

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное Агентство по образованию  
Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ»

(РГГМУ)

УДК 551.467.3

УТВЕРЖДАЮ  
Проректор по НР, к.г.н., профессор

\_\_\_\_\_ В.Н.Воробьев

«\_\_» \_\_\_\_\_ 2009 г.

О Т Ч Е Т  
О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

Физико-химические аспекты мониторинга природной среды

ЛАБОРАТОРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ  
КИСЛОРОДА И ОКСИДОВ АЗОТА, ФОТОСЕНСИБИЛИЗИРУЕМЫХ  
СТРАТОСФЕРНЫМИ АЭРОЗОЛЯМИ

(промежуточный)

Шифр: кафедральный

Научный руководитель:  
зав. кафедрой физики,  
канд. физ.-мат.наук

А.П.Бобровский  
«\_\_» \_\_\_\_\_ 2009 г.

Санкт-Петербург, 2009

## СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Научный руководитель, доцент, канд. физ.-мат. наук	А.П.Бобровский (разделы 1,2,3)
Профессор, докт. физ.-мат. наук	А.В.Логинов (разделы 1,2,3)
Профессор, докт. физ.-мат. наук	В.И.Биненко (разделы 1,2,3)
Доцент, канд. физ.-мат. наук	Т.Ю.Яковлева (разделы 1,2,3)
Доцент, канд. физ.-мат. наук	А.Л.Скобликова (разделы 1,2,3)
Доцент, канд. физ.-мат. наук	Н.В.Дьяченко (разделы 1,2,3)
Доцент, канд. тех. наук	М.М.Белов (разделы 1,2,3)
Доцент, канд. физ.-мат. наук	М.А.Мамаев (разделы 1,2,3)
Доцент, канд. физ.-мат. наук	А.В.Бармасов (разделы 1,2,3)
Доцент, канд. физ.-мат. наук	В.Г.Сыромятников (разделы 1,2,3)
Старший преподаватель	В.В.Косцов (разделы 1,2,3)
Старший преподаватель	А.М.Бармасова (разделы 1,2,3)
Нормоконтролер	Г.М.Ефимова

## СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ .....	5
1. Литературный обзор .....	6
1.1. Поверхностные состояния, образуемые адсорбированными молекулами NO, NO <sub>2</sub> и N <sub>2</sub> O на оксидах металлов .....	6
1.1.1. Оксид азота .....	6
1.1.2. Диоксид азота .....	9
1.1.3. Закись азота .....	9
1.2. Выбор объектов исследования .....	11
2. Оптические свойства и каталитическая активность кислородсодержащих центров поверхности, индуцируемых УФ-облучением на оксидах алюминия и бериллия в присутствии молекул O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O и NO .....	12
2.1. Влияние адсорбированного кислорода на процессы взаимодействия NO с оксидами алюминия и бериллия .....	12
2.2. Спектры поглощения кислородсодержащих поверхностных центров Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> и BeO .....	15
2.2.1. Генерация центров окраски оксида бериллия при облучении в O <sub>2</sub> .....	15
2.2.2. Спектральное проявление фотоактивированной реакции гетерогенного разложения молекул N <sub>2</sub> O .....	20
2.2.3. Спектры поглощения продуктов окисления NO <sub>2</sub> на поверхности оксида бериллия .....	22
2.2.4. Фотодиспропорционирование NO .....	22
2.2.5. Окрашивание Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> при фотостимулированных реакциях с молекулами O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O, NO и NO <sub>2</sub> .....	25
2.3. Выводы к главе 2 .....	30
3. Природа фотоиндуцированных поверхностных центров окраски оксидов алюминия и бериллия .....	31
3.1. Парамагнитные центры, индуцируемые на поверхности оксида бериллия УФ излучением .....	31
3.1.1. Кинетические закономерности процессов накопления парамагнитных центров и центров окраски при облучении в O <sub>2</sub> и N <sub>2</sub> O .....	31
3.1.2. Спектры ЭПР, наблюдаемые на оксиде бериллия при УФ облучении в O <sub>2</sub> и N <sub>2</sub> O .....	33
3.2 Парамагнитные центры, индуцируемые УФ облучением в кислороде и закиси азота на поверхности оксида алюминия .....	36
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	38
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ .....	39
ПРИЛОЖЕНИЕ .....	42

## РЕФЕРАТ

Отчет 42 с., 17 рис., 2 табл., 21 источник.

### МОДЕЛИРОВАНИЕ, ГЕТЕРОГЕННЫЕ РЕАКЦИИ, КИСЛОРОД, ОКСИДЫ АЗОТА, ФОТОСЕНСИБИЛИЗАЦИЯ

Проведено лабораторное моделирование гетерогенных реакций кислорода и оксидов азота, фотосенсибилизируемых стратосферными аэрозолями. Исследованы фотоадсорбция и фотосенсиблизированные реакции молекул  $O_2$ ,  $N_2O$  и  $NO$  с поверхностью широкозонных оксидов  $Al_2O_3$  и  $BeO$  при облучении в области несобственного поглощения адсорбентов.

## ВВЕДЕНИЕ

Исследование фотосенсибилизированных молекулярных и электронных процессов в гетерогенных системах газ – твердое тело представляет интерес для разработки фундаментальных проблем электронно-возбужденных систем, играющих важную роль в различных областях физики и химии. Не менее актуальны такие исследования для практических приложений, среди которых следует отметить создание новых, эффективных фотокатализаторов, а также поиск радиационно устойчивых конструкционных материалов и отражающих покрытий. Проблемы очистки воды и охраны окружающей среды упираются в необходимость изучения фотостимулированных молекулярных процессов на поверхности. Так, например, эти процессы могут оказывать существенное влияние на каналы генерации и распада озона и оксидов азота на твердых аэрозолях в верхних слоях атмосферы.

Работа посвящена изучению механизма фотоактивирования молекулярных процессов на широкозонных оксидах и образуемых при этом структурных кислородсодержащих поверхностных дефектов. Исследованы фотоадсорбция и фотосенсибилизированные реакции молекул  $O_2$ ,  $N_2O$  и  $NO$  с поверхностью широкозонных оксидов  $Al_2O_3$  и  $BeO$  при облучении в области несобственного поглощения адсорбентов.

## 1 Литературный обзор

### 1.1 Поверхностные состояния, образуемые адсорбированными молекулами NO, NO<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>O на оксидах металлов

#### 1.1.1 Оксид азота

Настоящая глава посвящена рассмотрению имеющихся в литературе данных, полученных методами оптической спектроскопии в ИК-, видимой и УФ области, методом электронного парамагнитного резонанса, манометрическим методом и масс-спектрометрией.

Богатейшую информацию о состоянии адсорбированных на поверхности молекул при исследовании гетерогенных систем с участием адсорбатов оксидов азота дает метод ИК-спектроскопии [1]. Например, частота колебаний молекулы NO может изменяться в зависимости от типа связей, в которых она участвует при адсорбции на различных центрах поверхности [2]. Наличие неподеленной пары электронов и одного электрона на разрыхляющей орбитали определяет ее способность вступать в разнообразные химические взаимодействия.

В присутствии акцептора электронов за счёт удаления разрыхляющего электрона ( $\pi_g 2p$ ) NO может легко превращаться в ион нитрозии NO<sup>+</sup>, что приводит к упрочнению связи в молекуле и повышению частоты колебаний ( $\nu_{\text{NO}^+} = 2000 - 2400 \text{ см}^{-1}$ ) по сравнению с газообразным состоянием ( $\nu_{\text{NO}^{\text{газ}}} = 1876 \text{ см}^{-1}$ ). Повышение частоты колебаний молекулы NO происходит и при образовании координационной связи за счёт неподелённой пары электронов азота ( $2S_N$ )<sup>2</sup>.

Напротив, существенное понижение частоты колебаний NO наблюдается при присоединении электрона к молекуле и образовании на поверхности иона NO<sup>-</sup> ( $\nu_{\text{NO}^-} = 1500 - 1700 \text{ см}^{-1}$ ).

Кроме того, молекула NO может образовывать ковалентную или координированную связь с переходными металлами и их катионами. Механизм донирования d-электронов металла на  $\pi^*$ -орбиталь NO-связи делает частоту колебаний NO чрезвычайно чувствительной к типу поверхности, на которой она хемосорбируется. В таблице 1 представлены данные о поверхностных структурах адсорбционных комплексов молекул NO и NO<sub>2</sub> и соответствующих им частотах

колебаний на оксидах, обладающих сильными ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZrO}_2$ ) и слабыми ( $\text{MgO}$  и  $\text{NiO}$ ) электроноакцепторными кислотными центрами.

Исследование адсорбции  $\text{NO}$  на оксидах показало, что для этих катализаторов характерно наличие поверхностных нитратных ( $\text{NO}_3^-$ ) и нитритных ( $\text{NO}_2^-$ ) комплексов различной структуры (см. Табл.1). Предполагается, что образование нитритов и нитратов на поверхности оксидных адсорбентов происходит в результате взаимодействия молекул  $\text{NO}$  с поверхностным кислородом [3, 4].

Таблица 1 – Поверхностные структуры и соответствующие им частоты колебаний ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) адсорбционных комплексов молекул  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$  [4]

адсорбент	адсорбат	$\text{NO}^+$	$\text{M} \leftarrow \text{NO}$	$\rightarrow$ $\text{M} \leftarrow \text{NO}$	$\begin{array}{c} \text{M}-\text{O} \\ \diagup \text{NO} \\ \text{M}-\text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{M} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{NO} \\ \text{M} \diagdown \text{O} \diagup \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{M}-\text{O} \\   \\ \text{M}-\text{NO} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{M}^+\text{NO}_2^- \\ \text{M}-\text{O} \diagdown \\ \text{N} \\ \text{M}-\text{O} \diagup \end{array}$
Mg	NO						1420	1220
	$\text{NO}_2$	1935				1570 1310 1040 810 1480 1330	1390	1180
$\text{Al}_2\text{O}_3$	NO	2260	1980					1330
	$\text{NO}_2$	2260	1985		1620 1245 1600			1230
NiO	NO			1820		1560 1030 1560 1260		1220
	$\text{NO}_2$					1530 1280 1470 1030		
$\text{ZrO}_2$	NO	2260		1900		1520 1040		1280 1190
	$\text{NO}_2$	2250		2000 1940	1660 1260 1030 1590 1230			

Окисление  $\text{NO}$  на поверхности оксидов металлов происходит также и при высокотемпературной обработке в кислороде [5]. Методом ИК-спектроскопии на оксидах  $\text{Al}$ ,  $\text{Ti}$  и  $\text{Mg}$  наблюдали превращение нитроструктур в поверхностные нитраты при облучении УФ светом в присутствии кислорода [6, 7].

Взаимодействие адсорбированных молекул  $\text{NO}$  с кислородом поверхности оксидов металлов подтверждается данными ЭПР- и оптической спектроскопии. Парамагнитные формы, наблюдаемые при адсорбции  $\text{NO}$  на оксидах металлов при

комнатной температуре, приписываются молекулярному иону  $\text{NO}_2^{2-}$  [5, 8, 9]. Этому же иону приписывают и полосы поглощения с максимумами вблизи  $39000 \text{ см}^{-1}$  и  $34000 \text{ см}^{-1}$ , индуцируемые на  $\text{MgO}$  при адсорбции  $\text{NO}$ . Появление этих поверхностных соединений объясняется взаимодействием молекул  $\text{NO}$  с координационно ненасыщенными ионами кислорода:

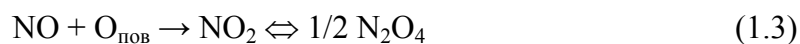


Полоса с максимумом в области  $28000 \text{ см}^{-1}$ , по мнению этих же авторов, соответствует  $\text{NO}_2^-$ , появляющимся на поверхности при последующем взаимодействии с  $\text{O}$ :



Изменение оптических свойств поверхности  $\text{MgO}$  отмечается и при фотоактивированной адсорбции молекул  $\text{NO}$  [10].

В литературе появление иона нитрозония на поверхности интерпретируется неоднозначно. Так, например, предполагается [4], что в результате взаимодействия молекул  $\text{NO}$  с кислородом поверхности возможно образование димеров,



которые в силу своей нестабильности распадаются, сосуществуя в виде  $\text{NO}^+$  и  $\text{NO}_3^-$ :



Такой механизм, по-видимому, имеет место на цеолитах, где ион  $\text{NO}^+$  наблюдали методом спектроскопии комбинационного рассеяния [11] в условиях мономер-димерного равновесия. Однако, на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$   $\text{NO}^+$  в составе такой группировки не наблюдался. Появление иона нитрозония объясняется частичным переходом разрыхляющего электрона молекулы  $\text{NO}$  к катиону поверхности, например, на  $\text{MgO}$  и  $\text{CaO}$ , а на таком оксиде как  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - в результате реакции  $\text{NO}$  с напряженным кислородным мостиком поверхности:



ЭПР-методом при температуре сжиженного азота наблюдалась парамагнитная форма адсорбированных молекул  $\text{NO}$ , которые легко удалялись с поверхности при откачке [5]. Исследование сверхтонкой структуры таких комплексов позволило установить, что в качестве акцепторного центра при этом выступают ионы металлов [9].



### 1.1.2 Диоксид азота

Молекула  $\text{NO}_2$ , адсорбируясь на поверхности оксидов металлов, как и  $\text{NO}$ , взаимодействует с кислородом поверхности. Однако, в отличие от  $\text{NO}$ , которая адсорбируется преимущественно в виде поверхностных нитроструктур,  $\text{NO}_2$  по данным ИК-спектроскопии [4, 7] образует устойчивые поверхностные нитраты. Анализ адсорбции  $\text{NO}_2$  на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , выполненный методом спектроскопии комбинационного рассеяния с идентификацией продуктов поверхностной реакции, показал, что диоксид азота хемосорбируется на поверхностном кислороде, образуя нитрат-ионы  $\text{NO}_3^-$  [11].

