

УДК 541.145

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Н. КУЗНЕЦОВ, А. А. ЛИСАЧЕНКО, Ф. И. ВИЛЕСОВ

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИ БЕРИЛЛИЯ. ФОТОАКТИВИРОВАННЫЙ ГОМОМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ОБМЕН КИСЛОРОДА

(Представлено академиком Г. К. Боресковым 25 II 1975)

В связи с высокой активностью окиси бериллия в реакциях фотокаталитического разложения воды (¹, ²) и окисления водорода (³) в настоящей работе исследовалось влияние у.ф.-облучения на изотопный обмен в системе молекулярный кислород — окись бериллия.

Основные черты экспериментальной установки описаны ранее (²). Использовались образцы ВеО марки «для люминофоров» с содержанием парамагнитных примесей не более 10^{-6} . Образец освещался ртутной лампой

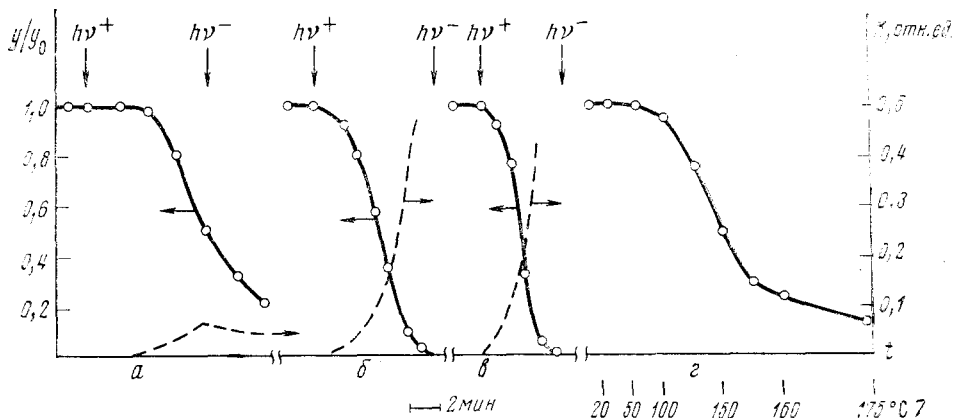


Рис. 1. Кинетика реакции $O_2^{16} + O_2^{18} \rightleftharpoons O^{16}O^{18}$ при последовательных засветках окиси бериллия в области $\lambda \leq 250$ (нм) (а, б, в); г — термостимулированный гомообмен по «памяти»; между опытами производили откачки и напуск стандартной неравновесной смеси

СВД-120 со светосильным (1 : 2, 5) монохроматором МДР-2, что позволяло снимать спектральные характеристики с разрешением не хуже 8 нм. Опыты проводились при давлении кислорода $\sim 5 \cdot 10^{-2}$ тор. Исходная смесь содержала природный кислород и кислород, обогащенный на $\sim 60\%$ изотопом O^{18} , в отношении 1 : 1. Анализ изотопного состава и чистоты образцов проводили масс-спектрометром МИ-1305 со счетчиком пиков СИ-01. В ходе опыта непрерывно контролировались концентрации молекул O_2^{16} , $O^{16}O^{18}$, O_2^{18} и строились зависимости $y(t)/y_0$, $\alpha(t)/\alpha_0$ и $K(t)$, где $y(t) = C_{34} - C_{34}^*$; $\alpha(t)$ [O^{18}], C_{34} — текущая, C_{34}^* — равновесная концентрация молекул $O^{16}O^{18}$, y_0 и α_0 — соответствующие величины в начальный момент времени, $K = -\frac{dy}{dt} \cdot \frac{1}{y}$. Предварительная обработка образца состояла в прогреве в потоке кислорода при $T = 550 - 600^\circ$ в течение 20 час. для удаления следов органических загрязнений. В кювету с оттренированным образцом напускалась неравновесная смесь и проводилась засветка. Результаты опыта, проведенного при $T = 20^\circ$, представлены на рис. 1.

