

Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова
Химический факультет
Кафедра электрохимии
Лаборатория химии высоких энергий

**РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
МОЛЕКУЛ БЕНЗОЛА В МАТРИЦАХ ТВЁРДЫХ ИНЕРТНЫХ
ГАЗОВ**

Дипломная работа
студентки 619 группы
Лукьяновой Марии Антоновны

Научный руководитель:
к. х. н., с. н. с. Саночкина Е. В.

Москва, 2018

Оглавление

1	Введение	3
2	Обзор литературы	4
2.1	Матричная изоляция	4
2.2	Радиолиз бензола	8
2.2.1	Конечные продукты радиолиза бензола	8
2.2.2	Промежуточные частицы при радиолизе бензола . .	12
2.2.2.1	Возбуждённые состояния при радиолизе бен- зола	12
2.2.2.2	Радикалы при радиолизе бензола	14
2.3	Фотолиз бензола	16
3	Экспериментальная часть	21
3.1	Используемые вещества	21
3.2	Приготовление газовых смесей	21
3.3	Криостат	22
3.4	Осаждение образца и определение толщины слоя	24
3.5	Радиолиз и фотолиз	25
3.6	Регистрация ИК-спектров	27
4	Результаты и их обсуждение	28
	Список литературы	38

1 Введение

Полициклические ароматические углеводороды во множестве обнаружены в космическом пространстве, однако точный механизм их возникновения до сих пор не известен. Один из возможных путей их синтеза — сборка из более простых углеводородов под действием ионизирующего или оптического излучения при низких температурах (температуры около 10 К, характерные для диффузных молекулярных облаков). Для установления возможности такой сборки необходимо лабораторное моделирование начальных стадий радиационно- и фотоиндуцированных превращений различных углеводородов. Одной из перспективных молекул для такого изучения является бензол — простейший ароматический углеводород, обнаруженный в межзвёздной среде. Радикальные и ионные частицы, возникающие из бензола ($\text{C}_6\text{H}_5^\bullet$, C_6H_5^+ , C_6H_7^+), предположительно, играют ключевую роль в образовании ПАУ. Однако механизмы образования значительных количеств таких частиц из бензола не вписываются в традиционные представления о радиационной и фотохимии бензола. В частности, в радиационной химии существует стереотип о радиационной стойкости бензола. Однако нет прямых доказательств того, что эта стойкость обусловлена «молекулярными» свойствами бензола или это только следствие лёгкой диссипации энергии в конденсированных фазах бензола.

Для моделирования начальных стадий радиолиза и фотолиза отдельных молекул может быть применён метод матричной изоляции, которой позволяет стабилизировать высокореакционноспособные интермедиаты данных процессов и сделать их доступными для спектроскопического изучения. При этом спектроскопические характеристики таких интермедиатов могут быть использованы для сравнения с данными наблюдательной астрохимии, а также представляют самостоятельный научный интерес.

Таким образом, в данной работе...

2 Обзор литературы

В данном обзоре проведён анализ имеющихся работ по изучению радиолиза и фотолиза бензола, изложены основы метода матричной изоляции и особенности радиолиза в этих условиях.

2.1 Матричная изоляция

Изучение строения и свойств высокореакционноспособных частиц, таких как, например, радикалы и ион-радикалы, представляет собой нетривиальную экспериментальную задачу. Одним из подходов к её решению является применение метода матричной изоляции — замораживания молекул исследуемого вещества в жёстком окружении (матрице) химически инертного вещества. Кроме того, применение данного метода позволяет изучать «молекулярные» свойства вещества, которые обусловлены только свойствами отдельной молекулы вещества и не связаны с взаимодействием с окружающими молекулами в конденсированной фазе. Для его реализации необходимо создать малую концентрацию исследуемого вещества и выбрать в качестве матрицы инертное в условиях эксперимента вещество. Типичные для матричной изоляции разбавления составляют от 1:1000 до 1:10000 (иногда применяют разбавление 1:100). Уже при соотношении 1:1000 достигается изоляция почти 99% слабовзаимодействующих молекул.

При выборе матричного вещества руководствуются следующими требованиями:

- химическая инертность по отношению к исследуемому веществу и продуктам его реакций;
- жёсткость, препятствующая взаимодействию изолированных частиц;
- низкая поляризуемость;
- прозрачность в необходимом диапазоне электромагнитного спектра или отсутствие магнитных ядер (при применении ЭПР спектроскопии).

Перечисленным требованиям удовлетворяют матрицы твёрдых инертных газов (неон, аргон, криптон, ксенон). Неон обладает самой низкой поляризуемостью, меньше всего возмущает колебательную структуру изолированной частицы, а значит лучше всего подходит для определения спектроскопических характеристик исследуемых веществ. Однако его применение сильно ограничено его малым температурным диапазоном стабильности (10–11 К). Аргоновые матрицы наиболее распространены из-за малой поляризуемости и температурного диапазона стабильности до 38–40 К. Неон и аргон не имеют стабильных магнитных изотопов, что делает их привлекательными для изучения изолированных молекул методом ЭПР. Криптон и ксенон обладают большей поляризуемостью, однако такие матрицы устойчивы при более высоких температурах: до приблизительно 50 К и 80 К, соответственно. Криптон содержит 11,48% магнитных ядер ^{83}Kr , поэтому суперсверхтонкая структура в ЭПР спектрах в данной матрице не разрешена. Ксенон содержит значительное количество изотопов ^{129}Xe и ^{131}Xe , за счёт этого в спектрах ЭПР появляется дополнительная сложная подструктура, затрудняющая их интерпретацию. В некоторых случаях применяют матрицу ^{136}Xe , не содержащую магнитных ядер, для получения хорошо разрешённых спектров ЭПР. Изменяя матричное вещество, можно моделировать различное взаимодействие изолированной молекулы с окружением и таким образом изучать влияние слабых взаимодействий, например, на процессы фотолиза и радиолiza.

В условиях матричной изоляции могут быть применены различные спектроскопические методы изучения структуры и свойств изолированных частиц. Одним из широко распространённых высокоинформативных методов является ИК-спектроскопия. При интерпретации спектроскопических данных необходимо учитывать различные эффекты, обусловленные матрицей. Так, в спектрах частиц, изолированных в матрице, полосы поглощения имеют гораздо меньшую ширину по сравнению со спектрами в твёрдой, жидкой или газовой фазах за счёт отсутствия сильных межмолекулярных взаимодействий. Частым явлением является «матричный сдвиг» — изменение частоты

максимума полосы поглощения частицы в матрице по сравнению со спектром в газовой фазе, возникающее за счёт возмущения матрицей колебательной структуры частицы. В матрице неона эти сдвиги минимальны, тогда как в более поляризуемых матрицах (в особенности, в ксеноне) могут достигать значительных величин. Встречается расщепление полос поглощения за счёт разных типов положения частицы в матрице («сайтов»). Возможны значительные сдвиги частоты максимума поглощения полосы поглощения за счёт агрегации частиц или комплексообразования. Для небольших молекул, способных вращаться в матрице, может наблюдаться вращательная подструктура.

Для генерации активных частиц при использовании матричной изоляции используют различные методы. Существует два основных подхода: генерация активных частиц в газовой фазе с последующим осаждением их вместе с матрицей и генерация непосредственно в осаждённой матрице. Для первого подхода применяют высокотемпературное испарение, лазерную абляцию, пиролиз, газовый разряд, фотолиз и радиолиз в газовой фазе. Для второго — фотолиз и радиолиз в матрице. Последние указанные два метода принципиально отличаются по механизму взаимодействия с веществом. При фотолизе в матрице излучение поглощается селективно молекулами исследуемого вещества, матрица служит резервуаром для рассеивания энергии и стабилизирующей средой для продуктов, благодаря этому начальные этапы фотолиза в условиях матричной изоляции похожи на таковые в газовой фазе. В случае радиолиза основная часть энергии поглощается матрицей. Типичные процессы, происходящие при радиолизе органических веществ в условиях матричной изоляции представлены уравнениями 2.1–2.7.





При взаимодействии излучения с матрицей образуются катион-радикалы матричных атомов, экситоны и электроны (уравнение 2.1). Затем происходит передача заряда и возбуждения с матрицы на молекулы изолированного вещества (уравнения 2.2, 2.3). При передаче «дырки» с матрицы на изолированную молекулу образуется катион-радикал в возбуждённом состоянии из-за разности потенциалов ионизации атомов матрицы и молекул рассматриваемого вещества. Это верно для многих органических веществ (часто потенциал ионизации около 10 эВ), так как инертные газы имеют высокие потенциалы ионизации (21.56 эВ для Ne, 15.75 эВ для Ar, 14.0 эВ для Kr, 12.13 эВ для Xe). Полученный возбуждённый КР может релаксировать в основное состояние (уравнение 2.4) или приводить к образованию продуктов (уравнение 2.5). Кроме того, КР может рекомбинировать с электронами с образованием возбуждённой молекулы (уравнение 2.6). Возбуждённые состояния могут в свою очередь приводить к образованию продуктов (уравнение 2.7).

Катион-радикалы, образующиеся при передаче энергии с матрицы на изолированную молекулу, обладают избыточной энергией, близкой к разности потенциалов ионизации. Потому в матрицах с более высокими потенциалами ионизации, КР могут не стабилизироваться, а сразу же претерпевать фрагментацию. Таким образом КР некоторых алканов могут быть стабилизированы в матрице ксенона [1]. Однако поляризуемость матрицы влияет на стабилизацию КР противоположным образом. КР могут депротонироваться при наличии акцептора протонов. Способность принимать протон для инертных газов коррелирует с поляризуемостью, то есть увеличивается от неона к ксенону [1]. В матрицах аргона, криптона и ксенона зафиксированы стабилизированные протоны типа Ng_2H^+ , возникающие, по-видимому, в результате реакции 2.8. Благодаря этой реакции, КР, обладающие значительной кислотностью (вода, метанол и др.) стабилизируются

только в матрице неона.



Соединения типа Ng_2H^+ имеют характерные полосы в ИК-спектрах: 903.3 и 1139.6 см^{-1} для Ar_2H^+ ; 852.5, 1007.7 и 1160.4 см^{-1} для Kr_2H^+ ; 730.6, 842.7 и 953.4 см^{-1} для Xe_2H^+ . Аналогичные соединения образуются в случае стабилизации дейтрона. В ИК-спектре их можно наблюдать по полосам поглощения при 644 см^{-1} для Ar_2H^+ ; 606 см^{-1} для Kr_2D^+ ; 516.7 см^{-1} для Xe_2D^+ .

Исходя из приведённой выше схемы превращений, можно заключить, что эффективность радиационно-индуцированного разложения вещества в матрице зависит от эффективности передачи энергии с матрицы на молекулы исследуемого вещества. Приведём несколько значений радиационно-химических выходов разложения различных веществ в матрице аргона: HCN — 3.8 молек./100 эВ, ацетонитрил — 5 молек./100 эВ [1], бутан — 2.9 молек./100 эВ, гептан — 1.8 молек./100 эВ [2].

2.2 Радиолиз бензола

Радиолизу бензола посвящено множество работ. Многие из них направлены на установление конечных продуктов разложения бензола, но не на установление детального механизма. Кроме анализа этих работ, в данном разделе приведены имеющиеся данные о промежуточных частицах, образующихся при радиолизе бензола.

2.2.1 Конечные продукты радиолиза бензола

Большое количество работ, направленных на идентификацию конечных продуктов радиолиза бензола, было опубликовано в 1960–1980 гг.

