

Люминесцентный анализ электронно-лучевой индуцированной трансформации фенола в воде

О.Н. Чайковская^{1,2}, Е.Н. Бочарникова^{1,2,*}, Г.В. Майер², В.И. Соломонов¹, А.С. Макарова¹,
А.В. Спирина¹, С.А. Чайковский^{1,3}

¹Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

³Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия

*bocharnikova.2010@mail.ru

Аннотация. В статье представлены результаты измерения люминесценции окружающего воздуха и водного раствора фенола (1 мМ), при их облучении сильнооточным импульсным электронным пучком со средней энергией $E_e = 170$ keV длительностью 2 нс, формируемым ускорителем РАДАН-303. Показано, что при таком воздействии происходит трансформация растворенного фенола, сопровождающаяся увеличением коэффициента поглощения раствора в области длин волн более 300 нм и, как следствие, увеличением интенсивности полос импульсной катодолюминесценции воздуха с ростом числа импульсов облучения.

Keywords: электронный пучок, вода-воздух, фенол, импульсная катодолюминесценция, поглощение, кинетика

1. Введение

Граница раздела сред встречается повсеместно в природе и представляет собой уникальный комплекс, в котором происходят различные важные фундаментальные процессы. В частности, как протекают химические реакции, происходящие на границе раздела, очень важны в физической химии, экологии и биологии. Экспериментальные и теоретические исследования [1, 2] показали, что химические реакции на границе раздела с водой отличаются от тех, которые находятся в водной фазе. Например, в эмульсии резко возрастают скорости некоторых химических реакций, «катализ на воде» ускоряется на границе раздела вода-твердое тело.

Многие широко распространенные в окружающей среде органические соединения являются, с одной стороны, простыми, с другой стороны, производят сложные летучие соединения на границе воздух-вода при фотовозбуждении [3, 4]. Такие фотохимические процессы имеют место на поверхности аэрозоля, который является ключевым элементом в экологической химии. Хотя существуют одинокие интригующие наблюдения, до сих пор очень трудно непосредственно исследовать физико-химические реакции на границе раздела вода-воздух и выявить короткоживущие промежуточные продукты для понимания реакций на молекулярном уровне. Вода является уникальным растворителем, и ученые продолжают изучать ее свойства. Существует важный вопрос, который требует ответа: насколько отличается химическая реакция на границе раздела воздух-вода от тех, что происходят в объемной воде? Чтобы ответить на этот вопрос, необходимо исследовать промежуточные продукты реакции на интерфейсе воды в режиме реального времени, анализируя динамику реакции и сравнивая ее с реакциями, происходящими в основной массе. Насколько нам известно, до настоящего времени не было проведено ни одного прямого наблюдения, посвященного этому ключевому вопросу.

В статье авторы [1] сообщили о прямом зондировании фотохимической реакции, происходящей на границе раздела вода-воздух с использованием сверхбыстрой фазочувствительной интерфейсно-селективной нелинейной вибрационной спектроскопии. Полученные данные фемтосекундного временного разрешения ясно показали, что реакция фотоионизации фенола протекает в 10000 раз быстрее на поверхности воды, чем в объеме воды при облучении фотонами той же энергии. Это заявление навело нас на мысль, что

физико-химические реакции на границе раздела вода-воздух сильно отличаются от поведения в воде, что отражает различные реакционные среды на границе раздела.

Целью данного исследования является изучение водных растворов фенола во время и после воздействия электронного пучка с помощью методов импульсной катодолюминесценции (ИКЛ) и молекулярной электронной спектроскопии.

2. Приборы и методы

Объектом нашего исследования является фенол коммерческой фирмой Sigma-Aldrich (CAS-номер: 108-95-2). Исследование трансформации фенола в воде при концентрации 1 мМ под электронным пучком проведено с использованием импульсной катодолюминесценции, флуоресценции и УФ-спектроскопии. Спектры поглощения фенола в воде регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV-1700 (Япония) при комнатной температуре в диапазоне 200÷1100 нм. Для измерений спектров использовалась кварцевая кювета с длиной оптического пути 1 см. Флуоресценция регистрировалась по стандартной методике на спектрофлуориметре VARIAN Cary Eclipse (AgilentTech., США-Нидерланды-Австралия) при комнатной температуре в области 200÷700 нм.

