

Радиолиз молекулы воды

Малашенко А.Г.¹, студ.; Лопаткин Ю.М.¹, проф.;
Кондратенко П.А.², проф.

¹ Сумский государственный университет, г. Сумы

² Национальный авиационный университет, г. Киев

Используя моделирование процессов в молекуле пероксида водорода и квантово-химические расчёты, в работе:

– показано, что радиолиз воды (энергия возбуждения выше 10 эВ) приводит к гомолитической диссоциации H_2O (с образованием радикалов OH и H) с высоким квантовым выходом вследствие того, что нижнее триплетное состояние является диссоциативным;

– дан анализ молекулярных орбиталей молекулы H_2O и их роль в наблюдаемых процессах.

Молекула воды – это высокосимметричная молекула (симметрия C_{2v}). Дипольный момент d молекулы воды направлен по биссектрисе угла HOH , т.е. вдоль оси симметрии C_2 .

Молекулярные орбитали (МО) H_2O сформированы из двух $1s$ -АО водорода, а также одной $2s$ -АО и трех $2p$ -АО кислорода. 3 6 энергетических уровней 4 заполнены электронами, причём четвёртая представлена несвязующей МО. Квантовый переход между МО № 3 и № 5 переводит молекулу воды в S_3 - или T_3 -состояния, последнее из которых является диссоциативным. Следовательно, радиационное возбуждение молекулы воды будет вызывать её диссоциацию.

При радиационном облучении воды можно перевести молекулу в высоковозбуждённое состояние. При релаксации молекулы из этого состояния возможно заселение диссоциативного триплетного состояния T_3 , в результате чего образуются две парамагнитные частицы со спином $\frac{1}{2}$.

Интересно в этом плане отметить, что с удлинением O-H -связи дипольный момент молекулы увеличивается, и положительный заряд на атоме водорода сначала возрастает, достигая максимальной величины порядка $+0,3 e$, после чего уменьшается до нуля. Следовательно, в результате диссоциации образуются радикалы OH и H .

В дальнейшем рекомбинация образовавшихся радикалов приведёт к образованию молекул H_2O_2 , H_2 и H_2O .