Радиолиз бензола в газовой фазе изучен слабо. Существует всего несколько работ, в которых рассмотрен этот процесс. Так, показано, что при радиолизе бензола в газообразном состоянии радиационно-

химический выход разложения составляет 4–6 молекул/100 эВ [1, 2]. В работе [1] исследовали радиолиз бензола при температурах 260–390°C. При помощи газовой хроматографии наблюдали образование водорода, метана, ацетилена, этана, этилена, бифенила и полимерных продуктов. Были установлены зависимости радиационно-химических выходов перечисленных продуктов от плотности и температуры (для всех продуктов, кроме ацетилена, выходы увеличиваются с ростом температуры и уменьшаются с увеличением плотности). Сильнее всего с ростом температуры менялся выход водорода (от 0.1 до 3 молекул/100 эВ). Авторы полагают, что при повышении плотности выход разложения бензола снижался из-за конкуренции между дезактивацией возбуждённых состояний и их превращением в продукты.

При радиолизе бензола в конденсированном состоянии наблюдаются низкие радиационно-химические выходы газообразных продуктов. Так, при облучении γ -лучами или электронами жидкого бензола выход водорода составляет около 0.04 молекул/100 эВ, выход ацетилена — 0.02 молекул/100 эВ [3, 4]. При радиолизе твёрдого бензола при 160 К радиационно-химические выходы ещё ниже: $G(\text{H}_2) = 0.0085$ молекул/100 эВ, $G(\text{CH}_4) = 0.008$ молекул/100 эВ, $G(\text{C}_2\text{H}_2) = 0.0016$ молекул/100 эВ [].

При радиолизе жидкого дейтерированного бензола образуется молекулярный дейтерий, его радиационно-химический выход меньше, чем выход молекулярного водорода (0.017 молекул/100 эВ). Выход дейтерированного ацетилена не сильно отличается от его недейтерированного аналога (0.0133 молекул/100 эВ). При радиолизе смеси C_6H_6 – C_6D_6 (1:1) образуется водород с соотношением изотопологов $\text{H}_2:\text{HD}:\text{D}_2 = 52.1 : 33.1 : 14.8$ [5].

Выход тяжёлых продуктов при радиолизе бензола на несколько порядков выше. Основным продуктом является так называемый «полимер» — смесь веществ, полученных объединением нескольких молекул бензола. Радиационно-химический выход превращения бензола в «полимер» составляет 0.75 молекул/100 эВ [6]. Отношение содержания углерода и водорода варьируется в «полимере» от 1.0 до 1.6, средняя молекулярная масса растёт с поглощённой дозой и может достигать

430 г/моль при дозе около 10^7 Гр [6]. При помощи хроматографии показано, что при радиолизе жидкого бензола образуются бифенил, циклогексадиены, фенилциклогексадиены, бициклогексадиены, а так же различные терфенилы [4, 7].

В работе группы Страццуллы [8] чистый замороженный бензол облучали ионами гелия с энергией 3 кэВ. По ИК-спектру облучённых образцов сделаны предположения о составе продуктов радиолиза. Широкие полосы молекулярной матрицы не дали возможности для точного отнесения. Однако авторы называют одними из основных продуктов ацетилен и монозамещённый ацетилен, кроме того наблюдают полосы, относимые к $C=C$ и $C-H$ колебаниям в замещённом бензольном кольце, $C-H$ колебаниям в алифатических фрагментах. Сделано предположение о существовании продукта со структурой $HC\equiv C-CH_2-C\equiv C-C_6H_5$.

Р. Х. Шулер и Дж. А. ЛаВерне проводили систематические исследования радиолиза бензола тяжёлыми ионами. Изучен радиационно-химический выход водорода при бомбардировке протонами, дейтронами, ионами гелия [9], 7Li [10], 9Be , ^{11}B , ^{12}C [11]. Показано, что даже при малых энергиях тяжёлых частиц выход водорода значительно превышает выход при облучении электронами или γ -лучами. Показан резкий рост радиационно-химического выхода водорода при увеличении ЛПЭ.

В работе [12] проведено сравнение радиолиза жидкого бензола γ -лучами и тяжёлыми ионами. При помощи газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием были определены выходы продуктов. Показано, что несмотря на то, что при γ -радиолизе почти все возбуждённые состояния релаксируют до основного электронного состояния, при облучении тяжёлыми ионами реакции возбуждённых состояний приводят к значительным выходам продуктов. Основными зафиксированными продуктами названы бифенил, молекулярный водород и фенильный радикал. Последний регистрировали в экспериментах с добавками иода (по образованию иодбензола). Показано, что фенильный радикал может образовывать с бензолом относительно долгоживущий аддукт, который затем ведёт

к образованию «полимеров». Выход бифенила не зависел от типа облучения и составлял 0.075 молекул/100 эВ. Кроме того, авторы делают вывод о том, что предшественником молекулярного водорода является синглетное возбуждённое состояние на основании сходства зависимостей флюоресценции и выхода H_2 от ЛПЭ.

В 2005 году опубликована работа [13], в которой было проведено сравнение УФ-фотолиза и бомбардировки протонами бензола. Кроме облучения чистого бензола были проведены исследования поведения молекул бензола, изолированных в матрице твёрдого аргона, а также в модельных кислородсодержащих астрохимических льдах. Идентификацию продуктов и оценку эффективности разложения бензола проводили при помощи ИК-спектроскопии. Точное определение продуктов радиолиза и фотолиза не было основной целью работы, однако авторы полагают, что основными продуктами в случае матрично-изолированного бензола являются продукты распада: ацетилен и метилацетилен. Кроме того, часть полос поглощения авторы относят к ассоциатам ацетилена и предположительно к комплексам ацетилен-метилацетилен. В спектре облучённого бензола в аргоновой матрице появляются значительные количества CO_2 и CO . Авторы объясняют это загрязнением, появляющимся в процессе долгого эксперимента. Кроме того, в спектре имеется большое количество не отнесённых полос. Сделан вывод, что передача энергии происходит намного эффективнее при радиолизе, чем при фотолизе: бензол разлагается примерно в 300 раз эффективнее при радиолизе, чем при фотолизе в расчёте на один поглощённый протон или фотон.

Таким образом, состав конечных продуктов радиолиза бензола изучен хорошо. Среди основных газообразных продуктов названы водород и ацетилен. Кроме газообразных продуктов образуется так называемый «полимер». Суммарный радиационно-химический выход газообразных продуктов при радиолизе в конденсированных фазах подтверждает радиационную стойкость бензола. Однако, показано, что в отличие от γ -радиолиза и облучения электронами, использование тяжёлых ионов приводит к значительным выходам продуктов. Показано, что радиационно-химические выходы продуктов, полученных при радиолизе

бензола- d_6 ниже, чем соответствующих продуктов при радиоллизе недейтерированного бензола.

2.2.2 Промежуточные частицы при радиоллизе бензола

Перейдём к рассмотрению промежуточных частиц, образующихся в процессе радиолиза бензола. Так, радиационно-химический выход ионных пар в жидком бензоле, оценённый при помощи метода растягивающего поля, составляет по различным данным от 0.052 до 0.081 и.п./100 эВ [14–16]. Рассмотрим далее более подробно образование возбуждённых состояний молекул бензола и радикалов в процессе радиолиза.

2.2.2.1 Возбуждённые состояния при радиоллизе бензола

Были предприняты попытки оценить радиационно-химические выходы возбуждённых состояний при радиоллизе жидкого бензола различными способами. Так, оценку радиационно-химического выхода триплетных возбуждённых состояний проводили с использованием *цис-транс*-изомеризации алкенов. Считалось, что изомеризация происходит при передаче возбуждения с бензола на алкен. Были получены значения выходов триплетно-возбуждённых молекул бензола 4.0–4.7 молекул/100 эВ [17, 18]. Однако эти результаты стоит подвергнуть сомнению, так как было показано, что акцептор понижает выход триплетных состояний [19], а изомеризация *цис*-бутена-2 является цепным процессом (выход около $4 \cdot 10^3$ молекул/100 эВ) [20].

Другой подход к определению выходов возбуждения — метод импульсного радиолиза. Флуоресценцию облучённого бензола с максимумами при длинах волн 279 и 285 нм относят к синглетному возбуждённому состоянию мономера бензола, а с максимумом при длине волны 320 нм — к эксимерному возбуждённому состоянию [21, 22]. В работе [23] с помощью наносекундного радиолиза бензола с добавками нафталина и антрацена радиационно-химический выход возбуждённого состояния S_1 бензола оценён как 1.6–1.7 молекул/100 эВ. Позднее с помощью пикосекундного импульсного радиолиза было изучено образование возбуждённых состояний в бензоле [24]. Показано, что

синглетное возбуждённое состояние образуется за время меньшее 10 пс и имеет время жизни около 20 нс. Зафиксировано образование эксимерного возбуждённого состояния бензола, характерное время его формирования оценено как 7 пс.

Из экспериментальных данных по радиолизу бензола с добавками акцепторов (COS и N₂O) был оценён радиационно-химический выход возбуждённых состояний S₁, образующихся не при рекомбинации электронов с катион-радикалами, а путём прямого возбуждения. Он составляет не более 0.2 молекул/100 эВ [25].

В работе [26] радиационно-химический выход S₁ состояний бензола, образующихся при прямом возбуждении и путём внутримолекулярной конверсии, оценён с использованием добавок с низколежащими уровнями возбуждённых состояний, выход составил 0.4 молекул/100 эВ.

В работе [27] был оценён выход триплетно-возбуждённых молекул бензола при помощи техники импульсного радиолиза. Авторы провели ряд экспериментов с акцепторами (бифенил, антрацен, нафталин). Зависимости выходов триплетных состояний от концентрации акцептора являются линейными в координатах $1/G(T)-1/C$ (кинетика Штерна-Вольмера). Начальный выход триплетных возбуждённых состояний составил 4.2 молекул/100 эВ. Период полураспада оценён как 20 нс.

Существуют другие оценки радиационно-химических выходов триплетных и синглетных возбуждённых состояний. Так, в работе [28] по флуоресценции биацетила при микросекундном импульсном радиолизе получены оценки: выход триплетов — 1.24 молекул/100 эВ, выход синглетов — 1.43 молекул/100 эВ. В работе [29] при помощи наносекундного импульсного радиолиза бензола с добавкой пиперилина выход триплетов оценён как 1.85 молекул/100 эВ, выход синглетов — 1.62 молекул/100 эВ.

В работе [30] исследовали зависимость радиационно-химического выхода триплетно-возбуждённых состояний от концентрации добавки (акцептора: нафталина, антрацена или бифенила) в бензоле. Авторы делают вывод о том, что при концентрациях добавки ниже 0.1 М, в основном, происходит перенос энергии с возбуждённых молекул бензола на молекулу акцептора, однако при более высоких концентрациях

возможно формирование дополнительного количества триплетно-возбуждённых молекул акцептора за счёт нейтрализации ионов добавки.

Несмотря на неоднозначность данных о выходах возбуждённых состояний при радиолизе бензола, автор [31] называет наиболее вероятными значения радиационно-химических выходов триплетно-возбуждённых состояний бензола 4.2 молекул/100 эВ, синглетно-возбуждённых — 1.5–1.6 молекул/100 эВ.

В более поздней работе [32] с помощью субпикосекундного радиолиза стало возможным напрямую наблюдать рекомбинацию димерных катион-радикалов и электронов. Среднее время рекомбинации оценено как 1.2 пс.

Таким образом, образование возбуждённых состояний бензола, образующихся при радиолизе, изучено различными методами, в том числе при помощи импульсного радиолиза. Данные о радиационно-химических выходах возбуждённых состояний, полученные в различных работах, отличаются. Наиболее вероятными значениями выходов синглетных и триплетных возбуждённых состояний являются 1.5–1.6 молекул/100 эВ и 4.2 молекул/100 эВ, соответственно.

2.2.2.2 Радикалы при радиолизе бензола

Существует ряд работ, направленных на идентификацию радикалов, образующихся при радиолизе бензола и определении их выходов. Эксперименты с использованием акцепторов приводят к значениям суммарного выхода радикалов 0.7–0.9 радикалов/100 эВ []. В качестве акцепторов использовались иод и дифенилпикрилгидразил. Однако данные могут быть не точны, так как указанные молекулы являются акцепторами не только радикалов, но и возбуждённых состояний. Кроме того, образующиеся радикалы способны вступать в реакции с бензольным кольцом.

