

УДК 541.14+541.183

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. И. КОРОТКОВ, Л. Л. БАСОВ, В. Е. ХОЛМОГОРОВ
ДВУХКВАНТОВЫЕ РЕАКЦИИ АДСОРБИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛ
СЕНСИБИЛИЗИРОВАННЫЙ ФОТОЛИЗ ВОДЫ

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 6 IX 1972)

Для осуществления разложения воды излучением длиннее 300 мк использовалась сенсibilизация фотолиза воды молекулами, возбужденными в высокие триплетные состояния по двухквантовому механизму. Возможны два способа сенсibilизированного фотолиза: во-первых, вследствие переноса энергии с высоких триплетных уровней молекулы сенсibilизатора на триплетные состояния распада молекул воды, во-вторых, в результате ионизации молекул сенсibilизатора и диссоциативного присоединения электрона к молекулам воды ⁽¹⁾.

Ниيرا ⁽²⁾ теоретически предсказал существование триплетного состояния ³B₁, которое может лежать ниже первого возбужденного синглетного состояния молекулы воды. Впервые экспериментально из опытов по рассеянию электронов с низкой энергией на молекулах воды было обнаружено возбужденное состояние с энергией 4–7 эв, отнесенное к триплетному уровню ³B₁ ⁽³⁾. Из данных по рассеянию электронов на молекулах воды в газовой фазе были обнаружены триплетные состояния с энергией 4,2 эв ⁽⁴⁾, 4,1–6,0 эв ⁽⁵⁾ и 4,5–7 эв ⁽⁶⁾. По спектрам рассеяния электронов на молекулах воды в твердой фазе Льюис и Хэмилл ⁽⁷⁾ подтверждают наличие триплетного состояния в 4,2 эв. Синглетные возбужденные состояния находятся у 7,3; 9,2; 10,5; 11,5; 12,3 эв. В оптических измерениях при использовании длинной кюветы была обнаружена полоса поглощения с максимумом при 275 мк (4,5 эв), отнесенная к S₀ – T₀-переходу ⁽⁸⁾. Теоретический расчет и интерпретация экспериментальных данных, проведенные Клайдоном, Сегалом и Тэйлором ⁽⁹⁾, показывают, что у воды имеются как устойчивые триплетные ³B₁ и ³A₁, с минимумом в 4,76 эв, так и триплетное состояние распада ³B₂ на H и OH (энергия диссоциации 5,11 эв) и ³A₂ на O и H₂ (энергия диссоциации 5,03 эв).

Исходя из этих данных, можно было бы ожидать распад молекулы воды на H₂ и O или на H и OH при триплет-триплетном переносе энергии от дважды возбужденной молекулы сенсibilизатора (суммарная энергия E_T = E_{T₀} + hν₂ > 5,1 эв) на триплетное состояние распада молекулы воды. Однако из многочисленных литературных данных (см., например, ⁽¹¹⁾) известно, что молекула воды способна распадаться в результате присоединения электрона. Очевидно, такой процесс можно было бы реализовать в твердом растворе при двухквантовой фотоионизации подходящего сенсibilизатора, который растворяется в воде. Однако при замораживании водных растворов, как известно, происходит выталкивание растворенных молекул кристаллами льда на поверхность. Кроме того, обычно водные растворы не прозрачны. Поэтому целесообразно проводить и исследовать подобные процессы в гетерогенной фазе: твердое тело + адсорбированная молекула сенсibilизатора + молекула воды.

Исследование двухквантовых фотореакций молекул, адсорбированных на поверхности пористых сорбентов (силикагель, микропористое стекло), перспективно по ряду причин: 1) адсорбированная ароматическая молекула в триплетном состоянии не дезактивируется в процессах, определяемых диффузией (бимолекулярные фотофизические процессы), поэтому

стационарная концентрация молекул в триплетном состоянии близка к концентрациям, обычно достигаемым в твердых замороженных стеклообразных растворах; 2) двухквантовая ионизация адсорбированных молекул не сопровождается вторичными процессами, характерными для твердых растворов и связанных с реакцией электронов с молекулами растворителя, что позволяет исследовать первичные стадии фотопротекса методами э.п.р. и оптической спектроскопии; 3) возникает возможность осуществлять двухквантовые процессы в гетерогенных системах адсорбат — газовая фаза, что представляет принципиальный интерес для проведения сенсифилизованных превращений молекул в потоке газа.

