

УДК 541.15

АТОМАРНЫЙ ВОДОРОД В ГАММА-ОБЛУЧЕННОМ ДИОКСИДЕ КРЕМНИЯ

© 2023 г. С. И. Кузина^а, С. Р. Аллаяров^а, *

^а Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
Российской академии наук, Черноголовка, 142432, Россия

*E-mail: sadush@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 05.04.2023 г.

После доработки 15.05.2023 г.

Принята к публикации 19.05.2023 г.

Статья посвящена памяти профессора Альфы Ивановича Михайлова, видного ученого в области ЭПР – спектроскопии, радиационной и фотохимии свободнорадикальных процессов, по инициативе которого эта работа была поставлена.

Сверхтонкая структура, возникающая на компонентах дублетного спектра ЭПР атомарного водорода в γ -облученном при 77 К диоксиде кремния (силикагель, кварц, молибденовое стекло) обусловлена перекрыванием двух дублетов с $\alpha = 50.5$ и 50.4 мТл – стандартного синглетного и разрешенного мультиплетного, ответственных за накопление и стабилизацию двух видов атомарного водорода – поверхностных и объемных. Поверхностные атомы водорода, образующиеся при диссоциации поверхностных ОН групп и молекул воды, стабилизируются в “сухих” ловушках и в спектрах ЭПР имеют стандартный дублет с $\alpha = 50.5$ мТл. Объемные атомы водорода образуются (при радиолизе) и стабилизируются в кластерах внутренней воды SiO_2 . В водной среде кластера объемные атомы водорода испытывают влияние протонов водного окружения и, взаимодействуя с протонами, в спектрах ЭПР демонстрируют мультиплетный дублет с $\alpha = 50.4$ мТл. Вклад мультиплетного дублета в общий спектр зависит от типа SiO_2 и дозы радиации. В макропористом стекле при дозе 120 кГр, доля мультиплетного дублета составила 40%. При полном удалении воды из матрицы SiO_2 объемные атомы водорода исчезают и в спектрах ЭПР после дозы облучения 40 кГр и выше регистрируется стандартный дублет атомарного водорода.

Ключевые слова: диоксид кремния, низкотемпературный радиолиз, атомарный водород, спектры ЭПР, сверхтонкое расщепление

DOI: 10.31857/S0023119323050054, EDN: LJBBUE

ВВЕДЕНИЕ

При радиолизе диоксида кремния (SiO_2) при 77 К параллельно с образованием парамагнитных частиц матрицы происходит накопление атомарного водорода [1]. Впервые атомы водорода методом ЭПР были обнаружены в γ -облученном кварце [2], затем в других модификациях SiO_2 [3].

В спектрах ЭПР сигнал атомов водорода представляет дублет узких, шириной $\Delta H \leq 0.4$ мТл синглетных линий с константой сверхтонкого расщепления (СТР), равной $a_n \approx 50.0$ мТл. Наблюдаемое большое расщепление (50.0 мТл) обусловлено чистой s -функцией электрона и его близким ($0.52 \text{ \AA}^0$) расположением у ядра, обладающего магнитным моментом. s -Электрон создает центрально-симметричное поле, благодаря чему пространственно симметричен и очень чувствителен к окружению. Взаимодействие неспаренного электрона с парамагнитными ядрами окружения приводит к расщеплению линий дублета атомов водорода и появлению дополнительной сверхтонкой структурой (СТС).

Так, при радиолизе кислот сигнал атомов водорода представляется дублетом триплетов из-за слабого диполь-дипольного взаимодействия неспаренного электрона с ближайшим протоном (так называемый эффект флип-флоп) [4, 5]. Атомы водорода, введенные в твердый фторид кальция, показали водородный дублет, каждая компонента которого была расщеплена на 9 линий из-за взаимодействия неспаренного электрона с 8 ядрами атомов фтора [6]. В матрицах инертных газов, аммиаке и воде атомы водорода демонстрируют мультиплеты в спектрах ЭПР [7].

При исследовании атомов водорода в различных парамагнитных средах основное внимание уделялось изменениям формы дублетного спектра ЭПР и величинам g -фактора. Но возможна и обратная задача: по характерным особенностям дополнительной СТС на компонентах экспериментального спектра атомов водорода определить природу частиц, окружающих атомы водорода и оценить их количество. Для этой цели атомы во-

дорода являются хорошим объектом и широко применяются при проведении фундаментальных исследований динамики частиц на поверхности и в объеме [8].