Наблюдаемое на оксидах металлов электроотрицательное зарядовое состояние адсорбированных молекул  $\text{NO}_2$  приписывается парамагнитной форме  $\text{NO}_2^{2-}$  [5]. Отмечается также, что наблюдаемый при этом ЭПР сигнал идентичен сигналу, который возникает на поверхности  $\text{ZnO}$  при взаимодействии  $\text{NO}$  с ионом кислорода решетки оксида.

В ряде работ [4, 5] на основании анализа ЭПР- и ИК-спектров отмечается, что часть молекул  $\text{NO}_2$  адсорбируется диссоциативно, образуя на поверхности формы, аналогичные тем, которые возникают при адсорбции  $\text{NO}$ .

### 1.1.3 Закись азота

Молекула  $\text{NO}_2$  используется в качестве молекулярного зонда при изучении электронных свойств поверхностных центров [12]. При адсорбции этих молекул на оксидных полупроводниках [13] идет процесс диссоциативного захвата электрона, сопровождающийся выделением  $\text{N}_2$  в газовую фазу и появлением на поверхности радикальных форм кислорода:



Теоретический расчет [14] электронной структуры основного состояния анион-радикала  $\text{N}_2\text{O}^-$  показывает, что захват электрона молекулой  $\text{N}_2\text{O}$  приводит к снижению ее симметрии и ослаблению связи  $\text{N}=\text{O}$ . Рассмотрение различных путей распада этой молекулы при каталитическом разложении приводит к такой последовательности стадий реакции взаимодействия с поверхностью, когда вылет в газовую фазу  $\text{N}_2$  должен сопровождаться появлением на активном центре радикальной частицы  $\text{O}_{\text{ads}}^-$ , что зафиксировано на  $\text{MgO}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . При исследовании

оксида магния с избыточной концентрацией  $F_s^+(H)$ -центров на поверхности адсорбции закиси азота также сопровождалась распадом молекул  $N_2O$ , но при этом в спектрах диффузного отражения образца исчезало поглощение  $F_s^+(H)$  дефекта (полосы с  $\lambda_{max} = 714$  и  $1252$  нм) и появлялись полосы поглощения в области 394 и 420 нм, присутствие которых связывали с адсорбированными формами кислорода  $(O_2^-)_s$  и  $(O_3^-)_s$ , идентифицируемыми ЭПР-методом.

Кинетические [15] и масс-спектрометрические [16] исследования процесса взаимодействия закиси азота с оксидами металлов подтверждают тот факт, что при взаимодействии с твердой фазой происходит разложение  $N_2O$ : в газовой фазе основным продуктом является  $N_2$ , а кислород остается связанным с поверхностью.

На поверхности оксидов металлов возможно появление слабосвязанной формы адсорбированных молекул  $N_2O$  [4, 17]. Они обладают характерной полосой поглощения в ИК области, интенсивность которой находится в прямой зависимости от давления  $N_2O$ . При адсорбции  $N_2O$  отмечается появление не только  $O^-$ -частиц, но и других радикальных форм кислорода, таких как  $O_2^-$  и  $O_3^-$ , а также образование продуктов, не наблюдаемых методом ЭПР.

Образование адсорбированных молекул  $N_2O$  обнаружено на оксиде титана [7] в ходе фотодиспропорционирования NO:



Образование  $N_2O$  на поверхности происходит при взаимодействии NO с координационно ненасыщенными ионами кислорода [18]:



На активированной поверхности оксида цинка появление  $N_2O$  при адсорбции NO объясняется реакцией взаимодействия локализованных электронов с молекулами оксида азота:



Последующее взаимодействие NO с образовавшимися ионами  $O^-$  приводит, в свою очередь, к появлению нитратных структур.

Таким образом, на основании рассмотренных выше литературных данных можно считать, что в настоящий момент не существует единой точки зрения на

механизм взаимодействия оксидов азота с поверхностными центрами. Кроме того, очевидно, что процессы взаимодействия сильно зависят от природы рассматриваемого объекта и, в частности, от природы центров поверхности.

## **1.2 Выбор объектов исследования**

На основании обзора литературных данных с очевидностью следует, что на оксидах алюминия и бериллия, которые являются широкозонными диэлектриками, появление поглощения вне зоны собственного поглощения может быть связано только с дефектами структуры. Поэтому представляется, что привлечение адсорбционного метода для изучения оптических свойств поверхности открывает уникальные возможности изучения природы поверхностных центров.

В качестве молекул адсорбатов выбраны  $O_2$ ,  $N_2O$ ,  $NO$ , электронная структура которых позволяет эффективно использовать их при анализе взаимодействий с центрами различной природы. Кроме того, исследование реакций с участием этих молекул представляет практическую ценность.

В качестве адсорбентов взяты наиболее широкозонные оксиды –  $BeO$  и  $Al_2O_3$ , что позволило проведение оптических исследований поверхностных комплексов с участием адсорбированных молекул в условиях, исключающих наложение межзонных переходов. Важно также, что эти оксиды известны как эффективные фотокатализаторы ряда химических реакций.

## **2 Оптические свойства и каталитическая активность кислородсодержащих центров поверхности, индуцируемых УФ-облучением на оксидах алюминия и бериллия в присутствии молекул O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O и NO**

### **2.1 Влияние адсорбированного кислорода на процессы взаимодействия NO с оксидами алюминия и бериллия**

С целью проверки гипотезы, касающейся возможности поверхностным формам кислорода выступать в качестве центров адсорбции NO, были выполнены эксперименты по адсорбции NO на оксидах алюминия и бериллия, предварительно облученных в кислороде.

Исследуемые образцы облучали в O<sub>2</sub>, затем вакуумировали, после чего в кювету напускали стандартную порцию NO, и снимали кинетику адсорбции.

Манометрически наблюдаемые кривые адсорбции NO при напуске газа на образец оксида бериллия с предварительно фотоадсорбированным кислородом приведены на рис. 2.1. Сравнение кинетических кривых темновой адсорбции (кривая 1), адсорбции «по памяти» (кривая 2) и адсорбции NO на образец, подвергнутый облучению в O<sub>2</sub> различное время (кривые 3 и 4), позволяет сделать о том, что появление адсорбированного кислорода оказывает существенное влияние на процессы взаимодействия NO с поверхностью адсорбентов.

Масс-спектрометрический анализ адсорбированной фазы, проведенный на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> после адсорбции NO на образце, поверхность которого содержала фотоадсорбированный кислород, позволил установить, что в ходе взаимодействия NO с поверхностными формами адсорбированного кислорода образуются только те структуры, которые связаны с окислением NO на поверхности (рис. 2.2), поскольку другие десорбирующиеся продукты – молекулы NO ( $T_{\max} \approx 300$  K) и N<sub>2</sub>O ( $T \approx 380$  K) выделяются в количестве, не превышающем темнового значения. Так как вытеснения O<sub>2</sub> в газовую фазу при напуске NO не наблюдалось, а в ермодесорбционном спектре изначально адсорбированного кислорода (см. рис. 2.2, кривая 1) исчезают низкотемпературные группы десорбирующихся молекул (см. рис. 2.2, кривая 2) можно заключить, что NO действительно взаимодействует и причем не со всеми, а только с низкотемпературными формами кислорода на поверхности. Согласно термодесорбционным данным, NO реагирует с кислородом,

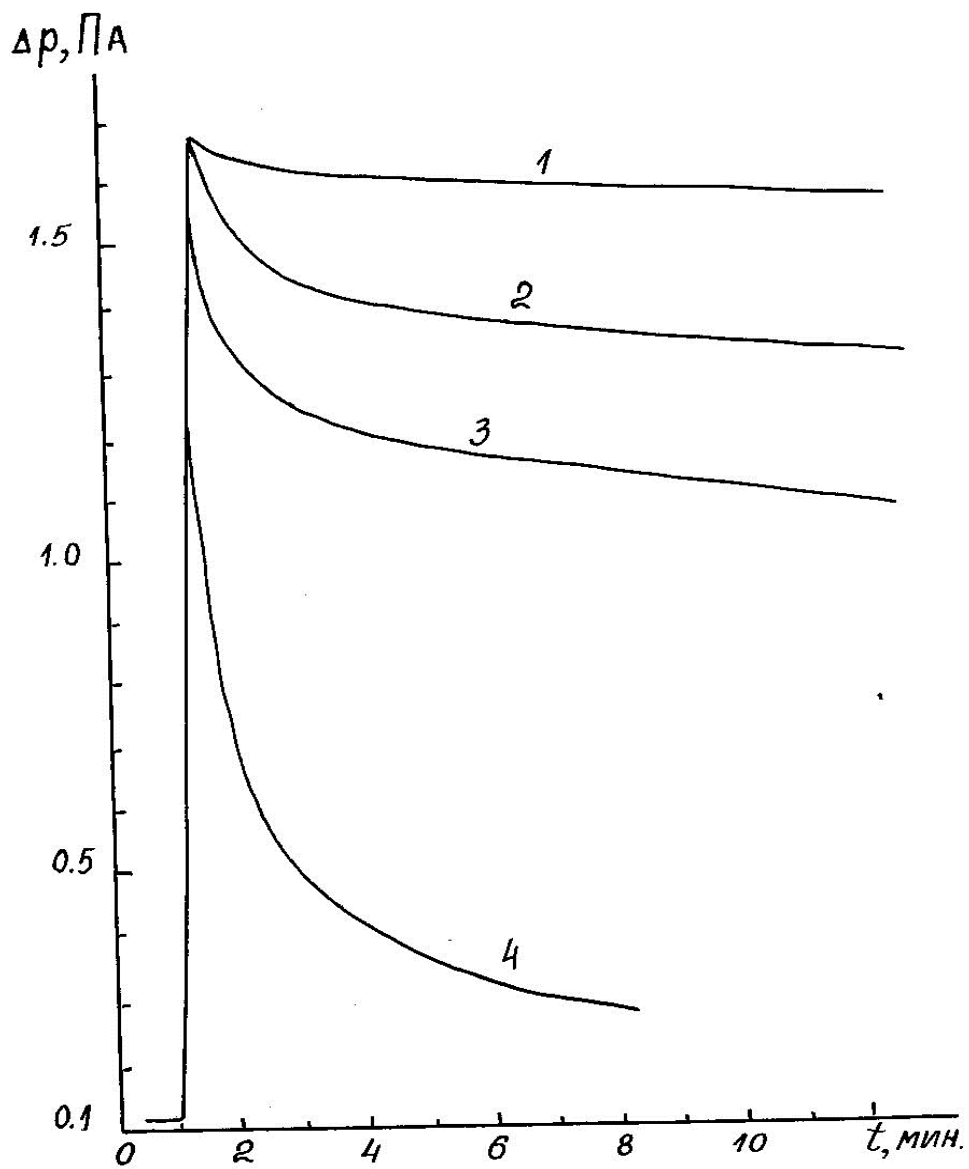


Рисунок 2.1 - Манометрически наблюдаемые кривые адсорбции NO на BeO.

1 – в темновых условиях,

2 – после предварительного облучения в вакууме,

3, 4 – после предварительного облучения в  $O_2$  в течение 25 минут и 2 часов соответственно.

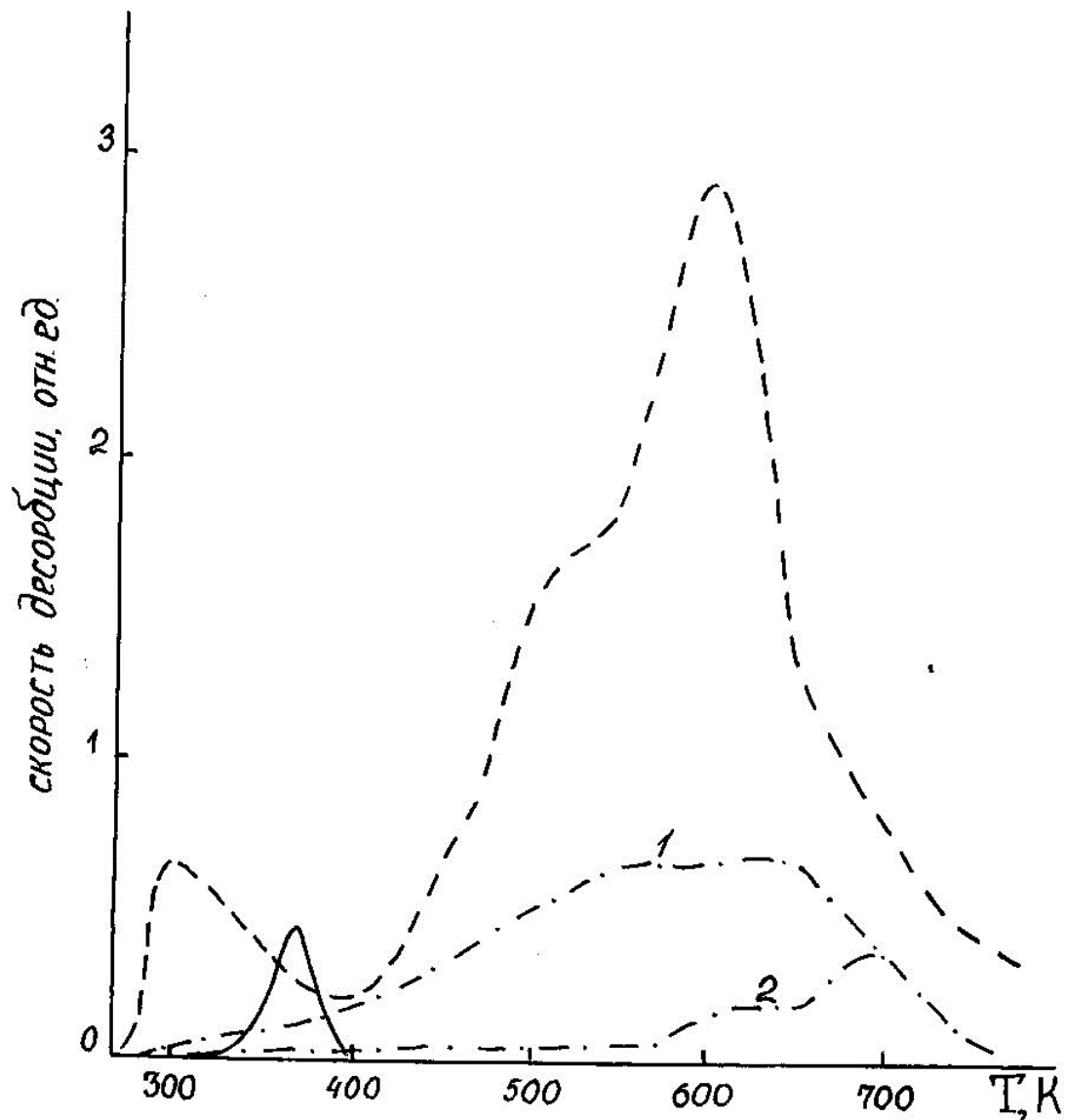


Рисунок 2.2 - Термодесорбционные спектры молекул, выделяющихся с поверхности  $Al_2O_3$  после адсорбции молекул NO на предварительно фотосорбированный кислород (сплошная линия –  $m/e = 44$  а.е.м., пунктирная –  $m/e = 30$  а.е.м., штрихпунктирная –  $m/e = 32$  а.е.м.).

