3OH она увеличивается до $3,3 \cdot 10^{18}$,

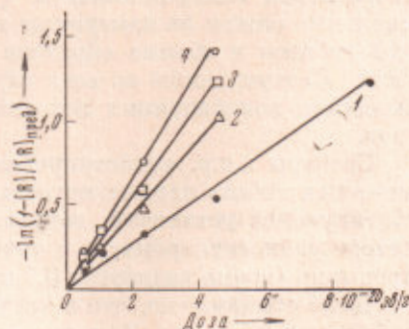


Рис. 3. Зависимость $-\ln(1 - [\text{R}] / [\text{R}]_{\text{пред}})$ от поглощенной дозы. Обозначения те же, что на рис. 2

чистого кристаллического льда; при введении добавок значения k_r уменьшаются. Например, для добавки 1 мол/л CH_3OH константа снижается почти в два раза. Термическая гибель радикалов OH в кристаллическом льду начинается при 103°K . После их исчезновения в спектре э.п.р. остается малоинтенсивный сигнал радикала HO_2 . Радикал HO_2 исчезает примерно при 140°K .

Было обнаружено, что кинетика термической гибели радикалов OH в чистом кристаллическом льду, а также в присутствии добавок 0,1 мол/л CH_3OH , HF , LiOH и KOH описывается уравнением первого порядка. На рис. 4 в качестве примера показаны линейные анаморфозы первого порядка для чистого льда и льда с различными добавками при 130°K . Этот вывод находится в противоречии с данными работ (7, 8), в которых наблюдаемая скорость гибели OH была пропорциональна $[\text{OH}]^{1/2}$, но согласуется с выводом более поздней публикации (9). Для проверки возможного влияния структуры льда на кинетику гибели гидроксильных радикалов нами были исследованы образцы льда медленной и быстрой заморозки. В обоих случаях кинетика гибели имеет первый порядок.

В табл. 2 приведены рассчитанные константы скорости k гибели радикалов OH при 130°K , а также энергии активации E этого процесса для исследованных систем. Из табл. 2 видно, что величины k уменьшаются при введении добавок в лед; значения E практически одинаковы для всех систем ($5,0 \pm 1,0$ ккал/моль). Величины энергий активации близки к энергии водородной связи. Поэтому можно принять, что радикал OH , захваченный в ловушке, соединен водородной связью с ближайшей молеку-

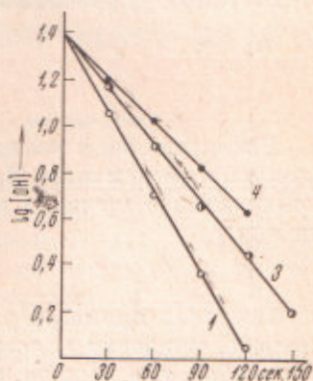


Рис. 4. Линейные анаморфозы первого порядка для чистого льда (1) и льда с добавками 0,1 мол/л LiOH (3) или CH_3OH (4)

Таблица 1

Выходы G и константы гибели радикалов OH k_r при γ -облучении при 77°K

Система	G (OH), радикалов на 100 эв	k_r , 10^{10} эв/г
H_2O	0,55	2,1
1M LiOH	0,65	1,8
1M HF	0,75	1,5
1M CH_3OH	0,70	1,1

Таблица 2

Константы k скорости термической гибели радикалов OH k при 130°K и энергии активации E

Система	$k \cdot 10^2$, сек^{-1}	E , ккал/моль
H_2O	2,62	$4,7 \pm 0,4$
0,1M KOH	1,95	$5,0 \pm 1,0$
0,1M LiOH	1,82	$5,0 \pm 1,0$
0,1M CH_3OH	1,51	$5,0 \pm 1,0$
0,1M HF	1,45	$5,0 \pm 1,0$

лой воды. Для удаления его из ловушки, т. е. для того чтобы произошло его исчезновение, необходимо затратить энергию, равную энергии водородной связи.

По-видимому, медленной стадией процесса термической гибели OH является диффузия его вдоль цепочки ориентированных молекул воды в кристаллической решетке льда. Во время этой диффузии возможны повторные захваты OH ловушками (9). Очевидно, количество последних больше во льду с добавками, чем в чистом льду. Это приводит к тому, что в первом случае радикалы OH более стабильны.

Из изложенного материала следует, что дефекты структуры кристаллического льда (обозначим их буквой W) оказывают заметное влияние на начальные выходы образования гидроксильных радикалов и скорость их радиационной гибели. Одно из возможных объяснений этого эффекта со-

стоит в следующем. Во льду при 77° К из-за низкой величины эффективной диэлектрической постоянной происходит значительное увеличение радиуса сферы действия кулоновского поля материнского иона H_2O^+ по сравнению с жидкой водой. Поэтому практически все вторичные электроны, возникшие при ионизации молекул воды, притягиваются назад, к материнским ионам H_2O^+ . В результате этого возникает возбуждение, которое вследствие упорядоченной кристаллической структуры льда может распространяться по экситонному механизму. Экситоны (обозначим их символом H_2O^*) могут дезактивироваться или распадаться на дефектах W :



Возникающие в реакции (4) атомы водорода не стабилизируются в кристаллическом льду. Накопление радикалов в таком случае определяется конкуренцией процесса их образования (реакция (4)) и радиационной гибели:



Введение примесей увеличивает число дефектов во льду. Это, в свою очередь, приводит к возрастанию скорости образования гидроксильных радикалов, т. е. выхода, и уменьшению скорости их радиационной гибели.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
19 III 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ B. G. Ershov, A. K. Pikaev, *Radiation Res. Rev.*, **2**, 1 (1969). ² I. G. Young, R. E. Salomon, *J. Chem. Phys.*, **48**, 4, 1635 (1968). ³ D. J. Kelly, R. E. Salomon, *J. Chem. Phys.*, **50**, 75 (1969). ⁴ С. А. Пунтежис, Б. Г. Ершов, А. К. Пикаев, *Хим. высоких энергий*, **4**, № 2, 187 (1970). ⁵ В. И. Трофимов, Н. Я. Бубен, *Хим. высоких энергий*, **3**, № 2, 116 (1969). ⁶ Л. А. Тихомиров, В. С. Савельев, Н. Я. Бубен, *Хим. высоких энергий*, **2**, № 3, 284 (1968). ⁷ S. Siegel, L. H. Baum et al., *J. Chem. Phys.*, **34**, 339 (1961). ⁸ J. M. Flournoy, S. Siegel, *Proc. V Intern. Sympos. Free Radicals, Uppsala, 1961, Paper № 19-1, Stockholm, 1961.* ⁹ G. H. Dibdin, *Trans. Farad. Soc.*, **63**, 2098 (1967).