Целью настоящей работы было исследование спектров ЭПР атомарного водорода в γ -облученных матрицах SiO_2 с целью выяснения природы мультиплетной структуры, возникающей на компонентах водородного дублета. Причем, при идентификации парамагнитных частиц важно выяснить, в какой мере характеристики спектра ЭПР связаны со свойствами самого радикала, а в какой — обусловлены взаимодействием с молекулами окружения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве матриц SiO_2 , генерирующих в ходе γ -облучения при 77 К атомарный водород, использовали: макропористое стекло (МПС) с размером пор 2000 Å (площадь поверхности $\sim 30 \text{ м}^2/\text{г}$), обычное молибденовое стекло и плавленый кварц.

Для приготовления образцов для ЭПР исследования, определенную навеску МПС помещали в ампулы из бессигнального после радиолитического стекла СК-46, и готовили в четырех видах — воздушный (не вакуумированный) образец, увлажненный водой (вес. модуль МПС : $\text{H}_2\text{O} = 1 : 1$) и два образца в вакууме (1.33 Па) с прогревом 100 и 650°C. Образцы из стекла и кварца были в виде обычных трубок диаметром 4 мм и облучались на воздухе. Облучение образцов γ -излучением источника ^{60}Co проводили при температуре жидкого азота на установке УНУ “Гамма-100” ФИЦ ПХФ и МХ РАН при мощности дозы 0.2 Гр/с. Облученные образцы разогревали ступенчато в струе газообразного азота, выдерживая их в течение около 3 мин при заданной температуре. Спектры ЭПР после каждого разогрева записывали при 77 К на радиоспектрометре X-диапазона ЭПР-21 ($\nu_0 = 9.6 \text{ ГГц}$, мощность СВЧ-поля около 1 мВт). Анализ спектров проводился с использованием приложения “ЭПР спектры. Обработка” программы www.esrfreeradicals.ru.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Атомарный водород при радиолитическом SiO_2

Спектр ЭПР макропористого стекла, облученного при 77 К дозой 2 кГр на воздухе, приведен на рис. 1а. Широкий дублет атомарного водорода с константой СТР 50.5 мТл регистрируется вместе с сигналом с $g = 2.006$, принадлежащим парамагнитным частицам матрицы. Экспериментальные значения константы СТР дублета водорода в МПС, стекле и кварце заметно различались и находились в пределах $\alpha_n = 50.5 - 49.8 - 49.6 \text{ мТл}$. Отклонения константы СТР от величины для свободного атома водорода ($\alpha_n = 51.0 \text{ мТл}$) связаны с влиянием на атом водорода парамагнитных

примесей и ядер, обладающих магнитными моментами. Примеси влияют также на ширину (ΔH) компонент СТС. В различных партиях кварца ширина линий дублета составляет 0.12–0.11 мТл, в стеклах 0.2–0.4 мТл, в МПС 0.14–0.16 мТл, в вакуумированном образце с прогревом до 100 и 650°C его ширина около 0.18–0.15 мТл соответственно.

При обычной регистрации спектра ЭПР атомарного водорода на широкой развертке, как на рис. 1а, на синглетных линиях дублета атомов водорода нет никакой дополнительной СТС. Но при записи дублета на малых развертках с длительной протяжкой по времени на каждой компоненте дублета заметна дополнительная СТС, представляющая собой множество узких $\Delta H \leq 0.02 \text{ мТл}$ анизотропных линий с расщеплением $\alpha = 0.01 - 0.02 \text{ мТл}$, последовательно огибающих обе компоненты дублета. В МПС, которое является самой “мягкой” матрицей, мультиплетность на линиях дублета атомов водорода четко фиксируется при дозе около 1 кГр, с увеличением дозы интенсивность мультиплетных линий увеличивается. На рис. 1 (спектры б, в, г) на примере первой низкопольной компоненты дублета в воздушном МПС показана зависимость мультиплетности от параметров регистрации спектра. В стекле и кварце мультиплетность на линиях дублета атомов водорода заметна при более высоких дозах, первая линия дублета атомов водорода в облученном дозой 80 кГр кварце приведена на рис. 1д. При нагреве облученных в вакууме образцов МПС спектр атомов водорода исчезает при $\sim 170 \text{ К}$. В присутствии кислорода воздуха гибель атомов водорода более интенсивна и наблюдается при 105 К. Параллельно с процессом гибели до 30% атомов $\text{H}^\bullet$ окисляются, превращаясь в радикалы $\text{HO}_2^\bullet$, исчезающие в области 190 К.