Состав и радиационно-химические выходы радикалов в жидком бензоле исследовали при помощи метода спиновых ловушек [33]. При использовании в качестве ловушки 2,4,6-три-*tert*-бутилнитрозобензола зафиксированы аддукты ловушки с фенильным и циклогексадиенильным радикалами []. Суммарный выход

радикалов оценён как 0.04–0.06 радикалов/100 эВ. Однако позднее было показано, что наблюдаемый спектр связан не с наличием в системе $C_6H_7^\bullet$ радикалов, а с продуктами радиолиза спиновой ловушки [1]. При использовании в качестве ловушек нитрозодурола и фенилбутилнитрона выход фенильных радикалов составляет 0.05–0.06 радикалов/100 эВ [1].

При облучении бензола в твёрдой фазе был зафиксирован радикал $C_6H_7^\bullet$. В облучённом поликристаллическом бензоле при 4.2 К наблюдали возбуждаемую лазером флуоресценцию, относимую к радикалу $C_6H_7^\bullet$ (к $C_6D_7^\bullet$ при радиолизе бензола- d_6) [34]. При помощи метода ЭПР в облучённом бензоле при 77 К изучено образование радикальных пар, сделано предположение об образовании радикальных пар $C_6H_7^\bullet$ – $C_6H_5^\bullet$ [35, 36]. Кроме того, зафиксировано образование радикала $C_{12}H_{11}^\bullet$ (продукта присоединения фенильного радикала к бензолу) [37].

Группой под руководством В. И. Фельдмана был выполнен ряд работ по радиолизу бензола, изолированного в матрицах твёрдых благородных газов. Так, было показано, что в матрице ксенона основным каналом радиационно-индуцированных превращений бензола является распад на атом водорода и фенильный радикал [38]. Образование продуктов фиксировали при помощи ИК и ЭПР спектроскопии. Появляющиеся после облучения полосы в ИК спектрах с волновыми числами 3056, 1437, 1429, 1023, 703, 655 cm^{-1} относят к фенильному радикалу. В спектрах ЭПР наблюдался сигнал изолированных атомов водорода, представляющий собой дублет с расщеплением около 50.6 мТл, имеющий подструктуру, обусловленную взаимодействием неспаренного электрона с магнитными атомами ксеноновой матрицы. Кроме того, в спектрах ЭПР присутствовал сигнал фенильных радикалов. Константы СТВ составляют для *орто*-H $a_{xx} = 2.19$ мТл, $a_{yy} = 1.54$ мТл, $a_{zz} = 1.49$ мТл, для двух *мета*-H $a_{xx} = 0.66$ мТл, $a_{yy} = 0.61$ мТл, $a_{zz} = 0.50$ мТл и для *пара*-H $a_{xx} = 0.20$ мТл, $a_{yy} = 0.25$ мТл, $a_{zz} = 0.12$ мТл [39]. Кроме того, было показано, что при отжиге при 45 К образуется радикал $C_6H_7^\bullet$. Его наличие подтверждается появлением в ЭПР спектре дополнительного сигнала, представляющего собой триплет кватретонов с константами 4.85 и 1.05 мТл [40]. В ИК спектре после отжига появляются полосы поглощения с волновыми числами 2768, 1387, 1287, 958, 908, 620,

618 и 546 см^{-1} , которые авторы [38] отнесли к циклогексадиенильному радикалу.

В работах [41, 42] при помощи метода ЭПР изучено образование катион-радикала бензола. В работе [41] показано, что полученный в матрице твёрдого аргона с добавкой CFCl_3 катион-радикал бензола стабилизируется в $^2\text{B}_{1g}$ состоянии. Позднее авторы продемонстрировали сильное влияние матрицы на стабилизацию катион радикала [42]. В отличие от матрицы аргона (спектр КР: квинтет с константой СТВ 0.64 мТ (4Н)) в матрицах криптона и ксенона два состояния катион-радикала переходят друг в друга даже при низких температурах эксперимента (10–12 К). Спектр ЭПР облучённого образца в этом случае представляет собой неразрешённый синглет. Авторы предполагают, что это связано с большим размером ловушек за счёт большего радиуса атомов и более лёгкой деформаций кристаллической решётки матрицы. Кроме данных о катион-радикале бензола в матрицах благородных газов, были получены ЭПР спектры $\text{C}_6\text{H}_6^{+\bullet}$ в замороженном SF_6 (при 12 К неразрешённый синглет, при 93 К константа СТВ 0.45 мТл (6Н)) и на цеолите H-ZSM-5 (константа СТВ 0.45 мТл (6Н)).

Таким образом, образование радикалов при облучении бензола изучали при помощи различных методов. Данные о радиационно-химических выходах радикалов при радиоллизе бензола, полученные разными методами значительно различаются. Кроме того, показано образование при радиоллизе бензола фенильного радикала, в том числе в условиях матричной изоляции. Известен ЭПР спектр КР бензола, в том числе в матрицах твёрдых благородных газов, однако ИК-спектра КР бензола в литературе не обнаружено.

2.3 Фотолиз бензола

Фотолиз бензола изучен широко, опубликовано множество работ, посвящённых этой теме (см., например, обзоры [43, 44]). Показано, что в жидкой фазе основными продуктами являются изомеры бензола, при этом состав продуктов зависит от длины волны излучения. Так, возбуждение в состояние S_1 (фотолиз излучением с длиной

волны 254 нм) приводит к образованию бензвалена (рисунок 2.1(а)) и фульвена (рисунок 2.1(б)) [45, 46]. При облучении на длине волны 203 нм (достаточно для возбуждения в состояние S_2) кроме указанных изомеров образуется бензол Дьюара (рисунок 2.1(в)) [47, 48].

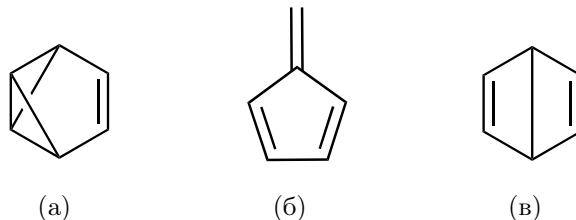


Рисунок 2.1 – (а) бензвален; (б) фульвен; (в) бензол Дьюара

При фотолизе бензола в газовой фазе излучением с длиной волны 193 нм образуются фульвен, *цис*- и *транс*-гексадиен-1,3-ин-5, небольшие количества фенильного радикала, однако не образуется бензвален и бензол Дьюара [49–51]. Было сделано предположение, что бензвален и бензол Дьюара формируются из колебательно-возбуждённого основного электронного состояния молекулы бензола (так называемого «горячего бензола») [49, 52, 53]. Таким образом, их образование возможно, если электронно-возбуждённая молекула бензола претерпевает безызлучательную конверсию в состояние S_0 . Данный процесс эффективно протекает в жидкости из-за межмолекулярных столкновений. В газовой фазе этот процесс неэффективен, потому образуется только термически стабильный фульвен и продукты фотодиссоциации (таких как, ацетилен, пропилен, гексадиен-1,3-ин-5 и др.) [43].

Продукты превращений «горячего бензола» изучали в газовой фазе [51]. Показано образование циклических молекул состава C_6H_4 [54, 55] и гексадиен-1,3-ина-5 [56].

Фотолиз бензола в матрицах изучен мало. Так, в работе [57] описан УФ-фотолиз бензола в матрице твёрдого аргона. При использовании излучения с длиной волны 254 нм по данным ИК-спектроскопии первичными продуктами являются фульвен, бензвален и бензол Дьюара. Эксперимент был повторён в матрице ксенона, однако продуктов фотолиза не наблюдалось. Авторами сделано предположение,

что состояние T_1 не является предшественником бензола Дьюара, так как в матрице ксенона из-за эффекта тяжёлого атома выход данного состояния должен быть высоким, однако образования бензола Дьюара не наблюдалось. Для его образования в матрице аргона предложен механизм, включающий смешение S_1 и S_2 состояний, вызванное матрицей. Показано, что кривая накопления бензвалена со временем выходит на стационарное значение концентрации. Сделано предположение, что полученный бензвален разлагается при фотолизе с образованием бензола и фульвена. Этот вывод согласуется с ранее полученными данными по фотолизу бензвалена в газовой фазе [58, 59].

В работе [60] сообщается, что фотолиз осажждённых смесей бензол/аргон и бензол- d_6 /аргон (в соотношениях от 1:250 до 1:2000) лазером с длиной волны излучения 193 нм не приводит к образованию продуктов по данным ИК-спектроскопии. Авторы применили фотолиз газовой смеси в процессе осаждения на холодную подложку. При такой постановке эксперимента наблюдались продукты изомеризации и фрагментации бензола. Показано наличие таких изомеров, как фульвен, бензвален, бензол Дьюара и призмат. Среди продуктов фрагментации названы: бензин, пропин, 1,3-бутадиин, гексатриин, ацетилен и этилен. Кроме того, малоинтенсивная полоса с волновым числом 708 см^{-1} отнесена к фенильному радикалу. Показано, что отношение выходов изомеризации и фрагментации бензола зависит от его концентрации в матрице. Роль фрагментации значительна при низких концентрациях бензола, изомеризация преобладает в случае больших концентраций. Авторы объясняют это различной эффективностью передачи возбуждения в зависимости от концентрации бензола. Так, при малой концентрации релаксация неэффективна и быстро протекает фрагментация, а при большой концентрации эффективность релаксации повышается за счёт столкновений возбуждённых молекул бензола с невозбуждёнными в процессе осаждения. Столкновения возбуждённых молекул бензола с атомами аргона, конечно, происходят во всех случаях, однако передача энергии не происходит из-за более низкого потенциала возбуждения бензола, чем аргона. Кроме того, авторы отмечают отсутствие бензола Дьюара в экспериментах с низкой концентрацией

бензола. Основываясь на этом, они полагают, что в образовании данного продукта принимают участие две молекулы бензола. Описанная концентрационная зависимость полос была применена авторами к фотолизу дейтеробензола. Полосы продуктов были разделены на две группы, относимые к продуктам изомеризации и фрагментации. Авторы по имеющимся на тот момент литературным данным относят некоторые серии полос к $\text{CD}_3\text{C}\equiv\text{CD}$, $\text{DC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CD}$, C_6D_4 и $\text{CD}_2=\text{CD}_2$.

В 2015 году опубликована работа [61], в которой изучали фотолиз бензола в матрице твёрдого *пара*-водорода при помощи ИК-спектроскопии. Использовали излучение с длинами волн 193.0 и 253.7 нм. Основными продуктами фотолиза названы изомеры бензола: фульвен, бензол Дьюара и бензвален. Авторы называют первичными продуктами при фотолизе излучением с длиной волны 193.0 нм все три изомера на основании линейных зависимостей их концентраций от времени фотолиза. При использовании излучения с длиной волны 253.7 нм фульвен, в отличие от двух других изомеров, не появляется при малых временах фотолиза. Авторы делают вывод о том, что фульвен образуется из бензвалена, что согласуется с более ранними исследованиями, в которых было показано, что фотолиз бензвалена излучением с длиной волны 253.7 нм приводит к образованию смеси бензола и фульвена в отношении 3:1 [58, 59]. Теоретически предсказана возможность образования и фульвена, и бензвалена из состояния S_1 через один и тот же предшественник («префульвен») [62, 63], однако эксперименты авторов [61] её не подтвердили. Кроме того, в процессе фотолиза бензола в матрице *пара*-водорода зафиксирован циклогексациденильный радикал, который претерпевает раскрытие цикла с образованием гексатриена-1,3,5. Были зафиксированы *о*-бензин и гексадиен-1,3-ин-5, образующиеся в малых концентрациях при фотолизе бензола.