1 – исходный спектр фотосорбированного кислорода,

2 – термодесорбционный спектр  $O_2$  после напуска NO.

который выделяется в области температур ниже 600 К, образуя при этом устойчивые поверхностные комплексы, в состав которых входят кислородсодержащие центры поверхности и молекулы NO.

Аналогичные выводы можно сделать, анализируя термодесорбционные спектры, полученные в режиме изменения общего давления при взаимодействии NO с оксидом бериллия (рис.2.3.), фотоактивированным облучением в кислороде.

## **2.2 Спектры поглощения кислородсодержащих поверхностных центров Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и BeO**

### **2.2.1 Генерация центров окраски оксида бериллия при облучении в O<sub>2</sub>**

Воздействие УФ квантов света на гетерогенную систему O<sub>2</sub>/BeO, приводящее к фотоадсорбции O<sub>2</sub>, сопровождается изменениями в спектрах диффузного отражения образца. Это выражается в появлении широкой полосы поглощения с  $\lambda_{\max} \approx 330$  нм, интенсивность которой коррелирует с количеством фотоадсорбированного кислорода (рис. 2.4).

Наибольшая величина относительного изменения в максимуме полосы достигает порядка 16 % при покрытии  $10^{-3} - 10^{-4}$  монослоя, что близко к предельному для фотосорбированного кислорода. Полоса не может быть наведена УФ облучением в вакууме или в водороде, аддитивным окрашиванием образца в окислительной (O<sub>2</sub>) или восстановительной (H<sub>2</sub>) атмосфере при температуре 1050 К, а также прогревом в вакууме вплоть до 1300 К. Наведенное поглощение длительное время способно сохраняться в вакууме (при комнатной температуре при давлении  $10^{-4}$  Па за 240 часов относительное уменьшение интенсивности не превысило 38 %).

Естественно связать индуцируемое УФ светом поверхностное поглощение с максимумом в области 330 нм с устойчивыми формами фотоадсорбированного кислорода или поверхностными центрами, наведенными засветкой в кислороде.

Анализ термического отжига наведенной облучением в кислороде полосы поглощения показал, что отжиг центров окраски носит характер термически активированного процесса и сопровождается десорбцией кислорода, причем ход кривой термического отжига в пределах погрешности является одинаковым как в режиме непрерывной откачки, так и в условиях выделения молекул O<sub>2</sub> в замкнутый объем кюветы, когда не исключается возможность процесса реадсорбции (рис. 2.5).

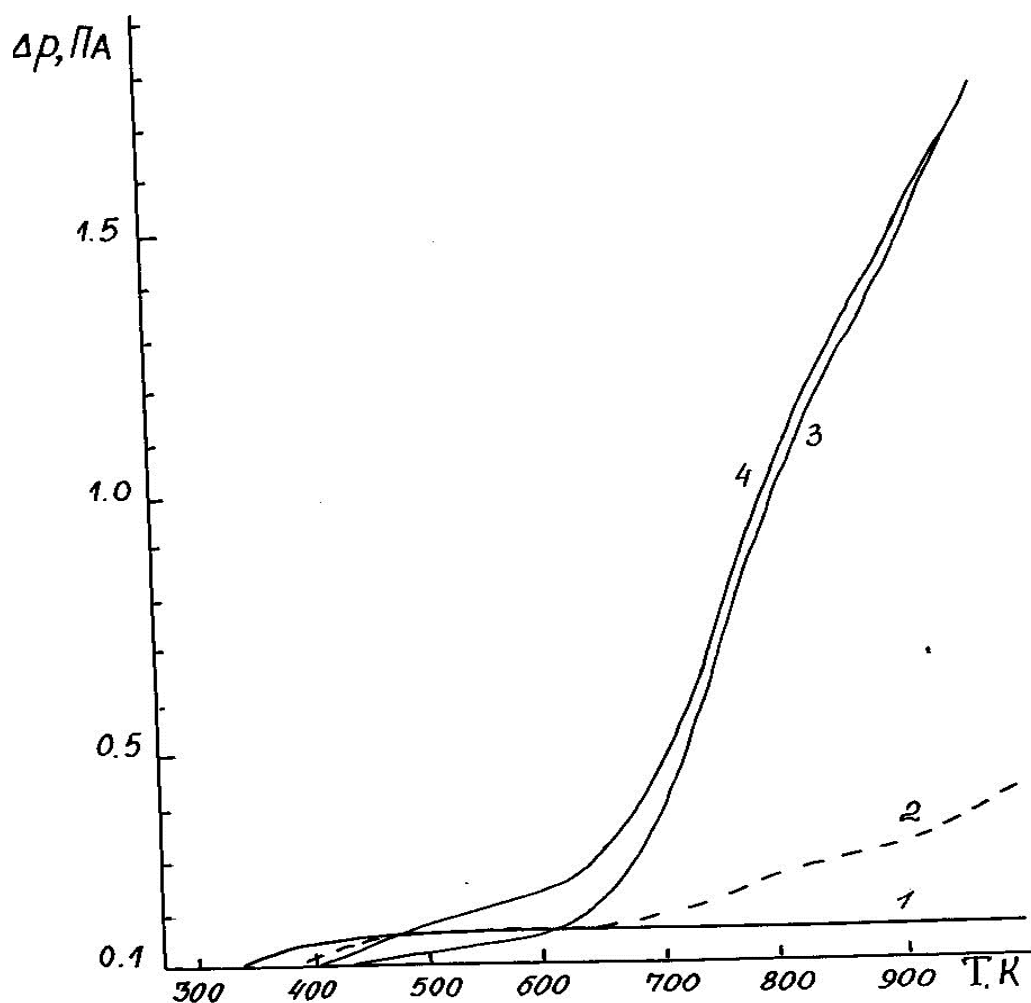


Рисунок 2.3 - Термодесорбционные спектры адсорбированной фазы, полученные на BeO в режиме термовыделения в замкнутый объём.

1 – темновая адсорбция NO,

2 – адсорбция NO после 2 часов облучения в вакууме,

3 – адсорбция NO на образец, 2 часа облучавшийся в кислороде,

4 – фотосорбция NO\*.

\* – Спектральные проявления адсорбции NO в 3 и 4 случаях одинаковые.



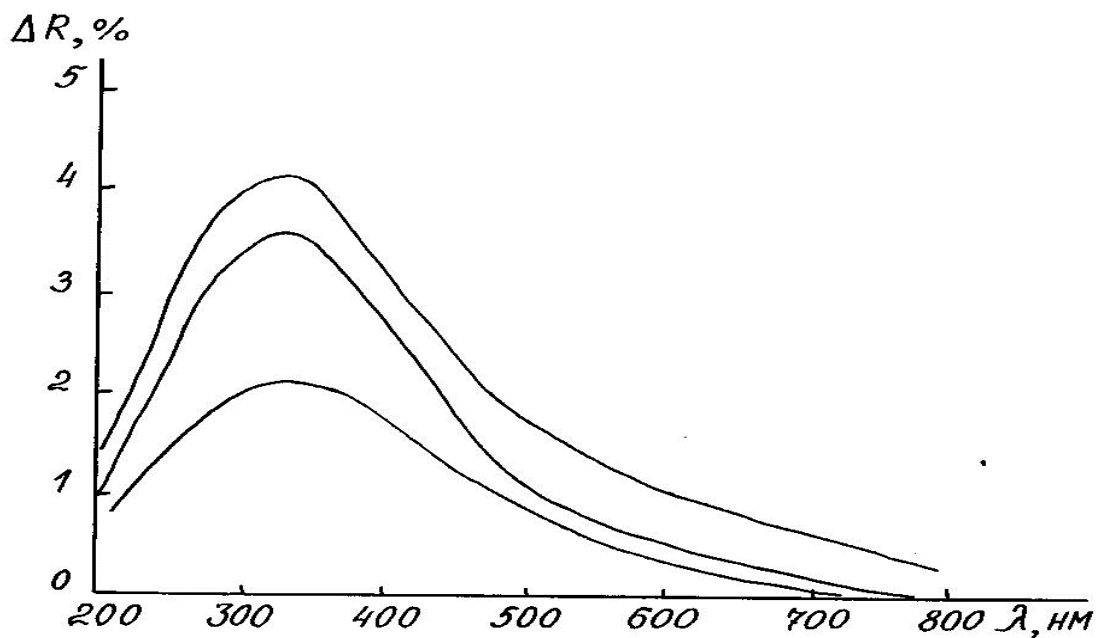


Рисунок 2.4 - Окрашивание BeO в атмосфере  $\text{O}_2$  при облучении УФ светом.  
1, 2, 3 – поглощение, наводимое за время 25, 75 и 120 минут, соответственно.

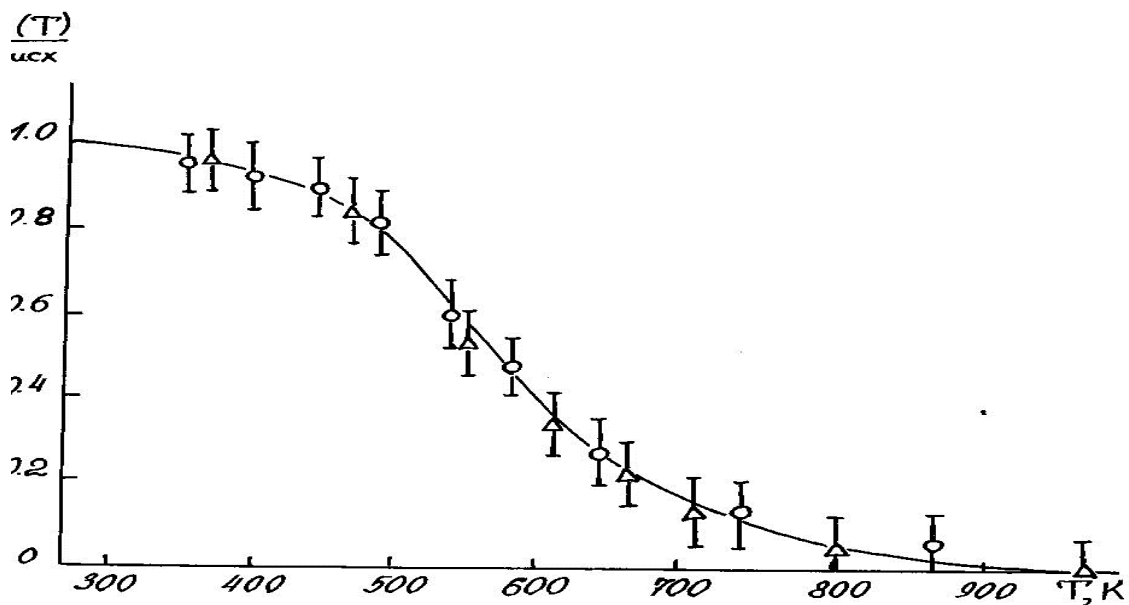


Рисунок 2.5 - Кривая отжига центров окраски.

$\Delta$  - соответствуют режиму нагрева в условиях непрерывной откачки,  
 $\circ$  - получены в режиме выделения  $\text{O}_2$  в замкнутый объём кюветы.

Сопоставление кривой термического отжига центров окраски с термодесорбционным спектром выделяемого с поверхности кислорода позволяет установить, что поглощение, наводимое засветкой в кислороде, обусловлено присутствием на поверхности низкотемпературных форм адсорбированных молекул ( $T_{\text{дес}} < 700 \text{ K}$ ), что позволяет связать наблюдаемое изменение спектральных характеристик оксида не со всей массой адсорбированного кислорода, а не с определенной группой молекул на поверхности.

Индукцируемое облучением в  $O_2$  поверхностное поглощение, устойчиво сохраняющееся в вакууме, практически сразу пропадает при напуске  $H_2$  и  $NO$ . Отбеливающее действие водорода и  $NO$  указывает на достаточно высокую реакционную способность поверхностных структур, поглощающих в исследуемом оптическом диапазоне.

