



DOI: <https://doi.org/10.30898/1684-1719.2025.11.15>

УДК: 535.376

17-я Международная конференция

«Газоразрядная плазма и ее применения»

Екатеринбург, Россия, 8-12 сентября 2025

ТРАНСФОРМАЦИЯ ФЕНОЛА В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ИМПУЛЬСНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ

А.В. Спирина ¹, О.Н. Чайковская ^{1,2}, Е.Н. Бочарникова ^{1,2},
В.И. Соломонов ¹, Н.В. Юдина ³

¹ ИЭФ УрО РАН 620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 106

² НИ ТГУ 634050, Томск, пр. Ленина, 36

³ ИХН СО РАН 634055, Томск, пр. Академический, 4

Статья поступила в редакцию 2 октября 2025 г.

Аннотация. Проведена регистрация спектров поглощения и импульсной катодолюминесценции твердого фенола в процессе облучения импульсным электронным пучком длительностью 2 нс со средней энергией электронов 170 кэВ. Максимальное количество импульсов воздействия составило 4000 при частоте их следования 1 Гц и максимальной поглощенной дозе за один импульс 1,38 кГр. В спектре люминесценции выделено четыре полосы. Сильная полоса при 375 нм связана с переходом $T_1 \rightarrow S_0$, на длинноволновом краю которой наблюдаются менее интенсивные полосы при 395 и 475 нм, которые связаны с переходом из T_1 в колебательные уровни S_0 состояния. Длинноволновая полоса при 740 нм образована триплет-триплетным ($T_i \rightarrow T_1$) переходом. Поведение интенсивностей всех полос люминесценции в зависимости от количества импульсов облучения имеет специфичный характер. Сначала происходит нарастание интенсивности полосы до достижения максимума, но после него происходит экспоненциальный спад, обусловленный трансформацией фенола.

Этот процесс начинается с разрыва связи ОН, в результате чего образуется феноксильный радикал, окисление которого приводит к образованию бензохинонов, взаимодействующих с фенолом с образованием комплексных соединений.

Ключевые слова: электронный пучок, фенол, импульсная катодолюминесценция.

Финансирование: государственное задание Минобрнауки России, проект № 124022200004-5.

Автор для переписки: Спирина Альфия Виликовна, alfiya_r@list.ru

Введение

Фенолы относятся к классу органических соединений, обладающих высокой токсичностью, причем ядовитыми являются и его производные. Тем не менее, фенол используют в различных отраслях народного хозяйства: производство пластмасс, полимеров, эпоксидных смол, лекарств, красителей, моющих средств, ядохимикатов, взрывчатых средств и др. [1]. Фенол является одним из самых распространенных веществ, загрязняющих окружающую природную среду, он устойчив к биodeградации и обнаруживается в почвах и поверхностных водах. Все это стимулирует поиск эффективных решений для его разложения и создание на их основе очистительных технологий твердых отходов химических и фармацевтических предприятий [2].

В настоящее время существуют различные методы по удалению загрязняющих органических соединений из сточных вод с использованием процессов, включающих адсорбцию [3], коагуляцию [4], мембранное разделение [5], анаэробную деградацию [6], усовершенствованные окислительные процессы [7–9], но у всех этих процессов имеются свои ограничения. В связи с этим появился новый процесс очистки – использование ионизирующего излучения, при котором органические соединения могут быть разложены как путем окисления, так и восстановления без добавления дополнительных химических соединений. Одним из способов такого

воздействия является электронный пучок [10]. Данный метод также имеет ограничения, связанные в первую очередь с созданием и дальнейшим обслуживанием электронных ускорителей, кроме того, необходимо понимать процессы преобразования органического вещества при облучении его потоками электронов.

Самыми быстрыми и чувствительными способами исследования трансформации являются абсорбционная и люминесцентная спектроскопия. Много работ посвящено исследованию оптических свойств фенола в растворенном состоянии [11-13], но при этом практически не встречается исследований по изучению люминесцентных свойств фенола в твердом состоянии.

Целью работы является исследование спектров поглощения и люминесценции фенола в твердом состоянии и его трансформации при воздействии импульсным электронным пучком.