Согласно литературным данным [2, 3], в SiO_2 существуют два источника атомарного водорода — поверхностные силанольные группы $\text{Si}-\text{OH}$ и молекулы адсорбированной воды. Участие поверхностных OH -групп в генерации атомов водорода подтверждено экспериментом, в котором при γ -облучении кварца, обработанного тяжелой водой, в спектрах ЭПР наблюдали триплет атомов дейтерия внутри широкого дублета атомов водорода [2].

Молекулы воды в матрице SiO_2 расположены на поверхности и в объеме. Поверхностная вода легко удаляется при вакуумировании, внутренняя вода, находящаяся в объеме образца, заполняет полости между кремний-кислородными тетраэдрами, и удалить ее можно только при длительном вакуумировании с прогревом образцов 600–800°C [9]. Чтобы выяснить роль внутренней воды в возникновении мультиплетности на линиях дублетного спектра ЭПР, был проведен радиолитический процесс образцов МПС с разным содержанием воды: исход-

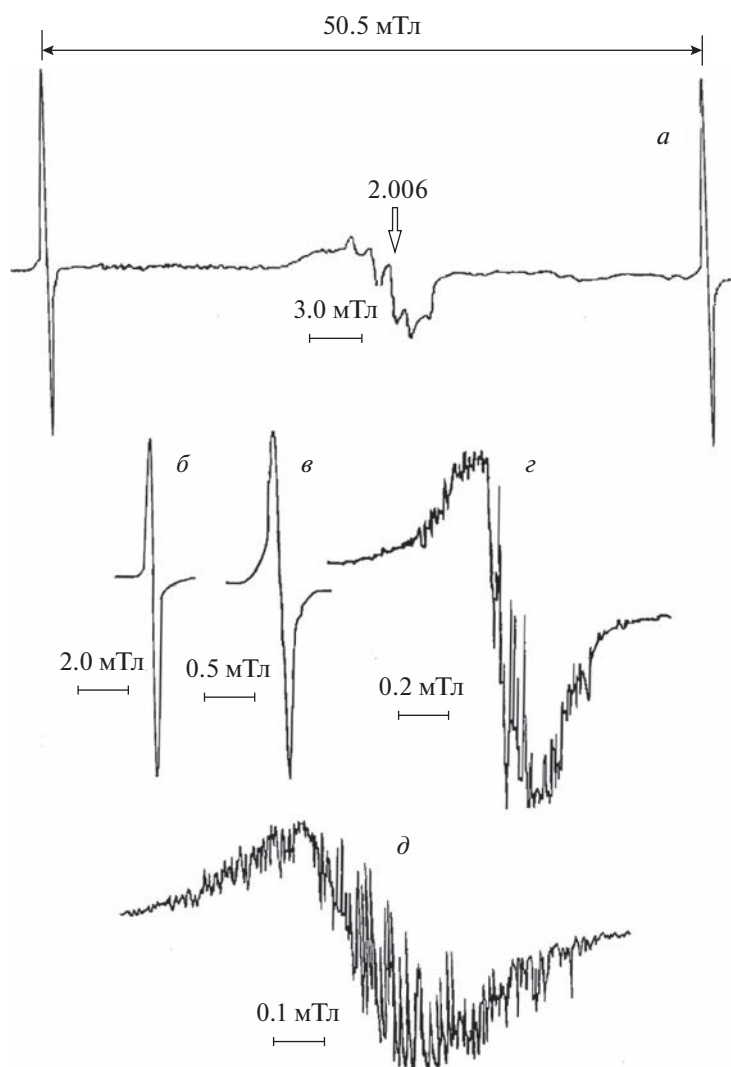


Рис. 1. Дублетный спектр ЭПР атомарного водорода ($\alpha_H = 50.5$ мТл) в γ -облученном макропористом стекле при обычной регистрации спектра на широкой развертке магнитного поля (а). Зависимость формы спектра водорода от параметров регистрации на примере первой компоненты дублета (спектры б, в, з). Спектр д — компонента дублета водорода в γ -облученном кварце.