В работе облучение водного раствора фенола проводилось с помощью вертикального электронного пучка ускорителя РАДАН-303, установленного в лаборатории квантовой электроники Института электрофизики УрО РАН (г. Екатеринбург, Россия). Длительность пучка электронов с энергией 170 кэВ составляла 2 нс на полувисоте, а число импульсов облучения с частотой следования 1 Гц варьировалось от 50 до 800. Конструкция экспериментальной установки для изучения воздействия электронного пучка на водные растворы органических веществ подробно описана в [5, 6]. На лабораторной установке кюветы с растворами устанавливались в защитную металлическую камеру на расстоянии 12 мм от выходного окна ускорителя. Растворы подвергались воздействию пучка электронов, направленного вертикально вниз на кювету с раствором (глубина раствора 2 мм, ширина 1.5 см). Диаметр электронного пучка на поверхности раствора составлял 12 мм, глубина проникновения электронов в раствор – 100÷150 мкм. Для регистрации спектра ИКЛ, возбуждаемой этим же электронным пучком в облучаемой зоне раствора и воздушной среды, световой поток передавался на спектральный прибор многожильным кварцевым световодом. Световод направлялся на центр кюветы с раствором под углом 45° к направлению электронного пучка на расстоянии 5 мм от центра поверхности жидкости, при этом охватывал на поверхности раствора область эллипсной формы размером 5×6 мм. Интегральный по времени спектр свечения регистрировался фотоприемником с диапазоном чувствительности в области 300÷900 нм. Усреднение спектра производилось по 50 импульсам. При этом нестабильность амплитудных параметров регистрируемого усредненного спектра не превышала 10%. Экспериментальные исследования были произведены в воздухе при комнатной температуре. После облучения раствор разбавляли 1:10 дистиллированной водой для регистрации спектров поглощения, флуоресценции и возбуждения флуоресценции. Для диагностики распада фенола регистрировались изменения спектра объемного излучения жидкости и воздуха, локализованного возле поверхности раствора и одновременно возбуждаемого этим же облучающим электронным пучком.

Для изучения кинетики полос в спектрах ИКЛ поток излучения из камеры выводился посредством световода через коллиматор на входную щель монохроматора МДР-41. Для детектирования и усиления светового сигнала, прошедшего через монохроматор, использовался ФЭУ-100. Далее с ФЭУ сигнал, преобразованный в электрический, передавался по коаксиальному кабелю сопротивлением 50 Ом на высокоомый вход осциллографа ($R = 1 \text{ МОм}$) Keysight DSOX2014A. В этом случае регистрируемый сигнал U_R

представляет собой свертку импульса фототока с кинетической аппаратной функцией измерительной цепи ФЭУ:

$$U_R = R(\exp(-t/\tau_a)/\tau_a) \int I_p(t') \exp(t'/\tau_a) dt', \quad (1)$$

где τ_a – характерное время аппаратной функции, I_p – истинный сигнал фототока. Методика измерения кинетики люминесценции наиболее подробно описано в работе [7].

3. Результаты и обсуждение

Электроны пучка расходуют свою энергию на возбуждение, диссоциацию и ионизацию частиц, присутствующих в воздухе и жидкости. Активные частицы, образующиеся в растворе в результате реакций трансформации фенола под действием импульсного электронного пучка, могут менять механизм и состав продуктов трансформации исходной молекулы в самом растворе, а также могут поступать в металлическую камеру ускорителя, изменяя в ней состав воздуха. Кислород, содержащийся в воздухе камеры, способствует образованию реактивных частиц в плазме, генерируемой электронным пучком, и может связывать углерод, поступающий из раствора, до СО и СО₂. Интенсивность ИКЛ воды в области 700 нм уменьшается после облучения (рис. 1, кривая 2). При замене дистиллированной воды на раствор фенола в видимом диапазоне спектра ИКЛ новых полос не появляется (рис. 1). Это указывает на то, что раствор не люминесцирует при облучении электронами в области 300÷900 нм. Однако было зафиксировано увеличение интенсивности полосы в области 500 нм (рис. 1, кривая 3) при облучении. Для сравнения в работе [8] представлены спектры ИКЛ в УФ и видимой областях, зафиксированные при разном количестве импульсов облучения электронами дистиллированной воды, и фонового спектра люминесценции воздуха, измеренного при пустой кювете в камере реактора. В УФ диапазоне регистрируются три сильные относительно узкие полосы при 313.5; 335.9 и 356.6 нм [8]. Полосы при 313.5 и 356.6 нм излучаются молекулами СО₂.