Таким образом, фотолиз бензола в газовой и жидкой фазах изучен хорошо, установлено образование продуктов фрагментации и изомеризации. Однако по фотолизу бензола в условиях матричной изоляции существуют лишь отдельные работы.

Исходя из проведённого анализа литературы, можно заключить, что бензол считается радиационно-стойким. При этом мнение о его радиационной стойкости в основано на крайне низких (по сравнению с алифатическими углеводородами) радиационно-химическими выходах газообразных продуктов при радиолизе в конденсированных фазах. Однако вопрос, обусловлена ли радиационная стойкость бензола его «молекулярными» свойствами или является следствием взаимодействия их молекул с окружением, остаётся открытым. Для ответа на этот вопрос могут быть использованы эксперименты с использованием техники матричной изоляции, которая позволяет изучать свойства молекулы в инертном жёстком окружении. Кроме того, при использовании этой техники можно постадийно изучать механизмы радиолиза, так как в условиях матричной изоляции высокореакционные интермедиаты могут быть стабилизированы и доступны для спектроскопического изучения. Однако работы, в которых обсуждалась возможная «молекулярная» или «не молекулярная» природа стойкости бензола, единичны. Представления о начальных стадиях радиолиза бензола расплывчаты, данные о механизме радиолиза бензола в матрицах отрывочны. Известно, что выходы продуктов при радиолизе бензола- d_6 ниже, чем при радиолизе недейтерированного аналога, однако влияние дейтерирования на механизм радиолиза не установлено.

Исходя из вышесказанного, в данной работе были поставлены следующие задачи:

- определение состава продуктов радиолиза бензола в матрицах твёрдых благородных газов;
- установление основных каналов радиационно-индуцированных превращений молекул бензола в матрицах;
- выявление влияния природы матрицы на радиолиз бензола;
- установление влияния изотопозамещения на радиолиз бензола в условиях матричной изоляции.

3 Экспериментальная часть

Экспериментальная методика, использованная в данной работе, предусматривает несколько основных этапов: приготовление газовой смеси необходимой концентрации; получение твёрдого образца путём осаждения газа на холодную подложку криостата; облучение рентгеновским излучением; запись ИК-спектров.

3.1 Используемые вещества

В качестве матриц применяли благородные газы Ne (99.996%), Ar (99.998%), Kr (99.99%), Xe (99.9996%) без дополнительной очистки. Бензол, бензол- d_6

3.2 Приготовление газовых смесей

Приготовление газовых смесей осуществляли с помощью установки, изображённой на рисунке 3.1. Мольное соотношение компонентов смеси (n_1/n_2) определяли в приближении идеального газа: $n_1/n_2 = p_1V_1/p_2V_2$, где V_1 и V_2 — объёмы, заполняемые газами; p_1 и p_2 — давления каждого газа. Установку предварительно вакуумировали до остаточного давления 0.1 Па, малую калибровочную ёмкость заполняли исследуемым газом (паром) до необходимого давления и вымораживали в газовую ампулу-приёмник. Большую калибровочную ёмкость использовали для отбора матричного газа, который затем также вымораживали в ампулу-приёмник.

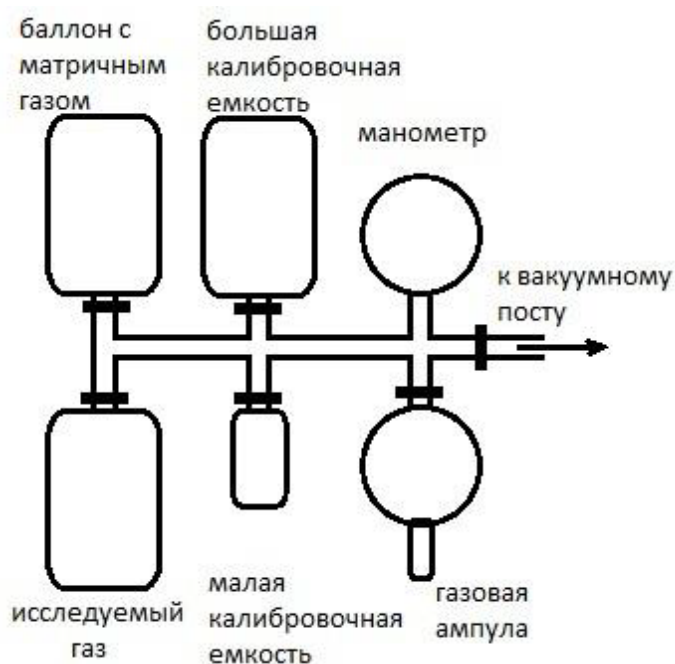


Рисунок 3.1 – Схема установки для приготовления газовых смесей

3.3 Криостат

В настоящей работе применяли метод ИК-спектроскопии в условиях матричной изоляции. Методика экспериментов основана на использовании гелиевого криостата оригинальной конструкции, разработанного в лаборатории химии высоких энергий Химического факультета МГУ, на основе серийного криорефрижератора замкнутого цикла Sumimoto Heavy Ind. SRDK-101D-A11C. Принципиальная схема криостата изображена на рисунке 3.2. Нагнетаемый компрессором гелий расширяется в ступенях рефрижератора, охлаждая криостат. Температуру измеряли при помощи термопары медь/медь-железо, обладающей высокой чувствительностью в области гелиевых температур. Для регулировки температуры использовали два нагревателя, подключённые к источнику постоянного тока и цифровой контроллер t-Stat. Заданную температуру поддерживали с точностью 0.5 K. Измерение температуры осуществляли при помощи контроллеров t-Stat и LakeShore. Для измерения давления использовали термопарные лампы PMT-2 с вакууметрами Мерадат. Давление внутри криостата не превышало 10^{-4} кПа. Криостат для исследований методом ИК-

спектроскопии оснащён подложкой для образца, изготовленной из KBr, окошками из КРС для записи ИК-спектров, окошком из алюминиевой фольги для облучения рентгеновским излучением, кварцевыми окошками для фотолиза видимым и ближним УФ-излучением.

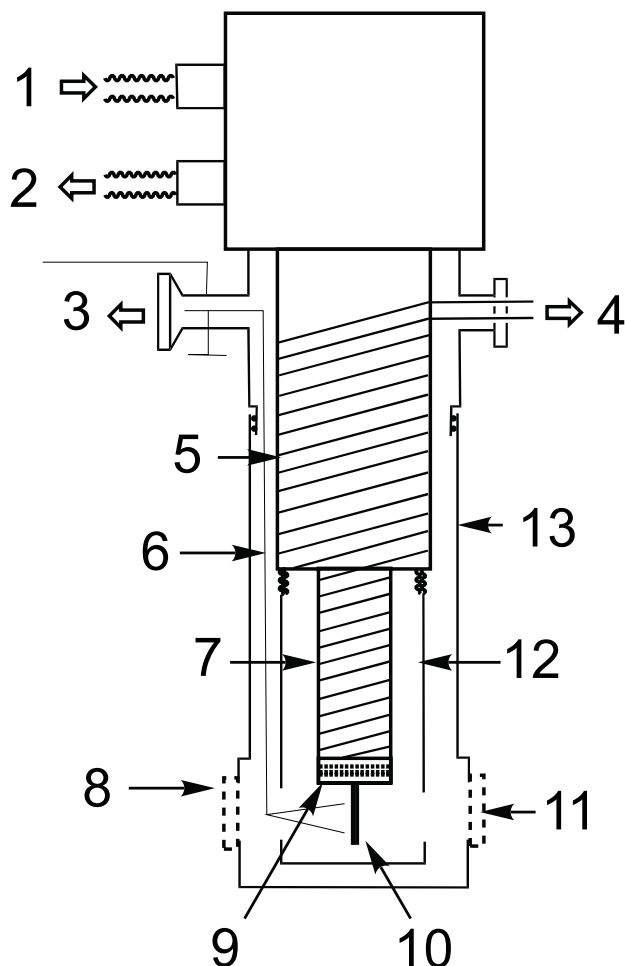


Рисунок 3.2 – Схема гелиевого криостата замкнутого цикла для проведения исследований. 1 и 2 — вход и выход компрессора со сжатым гелием; 3 — подключение вакуумной линии и установки осаждения; 4 — подключение термоконтроллера; 5 — первая ступень охлаждения (300–44 K); 6 — капилляр для осаждения образца; 7 — вторая ступень охлаждения (44–6 K); 8 — оптическое окно из КРС-5; 9 — нагреватель 2; 10 — подложка из KBr для осаждения образца, держатель, термopара Cu/Fe-Cu, нагреватель 1; 11 — направление луча ИК-спектрометра; 12 — защитный экран от теплового излучения; 13 — вращающийся вакуумный кожух.

3.4 Осаждение образца и определение толщины слоя

Для приготовления образца газовую смесь медленно осаждали на охлаждённую подложку криостата, используемая установка изображена на рисунке 3.3. Температуру подложки устанавливали до начала осаждения таким образом, чтобы получить образец с наилучшими оптическими свойствами и необходимым распределением исследуемых молекул внутри матрицы. Типичные температуры, использованные для получения матриц в данной работе, составляют 5–7 К для Ne, 15–18 К для Ar, 21–25 К для Kr и 25–30 К для Xe. Газовую смесь пропускали через вентиль тонкой регулировки, который позволяет регулировать давление внутри коммуникации в процессе осаждения. Типичное время напыления образца составляет 1–1.5 часа.

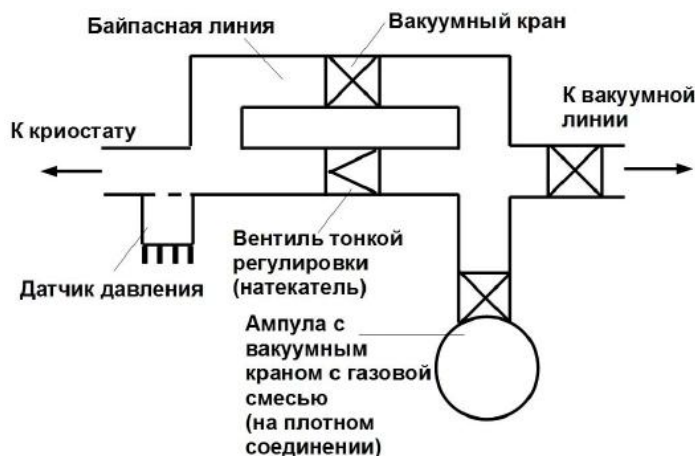


Рисунок 3.3 – Схема установки подачи газовой смеси в криостат

Толщину образца в ИК-криостате определяли по интерференции, видимой в ИК-спектре (Рисунок 3.4). Интерференция наблюдается при отражении волны от поверхностей раздела фаз: воздух/образец и образец/материал подложки (KBr). Отражение происходит при значительном различии коэффициентов преломления двух фаз. Коэффициент преломления воздуха равен 1, для неона, аргона, криптона и ксенона его значения составляют от 1.1 до 1.4 [64], а для KBr 1.55. Формула для расчёта толщины слоя: $d = 1/(2n(\nu_1 - \nu_2))$, где d — толщина, n — коэффициент преломления матрицы, $(\nu_1 - \nu_2)$ — длина

периода интерференции, наблюдаемая в спектре. Толщины образцов в проведённых экспериментах составляют 120–200 мкм для неоновой матрицы и 70–120 мкм в случае аргона, криптона и ксенона.