ный воздушный (не вакуумированный) МПС, увлажненный (вес. модуль МПС : $H_2O = 1 : 1$) и два образца в вакууме с прогревом 100 и 650°C. Результаты эксперимента анализировали по радиационному выходу атомов водорода и по интенсивности мультиплетной структуры на линиях дублета атомов водорода. Радиационные выходы атомов водорода (G_H) в исследованных матрицах SiO_2 приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, увлажнение МПС увеличивает радиационный выход атомарного водорода в 2 раза по сравнению с исходным образцом, но не влияет на мультиплетность дублетного спектра атомов водорода. Видимо, увлажнение увеличивает количество поверхностных молекул H_2O , влияющих на радиационный выход, при этом, содержание внутренней воды изменяется только

при нагреве образцов. В спектре МПС, прогретого при 100°C, радиационный выход G_H уменьшился на порядок. Следы мультиплетной структуры на линиях дублета были обнаружены при дозах 40 кГр, тогда как в спектре исходного МПС мультиплетность на сигнале атомов водорода появлялась при дозах около 1 кГр (рис. 2а). В спектре МПС, прогретого при 650°C, G_H снизился на два порядка, а мультиплетность на линиях дублета полностью исчезла, стандартный дублет сохранился и в спектрах ЭПР он заметен при дозах выше 50 кГр. На рис. 2 приведены спектры, зарегистрированные при дозе 180 кГр (спектр б) и контрольная запись первой компоненты данного спектра (рис. 2в). Из данных эксперимента следует, что эффект мультиплетной структуры обусловлен присутствием в SiO_2 внутренней воды и

Таблица 1. Радиационно-химический выход стабилизированных атомов водорода в γ -облученных при 77 К образцах SiO_2

№ п/п	Матрица SiO_2	Условия приготовления и облучения	G_{H} , шт./100 эВ
1	МПС	Воздух	0.16
2	Увлажненный МПС	(МПС : H_2O = 1 : 1, вес), воздух	0.35
3	МПС	Вакуум (прогрев $\sim 100^\circ\text{C}$)	0.016
4	МПС	Вакуум (прогрев 650°C)	0.0015
5	Стекло	Воздух	0.017
6	Кварц	Воздух	0.003

при удалении воды из матрицы SiO_2 эффект пропадает. Кроме того, мультиплетность не связана со стандартным дублетом, а является СТС второго мультиплетного дублета с $\alpha_{\text{H}} = 50.4$ мТл. Этот дублет, выделенный из спектров γ -облученного кварца вычитанием стандартного дублета из общего суперпозиционного спектра, приведен на рис. 2г. Вклад мультиплетного дублета с $\alpha_{\text{H}} = 50.4$ мТл в общий спектр атомов водорода зависит как от типа SiO_2 , так и от дозы γ -облучения. В образцах МПС, облученных дозой 120 кГр, доля мультиплетного дублета составляет 40%.

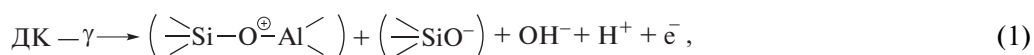
Таким образом, два дублетных спектра, отличающихся по форме и имеющих константы СТР $\alpha_{\text{H}} = 50.5$ и $\alpha_{\text{H}} = 50.4$ мТл, свидетельствуют о том, что при радиолизе SiO_2 происходит накопление и стабилизация двух видов атомов водорода.

Поверхностные и объемные атомы водорода

При радиолизе диоксида кремния, которого с учетом природной примеси алюминия, ОН-

групп и H_2O можно представить как $[\text{SiO}_2(\text{AlO}_2) + (\text{Si}-\text{OH}) + \text{H}_2\text{O}]$ (ДК), основным процессом является ионизация среды и образование катион-радикалов $(\text{Si}-\text{O}^\oplus\text{Al})$ с радиационным выходом 4.5 штук на 100 эВ [1]. В ходе радиолиза ДК молекулы H_2O и ОН-группы диссоциируют, преимущественно, по ионному механизму с образованием H^+ и HO^- , атомарный водород, в свою очередь, образуется путем захвата электрона H^+ и последующей стабилизацией, образующегося атома водорода в энергетически выгодной ловушке [10]. Источником электронов являются, очевидно, атомы кислорода кремний-кислородной сетки, что подтверждается высоким радиационным выходом катион-радикалов $(\text{Si}-\text{O}^\oplus\text{Al})$ [1].