В ходе засветки величина y/y_0 падает, в то время как α/α_0 остается постоянной с точностью до погрешности эксперимента ($\pm 0,5\%$). Следовательно, у.ф.-облучение стимулирует гомомолекулярный обмен I типа ⁽³⁾, протекающий без участия кислорода образца. Для реакции характерен эффект «памяти» (рис. 1, а), т. е. продолжение реакции после выключения засветки. Эффект «памяти» наблюдается также на образцах, предварительно облученных в вакууме. После прекращения гомообмена «по памяти» нагревание выше 50°C приводит к «термостимулированному» гомообмену (рис. 1, з), который также связан с предварительной засветкой образца. Перечисленные «послеэффекты» уничтожаются прогревом при $T=200^\circ\text{C}$. Контрольными опытами показано отсутствие гомообмена на неосвоенных образцах. Так, даже при $T=600^\circ\text{C}$ и стандартном давлении кислорода значения y/y_0 и α/α_0 остаются равными 1 с точностью до 1% в течение 30 мин.

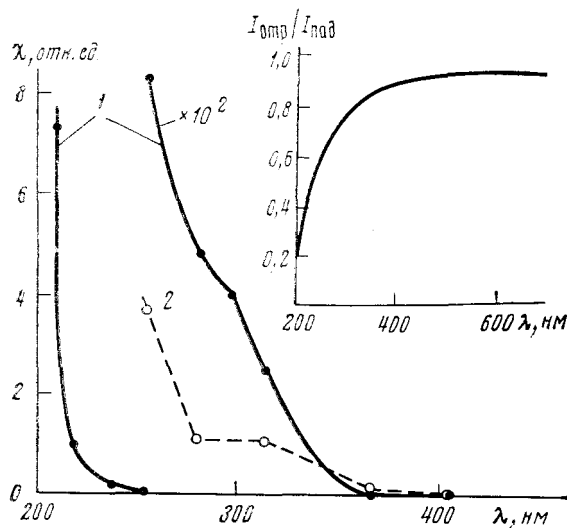


Рис. 2. Спектр действия ф.г.о. на исходном (1) и фотоактивированном образце BeO (2); на врезке — абсолютная отражательная способность образцов BeO

Для кинетики фотогомообмена (ф.г.о.) характерны следующие особенности (рис. 1): 1) задержка начала реакции относительно момента включения засветки и «разгорание» реакции ($dK/dt > 0$); 2) накопление активности от опыта к опыту, что выражается в уменьшении времени задержки и стремлении скорости роста константы K к определенному пределу, зависящему от длины волны падающего излучения.

Мерой активности служила величина χ , обратная времени, за которое y/y_0 достигало значения 0,5. При комнатной температуре активность к ф.г.о. сохраняется в темноте в течение десятков часов практически без изменения. Накопление ее не связано с наличием над образцом газообразного кислорода, не зависит от предварительной окисляющей или восстанавливающей поверхности окисла обработки ($P_{O_2}=1-5$ тор, $T=550^\circ\text{C}$, $t=5$ час. и $P_{H_2}=0,1-1$ тор, $T=550^\circ\text{C}$, $t=3$ час.). Следует подчеркнуть, что наведенная активность не связана с низкотемпературным обменом «по памяти» и «термостимулированным» гомообменом. Активное состояние не проявляется без засветки, отжиг его происходит при $T \geq 200^\circ\text{C}$, термическая дезактивация не сопровождается гомообменом на поверхности. Таким образом можно считать, что в ходе засветки в BeO наводятся два типа центров — низкотемпературные, ответственные за «после-эффекты» и высокотемпературные, не являющиеся центрами обмена, но участвующие в оптическом возбуждении. Высокотемпературные не связаны с фотосорбцией кислорода, хотя она наблюдалась на BeO ^(2, 4), поскольку активное к ф.г.о. состояние может быть создано без кислорода в газовой фазе. Естественно предположить, что в ходе фотоактивации на поверхности или в объеме окисла наводятся долгоживущие состояния, не являющиеся центрами обмена, но участвующие в оптическом возбуждении гомообмена.

