

#VA:#VFN#V!Z

Работа посвящена применению масс-спектрометрических методов для исследования модельных фотосинтетических систем, в которых протекают гетерогенные реакции диссоциации с выделением газообразных продуктов (например, фотосенсибилизированная диссоциация воды на поверхности диоксида кремния /1-5/). Масс-спектрометрический метод имеет явные преимущества в исследовании таких систем /6/; он, в частности, удобен и тем, что при работе в различных режимах масс-спектрометра можно прямо получить различные функциональные зависимости от времени параметров газовыделения /7/.

Общее уравнение для системы с выделением газа:

$$\frac{dP}{dt} + \frac{P}{\tau} = a N(t),$$

где P - давление, регистрируемое масс-спектрометром; t - время; τ - характеристическое время откачки системы; $N(t)$ - скорость выделения газа из образца.

При $t=0$ $P = a N(t)$, а при

$$\frac{dP}{dt} = a N(t).$$

#VA:

Таким образом, работая с большой скоростью откачки, можно фиксировать скорость выделения газа, а работая с малой скоростью откачки - давление.

В качестве примера можно привести исследование трехкомпонентной системы, моделирующей реакционный центр природного фотосинтеза: фталоцианин магния ($MgPc$) - синтетический аналог хлорофилла, p -бензохинон (Q) - переносчик электрона, вода (H_2O) - донор электрона и источник молекулярного водорода и кислорода /1-4,8/. Перечисленные компоненты системы последовательно адсорбировались на диоксиде кремния SiO_2 (силикагель или силохром). Фотореакции осуществлялись в бесшумном вакуумном реакторе (остаточное давление в системе было не хуже 10 тор; рис. 1).

Масс-спектрометрические измерения проводились с помощью масс-спектрометра ионно-резонансного типа ИПДО-2А (чувствительность масс-спектрометра по H_2 - $6 \cdot 10^{-10}$ тор, контролируемый объем - около 100 см³). #VA:#VFN#V!Z Регистрация выделения H_2 и других газообразных

продуктов реакций производилась в режиме работы масс-спектрометра с большой скоростью откачки, когда сигнал пропорционален скорости выделения определяемого газообразного продукта. Такой способ измерений газовой выделению удобен тем, что позволяет исключить из рассмотрения такие (не имеющие большого значения, но трудно определяемые) параметры, как объем вакуумной части системы и способность ее внутренних поверхностей адсорбировать регистрируемый газ. С другой стороны, непосредственное определение скорости выделения газа позволяет установить связь между количеством выделяющихся молекул газа в единицу времени и интенсивностью падающего на образец света.

Анализ масс-спектрометрических данных (рис. 2-5) в комплексе с результатами спектрофотометрических и ЭПР-исследований /1,2,8/ позволил определить сложный механизм фотохимических и темновых реакций сенсibilизированного разложения воды /4,8,

9/.

Первая стадия фотопроцессов заключается в поглощении образовавшимся на поверхности SiO₂ КПЗ Рс-Q кванта света с $\lambda = 600 - 700$ нм, приводящего к разделению зарядов. Выделение молекулярного водорода в данной системе происходит в результате фотодиссоциации ($\lambda = 300 - 400$ нм; рис. 6) образовавшегося в ходе реакций гидрохинона QH₂ на QH и H и дальнейшей рекомбинацией радикалов H с образованием молекулярного водорода.

Аналогичные исследования проведены при изучении ион-радикальных реакций различных фталоцианинов и хинонов (п-бензохинон, хлоранил, фторанил) на поверхности диоксида кремния /10-13/.

ЛИТЕРАТУРА: #VA7#VFN

1. А.В.Бармасов, В.И.Коротков.
Фотосенсибилизированная диссоциация воды на поверхности твердого тела // Химия и физика твердого тела: Труды 10-й Межвузовской конференции молодых ученых. Ленинград. 1983. С. 159-164.
2. А.В.Бармасов.
Спектрально-люминесцентные исследования модельной фотохимической системы фталоцианин, хинон на поверхности окиси кремния // Деп. ВИНТИ от 26.08.1985, N 6317-В85, 7с.
3. А.В.Бармасов.
Спектральное исследование механизма фотодиссоциации воды в системе фталоцианин - хинон // Деп. ВИНТИ от 26.12.1985, N 8938-В85. С. 168-175.
4. А.В.Бармасов, В.И.Коротков, В.Е.Холмогоров.
К механизму фоторазложения воды, сенсибилизированного фталоцианином // Химическая физика. 1986. Т.5, N 3. С. 414-415.
5. В.И.Коротков, Л.Л.Басов, В.Е.Холмогоров.
Двухквантовые реакции адсорбированных молекул. Фотолиз воды // Доклады АН СССР. 1973. Т.209, N 2. С. 392-395.
6. A.V.Barmasov, V.I.Korotkov and V.Ye.Kholmogorov.
Mass-spectrometric investigations of photodissociation of water in heterogeneous systems// Fifth Symposium Optical Spectroscopy. Sixth Symposium Photochemistry. Eisenach, GDR. September 1988. Submitted Abstracts of Lectures and Posters. P. 183.
7. P.A.Redhead // Vacuum. 1962. V.12. P. 203.
8. А.В.Бармасов, В.И.Коротков, В.Е.Холмогоров.
Фотосенсибилизированное фталоцианинами разложение воды на поверхности окиси кремния // Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии. II Всесоюзная конференция. Ленинград, 13-16 апреля 1987г. Тезисы стендовых докладов. С. 188-189.
9. Alexander V. Barmasov, Valentin I. Korotkov and Vladimir Ye. Kholmogorov.
Photochemistry of a heterogeneous system: phthalocyanine + quinone + water, adsorbed on silica // XIIIth International Conference on Photochemistry. Budapest, Hungary. August 9-14, 1987.

Abstracts. V.II. P. 575.

10. А.В.Бармасов.

Спектральные исследования адсорбатов фталоцианина и хинонов (п-бензохинон, хлоранил, фторанил) в фотореакции разложения воды //

Деп. ВИНТИ от 12.11.1986, N 7759-В86. 10с.

11. А.В.Бармасов, В.И.Коротков, В.Е.Холмогоров.

Ион-радикальные реакции фталоцианинов и хинонов на поверхности диоксида кремния //

Доклады АН СССР. 1987.