Таким образом, образование атомов водорода при радиолизе ДК можно представить следующим образом:



Возможна также гомолитическая диссоциация ОН-групп и молекул воды [11]:



Два вида атомов водорода, генерируемых радиолизом в SiO_2 , можно представить как поверхностные и объемные атомы водорода, связав названия атомов с местом их генерации. Поверхностные атомы водорода — продукт диссоциации гидроксильных (силанольных) групп $\text{Si}-\text{OH}$ и поверхностных молекул H_2O . Они стабилизируются в “сухих” ловушках первой координационной сферы, по-видимому, за счет водородных связей с атомами кислорода кремний-кислородной сетки $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, и в спектрах ЭПР им принадлежит стандартный дублет атомов водорода. Объемные

атомы водорода образуются при радиолизе H_2O в SiO_2 . В порах МПС внутренняя H_2O находится, очевидно, в виде кластеров с размером пор $\sim 2000 \text{ \AA}$, что позволяет кластеризацию. Кластер со средним радиусом около $5 \text{ \AA}$ может ассоциировать от 8 до 10 молекул воды, скрепленных между собой множеством водородных связей [10]. Образующийся при радиолизе атом водорода не выходит из кластера, а стабилизируется за счет водородной связи с ближайшим кислородом молекулы воды. В результате образуется своеобразная “квази молекула” из 8–10 молекул H_2O , содержащая парамагнитный центр атома водорода, окруженный молекулами H_2O . Такой парамагнитный центр можно представить подобным гидратированному электрону, приведенному в [10].

Неспаренный электрон атома водорода не остается на атомной орбитали, а делокализуется