1. Объекты и методы исследования

В качестве объекта исследования выступал кристаллический фенол (*Sigma-Aldrich*, артикул CAS: 108-95-2). Импульсная катодолюминесценция (ИКЛ) регистрировалась на установке КЛАВИ [14] (Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург, Россия) при возбуждении импульсным электронным пучком со средней энергией 170 кэВ, плотностью тока $j_e = 130 \text{ А/см}^2$, длительностью $t_e = 2 \text{ нс}$ и плотностью энергии в импульсе $W = 44.2 \text{ мДж/см}^2$. Число импульсов облучения (N), следующих с частотой 1 Гц, было от 20 до 4000. Поглощенная доза от одного импульса электронного пучка оценивалась как:

$$D = \frac{W}{\rho d_e}, \quad (1)$$

где ρ – плотность облучаемой смеси (для фенола $\rho = 1.07 \text{ г/см}^3$), $d_e = 300 \text{ мкм}$ – средняя глубина проникновения электронов пучка в твердую смесь, которая определялась по эмпирической формуле для экстраполированного пробега

электронов при низких энергиях [15,16]. Для фенола поглощенная доза за один импульс составила 1,38 кГр.

Образцы устанавливались в негерметичную защитную камеру на расстоянии 12 мм от выходного окна ускорителя. Облучение образцов электронами осуществлялось при комнатной температуре в воздухе. Воздух в камере не прокачивался. Регистрировались интегральные по времени спектры импульсной катодолюминесценции в диапазоне от 350 до 850 нм:

$$I(\lambda) = \frac{1}{n} \int_0^T i(t, \lambda) dt, \quad (2)$$

где $T = 20$ мс – экспозиция фотоприемника, n – число импульсов электронного пучка, по которым накапливается и усредняется спектральная информация. Для первых $N \leq 200$ импульсов электронного пучка число накоплений составляло $n = 20$, для $200 < N \leq 1200$ – $n = 200$, при $1200 < N \leq 2000$ – $n = 400$, при $2000 < N \leq 3200$ – $n = 600$ и при $3200 < N \leq 4000$ – $n = 800$.

Из зарегистрированных спектров ИКЛ автоматически вычитался фон, представляющий собой спектр свечения воздуха под электронным пучком, накопленный при $n = 20$ перед помещением каждого образца в камеру. Отметим, что при прохождении электронных пучков в закрытой камере происходит радиолиз воздуха, приводящий к изменению его состава и, соответственно, спектра свечения. Поэтому в регистрируемом спектре люминесценции образца, облученного серией импульсов, после вычитания фона остаются небольшие искажения.

Для регистрации кинетики люминесценции использовался комплекс на базе монохроматора МДР-41 и ФЭУ-100, сигнал с которого подавался на входное сопротивление 50 Ом осциллографа Keysight DSOX2014A.

Спектры поглощения были получены на двухлучевом спектрофотометре Specord 200 (AnalytikJena, Germany) в области 200-1100 нм.

Диффрактограммы образцов кристаллического фенола до и после облучения были получены на дифрактометре D8 DISCOVER (Bruker AXS GmbH, Германия) на медном излучении ($\text{Cu K}_{\alpha 1,2}$ $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$) с графитовым

монокроматором на дифрагированном луче. Обработка выполнена с использованием программы TOPAS 3.

2. Результаты и обсуждения

Для регистрации спектров поглощения фенол был спрессован в таблетку диаметром 1 см и толщиной не превышающей 1 мм. На рис. 1а приведен спектр поглощения твердого фенола (кривая 1) до его облучения. Сначала проводилось облучение образца 100 (рис. 1а, кривая 2), 1600 (рис. 1а, кривая 3) и 3200 (рис. 1а, кривая 4) импульсами электронного пучка. Далее образец фенола, облученный 3200 импульсами, был растворен в деионизованной воде (рис. 1а, кривая 5).