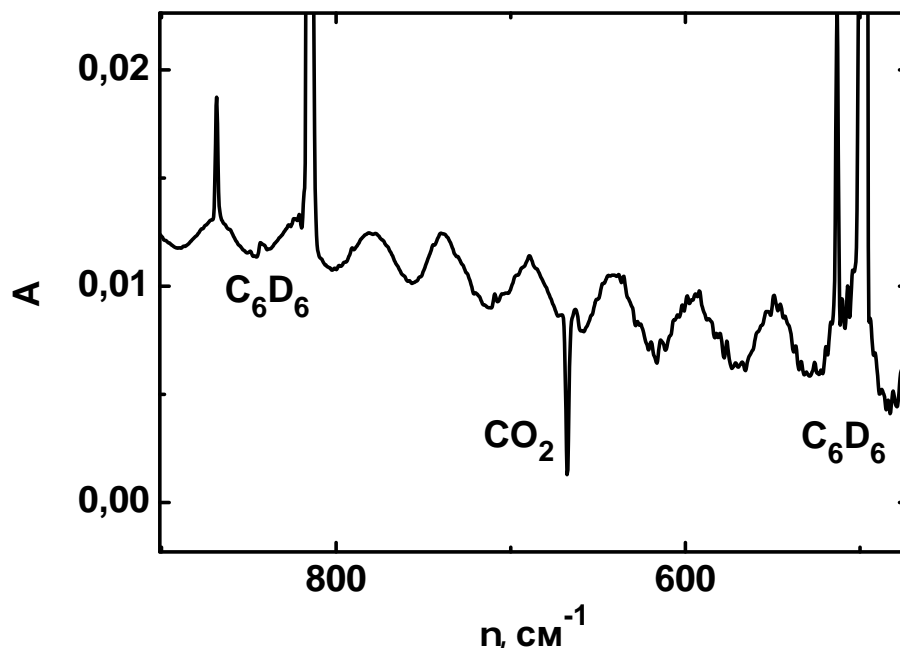


Рисунок 3.4 – Интерференционная картина, наблюдаемая в ИК-спектре осаждённого образца C_6D_6/Ar

3.5 Радиолиз и фотолиз

Осаждённый образец охлаждали до минимальной температуры (5–7 К в зависимости от особенностей сборки криостата) и подвергали действию излучения рентгеновской трубки 5-БХВ6-В с вольфрамовым анодом с максимальной энергией кванта около 32 кэВ (эффективная энергия составляет примерно 20 кэВ). Для оценки мощности дозы использовался ферросульфатный дозиметр (дозиметр Фрикке), радиационно-химический выход ионов Fe^{3+} в котором равен 14.4 иона/100 эВ при эффективной энергии рентгеновского излучения 20 кэВ [65]. В геометрии облучения образца в ИК-криостате мощность дозы составила 0.72 Гр/с. Полученную величину мощности дозы пересчитывали с учётом массовых коэффициентов поглощения среды для осаждённых плёнок инертных газов по формуле: $I(Ng) = \frac{\mu(Ng) \cdot I(H_2O)}{\mu(H_2O)}$. Массовые коэффициенты поглощения и

полученные значения мощности дозы представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Массовые коэффициенты поглощения [66] и мощности поглощённой дозы в матрицах инертных газов

	H ₂ O	Ar	Kr	Xe
μ , см ² /г	0.55	8.1	35	25
I , Гр/с	0.72	11	47	33

Следует, однако, отметить, что приведённые дозиметрические данные (как и рассчитанные на их основе величины радиационно-химических выходов) носят оценочный характер, поскольку спектр излучения имеет непрерывный характер, а массовые коэффициенты поглощения очень сильно (и притом немонотонно) зависят от энергии фотона в этой области. Кроме того, даже при толщинах осаждённого слоя до 100 мкм в криптоне и ксеноне возникает заметная неоднородность распределения дозы по толщине образца (по этой причине использование более толстых слоёв нецелесообразно).

Фотолиз в видимой и ближней УФ областях проводили при помощи узкополосных диодных источников через кварцевые окошки криостата. Длины волн максимумов испускания использованных диодов приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Длины волн максимумов испускания использованных диодов

Диод	Длина волны, нм
Красный	625
Оранжевый	605
Жёлтый	590
Зелёный	525
Синий	460
УФ	400

Фотолиз в УФ области проводили при помощи ртутной газоразрядной лампы низкого давления ОУФ-6 «Солнышко».

3.6 Регистрация ИК-спектров

ИК-спектры регистрировали с помощью Фурье-ИК спектрометра Bruker Tenzor II, снабжённого охлаждаемым жидким азотом полупроводниковым детектором МСТ. Спектры регистрировали в диапазоне волновых чисел $7500\text{--}400\text{ см}^{-1}$ с разрешением до 0.5 см^{-1} (как правило, использовали разрешение 1 см^{-1} , что было достаточно для целей эксперимента, и проводили усреднение по 144 сканированиям). Управление спектрометром осуществляли при помощи персонального компьютера с использованием программного обеспечения OPUS. Все спектры регистрировали при минимальной температуре.

4 Результаты и их обсуждение

В ИК-спектрах осаждённых образцов бензола в матрицах аргона, криптона и ксенона присутствуют узкие полосы поглощения, соответствующие бензолу, их частоты согласуются с литературными данными [67]. Кроме того, в спектрах осаждённых образцов присутствуют полосы, соответствующие незначительным количествам воды и углекислого газа. Типичный вид спектра представлен на рисунке 4.1.

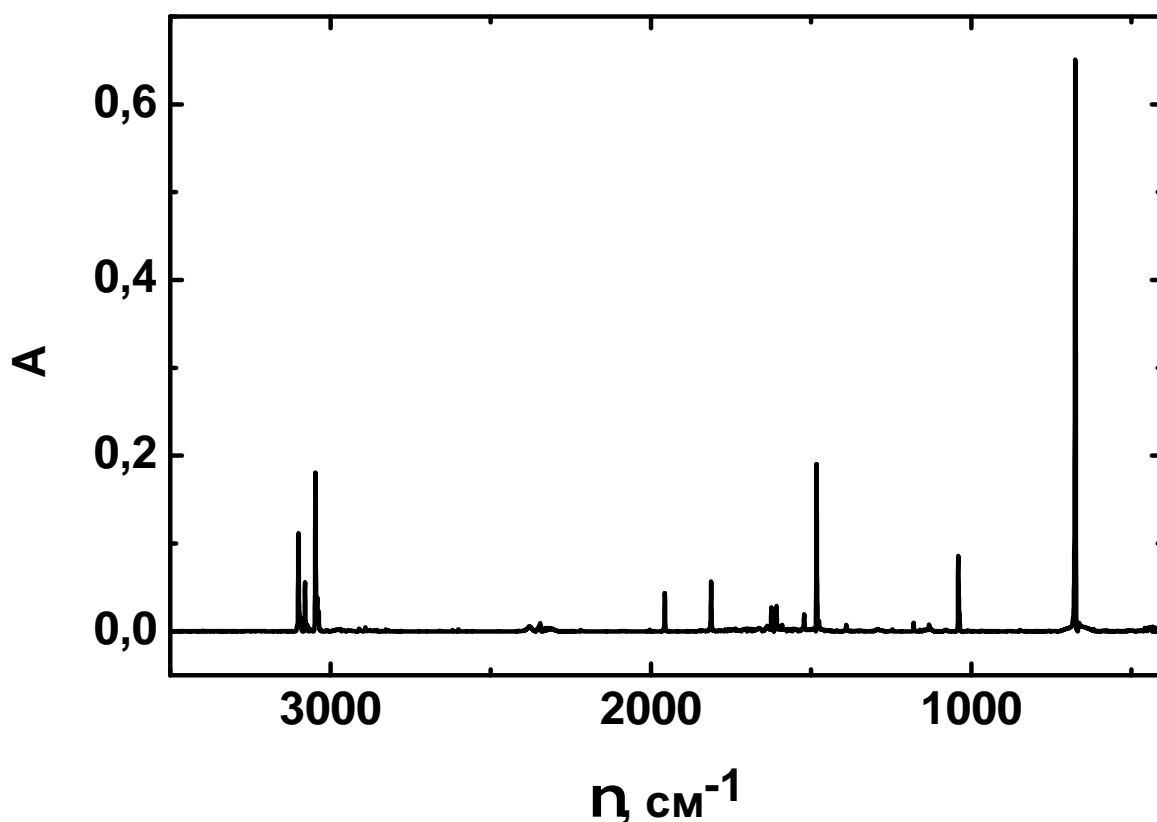


Рисунок 4.1 – ИК-спектр осаждённой смеси C_6H_6/Ar 1:1000

В процессе облучения бензол расходуется во всех матрицах довольно эффективно. Зависимости относительной концентрации бензола (отношение интегральных интенсивностей сигналов в облучённом и не облучённом образцах) от поглощённой дозы в различных матрицах представлены на рисунке 4.2. Использование относительной концентрации бензола в качестве одной из координат позволяет сравнивать результаты, полученные в различных матрицах, без

использования коэффициентов молярного поглощения.

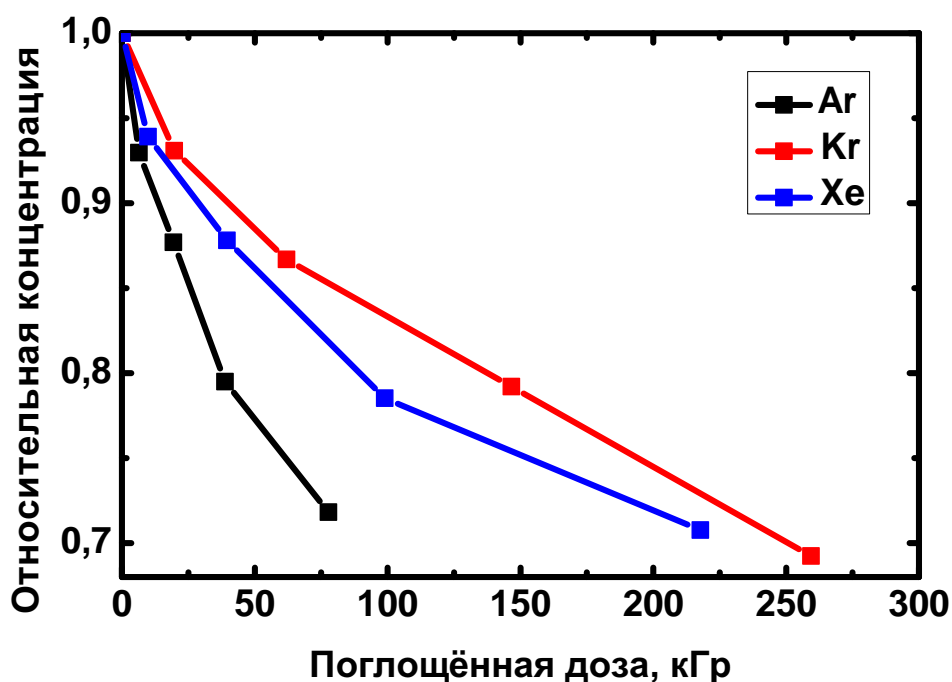


Рисунок 4.2 – Кривые расходования бензола в различных матрицах

Разложение бензола в матрице агрона протекает эффективнее, чем в тяжёлых матрицах. Начальные участки всех кривых линейны, при больших дозах в криптоне и ксеноне наблюдается так называемое «дозное насыщение» — уменьшение эффективности разложения с увеличением поглощённой дозы. По наклону линейных начальных участков кривых, представленных на рисунке 4.2, определены радиационно-химические выходы разложения бензола по формуле:

$$G = \frac{\Delta c}{1000MtI}, \quad (4.1)$$

где Δc — изменение относительной концентрации бензола, 1000 — мольное отношение матрицы и бензола, M — молярная масса матрицы, t — время облучения, I — мощность дозы.

