

УДК 541.144.8+54-161.6

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. А. ПОСПЕЛОВА, В. Г. БЕЛОКОНЬ, В. С. ГУРМАН

**ВЛИЯНИЕ ЭНЕРГИИ ФОТОНА НА КЛЕТОЧНЫЙ ЭФФЕКТ
ПРИ ФОТОЛИЗЕ ЗАМОРОЖЕННЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ
РАСТВОРОВ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА В ВОДНО-ПЕРХЛОРАТНОЙ
МАТРИЦЕ**

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 14 IV 1973)

Клеточный эффект является одним из основных факторов, лимитирующих эффективность использования энергии света при фотохимическом распаде молекул в твердой фазе. Данные по величинам клеточного эффекта в твердой фазе немногочисленны. Влияние энергии фотона, а следовательно энергии образующихся при фотораспаде осколков молекул, на величину клеточного эффекта практически не изучено. В настоящей работе методом ЭПР изучалось это влияние на примере фотолиза стеклообразных растворов перекиси водорода в водно-перхлоратной матрице (8 М раствор NaClO_4 в воде) при 77° К.

Исследовавшиеся растворы замораживались в кварцевых ампулах быстрым погружением в жидкий азот, превращаясь при этом в прозрачное стекло, и подвергались фотолизу светом 313 и 254 мм. Методики фотолиза, актинометрии и определения квантовых выходов стабилизированных радикалов (Φ_R) не отличаются от описанных в (1, 2). Поскольку спектры поглощения H_2O_2 в перхлоратном растворе и воде несколько различны, были определены коэффициенты экстинкции перекиси водорода в этом растворе ($\epsilon_{313} = 0,25 \pm 0,02$, $\epsilon_{254} = 12 \pm 1 \text{ мол}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$).

При фотолизе растворов с концентрацией H_2O_2 больше чем 3,6 мол/л регистрировался характерный спектр радикала HO_2 . Спектр э.п.р., регистрировавшийся при фотолизе 0,01–0,05 М растворов, отнесен нами к радикалу $\text{OH}^{\cdot}$ (3, 4). Для промежуточных концентраций H_2O_2 спектр э.п.р. представляет собой наложение спектров радикалов $\text{OH}^{\cdot}$ и HO_2 (рис. 1). Образование этих радикалов происходит по следующей схеме:



Под действием света молекула H_2O_2 распадается на два радикала $\text{OH}^{\cdot}$, которые имеют избыточную энергию и находятся в клетке из окружающих молекул (1). Эти первичные радикалы могут либо рекомбинировать в клетке (2), либо, преодолев потенциальные барьеры диффузии за счет своей избыточной энергии, выйти за пределы клетки и стабилизироваться (3). Поскольку в твердой фазе потенциальные барьеры диффузии велики, вероятность такого выхода из клетки мала и квантовые выходы стабилизированных радикалов, когда возможен только такой выход из клетки, малы. Радикал $\text{OH}^{\cdot}$, вышедший за пределы клетки, может встретить молекулу H_2O_2 и, прореагировав с ней, дать стабилизированный радикал HO_2 (4). Если рядом с молекулой H_2O_2 , распавшейся под действием света, окажется

ся другая молекула H_2O_2 , первичный радикал $\text{OH}\cdot$, не выходя из клетки, легко реагирует с этой молекулой (4), образуя за пределами клетки радикал $\text{HO}_2\cdot$, который стабилизируется. Вероятность выхода из клетки по этому механизму значительно выше, и соответственно квантовые выходы стабилизированных радикалов в системах, когда возможен выход из клетки за счет реакции, значительно больше, чем в тех системах, где радикалы могут избежать клеточной рекомбинации, только преодолев потенциальные барьеры диффузии. Так как темновой гибели стабилизирован-

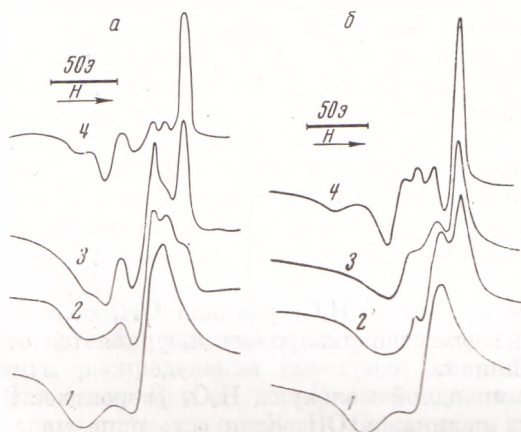


Рис. 1

Рис. 1. Спектры э.п.р., зарегистрированные при фотолизе растворов H_2O_2 различных концентраций (мол/л) в водно-перхлоратной матрице светом 313 (а) и 254 мμ (б) при 77° К. 1 — 4,5; 2 — 0,5; 3 — 0,1; 4 — 0,01 мол/л

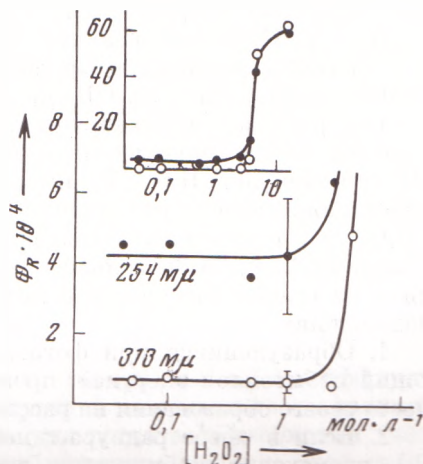


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость квантовых выходов стабилизированных радикалов от концентрации H_2O_2 и энергии фотона

ных радикалов в наших условиях не наблюдалось, квантовый выход стабилизированных радикалов позволял судить о величине клеточного эффекта.