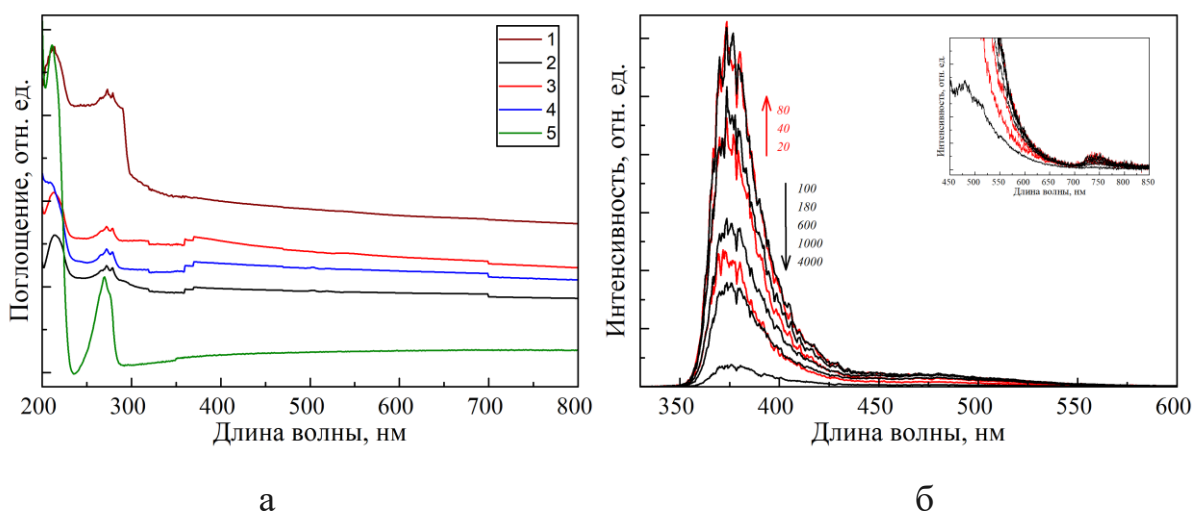


Рис. 1. Спектры поглощения (а) и ИКЛ (б) твердого образца фенола.
а – до облучения (1) и после облучения 100 (2), 1600 (3), 3200 (4) импульсами электронного пучка; спектр поглощения фенола, облученного 3200 импульсами, растворенного в деионизованной воде (увеличен в 30 раз) (5).
б – красным/черным цветом показаны ИКЛ спектры, интенсивность которых нарастает/спадает в соответствии с указанным количеством импульсов облучения. На вставке приведены те же самые спектры для демонстрации полосы при 740 нм.

В спектре необлученного твердого фенола наблюдаются две интенсивные полосы поглощения при 214 и 270 нм с появлением «плеча» при 290 нм. При облучении потоком электронов «плечо» исчезает, но в тоже время начинаются изменения в областях 240 и 375 нм. Максимальная прозрачность зафиксирована у образца, облученного 100 импульсами электронного пучка.

Спектр поглощения фенола после 3200 импульсов облучения и растворенного в воде содержит две полосы при 211 и 270 нм (рис. 1а, кривая 5).

Спектры ИКЛ фенола при различном количестве импульсов облучения электронными пучками N (от 20 до 4000) приведены на рис. 1б. В них проявляется широкая полоса излучения от 350 до 600 нм с максимумом при 375 нм и полоса в области 740 нм (вставка на рис. 1б). Интенсивная полоса при 375 нм имеет на длинноволновом крыле два максимума в окрестностях 395 и 475 нм.

С ростом N сначала происходит нарастание интенсивностей указанных полос до максимума (рис. 1б, красные спектры), который достигается при $N_m = 80$ (для 375 и 740 нм), 100 (для 395 нм) и 400 (для 475 нм). После достижения максимума с ростом числа импульсов облучения интенсивности этих полос спадают (рис. 1б, черные спектры).

Поведение интенсивностей полос после достижения максимума приведено на рис. 2, оно описывается экспоненциальным уравнением:

$$I = i_0 + I_0 \exp(-k_N(N - N_m)), \quad (3)$$

где I_0 – интенсивность ИКЛ при $N = N_m$; i_0 – интенсивность, пропорциональная содержанию нетрансформированных центров, излучающих соответствующие полосы; k_N – константа, пропорциональная скорости трансформации вещества. Значения константы k_N для полос при 375, 395, 475 и 740 нм соответственно равны $(15.47 \pm 0.66) \cdot 10^{-4}$, $(12.63 \pm 0.91) \cdot 10^{-4}$, $(8.09 \pm 0.44) \cdot 10^{-4}$ и $(10.67 \pm 0.85) \cdot 10^{-4}$.

Известно, что у молекулы фенола есть синглетные электронные состояния, которые активно принимают участие в поглощении и флуоресценции [11-13]. Так в водных средах фенол поглощает в ультрафиолетовой области при 270 нм ($S_0 \rightarrow S_1$) и 205-215 нм ($S_0 \rightarrow S_i$). Максимум полосы флуоресценции наблюдается около 300 нм ($\lambda_{\text{возб}} = 270$ нм).