Значения выходов составили 2,6 молек./100 эВ в матрице аргона и 0,4 молек./100 эВ в матрицах криптона и ксенона. Радиационно-химический выход разложения бензола сопоставим с выходами разложения других молекул в условиях матричной изоляции (см. раздел 2.1), что ставит под вопрос радиационную стойкость

бензола, обусловленной его молекулярными свойствами. Однако ниже, чем выход разложения бензола при радиоллизе в газовой фазе (см. раздел 2.2.1), что является типичной ситуацией, из-за более лёгкой диссипации энергии в твёрдой фазе по сравнению с газовой. Понижение выхода разложения бензола при переходе от аргоновой к криптоновой и ксеноновой матрицам, по-видимому, можно объяснить действием двух факторов. Во-первых, в тяжёлых матрицах эффективно происходит интеркомбинационная конверсия, из-за чего вклад каналов, протекающих через синглетные состояния, значительно уменьшается. Во-вторых, матрицы криптона и ксенона обладают большей поляризуемостью, чем матрица аргона, что приводит к эффективной релаксации возбуждённых состояний к основному электронному состоянию.

После облучения бензола во всех матрицах в ИК-спектрах появляется большое количество новых полос поглощения. В таблицах 4.1, 4.2 представлены частоты колебаний фенильного радикала и фульвена, соответственно, которые появляются после облучения во всех матрицах. Отнесение проведено на основании литературных данных (см. раздел 2.2.2.2) с учётом разумных матричных сдвигов (см. раздел 2.1). Кроме того, во всех матрицах образуется Ng_2H^+ (Ar_2H^+ : 903.3 и 1139.6 см^{-1} ; Kr_2H^+ : 852.5, 1007.7 и 1160.4 см^{-1} ; Xe_2H^+ : 730.6, 842.7 и 953.4 см^{-1} ; см. раздел 2.1).

Таблица 4.1 – Частоты колебаний фенильного радикала (см^{-1}) в различных матрицах

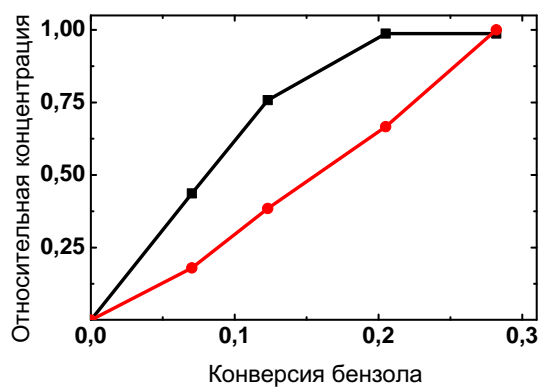
Ar	Kr	Xe
605	603	603
658	656	655
706	705	704
1027	1025	1023
1432	1430	1429
1441	1439	1438
3087	3064	3056

Таблица 4.2 – Частоты колебаний фульвена (см^{-1}) в различных матрицах

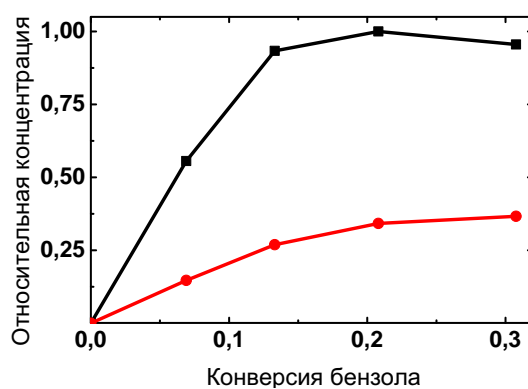
Ar	Kr	He
616	615	615
771	770	769
894	893	-
926	925	925
1081	-	-
1343	1341	1339
1489.1	-	-

Кривые накопления фульвена и фенильного радикала в различных матрицах представлены на рисунке 4.3. Использовали координаты относительная концентрация продукта – конверсия бензола (доля разложившегося бензола). Для получения относительных концентраций каждую интегральную интенсивность сигнала нормировали на соответствующий молярный коэффициент поглощения (56 км/моль для внеплоскостных C–H колебаний фенильного радикала (706 см^{-1} в аргоне) [68], 50 км/моль (по данным расчёта без учёта окружения) для деформационных C–H колебаний фульвена (771 см^{-1} в аргоне) [61]). Расчёт относительных концентраций проводили в приближении, что отношение молярных коэффициентов поглощения не зависит от использованной матрицы. При этом сами значения коэффициентов могут меняться при изменении матрицы, а так как данные о численных значениях данных коэффициентов в матрицах (кроме фенильного радикала в матрице аргона) отсутствуют в литературе, полученные значения нормировали на максимальную концентрацию фенильного радикала.

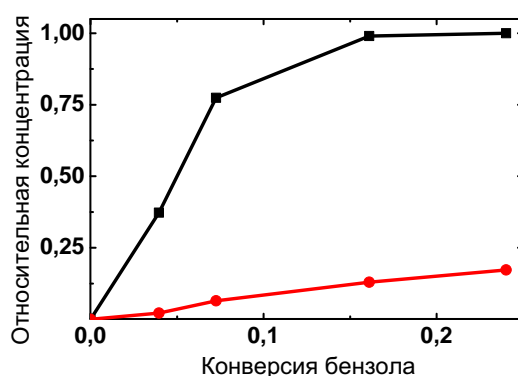
Из рисунка 4.3 видно, что в матрицах аргона и криптона оба рассматриваемых продукта при малых дозах накапливаются линейно, а значит они являются первичными. В матрице ксенона распад бензола на фенильный радикал и атом водорода является доминирующим каналом радиолиза, что согласуется с литературными данными (см. раздел 2.2.2.2).



(а)



(б)



(в)

Рисунок 4.3 – Кривые накопления фенильного радикала (чёрный) и фульвена (красный) в матрицах (а) аргона; (б) криптона; (в) ксенона

Кривые накопления фенильного радикала и фульвена, представленные на рисунке 4.3, говорят о том, отношение концентраций продуктов сильно меняются в зависимости от матрицы. Для наглядности отношение концентраций фенильного радикала и фульвена представлено на рисунке 4.4, оно сильно увеличивается при переходе от матриц аргона и криптона к матрице ксенона.

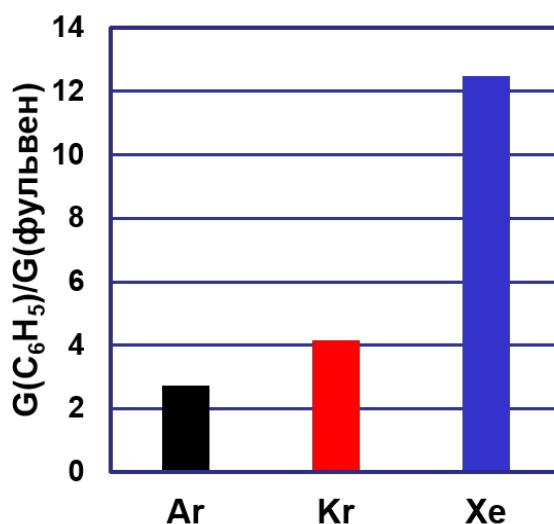


Рисунок 4.4 – Отношение выходов фенильного радикала и фульвена в различных матрицах

Изменение рассматриваемого отношения может быть связано с изменением радиационно-химических выходов как фульвена, так и фенильного радикала в ряду Ar–Kr–Xe. Так, уменьшение радиационно-химического выхода фульвена в ряду Ar>Kr>Xe может быть объяснено увеличением эффективности интеркомбинационной конверсии. В указанном ряду матриц понижается выход синглетных возбуждённых состояний бензола, из которых и образуется фульвен (см. раздел 2.3). При рекомбинации возникающих при радиолизе электронов и катион-радикалов образуются высшие триплетные и синглетные состояния в отношении 3:1. Фенильный радикал образуется предположительно из высших триплетных возбуждённых состояний бензола. Этим обусловлено эффективное образование $C_6H_5^\bullet$ радикала при радиолизе бензола и его отсутствие при фотолизе, когда высшие триплетные состояния практически не заселяются (см. разделы 2.2, 2.3). Дополнительное количество триплетных состояний бензола в матрицах криптона и ксенона образуется из-за эффективной интеркомбинационной конверсии, а значит радиационно-химический выход радикала $C_6H_5^\bullet$ должен расти в ряду Ar<Kr<Xe. Таким образом, два эффекта, связанные с повышением выхода фенильного радикала и понижением выхода фульвена, приводят к наблюдаемому изменению отношения их концентраций.

Кроме того, в ИК-спектрах облучённых образцов присутствует крайне малоинтенсивная полоса при 741.1 см^{-1} в матрице аргона и 738.5 см^{-1} в матрице криптона, которая может говорить об образовании следовых количеств бензвалена. Полос, соответствующих бензолу Дьюара, во всех матрицах не наблюдается.

В ИК-спектрах облучённых образцов $\text{C}_6\text{H}_6/\text{Ar}$ кроме вышеописанных полос поглощения первичных продуктов наблюдаются полосы с волновыми числами 620.9, 630.7, 640.6, 783.5, 913.5, 1000.9, 1004.2, 3325.7, 3334.0 см^{-1} . При этом наиболее интенсивные полосы 3325.7 и 3334.0 см^{-1} демонстрируют ускорение роста с увеличением конверсии бензола. Такое поведение типично для продуктов вторичных радиационно-индуцированных реакций. Можно сделать предположение, что набор полос 630.7, 913.5, 1000.9, 1004.2, 3325.7 см^{-1} относится к гексадиен-1,3-ину-5, так как образование данного продукта описано при радиолизе и фотолизе бензола (см. раздел 2.2, 2.3). Кроме того, экспериментально полученные волновые числа удовлетворительно согласуются с расчётными данными.

При фотолизе образцов синим диодом интенсивность полос, соответствующих Ar_2H^+ , уменьшается. При фотолизе в УФ диапазоне интенсивность полос при 620.9, 640.6, 783.5 и 3334.0 см^{-1} уменьшается.

В случае бензола в матрице криптона, кроме вышеописанных полос в ИК-спектре после облучения появляются полосы при 619.8, 629.8, 637.5, 782.8, 912.6, 998.6, 1002.6, 3313.4, 3325.9, 3333.9 см^{-1} . По аналогии радиолизом в матрице аргона полосы 629.8, 912.6, 998.6, 1002.6 и одну из группы 3313.4, 3325.9, 3333.9 см^{-1} можно отнести к гексадиен-1,3-ину-5.

При радиолизе бензола в матрице ксенона кроме описанных выше полос после облучения появляются полосы при 757.6, 782.5, 909.8 см^{-1} и группа полос в области 3300 см^{-1} с наиболее интенсивной полосой при 3315.2 см^{-1} . При этом интенсивность полос при 757.6, 782.5 и 909.8 см^{-1} уменьшается при фотолизе в УФ области.