На рис. 2 показана зависимость Φ_R от концентрации H_2O_2 . В приведенных данных обращают на себя внимание следующие обстоятельства: 1) при изменении H_2O_2 в 20 раз (0,05 — 1 М) Φ_R , а следовательно, и величина клеточного эффекта, сохраняются постоянными; 2) в этой области концентраций Φ_R зависит от энергии фотона, составляя $(0,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$ (313 мμ) и $(3,9 \pm 1,6) \cdot 10^{-4}$ (254 мμ); 3) при увеличении концентрации H_2O_2 от 2,6 до 4,7 мол/л наблюдается резкий рост Φ_R и величина Φ_R перестает зависеть от энергии фотона.

Характер концентрационной зависимости Φ_R говорит о том, что в области концентраций 0,05 — 1 М перекись водорода не ассоциирована. Каждая молекула H_2O_2 не имеет в непосредственном соседстве других молекул H_2O_2 . Выход радикалов из клетки возможен только за счет преодоления потенциальных барьеров диффузии и соответственно мал. При концентрациях H_2O_2 больше 2 М в непосредственном соседстве с распавшейся молекулой H_2O_2 оказывается другая молекула H_2O_2 . Выход радикалов из клетки теперь осуществляется за счет реакции с этой другой молекулой, приводя к резкому увеличению Φ_R до значения $(6 \pm 2,4) \cdot 10^{-3}$ рад/кв, близкого к полученному в концентрированном водном растворе H_2O_2 $(8,7 \pm 3,5) \cdot 10^{-3}$, где, как известно, выход радикалов из клетки происходит именно за счет реакции первичного радикала $\text{OH}\cdot$ с находящейся рядом с ним молекулой H_2O_2 (2).

Важный для дальнейшего обсуждения вывод об отсутствии ассоциатов H_2O_2 в области концентраций 0,05 — 1 мол/л подтверждается также тем, что в водных растворах взаимодействие молекул H_2O_2 и H_2O больше, чем молекул H_2O_2 между собой (6).

Как видно из рис. 1, увеличение $[\text{H}_2\text{O}_2]$ в области концентраций 0,05 — 1 мол/л когда перекись водорода не ассоциирована, приводит к появлению радикала HO_2 и последующему увеличению его процентного содержания с ростом концентраций H_2O_2 . По-видимому, первичный радикал OH , обладающий избыточной энергией, как бы «пролетает» некоторое расстояние по матрице. Если на его пути попадает молекула H_2O_2 , он реагирует с ней по реакции (4), давая радикал HO_2 . При $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,05$ мол/л расстояния между молекулами H_2O_2 настолько велики, что большинство радикалов OH , не достигая молекулы H_2O_2 , теряет избыточную энергию и стабилизируется. При увеличении H_2O_2 уменьшаются расстояния между молекулами и появляется вероятность встречи радикала OH с молекулой H_2O_2 . Таким образом, появляется возможность оценить расстояние разлета радикалов. Заметная примесь HO_2 появляется при $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,1$ мол/л, что соответствует средним расстояниям между молекулами 25 Å. Минимальное значение расстояния разлета можно получить из статистического рассмотрения, основанного на следующих предположениях.

1. Образующийся при фотоллизе молекулы H_2O_2 радикал OH , обладающий избыточной энергией, прежде чем стабилизироваться, удаляется от места своего образования на расстояние r .

2. Если в сфере радиуса r нет ни одной молекулы H_2O_2 (вероятность P_0), происходит стабилизация двух радикалов OH . Если есть одна молекула H_2O_2 (вероятность P_1), происходит реакция и стабилизируются радикалы OH и HO_2 . Если в сфере 2 и больше молекул H_2O_2 (P_2), стабилизируются два HO_2 . Так как $P_0 + P_1 + P_2 = 1$, доля стабилизированных HO_2

$$\alpha = \text{HO}_2 / \text{OH} + \text{HO}_2 = 1 - P_0 - 0,5P_1.$$

Полагая, что вероятности P описываются распределением Пуассона, получим

$$\alpha = 1 - e^{-V[\text{H}_2\text{O}_2]}(1 + 0,5V[\text{H}_2\text{O}_2]),$$

где $V = \frac{4}{3}\pi r^3$. Принимая на основе наших экспериментальных данных, что при $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2,5$ мол/л $\alpha = 0,95 - 0,99$ получаем $r = 9 - 10$ Å. Учет допущенного при расчете упрощения — отождествления P_1 и P_2 с вероятностями реакции может привести только к росту значения r .

Так как энергия связи $\text{O}-\text{O}$ в молекуле H_2O_2 $D = 2,2$ эв (⁶), избыток энергии на каждом образовавшемся в результате фотораспада радикале OH $0,5(h\nu - D)$ составлял 0,9 (313 мμ) и 1,4 эв (254 мμ).

Увеличение избытка энергии в 1,5 раза приводит к заметному уменьшению клеточного эффекта (Φ_R возрастает в 6 раз). Причиной этой зависимости может быть распределение по энергиям потенциальных барьеров выхода из клетки.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
15 III 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. С. Гурман, В. И. Паписова, ДАН, 196, № 5, 1117 (1971). ² В. С. Гурман, Г. Б. Сергеев, ЖФХ, 44, № 3, 1086 (1970). ³ B. G. Ershov, Radiation Res. Rev., 2, 1 (1969). ⁴ Б. Г. Ершов, В. А. Пикаев, ДАН, 169, № 3, 616 (1966). ⁵ У. Шамб, Ч. Саттерфилд, Р. Вентворс, Перекись водорода, М., 1958. ⁶ В. И. Веденеев, Л. В. Гурвич и др., Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону, М., 1962.