На рис. 2 представлены спектры действия ф.г.о. для исходного и фотоактивированного состояния окисла, полученные с учетом отраженного света. Степень активности χ определялась при первой засветке. В про-

цессе измерения оказалось, что не только исходная активность (кривая 1), но и скорость накопления активности (запасания промежуточных центров) резко падает с увеличением λ . Исходя из этого, для создания активного к обмену состояния образец облучался в вакууме светом $\lambda=209$ нм. «Память» к обмену и «термостимулированный» обмен, упомянутые выше, отжигались при $T \leq 220^\circ \text{C}$. Засветка такого образца в длинноволновой об-

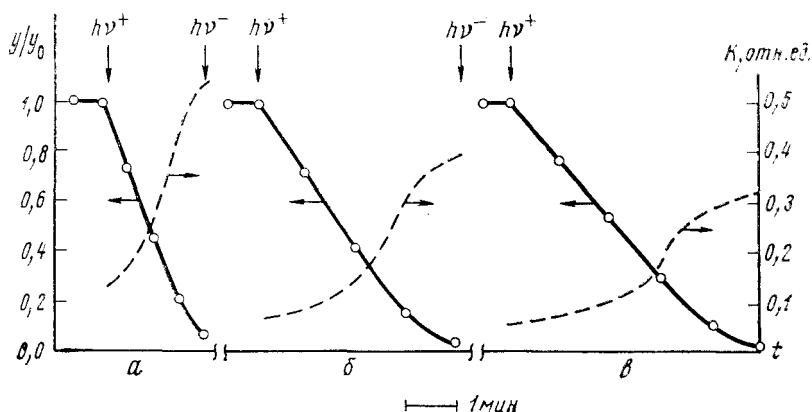
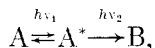


Рис. 3. Кинетика ф.г.о. при облучении фотоактивированного образца светом с $\lambda=313$ нм. Между опытами а, б, в производились откачки и напуск свежей порции стандартной смеси

ласти приводила к интенсивному фотогомообмену, кинетика и спектр действия которого для $\lambda \geq 254$ нм показаны на рис. 3 и 2. Из рис. 2 видно, что активность к обмену двух состояний различается более, чем в 50 раз. Так, для $\lambda=313$ нм время полупревращения составляет соответственно 50 (1) и 1 мин. (2). Кинетика ф.г.о. на предварительно облученном образце (рис. 3) существенно отличается от описанной ранее для исходного состояния. Обмен начинается сразу после начала засветки (промежуточные центры накоплены при предварительном облучении). Начальное значение константы скорости обмена K и скорость ее роста уменьшаются в повторных опытах, что, несомненно, указывает на падение активности к обмену при увеличении экспозиции, т. е. фотостимулированную дезактивацию запасенных центров. Аномальное в таком случае «разгорание» реакции $dK/dt > 0$ в процессе одной засветки можно объяснить различными факторами. Один из них состоит в том, что за время жизни на поверхности одного центра на нем происходит несколько актов обмена. Частично этим определяется $dK/dt > 0$ в кинетике ФГО на исходном образце.

Таким образом, можно считать, что дезактивация центров на предварительно облученном образце является следствием возбуждения гомообмена. Это дает возможность предложить схему ступенчатого возбуждения фотогомообмена на окиси бериллия:



где A — исходное состояние, A^* — активное, характеризующееся наличием запасенных промежуточных центров, B — конечное, когда на поверхности есть центры обмена. Поглощенная энергия первого кванта света $h\nu_1$ запасается в окисле при комнатной температуре. Количество наведенных промежуточных центров и вероятность поглощения $h\nu_2$, приводящего к появлению на поверхности центров обмена, определяет активность к ф.г.о. Гибель центра обмена приводит систему в исходное состояние. Согласно полученным результатам, температурная дезактивация $A^* \xrightarrow{T} A$ не приводит

к гомообмену. Отдельно переход $A^* \xrightarrow{h\nu} B$ наблюдается при засветке предварительно облученного образца, если разность $h\nu_1 - h\nu_2$ достаточно велика. Если $h\nu_1 = h\nu_2$ стационарный процесс возбуждения ф.г.о. определяется вероятностями оптических переходов для данной λ .

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

Поступило
25 II 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Л. Л. Басов, Ю. П. Ефимов, Ю. П. Солопицын, В кн.: Успехи фотоники, Изд-во ЛГУ, т. 4, 12 (1974). ² В. К. Кузнецов, А. А. Лисаченко, Ф. П. Вилесов, Хим. высоких энергий, т. 7, 230 (1973). ³ Г. К. Боресков, В. С. Музыкантов, Совещание по изотопному обмену на твердых катализаторах, Новосибирск, 1973, Препринт № 2; Г. К. Боресков, Л. А. Касаткина, Уси. хим., т. 37, 1462 (1968). ⁴ Л. Л. Басов, Ю. П. Солопицын, А. Н. Теренин, ДАН, т. 164, № 1, 122 (1965).