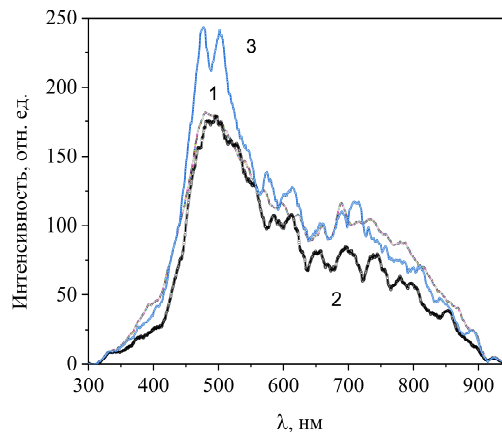


Рис. 1. Спектр импульсной катодолуминесценции: 1 – фон, 2 – вода и 3 – фенол в воде после 800 импульсов облучения.

Измеренное поведение интенсивности всех полос ИКЛ воздуха (рис. 1) однотипно и описывается формулой (1). Для полосы в области 469 нм времена затухания $\tau_{d1} = 40.5 \pm 16.4$ нс и $\tau_{d2} = 2.66 \pm 0.36$ мкс; характерное время аппаратной функции измерительной цепи $\tau_a = 198.00 \pm 2.90$ мкс [8].

В спектрах ИКЛ, зарегистрированных в присутствии водного раствора фенола, наблюдается заметное изменение интенсивности полос в области 500 нм (рис. 1) относительно фонового излучения воздуха. Этот факт коррелирует с увеличением

оптической плотности раствора в спектральной области более 300 нм с ростом числа импульсов облучения до 800 импульсов (рис. 2, кривая 2).

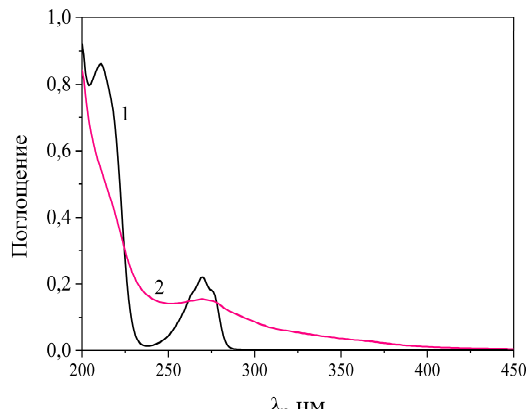


Рис. 2. Спектр поглощения фенола в воде до (1) и после воздействия электронным пучком (2).

Действительно, согласно схеме эксперимента, доля отраженного от дна кюветы излучения воздуха, попадающего в конус приема световода составляет:

$$\delta_r = 1 - I_d/I_m, \tag{2}$$

где I_d – постоянная для данной геометрии эксперимента величина, равная интенсивности прямого излучения воздуха, попадающего в конус приема световода и не взаимодействующего с раствором, I_m – измеряемая интенсивность. Если показатель поглощения раствора равен $\alpha(\lambda)d$ (d – толщина слоя раствора), то доля отраженного от дна кюветы излучения уменьшается в $e^{-2\alpha(\lambda)d}$ раз. Таким образом, изменение интенсивности полосы излучения воздуха в присутствии водного раствора фенола связано с уменьшением поглощения раствором части излучения, попадающего в конус приема световода.

Спектры поглощения и флуоресценции фенола в воде до и после воздействия электронного пучка приведены на рис. 2–4.

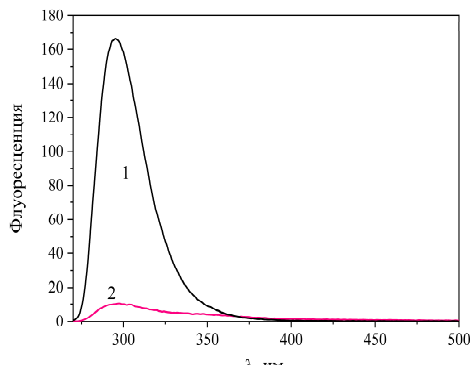


Рис. 3. Спектр флуоресценции фенола в воде до (1) и после воздействия электронным пучком 800 импульсами (2). Длина волны возбуждения – 260 нм.