Исчезающая при адсорбции  $NO$  длинноволновая полоса поглощения, обусловленная присутствием на поверхности адсорбированных молекул  $O_2$ , заменяется поглощением в коротковолновой области, которое, как будет показано в дальнейшем, является характерным для продуктов окисления  $NO$  на поверхности.

Напротив, продукты поверхностных реакций, которые появляются при взаимодействии водорода с фотоадсорбированным кислородом, не имеют полос поглощения, обусловленных электронными переходами в наблюдаемом спектральном диапазоне на длинах волн от 200 до 800 нм. Напуск  $H_2$  приводит к полному отбеливанию образца. Взаимодействие водорода с  $BeO$ , предварительно облученном в  $O_2$ , сопровождается, как известно, окислением водорода и появлением на поверхности гидроксильных групп.

Масс-спектрометрические данные позволяют установить, что при напуске  $H_2$  на образец, на поверхности которого находится фотоадсорбированный  $O_2$ , из общего числа поверхностных форм кислорода в термодесорбционном спектре исчезают преимущественно низкотемпературные группы адсорбированных молекул (рис. 2.6). Вытеснения  $O_2$  с поверхности при этом не наблюдается. Отбеливающее действие водорода, таким образом, подтверждает связь поверхностного поглощения, наводимого УФ облучением в  $O_2$ , с низкотемпературными формами адсорбированных молекул.

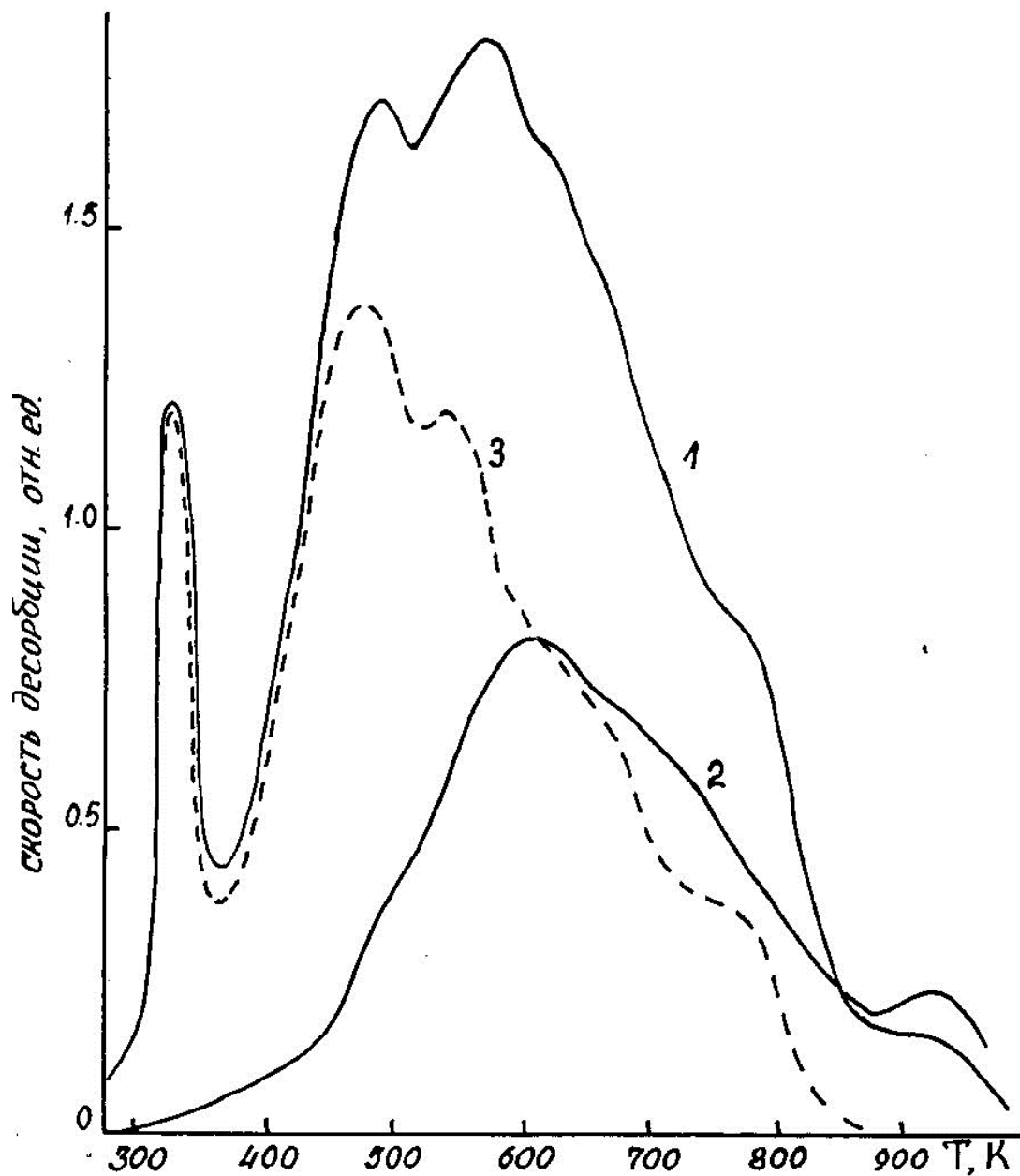


Рисунок 2.6 - Термодесорбционные спектры.

- 1 – Термодесорбционный спектр  $O_2$ , фотоадсорбированного на  $BeO$ ,
- 2 – Термодесорбционный спектр остающегося на поверхности кислорода после напуска  $H_2$ ,
- 3 – (пунктирная кривая) – Термодесорбционный спектр кислородных форм, взаимодействующих с водородом.

### 2.2.2 Спектральное проявление фотоактивированной реакции гетерогенного разложения молекул N<sub>2</sub>O

Исследование гетерогенной системы N<sub>2</sub>O/BeO показало, что взаимодействие молекул N<sub>2</sub>O с оксидом бериллия без облучения сопровождается адсорбцией этих молекул на поверхностных центрах, десорбция с которых происходит при T<sub>max</sub> = 430 ± 20 К. Появление адсорбированных молекул N<sub>2</sub>O не влияет на изменение спектральных характеристик оксида.

Изменение спектральных свойств поверхности оксида бериллия происходит при воздействии УФ облучения на гетерогенную систему N<sub>2</sub>O/BeO и выражается в появлении в спектрах диффузного отражения образца полосы с λ<sub>max</sub> ≈ 330 нм, идентичной полосе, наблюдавшейся при фотоадсорбции кислорода (рис. 2.7).

Эксперименты по облучению BeO в атмосфере закиси азота нельзя считать методически вполне корректными, поскольку сами молекулы N<sub>2</sub>O, находящиеся в газовой фазе, могут поглощать коротковолновое излучение и испытывать фотохимические превращения, минуя адсорбированную фазу. С целью проверки возможности образования активных форм кислорода в ходе облучения газообразных молекул N<sub>2</sub>O был проведен ряд экспериментов, в которых образец, предварительно выдержанный в N<sub>2</sub>O, затем облучали в вакууме. В серии таких опытов было показано, что при поглощении УФ квантов света происходит фоторазложение остающихся на поверхности после вакуумирования адсорбированных молекул N<sub>2</sub>O. Предельный выход молекул N<sub>2</sub> в газовую фазу при этом определяется числом предварительно адсорбированных молекул N<sub>2</sub>O, а величина оптического поглощения, отвечающего присутствию на поверхности адсорбированного кислорода, находится в прямой зависимости от количества выделившихся в газовую фазу молекул N<sub>2</sub> (см. рис. 2.7, кривые 2 и 3).

Поскольку, согласно масс-спектрометрическим данным, при облучении в N<sub>2</sub>O на поверхности оксида бериллия образуются такие же формы адсорбированного кислорода, как и при облучении в O<sub>2</sub>, можно считать, что и в этом случае ответственными за поглощение являются поверхностные формы адсорбированного кислорода.

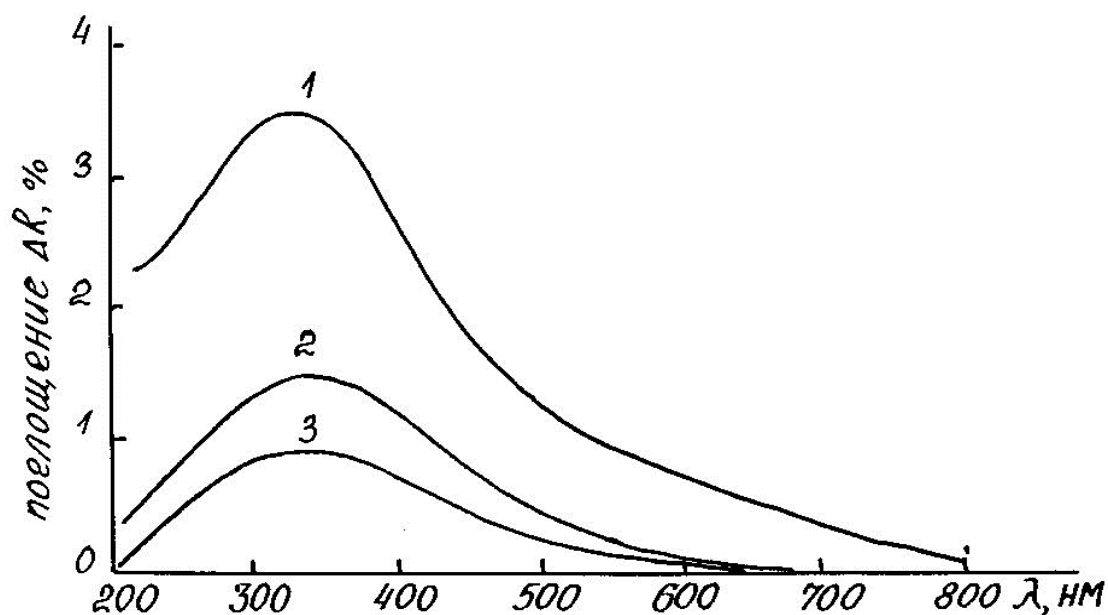


Рисунок 2.7 - Оптическое поглощение, наводимое на BeO.

1 – Оптическое поглощение, наводимое на BeO при облучении в  $N_2O$ .

2, 3 – Полосы поглощения, наводимые на образце BeO с предварительно адсорбированными молекулами  $N_2O$  (облучение проводилось в условиях вакуума; изменение давления в кювете, пропорциональное количеству выделившихся молекул  $N_2$ , составило 1,3 Па и 0,6 Па, соответственно).

Образцы, подвергнутые облучению в  $N_2O$ , так же, как и после облучения в кислороде, обнаруживают повышенную адсорбционную активность к  $H_2$  и  $NO$ , сопровождаемую химическим взаимодействием этих молекул с оптически активными формами кислорода на поверхности. И, аналогично, взаимодействие с водородом приводит к исчезновению наводимого поглощения, а при напуске  $NO$  одновременно с обесцвечиванием в длинноволновой области появляется поглощение, характерное для продуктов окисления  $NO$  на поверхности.

Таким образом, воздействие УФ облучения на молекулы  $N_2O$ , адсорбируемые поверхностью оксида бериллия, индуцирует гетерогенный распад этих молекул, сопровождаемый, как и в случае фотоадсорбции кислорода, появлением на поверхности структур, поглощающих свет в том же спектральном диапазоне с  $\lambda_{max} \approx 330$  нм.

### 2.2.3 Спектры поглощения продуктов окисления $\text{NO}_2$ на поверхности оксида бериллия

Адсорбция молекул  $\text{NO}_2$  на поверхности  $\text{BeO}$  интересна прежде всего с точки зрения специфического проявления нитратных структур, преимущественно образуемых при гетерогенном взаимодействии этих молекул с оксидами металлов.

Диоксид азота активно адсорбируется на поверхности  $\text{BeO}$  без дополнительного облучения. Вид термосорбционных спектров существенным образом определяется общим заполнением поверхности. При малых покрытиях ( $\theta \approx 2\%$ ) термодесорбционный спектр адсорбированной фазы представляет собой группу относительно хорошо разрешенных пиков (рис. 2.8, кривая 1). Сравнение термодесорбционных спектров адсорбированных молекул  $\text{NO}_2$  с термодесорбционными спектрами фотоадсорбированных молекул  $\text{NO}$  при близких значениях покрытий (см. рис. 2.8, кривая 2) показывает совпадение положений десорбционных максимумов.

Спектральное проявление адсорбции  $\text{NO}_2$  при малых покрытиях характеризуется появлением такой же коротковолновой полосы, какую можно наблюдать при облучении гетерогенной системы  $\text{NO}/\text{BeO}$  (рис. 2.9).

Пользуясь хорошим разрешением термодесорбционных спектров адсорбированных молекул  $\text{NO}_2$  в высокотемпературной области, путем последовательного нагрева и откачки выделяющихся продуктов, удалось установить, что коротковолновое поглощение, связываемое с образованием окисленных структур  $\text{NO}_x$ , сопоставимо с наиболее устойчивой формой адсорбированных молекул, максимум десорбции которой наблюдается при  $T_{\max} \approx 950 \text{ K}$ .