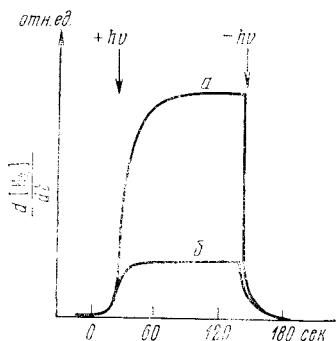


Рис. 1

Рис. 1. Кинетика выделения молекулярного водорода при облучении светом с $\lambda > 300$ мк силикагеля с адсорбированным нафталином и водой при 77° К (а) и при 300° К (б)

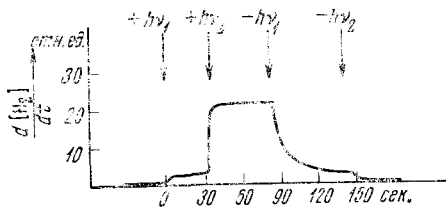


Рис. 2

Рис. 2. Изменение скорости выхода молекулярного водорода при облучении образца силикагеля с адсорбированным нафталином и водой двумя источниками монохроматического света (λ_1 313, λ_2 405 мк)

В качестве сенсифилизатора, адсорбированного на пористом твердом теле (силикагеле), использовался нафталин, электронные состояния которого хорошо известны⁽¹⁰⁾. Энергия второго триплетного состояния молекулы нафталина равна 5,6 эв. В качестве адсорбента использовался особо чистый силикагель, полученный из Института физической химии АН УССР*. Нафталин и вода адсорбировались на поверхности силикагеля в вакуумных условиях при 20°С. Образцы готовились следующим образом. Силикагель прокаливался в течение 4 час. в токе кислорода при 400°С для очистки поверхности от органических примесей. Затем в течение 4–5 час. при 400°С производилась прокатка адсорбента в вакууме ($p = 5 \cdot 10^{-6}$ тор) для удаления адсорбированных газов и воды. Нафталин и вода перед адсорбцией очищались многократной вакуумной перегонкой.

Продукты фотореакции исследовались методом э.п.р. и масс-спектрометрически. Для однозначного определения источника выделения H_2 использовался полностью дейтерированный нафталин $C_{10}D_8$. Измерение спектров э.п.р. промежуточных продуктов фотопротекса осуществлялось с помощью спектрометра РЭ13-0,1, модернизированного для облучения образцов непосредственно в резонаторе спектрометра. Масс-спектрометрические исследования производились с помощью прибора ИПДО-1. Измерения производились при непрерывной откачке в вакууме $p = 1 - 3 \cdot 10^{-7}$ тор. Облучение производилось лампой СВД-120. Излучение с необходимой длиной волны выделялось светофильтрами. Облучение чистого силикагеля и силикагеля с адсорбированной водой светом с $\lambda > 300$ мк не приводит к образованию каких-либо продуктов. Облучение силикагеля с адсорбированным нафталином вызывает фосфоресценцию нафталина,

* Авторы благодарны В. Стрелко за любезное предоставление образцов силикагеля.

которая значительно усиливается при охлаждении образца до 77° К. Никаких продуктов при облучении не образуется. При облучении системы силикагель+нафталин+вода получены следующие результаты. При 20° С наблюдается образование СО и Н₂. При охлаждении до 77° К скорость выделения водорода значительно возрастает, что коррелирует с усилением флуоресценции нафталина при охлаждении (рис. 1). Начальная скорость фотореакции нелинейно зависит от интенсивности возбуждающего света.