В спектре твердого фенола синглетные уровни располагаются в запрещенной зоне кристалла. Поглощение образца, который не был облучен электронным пучком, происходит в ультрафиолетовой области на этих же длинах волн, как и в растворе, при 270 и 214 нм в состояния S_1 и S_i

соответственно. Однако в спектре наблюдается «плечо» при 290 нм (рис. 1а, кривая 1), которое при облучении потоком электронов исчезает, но в тоже время начинает проявляться изменение в спектре поглощения в области 375 нм (рис. 1а, кривые 2-4).

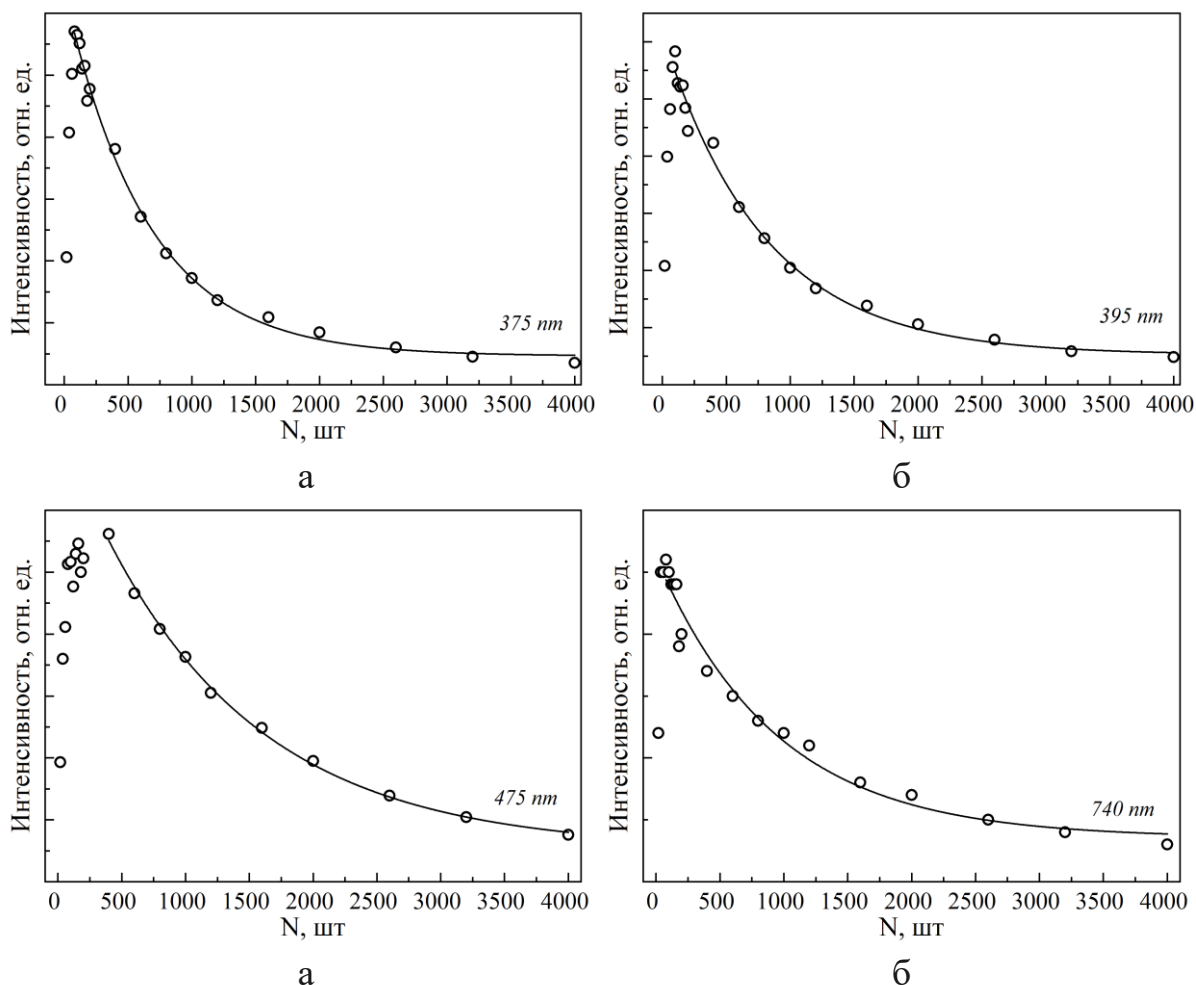


Рис. 2. Зависимости интенсивности люминесценции полос при 375 (а), 395 (б), 475 (в) и 740 нм (г) от количества импульсов облучения.