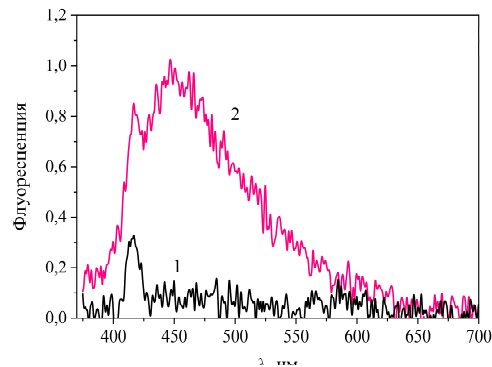


Рис. 4. Спектр флуоресценции фенола в воде до (1) и после воздействия электронным пучком 800 импульсами (2). Длина волны возбуждения – 365 нм.

В спектрах флуоресценции водного раствора фенола после облучения зафиксированы следующие изменения (рис. 3 и рис. 4): уменьшение интенсивности максимума полосы в области 300 нм и появление флуоресценции в области 450 нм. Это указывает на трансформацию фенола в воде под действием электронного пучка и образование флуоресцирующего продукта.

4. Заключение

Установлена деградация фенола в воде под действием электронного пучка, которая проявляется в изменении оптической плотности раствора в спектрах поглощения, а также в усилении интенсивности в области 500 нм в спектре импульсной катодолуминесценции воздуха раствором фенола с увеличением числа импульсов облучения. Изменение спектральных линий воздуха при деградации фенола можно использовать для качественного определения степени деградации растворенного органического вещества в режиме реального времени.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках проекта Российского научного фонда № 24-19-20031.

5. Список литературы

- [1] R. Kusaka, S. Nihonyanagi and T. Tahara, The photochemical reaction of phenol becomes ultrafast at the air–water interface, *Nat. Chem.*, vol. **13**, 306, 2021, doi: 10.1038/s41557-020-00619-5
- [2] T. Ishiyama, T. Tahara and A. Morita, Why the photochemical reaction of phenol becomes ultrafast at the air-water interface: the effect of surface hydration, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. **144**, 6321, 2022, doi: 10.1021/jacs.1c13336
- [3] S. Narayan, J. Muldoon, M.G. Finn, V.V. Fokin, H.C. Kolb and K.B. Sharpless, ‘On water’: unique reactivity of organic compounds in aqueous suspension, *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. **44**, 3275, 2005, doi: 10.1002/anie.200462883
- [4] J.E. Klijn and J.B.F.N. Engberts, Fast reactions ‘on water’, *Nature*, vol. **435**, 746, 2005, doi: 10.1038/435746a
- [5] O. Tchaikovskaya, V. Solomonov, E. Bocharnikova, A. Makarova, G. Mayer, V. Osipov and S. Chaikovsky, The testing equipment for electron-beam exposure to solutions of organic compounds, *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. **51**, 2765, 2023, doi: 10.1109/TPS.2023.3260471
- [6] V.I. Solomonov, A.V. Spirina, M.P. Popov, and O.A. Kaigorodova, Luminescence properties of precious beryl deposits, *Journal of Optical Technology*, vol. **83**, 494, 2016, doi: 10.1364/JOT.83.000494
- [7] V.I. Solomonov, A.V. Spirina, A.S. Makarova, A.I. Lipchak, A.V. Spirin, and V.V. Lisenkov, Current mode of photomultiplier tube operation for the detection of the kinetics of small optical signals, *Opt. Tech.*, vol. **89**, 728, 2023, doi: 10.1364/JOT.89.000728
- [8] О.Н. Чайковская, Е.Н. Бочарникова, Г.В. Майер, В.И. Соломонов, А.С. Макарова, А.Н. Орлов, В.В. Осипов и С.А. Чайковский, Люминесцентные исследования растворов бисфенола А под действием электронного пучка, *Оптика и спектроскопия*, **130**(5), 618, 2022, doi: 10.21883/OS.2022.05.52452.2-22