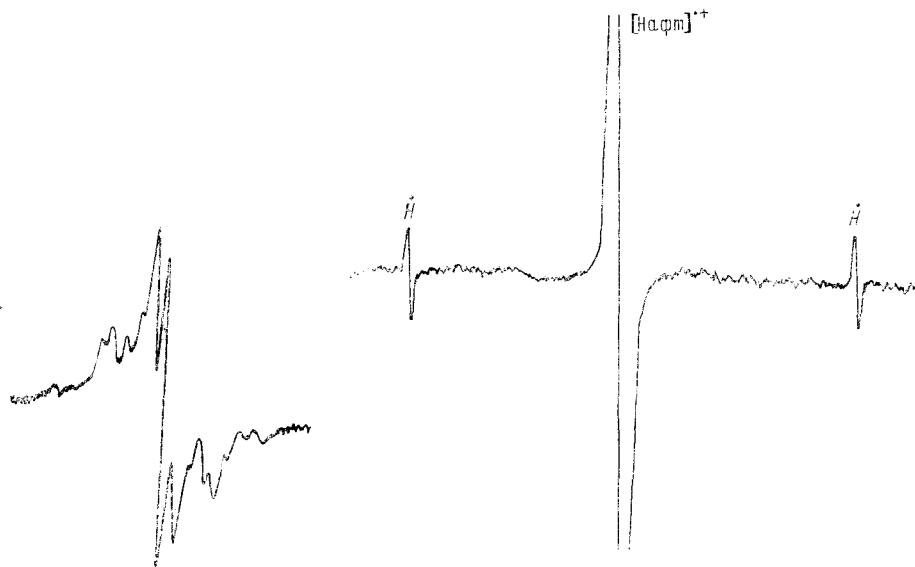


Рис. 3. Спектр э.п.р. катион-радикала нафталина, возникший после облучения силикагеля с адсорбированным нафталином (слева) и парамагнитных продуктов, образовавшихся в ходе двухквантовых фотореакций при облучении образца силикагеля с адсорбированным нафталином и водой в течение 15 мин. $\lambda > 300$ мк, 77° К

Из экспериментов с изменением интенсивности возбуждающего света установлено, что $d[H_2]/dt = \alpha I^n$, где $n = 1,5$. При облучении образца двумя источниками монохроматического света (λ_1 313 мк возбуждает молекулы нафталина в T_0 -состояние, λ_2 405 мк соответствует триплет-триплетному переходу $T_0 - T_2$) показано (рис. 2), что при облучении этими источниками по отдельности выхода молекулярного водорода практически нет. При облучении одновременно двумя источниками наблюдается интенсивное выделение Н₂. Скорость реакции при непрерывном облучении образца со временем падает. Одновременно уменьшается интенсивность флуоресценции нафталина. Наиболее явно «уставание» образца наблюдается при низких температурах. После 4–5 мин. отдыха при 77° К без облучения при непрерывной откачке восстанавливаются флуоресценция и способность образца к реакции выделения водорода. Аналогичные результаты получены для реакции выделения СО. Кроме того, наблюдался выход D₂. Скорость его выделения в 100 раз меньше, чем скорость выделения водорода. Этот факт говорит о том, что нафталин не разлагается в этой реакции.

В образцах силикагеля с адсорбированными молекулами нафталина и воды в темпоте сигналы э.п.р. отсутствуют. Они появляются только при облучении образцов светом с $\lambda > 300$ мк. При 20° С в образцах силикагель + нафталин без воды и с водой наблюдается слабый бесструктурный сигнал э.п.р. ($\Delta H \sim 10$ э, $g = 2,003$), который возникает при освещении и сохраняется достаточно долго (минуты) после прекращения облучения.

Наиболее интенсивный сигнал э.п.р. наблюдается при освещении образцов, охлажденных до 77° К. Примечательно, что в этих же условиях наблюдается наиболее длительная флуоресценция (для дейтеронафталина $\tau_{\text{фосф}} \sim 15$ сек.). Сигнал э.п.р. имеет плохо разрешенную с.т.с. (рис. 3)