### 2.2.4 Фотодиспропорционирование $\text{NO}$

При облучении гетерогенной системы  $\text{NO}/\text{BeO}$  в замкнутом объеме наблюдается сложная кинетика оптических полос. Одновременно с фотоадсорбцией  $\text{NO}$  увеличивается интенсивность коротковолновой полосы. По мере облучения давление над образцом достигает минимального значения и начинает расти (рис. 2.10), что согласно масс-спектрометрическим данным, связано с расходом  $\text{NO}$  в газовой фазе и манометрически преобладающим процессом выделения  $\text{N}_2$ . При

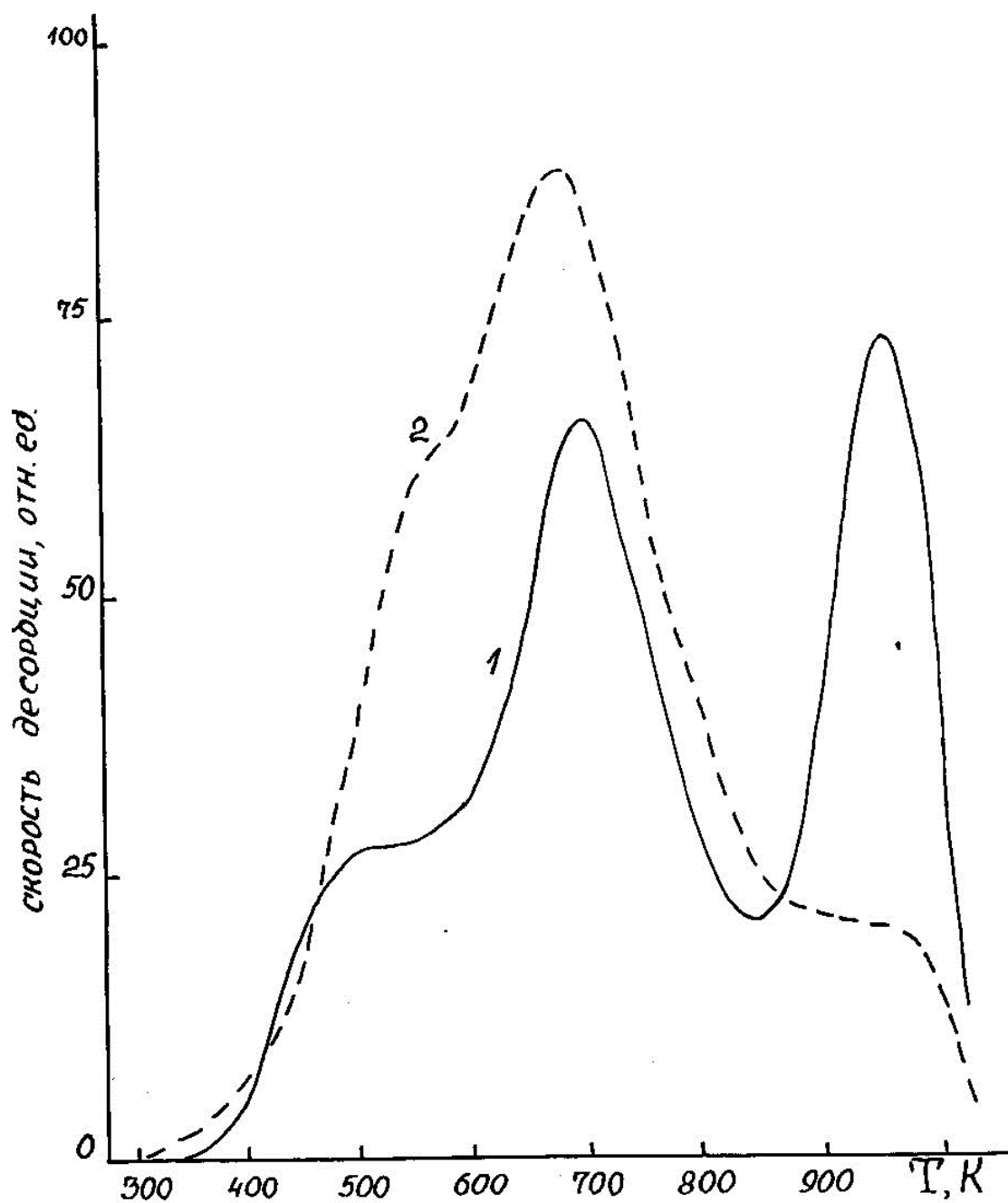


Рисунок 2.8 - Термодесорбционные спектры.

1 – Термодесорбционный спектр адсорбированных молекул  $\text{NO}_2$  ( $\theta \approx 2\%$ ).

2 – Термодесорбционный спектр фотосорбированных молекул  $\text{NO}$  ( $\theta \approx 2\%$ ).

Поглощение,  $\Delta R$ , %

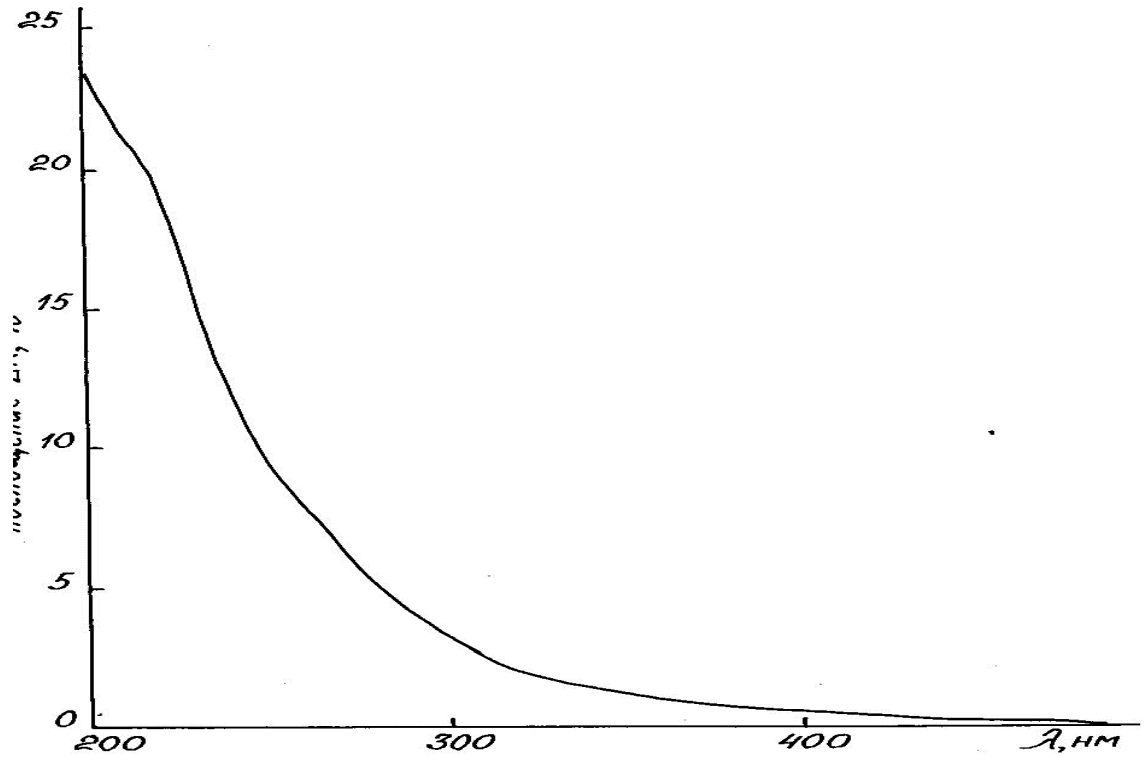


Рисунок 2.9 - Поглощение, наблюдаемое на поверхности оксида бериллия после темнового взаимодействия с молекулами  $\text{NO}_2$  или после облучения в  $\text{NO}$ .

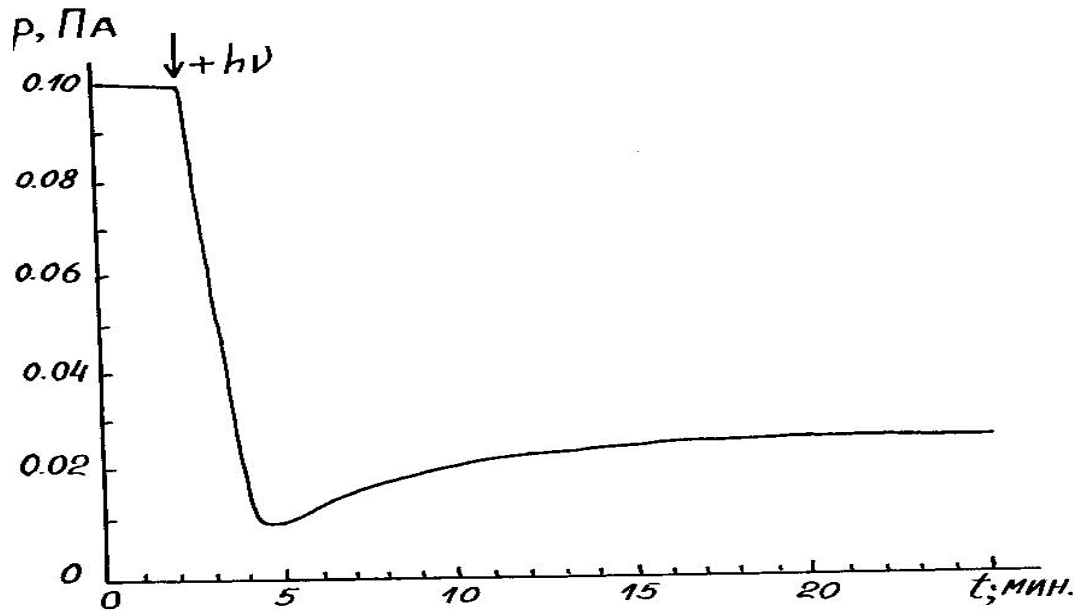


Рисунок 2.10 - Кинетика изменения давления при облучении системы  $\text{NO}/\text{BeO}$  в замкнутом объёме.



этом к коротковолновой полосе добавляется поглощение с  $\lambda_{\max} \approx 330$  нм (рис. 2.11), которое может проявляться в результате фотокаталитического распада адсорбированной  $N_2O$ .

Масс-спектрометрические измерения в совокупности с данными оптических спектров диффузного отражения позволяют сделать следующий вывод. При облучении гетерогенной системы  $NO/BeO$  протекает реакция фотоактивированного диспропорционирования  $NO$  с образованием окисленных форм, которые ответственны за коротковолновое поглощение, и адсорбированной  $N_2O$ .

Закись азота под действием света претерпевает фотораспад, что приводит к выделению  $N_2$  в газовую среду и появлению на поверхности кислорода, присутствие которого обнаруживается по характерной полосе поглощения с  $\lambda_{\max} \approx 330$  нм. При этом соответствующие формы адсорбированного кислорода, являясь активными поверхностными центрами окисления  $NO$ , не проявляются в спектрах отражения при наличии молекул окиси азота в газовой фазе.

### **2.2.5 Окрашивание $Al_2O_3$ при фотостимулированных реакциях с молекулами $O_2$ , $N_2O$ , $NO$ и $NO_2$**

Основные изменения в оптических спектрах диффузного отражения, наблюдаемые при фотоадсорбции газообразных молекул  $N_2O$  и  $O_2$ , а также  $NO$  и  $NO_2$  на оксиде алюминия, аналогичны тому, что имеет место и на оксиде бериллия. Адсорбция молекул  $NO$  под действием УФ квантов света сопровождается появлением интенсивной полосы поглощения в коротковолновой области спектра (рис. 2.12, кривая 1). Поглощение, наводимое адсорбцией  $NO$  на предварительно фотоадсорбированный кислород (см. 2.12, кривая 2), а также темновой адсорбцией  $NO$  в случае больших покрытий (см. рис. 2.12, кривая 3), когда на поверхности образуются преимущественно продукты окисления  $NO$ , позволяет связать поглощение с  $\lambda_{\max} \approx 210$  нм именно с этими продуктами. При нагреве образца до температуры порядка 400 К, при которой с поверхности выделяются низкотемпературные группы адсорбированных молекул  $NO$  и  $NO_2$ , из оптических спектров исчезает полоса поглощения с  $\lambda_{\max} \approx 350 - 360$  нм, оставляя неизменным поглощение в коротковолновой области. Фотоактивированная адсорбция  $NO_2$

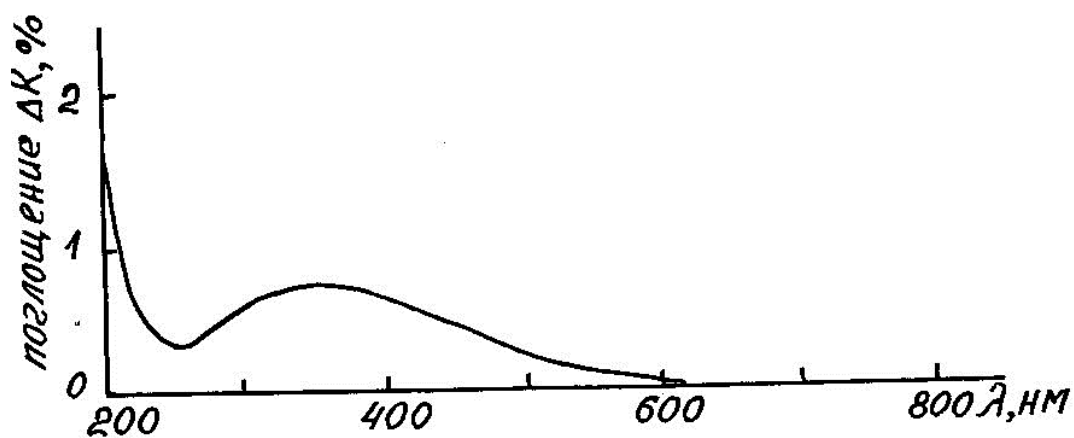


Рисунок 2.11 - Наведенное поглощение после УФ облучения гетерогенной системы NO/BeO в замкнутом объеме.