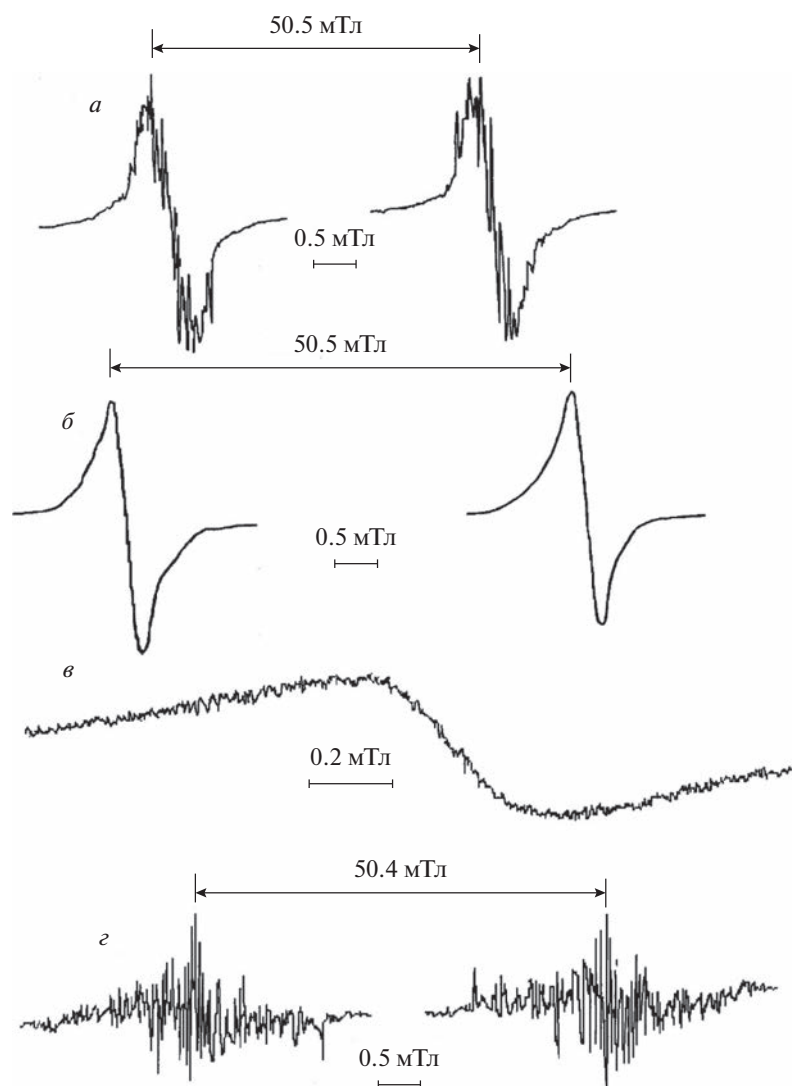


Рис. 2. Дублет атомарного водорода в γ -облученном при 77 К исходном (спектр *a*) и отоженном при 650°C макропористом стекле (спектр *б*). Спектр *в* — контрольная запись первой компоненты спектра *б*. Спектр *г* — мультиплетный дублет ($\alpha_H = 50.4$ мТл) атомов водорода, полученный вычитанием чистого дублета из общего суперпозиционного спектра γ -облученного кварца.

по молекулярной, взаимодействуя с ближайшими протонами, расположенными на расстоянии 1–4 Å. Спин-ядерное взаимодействие неспаренного $1s$ электрона с ядрами водного окружения имеет контактную природу и осуществляется следующим образом. Воздействие неспаренного электрона на s_p -электронную пару σ -орбиталей О–Н-групп приводит к частичному распариванию орбиталей. При этом на протонах молекул воды, окружающих атомы водорода, возникает небольшая электронная плотность, достаточная для того, чтобы вызвать расщепление линий основного дублета на множество сигналов, в результате чего образуется мультиплетный дублет. Об участии в орбиталях распаривания p -электронов свидетельствует анизотропная форма мультиплетных линий. На рис. 3а приведен увеличенный

фрагмент мультиплетного спектра, на линиях которого видны элементы анизотропии по g -фактору и сверхтонкому взаимодействию. Однако форма мультиплетных линий не постоянна, что подтверждает последовательная регистрация спектра сразу после облучения образцов МПС. Причиной невоспроизводимости мультиплетной СТС может быть метастабильное состояние водного окружения парамагнитного центра, обусловленное пострадиационными процессами. При длительном, более полугода, выдерживании γ -облученного МПС в жидком азоте характер мультиплетной СТС изменился. Неустойчивые сателлитные линии исчезли, форма оставшихся анизотропных линий стала четкой и постоянной (рис. 3б), свидетельствуя о стабильном состоянии молекул H_2O , окружающих атомарный водород.

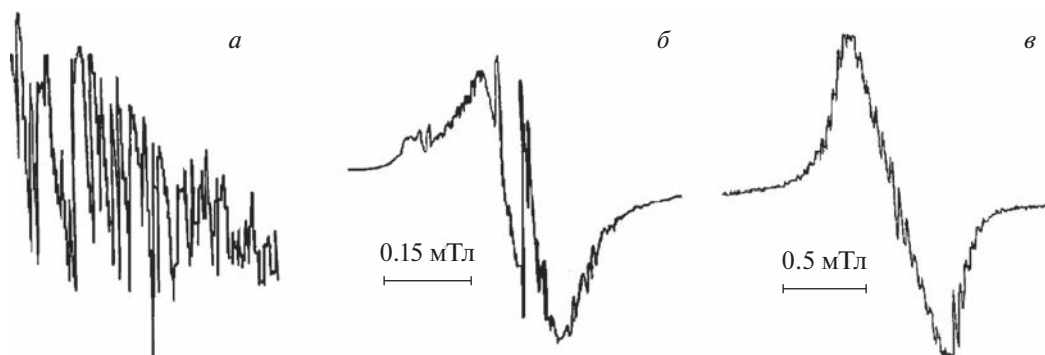


Рис. 3. Увеличенный фрагмент спектра ЭПР мультиплетного дублета атомов водорода с элементами анизотропии (а). Стабилизация линий мультиплетной СТЗ на компонентах общего спектра ЭПР при длительном хранении γ -облученного МПС в жидком азоте (б). Расщепление $\alpha = 0.05$ мТл линий дублета водорода в γ -облученном дозой 54 кГр МПС (в).