и его появление сопровождается возникновением окраски образца, характерной для катион-радикала нафталина (¹²). При 77° К сигнал э.п.р. стабилен и исчезает при нагревании облученных образцов до 20° С. При нагревании так же исчезает окраска образца. Скорость появления сигнала э.п.р. под освещением ($\lambda > 300$ мμ) нелинейно зависит от интенсивности возбуждающего света I , подчиняясь закономерности $d[R]/dt = \beta I^n$, где $n = 1,7$. Это указывает на двухфотонный характер фотоионизации адсорбированных молекул нафталина. В результате двухфотонного возбуждения в молекуле нафталина запасается энергия порядка 5,6–6,0 эв, что оказывается достаточным для ее ионизации. Дефицит энергии $\Delta E = I_{\text{газ}} - I_{\text{адс}} = 2,5$ эв восполняется за счет энергии стабилизации электрона на дефектах поверхности силикагеля. При 20° С без облучения, вероятно, происходит рекомбинация электрона с катион-радикалом нафталина с восстановлением исходной молекулы. Об этом свидетельствует исчезновение сигнала э.п.р. и восстановления первоначальной способности адсорбированных молекул нафталина к реакции двухфотонной ионизации. Цикл охлаждения — освещение — темнота — разогревание можно повторять многократно без заметных изменений в поведении образца. Не обнаружено каких-либо изменений в спектре э.п.р. облученных образцов при хранении их при 77° К в темноте. Не обнаружено эффекта «отдыха» образцов в темноте, что коррелирует с масс-спектроскопическими измерениями.

В образцах силикагель + нафталин + вода после их облучения при 77° К наблюдается слабый дублет э.п.р. атомарного водорода (рис. 3). Концентрация стабилизированных поверхностью атомов водорода в 100 раз меньше, чем концентрация образовавшихся при освещении катион-радикалов нафталина. В облученных образцах не обнаружено сигналов э.п.р. гидроксильного ОН- и гидроперекисного НО₂-радикалов и атомарного D.

На основании полученных результатов с определенностью можно говорить об установленной нами двухфотонной реакции сенсibilизированного молекулами нафталина фотолиза воды. Однако установленных закономерностей пока недостаточно для однозначного выбора конкретного механизма фотореакции распада молекул воды. С равной возможностью можно предполагать и обменно-резонансный механизм и электронно-ионный механизм двухквантовой сенсibilизации (¹). Масс-спектрометрические данные подкрепляют предположение о возможности триплет-триплетного переноса энергии от возбужденной во второе триплетное состояние молекулы нафталина в триплетное состояние ³A₂ распада молекулы воды на H₂ и O (энергия 5,03 эв). Это подтверждается и данными э.п.р. — отсутствием сигналов от радикалов ОН и НО₂ в облученных образцах. Однако образование катион-радикалов нафталина на поверхности силикагеля после облучения образцов заставляет предполагать возможность осуществления электронно-ионного механизма диссоциации молекул воды по схеме: $e^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H} + \text{OH}^-$, но с определенным допущением, так как ионизация наблюдается и в отсутствие адсорбированных молекул воды, что может свидетельствовать о независимости процесса фотоионизации и реакции выделения водорода.

Научно-исследовательский физический институт
Ленинградского университета
им. А. А. Жданова

Поступило
23 VIII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Е. Холмогоров, В. В. Рыльков, А. П. Бобровский, Молекулярная фотоника, «Наука», 1970, стр. 106. ² K. Niira, J. Phys. Soc. Japan, 7, 193 (1952).
- ³ G. J. Schylz, J. Chem. Phys., 33, 1661 (1960). ⁴ A. Kupperman, Proc. of the Second Intern Congr. of Radiation Research. Harragat, Great Britain, 1962, Amsterdam, 1963, p. 67. ⁵ R. N. Compton, R. H. Huebner et al., J. Chem. Phys., 48, 901 (1968).
- ⁶ A. Sherbele, M. Dillon, E. Lassetre, J. Chem. Phys., 49, 5042 (1968). ⁷ D. Lewis, W. H. Hamill, J. Chem. Phys., 51, 456 (1969). ⁸ H. Larzul, F. Gelebart, A. Jahnann-Gilles, C. R., 261, 4701 (1965).
- ⁹ C. A. Claydon, G. H. Segal, H. S. Taylor, J. Chem. Phys., 54, 3799 (1971). ¹⁰ G. Porter, W. Windsor, Proc. Roy. Soc. A, 245, 203 (1958).
- ¹¹ А. К. Пикаев, Импульсный радиолиз воды и водных растворов, «Наука», 1965. ¹² T. Shida, W. H. Hamill, J. Chem. Phys., 44, 2369 (1966).