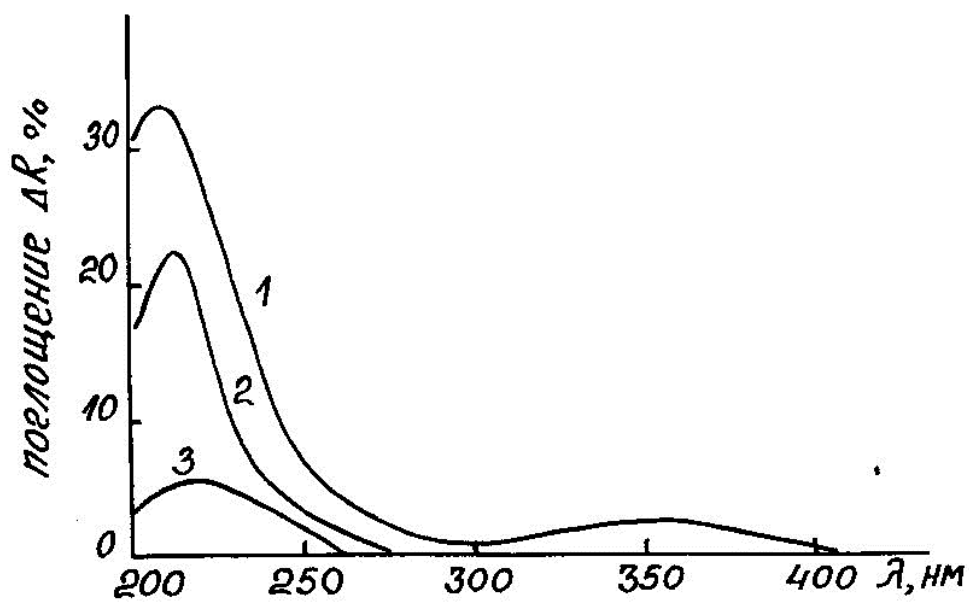


Рисунок 2.12 - Поглощение, наводимое на оксиде алюминия.

- 1 – при облучении в атмосфере NO,
- 2 – при адсорбции NO на предварительно фотоадсорбированный кислород,
- 3 – после темновой адсорбции NO при больших давлениях.

сопровождалась появлением характерного поглощения с  $\lambda_{\text{max}}$  вблизи 200 нм и плечом в районе 270 нм (рис. 2.13).

Для интерпретации полученных спектров поглощения полезно привлечь известные данные о полосах поглощения типичных несопряженных хромофорных групп. Спектральные области поглощения азотсодержащих хромофоров и соответствующие им типы электронных переходов представлены в таблице 2.

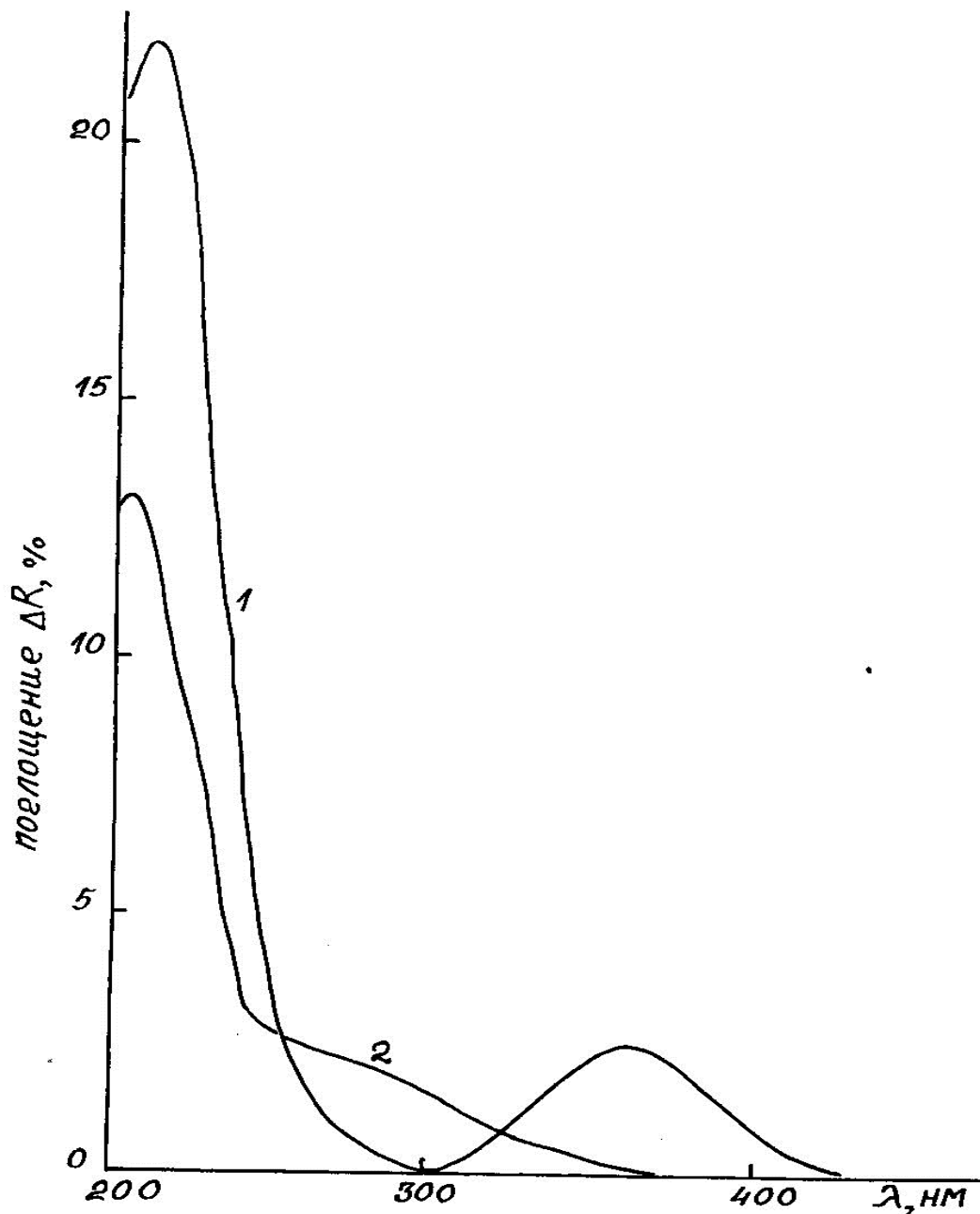


Рисунок 2.13 - Изменение спектральных характеристик поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при фотоадсорбции  $\text{NO}$  (1) и  $\text{NO}_2$  (2).

Таблица 2 - Поглощение типичных несопряженных азотсодержащих хромофорных групп

Хромофорная группа	Тип электронных переходов	Спектральная область поглощения ( $\lambda$ , нм)
R-NO <sub>2</sub>	n→π*	270 -280
	π→π*	200 – 210
RONO	n→π*	350
	π→π*	220
RNO (мономер)	n→π*	600 – 650
		300
RN=NR	n→π*	350 – 370
	π→π*	200

Проводя аналогии между радикалами R и центрами поверхности по принципу устойчивости химических связей, можно сказать, что в гетерогенной системе NO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> основной вклад в поверхностное поглощение дают структуры типа R-NO<sub>2</sub>, в которых связь с поверхностью осуществляется через атом кислорода, приводящее к появлению ионов лигандов NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Этому выводу не противоречат данные ИК-спектроскопии [6], а также данные, полученные методом спектроскопии комбинационного рассеяния [11] для системы NO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, согласно которым основными поверхностными структурами при адсорбции двуокиси азота на γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> являются координированные с атомами алюминия нитрат-ионы NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Кроме того, свободные ионы лиганды NO<sub>3</sub><sup>-</sup> имеют характерную полосу поглощения с λ<sub>max</sub> на 204 нм, в отличие от ионов NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, которые имеют максимум поглощения на длине волны порядка 210 нм. С этой точки зрения коротковолновое поглощение (λ<sub>max</sub> ≈ 210 нм), вызываемое фотоадсорбцией NO и адсорбцией этих молекул на предварительно фотоадсорбированный кислород, можно было бы приписать поверхностным ионам NO<sub>2</sub><sup>-</sup>.

Поглощение в области длин волн с λ<sub>max</sub> порядка 350 – 360 нм, возникающее при облучении оксида алюминия в NO, можно было бы объяснить запрещенным n→π\* переходом в поверхностной структуре типа RONO (см. таблицу 2). Однако, основываясь на данных термического отжига и на том факте, что при облучении в NO наблюдается существенный рост числа адсорбированных молекул N<sub>2</sub>O, более

вероятно приписать эту полосу поверхностным структурам с двойной N=N связью. В качестве таких структур могут выступать хемосорбированные молекулы N<sub>2</sub>O или димерные структуры из молекул NO.

Облучение оксида алюминия в O<sub>2</sub> и в N<sub>2</sub>O аналогично тому, как это имеет место на BeO, также сопровождается изменением отражательных свойств поверхности, что проявляется в наведении широкой полосы поглощения с максимумом в области 400 – 410 нм.

Появление этой полосы поглощения отмечено при фотоактивированной адсорбции кислорода на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Среди индуцируемых центром окраски полоса поглощения в этой спектральной области была выделена методом термического отжига.

Поверхностные структуры, отвечающие за появление данного центра окраски, отличаются от других индуцируемых светом центров оксида алюминия большим временем жизни. Приведенные на рисунке 2.14 спектры отражения записаны через несколько десятков часов после окончания облучения. При нагреве, сопровождаемом десорбцией кислорода, происходит восстановление исходного спектра.

Согласно литературным данным оптическое поглощение с максимумом в области длин волн 400 – 410 нм приписывается различным центрам V-типа [19]. Спектральное проявление фотоактивируемой адсорбции кислорода и фотокаталитического разложения N<sub>2</sub>O на поверхности оксида алюминия, выражающееся в появлении полосы поглощения с максимумом около 400 – 410 нм (см. рис. 2.14, кривая 3), может быть объяснено стабилизирующим действием кислорода. Адсорбция кислорода на центрах электроно-донорного типа приводит к поглощению, характерному для дефектов структуры типа катионных вакансий.

Однако, согласно полученным термодесорбционным данным, кислород способен взаимодействовать и с электроноакцепторными центрами поверхности, приводя к появлению химически активных форм адсорбированного кислорода.

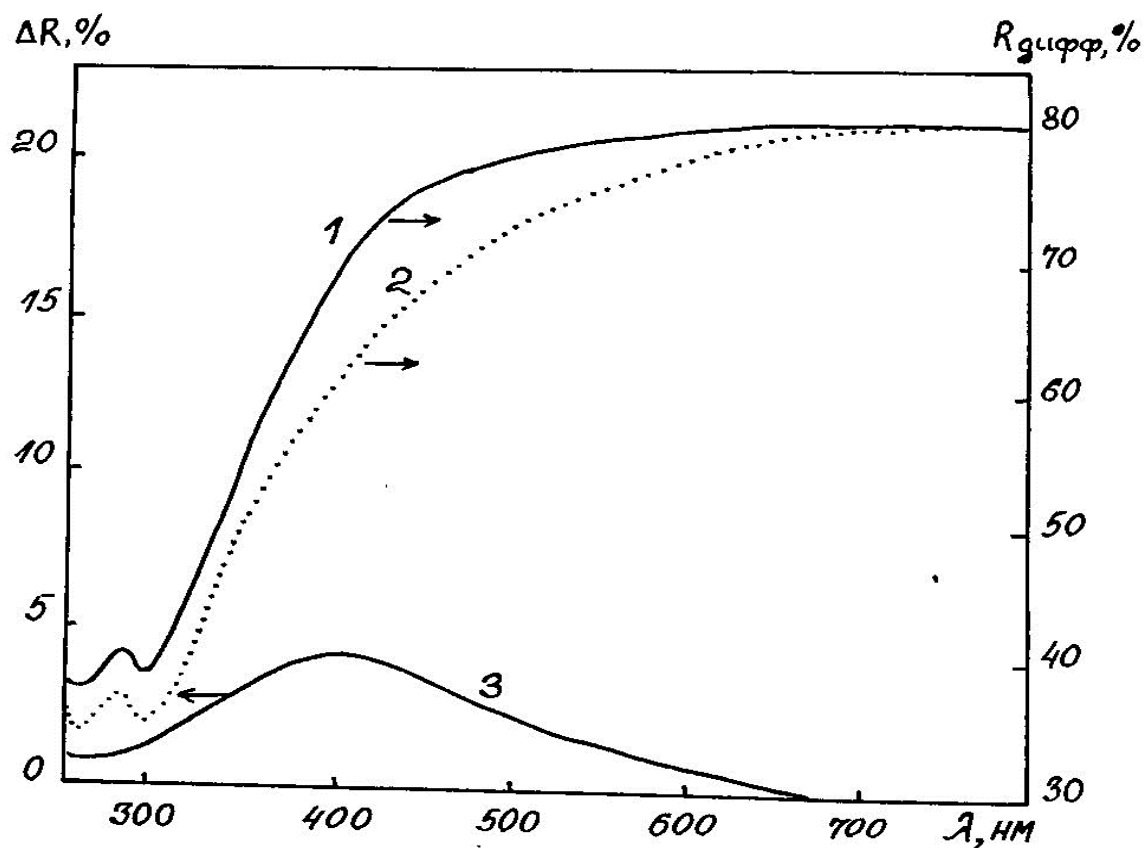


Рисунок 2.14 - Спектры диффузного отражения образца оксида алюминия.

1 – в исходном состоянии,

2 – после облучения в  $O_2$  или  $N_2O$ ,

3 – полоса поглощения, наводимая облучением в  $O_2$  и  $N_2O$ .

### 2.3 Выводы к главе 2

Обобщая полученные экспериментальные данные, можно сделать следующее заключение.