В ИК-спектрах осаждённых образцов $\text{C}_6\text{D}_6/\text{Ng}$ содержатся полосы поглощения, соответствующие дейтерированному бензолу. Отнесение основано на литературных спектроскопических данных для газовой фазы с учётом разумных матричных сдвигов. При радиолизе во всех

матрицах бензол разлагается довольно эффективно. На рисунке 4.5 представлены кривые расходования бензола- d_6 в различных матрицах. Кривые расходования для бензола приведены для сравнения. Из приведённых зависимостей видно, что бензол- d_6 расходуется немного медленнее, чем недейтерированный бензол в соответствующих матрицах. Соответственно, радиационно-химические выходы расходования бензола- d_6 , определённые из начальных участков кривых аналогично случаю недейтерированного бензола по уравнению 4.1, составили: для матрицы аргона $G(-C_6D_6) = 1.5$ молек./100 эВ, для матрицы ксенона $G(-C_6D_6) = 0.3$ молек./100 эВ

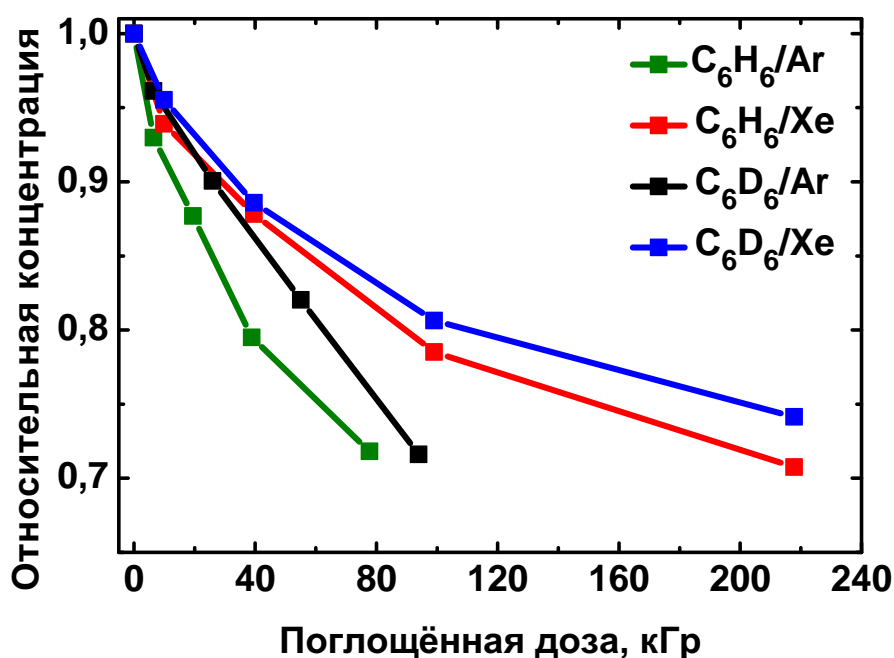


Рисунок 4.5 – Зависимости относительной концентрации бензола и бензола- d_6 от поглощённой дозы

После облучения образцов C_6D_6/Ar в ИК-спектрах появляется много полос поглощения. В частности, группа полос 517.7, 802.8, 806.0 относится к радикалу $C_6D_5^\bullet$. Отнесение основано на литературных данных [68]. Принимая во внимание полученные нами результаты по радиолитизу недейтерированного бензола в матрице аргона, логично предположить образование фульвена- d_6 при радиолитизе смесей C_6D_6/Ar . Дублет при 489.2/487.8 cm^{-1} и полосы поглощения при 773.1 и 1447.0 cm^{-1} можно отнести к данному продукту, так как экспериментальные волновые числа удовлетворительно соотносятся с расчётными данными

(501.7, 787.7 и 1463.4 см^{-1} , соответственно).

При фотолизе в видимой области уменьшается интенсивность полос при 643.2 и 903.3 см^{-1} . Фотолиз в УФ области приводит к уменьшению интенсивности следующих полос: 715.2, 1235.1, 2603.1 см^{-1} . Согласно литературным данным, полосы 643.2 и 903.3 см^{-1} относятся к Ar_2D^+ и Ar_2H^+ , соответственно (см. раздел 2.1). Интенсивность полосы 903.3 см^{-1} невелика, возникновение Ar_2H^+ можно объяснить наличием некоторого количества воды в образцах. Кроме того, при фотолизе наблюдается незначительный рост полос бензола- d_6 и фульвена- d_6 . Можно предположить, полоса при 715.2 см^{-1} относится к бензвалену- d_6 , так как известно, что при его фотолизе излучением с длиной волны 254 нм образуется смесь бензола и фульвена (см. раздел 2.3). Кривые накопления продуктов с ростом конверсии бензола представлены на рисунке 4.6.

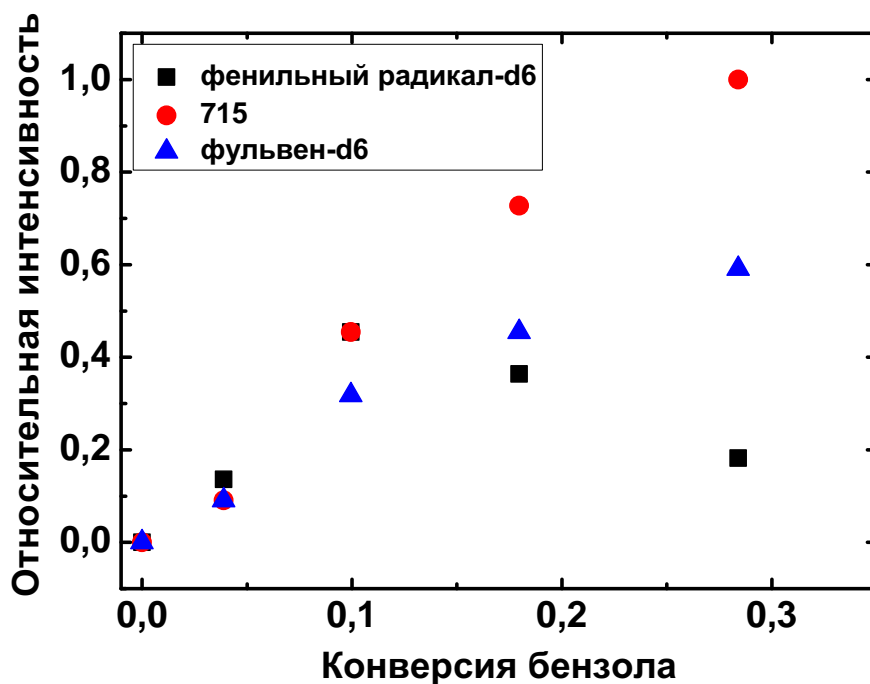


Рисунок 4.6 – Кривые накопления продуктов радиолиза бензола- d_6 в матрице аргона

При радиолизе смесей $\text{C}_6\text{D}_6/\text{Xe}$ по данным ИК-спектроскопии основным продуктом является радикал $\text{C}_6\text{D}_5^\bullet$ (516.1, 587.8, 799.9, 802.7, 1308.8, 1311.9 см^{-1}), что соотносится с результатами по радиолизу недеутерированного бензола в матрице ксенона. Кривая накопления $\text{C}_6\text{D}_5^\bullet$ представлена на рисунке 4.7. Кроме того, образуется малое

количество фульвена- d_6 (486.7, 488.2, 771.1 см^{-1}). Так же в спектрах облучённых образцов $\text{C}_6\text{D}_6/\text{Xe}$ присутствует малоинтенсивная полоса при 711.9 см^{-1} , исчезающая при фотолизе в УФ области. Других изменений в спектре при фотолизе не происходит.

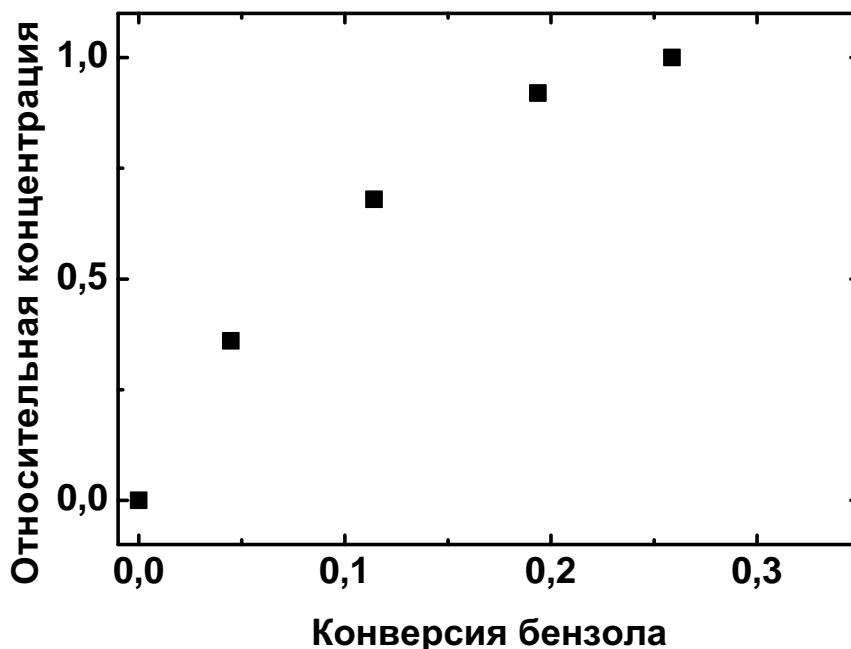


Рисунок 4.7 – Кривая накопления радикала $\text{C}_6\text{D}_5^\bullet$ при радиолизе бензола- d_6 в матрице ксенона

В отличие от радиолиза бензола- d_6 в матрице аргона, в случае матрицы ксенона не наблюдается образования Xe_2D^+ . Его полоса поглощения имеет волновое число 517 см^{-1} , то есть накладывается на полосу поглощения радикала $\text{C}_6\text{D}_5^\bullet$. Однако интенсивность этой полосы при фотолизе в УФ диапазоне не уменьшается, а значит она соответствует только радикалу, но не сольватированному дейтрону.

Кроме описанных продуктов в ИК-спектрах облучённых образцов $\text{C}_6\text{D}_6/\text{Xe}$ присутствует полоса поглощения при 2588.2 см^{-1} , демонстрирующая ускорение роста с увеличением конверсии бензола. Такое поведение характерно для вторичных продуктов радиационно-индуцированных реакций.

Список литературы

- [1] Burns W. G., Marsh W. R. γ -radiolysis of benzene at high temperatures and pressures // Trans. Faraday Soc. — 1969. — Vol. 65. — P. 1827–1841.
- [2] Wilzbach K. E., Kaplan L. Vapor-phase γ -radiolysis of benzene, toluene, ethylbenzene, and the xylenes // Advances in Chemistry. — 1968. — Vol. 82. — P. 134–141.
- [3] Chapiro A., Jendrychowska-Bonamour A. M., Lelievre G. "Molecular" products in the radiolysis of vinyl monomers // Faraday Discuss. Chem. Soc. — 1977. — Vol. 63. — P. 134–140.
- [4] Cherniak E. A., Collinson E., Dainton F. S. Beta-radiolysis of liquid benzene // Trans. Faraday Soc. — 1964. — Vol. 60. — P. 1408–1423.
- [5] Gordon S., Burton M. Radiation chemistry of pure organic compounds: benzene and benzene- d_6 // Discuss. Faraday Soc. — 1952. — Vol. 12. — P. 88–98.
- [6] Patrick W. N., Burton M. Polymer production in radiolysis of benzene // J. Am. Chem. Soc. — 1954. — Vol. 76, no. 10. — P. 2626–2629.
- [7] Zimmerli B., Gäumann T. Radiochemistry of hydrocarbons. 14. potential radical reactions in benzene // Helv. Chim. Acta. — 1969. — Vol. 52. — P. 764–776.
- [8] Strazzulla G., Baratta G. A. Laboratory study of the IR spectrum of ion-irradiated frozen benzene // Astron. Astrophys. — 1991. — Vol. 241. — P. 310–316.
- [9] Schuler R. H. Radiolysis of benzene by heavy ions // Trans. Faraday Soc., 61, 100. — 1965. — Vol. 61. — P. 100–109.
- [10] LaVerne J. A., Schuler R. H. H_2 production in the ${}^7Li^{3+}$ ion radiolysis of benzene // J. Phys. Chem. — 1982. — Vol. 86. — P. 2284–2286.