В спектрах ЭПР некоторых образцов МПС при дозах 50 кГр и выше наблюдали расщепление линий стандартного дублета на дублет с константой СТЗ $\alpha = 0.05$ мТл, что свидетельствует о влиянии протонов окружения на стандартный дублет. Расщепление может быть связано с образованием парамагнитного центра в виде поверхностного или вышедшего из объемного кластера атома водорода, низкопольная компонента расщепленного дублета – на рис. 3в. При этом общий спектр приобретает форму дублета ($\alpha_n = 50.5$ мТл) дублетов ($\alpha = 0.05$ мТл). Из соотношения констант СТЗ двух дублетных спектров можно оценить степень смещения электронной плотности ($\leq 0.01\%$) на атом водорода ближайшего окружения.

На основании проведенных исследований методом ЭПР можно прийти к выводу о том, что спектр ЭПР атомарного водорода в γ -облученном диоксиде кремния (силикагель, кварц, стекло) состоит из двух дублетных сигналов – синглетного и мультиплетного с расщеплением $\alpha_n = 50.5$ и $\alpha_n = 50.4$ мТл. Два дублета с близкой константой расщепления свидетельствуют о накоплении и стабилизации двух видов атомов водорода, различающихся реакцией образования и природой ловушки, в которой они стабилизируются. Поверхностным атомам водорода, возникшим при диссоциации поверхностных ОН-групп и стабилизируемым в “сухих” ловушках, в спектрах ЭПР принадлежит стандартный дублет из двух синглетов. Объемные атомы водорода накапливаются и стабилизируются в кластерах внутренней воды диоксида кремния. Испытывая влияние множества протонов водного окружения на парамагнитный центр атома водорода, объемные атомы водорода в спектрах ЭПР демонстрируют мультиплетный дублет с $\alpha_n = 50.4$ мТл. При удалении внутренней воды из матрицы SiO_2 термической обработкой, происходит исчезновение мультиплетности дублетных линий атомарного водорода, и в спектрах ЭПР при дозах облучения свыше 40 кГр регистрируется стандартный дублет атомов водорода. Эффект появления мультиплетности на линиях

дублета атомов водорода можно использовать экспериментально как критерий наличия, появления (или исчезновения) водной компоненты в облучаемой реакционной системе или биологическом объекте. Этот эффект – еще один пример высокой чувствительности атомов водорода к парамагнитному окружению, обнаруженный в твердой природной матрице диоксида кремния.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Государственного задания АААА-А19-119041090087-4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузина С.И., Михайлов А.И. // Химия в интересах устойчивого развития. 2017. Т. 25. № 4. С. 399.
2. Livingston R., Zeldes H., Taylor E.H. // Disc. Faraday Soc. 1955. V. 19. № 1. P. 166.
3. Блюменфельд Л.А., Воеводский В.В., Семенов А.Г. Применение электронного парамагнитного резонанса в химии. Новосибирск. Изд. СО АН СССР. 1962.
4. Jen C.K., Bowers V.A., Cochran E.L., Foner S.H. // Phys. Rev. 1962. V. 126. P. 1749.
5. Михайлов А.И., Кузина С.И., Рябенко А.Г., Разумов А.Ф. // Химия высоких энергий. 2006. Т. 49. № 1. С. 54.
6. Hall J.I., Schumacher R.T. // Phys. Rev. 1962. V. 127. P. 1892.
7. Пшежецкий С.Я., Котов А.Г., Милинчук В.К., Рогинский В.А., Тупиков В.И. ЭПР свободных радикалов в радиационной химии. М.: Химия. 1972. С. 116.
8. Дмитриев Ю.А. Динамика частиц на поверхности и в объеме пленок. Автореф. дис. ... докт. физ.-мат. наук. С-Петербург, 2018.
9. Осокина Н.Ю. Фотохимические реакции аллильных и пероксидных радикалов на активированной поверхности диоксида кремния. Дис. ... канд. хм. наук. МГУ, 1998.
10. Пикаев А.К. Импульсный радиолит воды и водных растворов. М.: “Наука”. 1965. С. 11.
11. Koichi K., Masahiro H., Linards S., Hideo H. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. № 21. P. 10224.