Фотоактивированная адсорбция молекул  $O_2$  или фотогетерогенный распад молекул  $N_2O$  на оксидах алюминия и бериллия обуславливает образование специфической формы адсорбированного кислорода, проявляющейся в виде центра окраски. Максимум полосы поглощения для  $Al_2O_3$  наблюдается в области длин волн 400 – 410 нм, для  $BeO$  поглощение имеет место на  $\lambda_{max} \approx 300$  нм. Именно эти структуры, вызывающие окрашивание образцов, одновременно выполняют роль центров окисления на поверхности.

### **3 Природа фотоиндуцированных поверхностных центров окраски оксидов алюминия и бериллия**

#### **3.1 Парамагнитные центры, индуцируемые на поверхности оксида бериллия УФ излучением**

##### **3.1.1 Кинетические закономерности процессов накопления парамагнитных центров и центров окраски при облучении в $O_2$ и $N_2O$**

Исследование электронной природы поверхностных кислородсодержащих центров окраски проводилось методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

Благодаря проведенным экспериментам, было показано, что накопление центров окраски и, соответственно, накопление парамагнитных центров на поверхности  $BeO$  при облучении в  $O_2$  и в  $N_2O$  происходит идентичным образом. На рисунке 3.1 (а) представлена кривая роста интенсивности оптического сигнала в максимуме полосы поглощения при облучении в  $O_2$  или  $N_2O$ . Длительность засветок определялась условиями появления значимых изменений в спектрах диффузного отражения с одной стороны и насыщением наблюдаемых сигналов при достижении покрытий близких к предельным и составляла величину от нескольких минут до полутора, двух часов. В процессе облучения оксида бериллия в этих газовых средах совпадают не только кинетики наводимых полос поглощения, но и кинетики сигналов ЭПР (рис. 3.1 (б)).

Специальными экспериментами было показано, что индуцируемые светом парамагнитные центры  $BeO$  локализованы на поверхности. Установлено также, что ни ЭПР сигналы, ни изменения в спектрах диффузного отражения не могут быть наведены при темновой адсорбции молекул кислорода или  $N_2O$ ; не удается их наблюдать и при облучении образца в вакууме. Появление парамагнитных центров также как и центров окраски возможно только при наличии на поверхности необратимо адсорбированного при комнатной температуре кислорода.

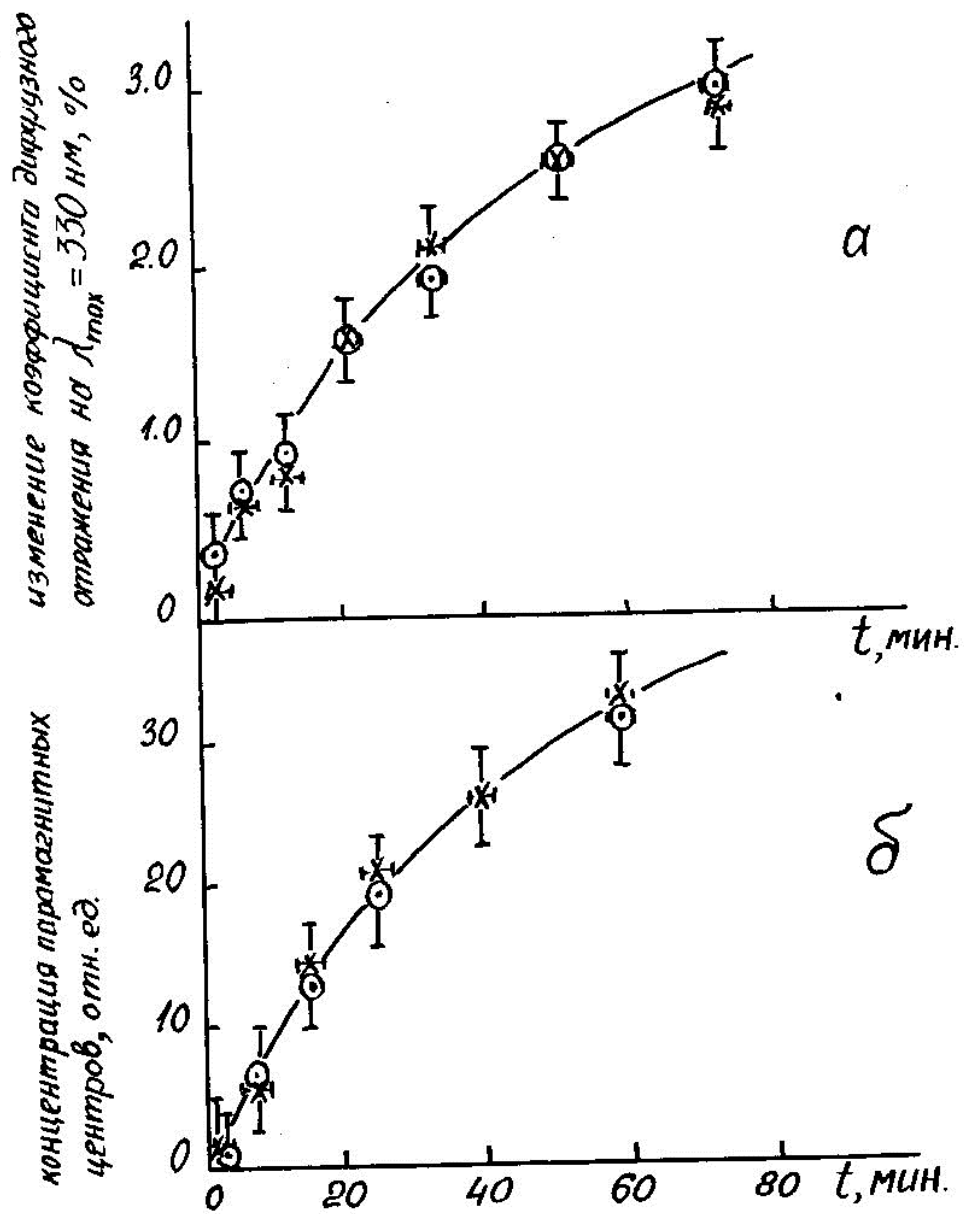


Рисунок 3.1 - Кинетические закономерности накопления центров окраски (а) и парамагнитных центров (б) при облучении BeO в O<sub>2</sub> (○), и в N<sub>2</sub>O (×).



### 3.1.2 Спектры ЭПР, наблюдаемые на оксиде бериллия при УФ облучении в O<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>O

Наблюдаемый после облучения BeO в O<sub>2</sub> или N<sub>2</sub>O спектр ЭПР (рис. 3.2) представляет собой суперпозицию сигналов от парамагнитных центров различной природы. Исследование термической устойчивости и реакционной способности этих центров позволили выделить из общего сигнала ЭПР отдельные компоненты и сопоставить их с определенными формами адсорбированного кислорода.

ЭПР-спектр, представленный на рисунке 3.2 (а), наблюдается на облученном оксиде бериллия только в присутствии молекул O<sub>2</sub> или N<sub>2</sub>O. Сигнал с  $g_{\perp} = 2,0147 \pm 0,0005$  и  $g_{\parallel} = 2,0099 \pm 0,0005$  по мере откачки уменьшается по амплитуде и становится ненаблюдаемым. Поскольку обратимая адсорбция молекул O<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>O не приводила к изменениям в спектрах диффузного отражения, данный парамагнитный центр не связан с центрами окраски.

ЭПР-сигнал, обусловленный необратимой адсорбцией молекул кислорода (см. рис. 3.2 (б)), состоит из двух компонентов, разделить которые удалось при взаимодействии с водородом: напуск водорода уничтожает центры окраски и одновременно приводит к уходу из термодесорбционных спектров кислорода (рис. 3.3, кривые 1 и 2) тех форм, которые удаляются с поверхности при нагревании до 700 К. Поскольку при напуске H<sub>2</sub> в кювету не наблюдается вытеснения кислорода в газовую фазу, можно считать, что, вероятнее всего, водород химически связывается с адсорбированным кислородом, вызывающим появление центров окраски.

Термодесорбционный спектр кислорода, который не вступает в реакцию с водородом и не связан с окраской, приведен на рисунке 3.3 (кривая 3 – штрихпунктир). Этому спектру кислорода соответствует ЭПР-сигнал с  $g_{\perp} = 2,0205 \pm 0,0005$  и  $g_{\parallel} = 2,0030 \pm 0,0005$  (см. рис. 3.2 (в)), который ассоциируется с наличием примеси Li в BeO.

Поверхностным формам кислорода, вызывающим окрашивание, в термодесорбционных спектрах соответствует кривая 4 на рис. 3.3, дополнительно отмеченная штриховкой. Она получена в результате вычитания из спектра всего фотоадсорбированного кислорода (см. рис. 3.3, кривая 1) спектра кислорода после напуска водорода (см. рис. 3.3, кривая 3) за исключением области

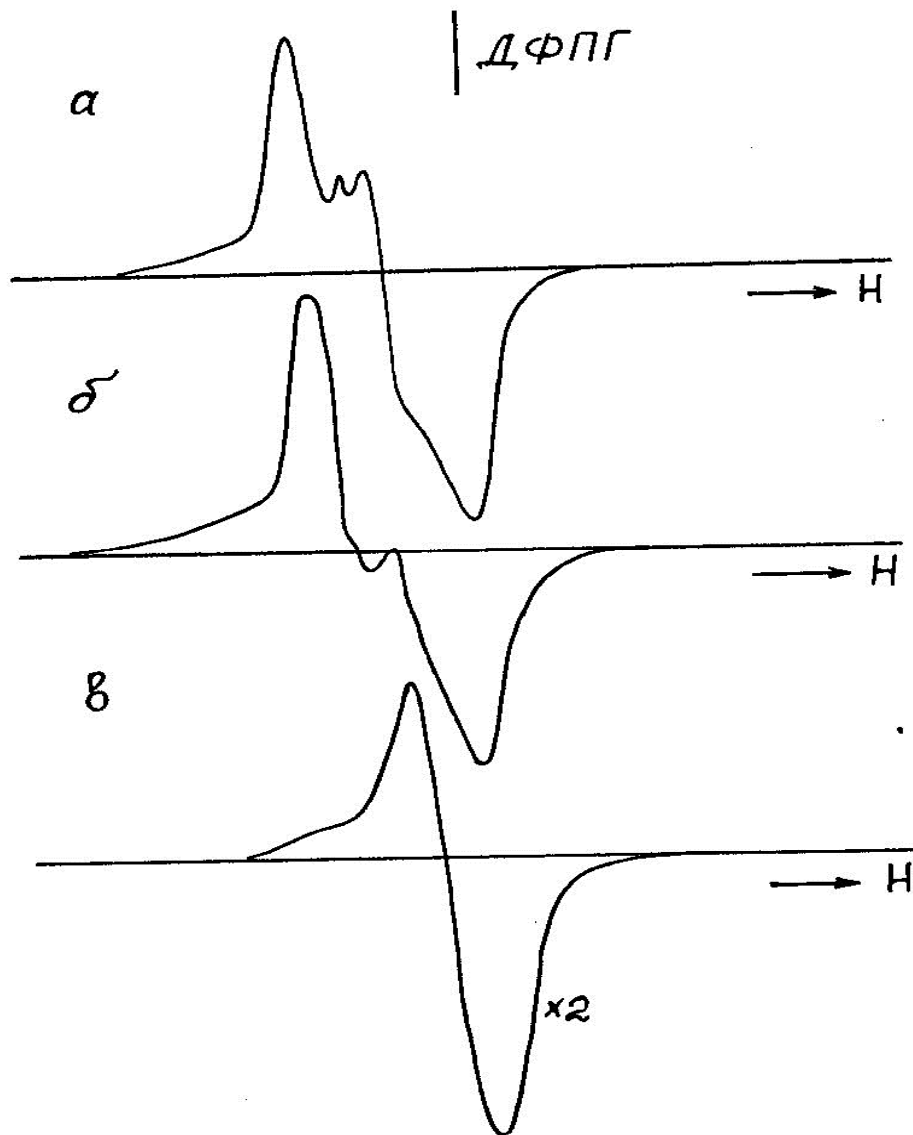


Рисунок 3.2 - ЭПР спектры, наблюдаемые на BeO.

а - ЭПР спектр, наблюдаемый на BeO после облучения в присутствии молекул  $O_2$  или  $N_2O$ ,

б - ЭПР-сигнал, обусловленный необратимо адсорбированными формами кислорода на поверхности BeO,

в - ЭПР-сигнал, остающийся на BeO после полного отбеливания центров окраски водородом.