- [11] LaVerne J. A., Schuler R. H. Track effects in radiation chemistry: Core processes in heavy-particle tracks as manifest by the H₂ yield in benzene radiolysis // J. Phys. Chem. — 1984. — Vol. 88. — P. 1200–1205.
- [12] LaVerne J. A., Araos M. S. Heavy ion radiolysis of liquid benzene // J. Phys. Chem. A. — 2002. — Vol. 106. — P. 11408–11413.
- [13] Ruiterkamp R., Peeters Z., Moore M. H. et al. A quantitative study of proton irradiation and UV photolysis of benzene in interstellar environments // Astron. Astrophys. — 2005. — Vol. 440. — P. 391–402.
- [14] Schmidt W. F., Allen A. O. Yield of free ions in irradiated liquids; determination by a clearing field // J. Phys. Chem. — 1968. — Vol. 72, no. 11. — P. 3730–3736.
- [15] Schmidt W. F., Allen A. O. Free-ion yields in sundry irradiated liquids // J. Chem. Phys. — 1970. — Vol. 52, no. 5. — P. 2345–2351.
- [16] Shinsaka K., Freema G. R. Epithermal electron ranges and thermal electron mobilities in liquid aromatic hydrocarbons // Can. J. Chem. — 1974. — Vol. 52. — P. 3495–3506.
- [17] Golub M. A., Stephens C. L., Brash J. L. Photo- and radiation-induced cis-trans isomerization of several 2-olefins // J. Chem. Phys. — 1966. — Vol. 45, no. 5. — P. 1503–1505.
- [18] Cundall R. B., Tippet W. Intersystem crossing in irradiated benzene and toluene // Trans. Faraday Soc. — 1970. — Vol. 66. — P. 350–362.
- [19] Hentz R. R., Sherman W. V. Charge scavenging and energy transfer in γ -radiolysis of benzene solutions // J. Phys. Chem. — 1969. — Vol. 75, no. 8. — P. 2676–2680.
- [20] Harata Y., Matsui M., Imamura M. Radiation-induced chain isomerization of *cis*-2-butene in benzene solution // Chem. Lett. — 1977. — Vol. 6, no. 2. — P. 199–202.

- [21] Horrocks A. R. Emission from benzene excited by pulse radiolysis // *Canad. J. Chem.* — 1970. — Vol. 48. — P. 1000–1002.
- [22] West M. L., Nichols L. L. Fluorescence of liquid benzene under proton and electron impact // *J. Phys. Chem.* — 1970. — Vol. 74, no. 11. — P. 2404–2406.
- [23] Thomas J. K. Formation of excited singlet states in the nanosecond pulse radiolysis and nanosecond flash photolysis of aromatic molecules in liquid and solid solutions // *J. Chem. Phys.* — 1969. — Vol. 51. — P. 770–778.
- [24] Beck G., Thomas J. K. Picosecond observations of some ionic and excited-state processes in liquids // *J. Phys. Chem.* — 1972. — Vol. 76, no. 25. — P. 3856–3863.
- [25] Sato S., Hosoya K., Shishido S., Hirokami S. Energy transfer in the γ -irradiated benzene solutions of carbonyl sulfide, nitrous oxide, and carbon dioxide // *Bull. Chem. Soc. Jap.* — 1972. — Vol. 45, no. 8. — P. 2308–2312.
- [26] Horrocks D. L. Scintillation efficiencies at high solute concentrations: Possible energy transfer from s_3 states of excited aromatic solvents // *J. Chem. Phys.* — 1970. — Vol. 52, no. 3. — P. 1566–1572.
- [27] Baxendale J. H., Fiti M. Yield of triplet state benzene in the pulse radiolysis of solutions of some aromatics // *J. Chem. Soc. Farad. Trans. II.* — 1972. — Vol. 68, no. 4. — P. 218–222.
- [28] Cundall R. B., Evans G. B., Griffiths P. A., Keene J. P. The pulse radiolysis of benzene-biacetyl solutions // *J. Phys. Chem.* — 1968. — Vol. 72, no. 11. — P. 3871–3877.
- [29] Cooper R., Thomas J. K. Formation of excited states in the nanosecond-pulse radiolysis of solutions of benzene and toluene // *J. Chem. Phys.* — 1968. — Vol. 48, no. 11. — P. 5097–5102.

- [30] Land E. J., Swallow A. J. Formation of excited states in the pulse radiolysis of solutions of aromatic compounds in cyclohexane and benzene // Trans. Faraday Soc. — 1968. — Vol. 64. — P. 1247–1255.
- [31] Сараева В. В. Радиоллиз углеводородов в жидкой фазе. Современное состояние вопроса. — Москва : Издательство Московского Университета, 1986.
- [32] Okamoto K., Saeki A., Kozawa T. et al. Subpicosecond pulse radiolysis study of geminate ion recombination in liquid benzene // Chem. Lett. — 2003. — Vol. 32, no. 9. — P. 834–835.
- [33] Sargent F. P., Gardy E. M. Spin trapping of radicals produced in benzene radiolysis. Evidence for the phenyl radical as an intermediate // J. Chem. Phys. — 1977. — Vol. 67, no. 4. — P. 1793–1795.
- [34] Sheng S. Laser fluorescence of the cyclohexadienyl radical in the irradiated benzene crystal // J. Phys. Chem. — 1978. — Vol. 82, no. 4. — P. 442–444.
- [35] Matsuyama T., Yamaoka H. Radical pairs in irradiated aromatic crystals // J. Chem. Phys. — 1978. — Vol. 68, no. 1. — P. 331–333.
- [36] Matsuyama T., Yamaoka H. Radical pair formation in some aromatic polycrystals at 77 K // Chem. Phys. Lett. — 1978. — Vol. 57, no. 2. — P. 269–272.
- [37] Fessenden R., Schuler R. ESR spectrum of the cyclohexadienyl radical // J. Chem. Phys. — 1963. — Vol. 38, no. 3. — P. 773–774.
- [38] Feldman V. I., Sukhov F. F., Logacheva E. A. et al. Reactions of H atoms produced by electron irradiation of benzene in solid xenon: IR spectrum of cyclohexadienyl radical and possible involvement of HXeC_6H_5 // Chem. Phys. Lett. — 2007. — Vol. 437. — P. 207–211.
- [39] Kasai P. H., Hedaya E., Whipple E. B. Electron spin resonance study of phenyl radicals isolated in an argon matrix at 4 deg.K // J. Am. Chem. Soc. — 1969. — Vol. 91. — P. 4364–4368.

- [40] Pshezhetskii S. Y., Kotov A. G., Milinchuk V. K. et al. EPR of Free Radicals in Radiation Chemistry. — New York : Wiley, 1974.
- [41] Feldman V. I., Sukhov F. F., Orlov A. Y. An ESR study of benzene radical cation in an argon matrix: evidence for favourable stabilization of $^2B_{1g}$ rather than $^2B_{2g}$ state // Chem. Phys. Lett. — 1999. — Vol. 300. — P. 713–718.
- [42] Feldman V. I., Sukhov F. F., Orlov A. Y. et al. Effect of matrix and substituent on the electronic structure of trapped benzene radical cations // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2000. — Vol. 2. — P. 29–35.
- [43] Bryce-Smith D., Gilbert A. The organic photochemistry of benzene — I // Tetrahedron. — 1976. — Vol. 32. — P. 1309–1326.
- [44] Bryce-Smith D., Gilbert A. The organic photochemistry of benzene — II // Tetrahedron. — 1977. — Vol. 33. — P. 2459–2489.
- [45] Wilzbach K. E., Ritscher J. S., Kaplan L. Benzvalene, the tricyclic valence isomer of benzene // J. Am. Chem. Soc. — 1967. — Vol. 89. — P. 1031–1032.
- [46] Wilzbach K. E., Harkness A. L., Kaplan L. Photochemical rearrangement of benzene-1,3,5-tri-deutrium // J. Am. Chem. Soc. — 1968. — Vol. 90. — P. 1116–1118.
- [47] Ward H. R., Wishnok J. S. Vacuum ultraviolet photolysis of liquid benzene. Photoisomerization of benzene to dewar benzene // J. Am. Chem. Soc. — 1968. — Vol. 90. — P. 1085–1086.
- [48] Bryce-Smith D., Gilbert A., Robinson D. A. Direct transformation of the second excited single state of benzene into dewar-benzene. // Angew. Chem. — 1971. — Vol. 10. — P. 745–746.
- [49] Ward H. R., Wishnok J. S. Vacuum ultraviolet photolysis of benzene // J. Am. Chem. Soc. — 1968. — Vol. 90. — P. 5353–5357.

- [50] Kaplan L., Walch S. P., Wilzbach K. E. Photolysis of benzene vapor at 1849 Å. Formation of cis-1,3-hexadien-5-yne // J. Am. Chem. Soc. — 1968. — Vol. 90. — P. 5646–5647.
- [51] Tsai S.-T., Lin C.-K., Lee Y. T., Ni C.-K. Dissociation rate of hot benzene // J. Chem. Phys. — 2000. — Vol. 113. — P. 67–70.
- [52] Nakashima N., Yoshihara K. Role of hot molecules formed by internal conversion in UV single-photon and multiphoton chemistry // J. Phys. Chem. — 1989. — Vol. 93. — P. 7763–7771.
- [53] Yatsushashi T., Nakashima N. VUV laser chemistry — Formation of hot molecules and their reactions in the gas phase // Bull. Chem. Soc. Jpn. — 2001. — Vol. 74. — P. 579–593.
- [54] Yokoyama A., Zhao X., Hintsä E. J. et al. Molecular beam studies of the photodissociation of benzene at 193 and 248 nm // J. Chem. Phys. — 1990. — Vol. 92. — P. 4222–4233.
- [55] Tsai S.-T., Huang C.-L., Lee Y. T., Ni C.-K. Ring opening dissociation of d_6 -benzene // J. Chem. Phys. — 2001. — Vol. 115. — P. 2449–2455.
- [56] Honjo Y., Kinoshita T., Yatsushashi T., Nakashima N. Formation of 1,3-hexadiene-5-yne by two photon chemistry of benzene via hot molecule // J. Photochem. Photobiol. A Chem. — 2005. — Vol. 171. — P. 223–229.
- [57] Johnstone D. E., Sodeau J. R. Matrix-controlled photochemistry of benzene and pyridine // J. Phys. Chem. — 1991. — Vol. 95. — P. 165–169.
- [58] Kaplan L., Wilzbach K. E. Photolysis of benzene vapor. Benzvalene formation at wavelength 2537–2370 Å // J. Am. Chem. Soc. — 1968. — Vol. 90. — P. 3291–3292.
- [59] Harman P. J., Kent J. E., O'Dwyer M. F., Griffith D. W. T. Photochemistry of benzene isomers. 2. Benzvalene and dewar benzene // J. Phys. Chem. — 1981. — Vol. 85. — P. 2731–2733.

- [60] Laboy J. L., Ault B. S. 193 nm excimer laser photochemistry of benzene in argon matrices // J. Photochem. Photobiol. A Chem. — 1993. — Vol. 74. — P. 99–108.
- [61] Toh S. Y., Djuricanin P., Momose T., Miyazaki J. UV photochemistry of benzene and cyclohexadienyl radical in solid parahydrogen // J. Phys. Chem. A. — 2015. — Vol. 119. — P. 2683–2691.
- [62] Dreyer J., Klessinger M. The photochemical formation of fulvene from benzene via prefulvene — A theoretical study // Chem. Eur. J. — 1996. — Vol. 2. — P. 335–341.
- [63] Jano I., Mori Y. The mechanism of the formation of fulvene from the gas phase-irradiated benzene // Chem. Phys. Lett. — 1968. — Vol. 2. — P. 185–188.
- [64] Sinnock A. Refractive indices of the condensed rare gases, argon, krypton and xenon // J. Phys. C Solid State Phys. — 1980. — Vol. 13. — P. 2375–2391.
- [65] Пикаев А. К. Дозиметрия в радиационной химии. — Москва : Наука, 1975.
- [66] Hubbel J. H., Settler S. M. Tables of X-ray mass attenuation coefficients and mass energy-absorption coefficients from 1 keV to 20 MeV for elements $z = 1$ to 92 and 48 additional substances of dosimetric interest // <http://www.nist.gov/pml/data/xraycoef>.
- [67] Kim H. S., Kim K. Infrared spectra of benzene in solid argon // Spect. Lett. — 1996. — Vol. 29. — P. 667–675.
- [68] Friderichsen A. V., Radziszewski J. G., Nimlos M. R. et al. The infrared spectrum of the matrix-isolated phenyl radical // J. Am. Chem. Soc. — 2001. — Vol. 123. — P. 1977–1988.