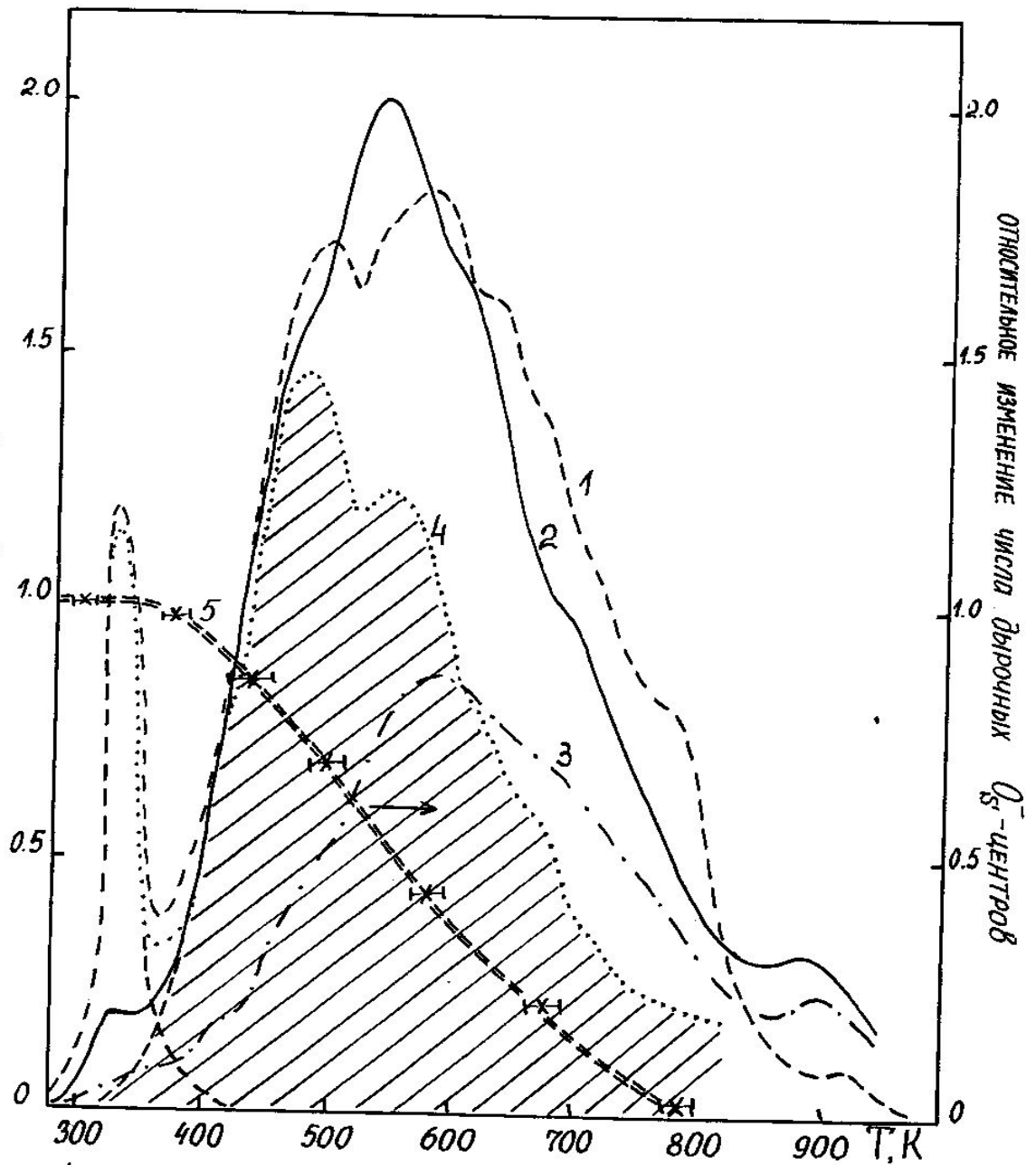


Рисунок 3.3 - Термодесорбционные спектры поверхностных форм кислорода.

- 1 – после облучения  $\text{BeO}$  в  $\text{O}_2$ ,
- 2 – после облучения в  $\text{N}_2\text{O}$ ,
- 3 – остающихся на поверхности после взаимодействия с  $\text{H}_2$ ,
- 4 – обуславливающих окрашивание образца,
- 5 – кривая отжига парамагнитных  $\text{O}_s^-$ -центров.

низкотемпературного максимума ( $T_{\max} \approx 330 - 350$  К, пик), поскольку он не связан с окрашиванием. Этому набору состояний поверхностного кислорода соответствует парамагнитный сигнал, с параметрами g-фактора  $g_{\perp} = 2,0190 \pm 0,0005$  и  $g_{\parallel} = 2,0030 \pm 0,0005$ . Подобный сигнал наблюдали авторы работ [20, 21] и идентифицировали его как поверхностную дырку типа  $O_s^-$ .

Путем последовательного удаления с поверхности при нагревании до фиксированной температуры кислорода, соответствующего каждому из десорбционных максимумов, и последующим охлаждением до комнатной температуры снимались спектры ЭПР, отвечающие остающемуся на поверхности кислороду. Полученная таким образом кривая термического отжига парамагнитных центров представлена на рисунке 3.3 (двойная пунктирная линия). Кривая отжига парамагнитных центров воспроизводит кривую отжига центров окраски и соответствует удалению с поверхности кислородных форм, десорбирующихся в области температур порядка 400 – 700 К.

Итак, из сложного парамагнитного сигнала, наблюдаемого при облучении  $BeO$  в  $O_2$  или в  $N_2O$ , можно выделить три компонента, из которых лишь один, соответствующий дырочному центру  $O_s^-$ , непосредственно связан с адсорбированными формами кислорода, вызывающими окрашивание образца и обладающими высокой реакционной способностью.

### **3.2 Парамагнитные центры, индуцируемые УФ облучением в кислороде и закиси азота на поверхности оксида алюминия**

Выделение сигналов ЭПР, обусловленных вкладом фотоадсорбированных молекул, требует знания о сигналах, наводимых в темновых условиях при адсорбции  $O_2$  и  $N_2O$ , образующихся при облучении в вакууме. С этой целью были проведены эксперименты по выявлению парамагнитных центров, образующихся при темновой адсорбции молекул  $O_2$  и  $N_2O$ , а так же при облучении в вакууме.

Темновой напуск кислорода или молекул  $N_2O$  в широком диапазоне давлений исследуемых газов не изменял ЭПР-спектра образца в исходном состоянии. Облучение оксида алюминия в вакууме наводит широкую слабую полосу поглощения, однако, увеличение времени облучения от 1 до 3 часов и более не сказывалось на интенсивности наблюдаемого поглощения. Адсорбция кислорода по

памяти так же не изменяла форму сигнала, а дальнейшее увеличение давления кислорода до значений, при которых происходило уширение сигналов ЭПР, принадлежащих поверхностным центрам, позволило установить, что этот сигнал принадлежит объему.

Среди поверхностных парамагнитных центров, индуцируемых УФ облучением на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , наблюдается два типа сигналов. Один обусловлен появлением на поверхности при комнатной температуре необратимо адсорбированного кислорода. Другой связан с обратимой адсорбцией молекул кислорода на центрах, индуцируемых на оксиде алюминия в присутствии молекул  $\text{O}_2$  или  $\text{N}_2\text{O}$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые методами масс-спектрометрии и термодесорбционной спектроскопии проведено исследование реакций диспропорционирования оксидов азота, фотосенсибилизируемых оксидами алюминия и бериллия. Показано, что основным звеном в цепочке фотоактивируемых реакций на поверхности является появление адсорбированного кислорода.

2. Экспериментально доказано, что среди множества поверхностных форм кислорода, адсорбируемых на поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{BeO}$  под действием УФ квантов света, существуют определенные формы присутствие которых на поверхности сопровождается образованием структурных дефектов типа  $V_s^-$ -центров.

3. Установлено, что дефекты дырочного типа образуются в результате диссоциативной адсорбции кислорода или фотокаталитического распада адсорбируемых молекул  $\text{N}_2\text{O}$ .

4. Показано, что образуемый поверхностный дефект проявляется в спектрах ЭПР как  $O_s^-$ -состояние, имеет специфическую полосу поглощения вне зоны собственного поглощения оксидов алюминия и бериллия с  $\lambda_{\text{max}} \approx 410$  нм и  $\lambda_{\text{max}} \approx 330$  нм соответственно, является химически активным в реакциях окисления  $\text{H}_2$  и  $\text{NO}$ .

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Роев Л.М., Теренин А.Н. Инфракрасные спектры окиси азота в состоянии адсорбции на окисях железа и хрома [текст]// ДАН СССР, 1959 – т.125, № 3. – С. 588 – 590.
- 2 Pozdnyakov D.V., Filimonov V.N. Infrared study of molecular complexes arising from adsorption of NO and NO<sub>2</sub> on the surface of oxides [текст]// Advances in Molecular Relaxation Process, 1973. – v.5, № 1-3, p. 55-63.
- 3 Роев Л.М., Алексеев А.В. ИК спектры молекул окиси азота, адсорбированных на ряде окислов переходных металлов [текст]// Элементарные фотопроцессы в молекулах, М.: Наука, 1966. – с.346 – 359.
- 4 Поздняков Д.В., Филимонов В.Н. Исследование хемосорбции окиси и двуокиси азота на окислах металлов методом ИК- спектроскопии [текст]// Кинетика и катализ, т. 14, № 3. – с. 760 – 766.
- 5 Iyengar R.D., Kellerman R. ESR studies on the role of ammonia in promoting radical species in precipitated titanium dioxide [текст]//J. Coll. Interface Sci., 1971. - v. 35, № 3. – p. 424 – 433.
- 6 Alekseev A.V., et. Infrared study of photooxidation of nitrogen oxides and ammonia adsorbed on alumina [текст]/A.V.Alekseev, D.V.Pozdnyakov, A.A.Tsyganenko, V.N.Filimonov // React. Kinet. Catal. Lett., 1976. - v.5. - №1. - p. 9 – 14.
- 7 Алексеев А.В., Филимонов В.Н. Исследование фотостимулированных реакций NO на двуокиси титана методом ИК-спектроскопии [текст]// ЖФХ. – 1984. – т. 58, вып. 8. - с. 2023 – 2027.
- 8 Lunsford J.H. EPR Study of NO Adsorbed on Magnesium oxide [текст]// J. Chem. Phys., 1967. – v. 46, № 11. - p. 4347 – 4351.
- 9 Lunsford J.H. A study of surface interaction on  $\gamma$ -alumina, silica-alumina and silica-magnesia using the EPR spectra of adsorbed nitric oxide [текст]// J. Catal., 1969. – v. 14. - p. 379 – 388.
- 10 Кузнецов В.Н., Климовский А.О., Лисаченко А.А. О природе оптического поглощения, наведенного УФ-активированной адсорбцией простых молекул на MgO [текст] // Кинетика и катализ. – 1990. – т. 31. - № 3. – с. 659 – 665.

11 Cooney R.P., Tsai P. Pollutant Trapping Studies. 1-Resonance and Spontaneous Raman Spectra of the Decomposition Products of Nitrogen – Dioxide on Oxide Surfaces [текст] // J. Raman Spectroscopy, 1980. – v.9. - № 1. – p. 33 – 38.

12 Селивановский А.К. и др. Использование  $N_2O$  в качестве парамагнитного зонда при исследовании поверхности  $\gamma-Al_2O_3$  [текст] / А.К.Селивановский, Е.В.Лунина, В.В.Голубев, Д.Б.Лукьянов // ЖФХ, 1979. – т. 53. - № 8. – с.2079 – 2082.

13 Волков А.И. и др. Механизм разложения закиси азота, адсорбированной на  $Al_2O_3$  [текст] / А.И.Волков, Г.Г.Волкова, В.К.Ермолаев, Л.А.Сазонов // Материалы 5 Сов.-Япон. Семинара по катализу. – Ташкент. – 1979. – с. 195 – 196.

14 Гагарин С.Г., Колбановский Ю.А. К вопросу о роли анионов  $N_2O^-$  в механизме каталитического разложения закиси азота [текст] // Кинетика и катализ. 1977.– т. 18. - № 4 с. 897 - 902.

15 Глебов Д.В. и др. Влияние нестационарного состояния поверхности  $\gamma-Al_2O_3$  на кинетику радиационно-каталитического разложения  $N_2O$  [текст] / Д.В.Глебов, А.С.Григорьев, Ю.А.Колбановский, А.С.Чернышева // Химия высоких энергий. – 1977. – т. 11. - № 4. – с. 344 – 350.

16 Лисаченко А.А., Вилесов Ф.И. Стимулированное УФ-освещением разложение  $N_2O$  на окиси магния [текст] // Кинетика и катализ. 1968.– т. 9. - № 4 с. 935 - 936.

17 Жолобенко В.Л. и др. Комплексообразование и разложение  $N_2O$  на бренstedовских и льюисовских кислотных центрах высококремнистых цеолитов: спектральное и квантово-химическое исследование [текст] / В.Л.Жолобенко, И.Н.Сенченя, Л.М.Кустов, В.Б.Казанский // Кинетика и катализ. 1991.– т. 32. - № 1. - с. 151 - 156.

18 Cunningham J., et. Reaction involving electron transfer at semiconductor surfaces. VII. Interactions of Alifatic Alcohols and Nitrous Oxide on reduced ZnO and  $TiO_2$  Surfaces. [текст] / J.Cunningham, D.J.Morrissey, E.L.Goold // J. Catal., 1978. – v. 53. - № 1. – p. 68 – 87.

19 Rao D.R., Das B.N. On the stability of TL traps of alumina [текст] // J. of Materials Science. – 1979. – v. 14. – p. 19 – 24.



20 Прудников И.М., Солоницын Ю.П. Сравнительное исследование фотосорбции кислорода и фотоиндуцированных сигналов ЭПР на окислах металлов [текст] // Кинетика и катализ. – 1973. – т.14. – вып. 3 . – с. 735 – 740.

21 Прудников И.М., Солоницын Ю.П. Исследование влияния адсорбции водорода на фотоиндуцированные сигналы ЭПР [текст] // Кинетика и катализ. – 1973. – т.14. – вып. 5 . – с. 1335 – 1337.

**ВЫПИСКА**

из протокола № 3 заседания кафедры физики  
от 16.12.2009

Слушали: Отчет по научно-исследовательской работе по госбюджетной теме «Физико-химические аспекты мониторинга природной среды» в 2009 г.:

«Лабораторное моделирование гетерогенных реакций кислорода и оксидов азота, фотосенсибилизируемых стратосферными аэрозолями».

Постановили: Утвердить отчет кафедры физики по научно-исследовательской работе по госбюджетной теме «Физико-химические аспекты мониторинга природной среды»: «Лабораторное моделирование гетерогенных реакций кислорода и оксидов азота, фотосенсибилизируемых стратосферными аэрозолями».

Председатель заседания,  
заведующий кафедрой физики

А.П.Бобровский

Секретарь заседания

Н.Л.Григорова