Сплошная линия – аппроксимация экспоненциальной функцией (3).

Появление «плеча» при 290 нм в спектре поглощения твердого фенола связано с наличием *n*-бензохинона, который в воде имеет две полосы поглощения при 250 и 294 нм [11]. Наличие *n*-бензохинона вполне объяснимо, так как бесцветные игольчатые кристаллы фенола легко окисляются на воздухе, что сопровождается их окрашиванием.

Появление поглощения в области 375 нм в твердом образце фенола после его облучения электронами, наряду с имеющимися полосами с максимумами 270 нм ($S_0 \rightarrow S_1$) и 214 нм ($S_0 \rightarrow S_i$), возможно связано с заселением

триплетного состояния ($S_n \rightarrow T_1$), положение которого с хорошим соответствием совпадает с расчетным значением (27000 см^{-1} , 370 нм) [17]. В процессах испускания большое значение имеют первые возбужденные состояния S_1 и T_1 . Переходы из более высоковозбужденных состояний в состояния S_1 , T_1 и S_0 осуществляются очень быстро и являются безызлучательными. В твердом состоянии заморожены вращательные состояния и поэтому мы можем обнаружить излучение из T_1 в S_0 , а также установить положение электронно-колебательных переходов.

Наличие триплетных состояний приводит к возникновению импульсной катодолюминесценции при 375, 395, 475 и 740 нм. Излучение самой интенсивной полосы при 375 нм ($T_1 \rightarrow S_0$) происходит с состояния T_1 , на которое, возможно, осуществляется переход из вышерасположенных состояний T_i на длине волны 740 нм (рис. 3а).

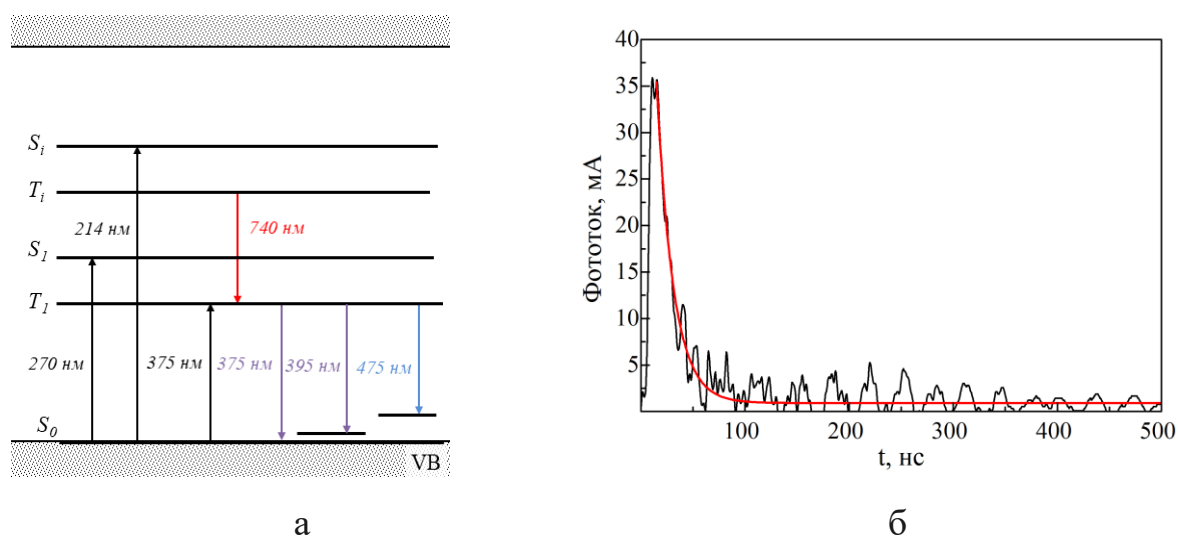


Рис. 3. (а) – образование полос поглощения и люминесценции в твердом феноле при облучении электронным пучком; (б) – вид характерной кинетической кривой для полос при 375, 395 и 475 нм.

Другие две полосы ИКЛ при 395 и 475 нм, лежащие на крыле основной полосы, образованы излучением с триплетного состояния T_1 на колебательные уровни основного состояния S_0 с частотами колебаний $\nu_1 \approx 1350 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_2 \approx 4 \cdot \nu_1 \approx 5614 \text{ см}^{-1}$ соответственно, причем колебание с частотой ν_1 принадлежит деформационным колебаниям фенольной группы ОН [18]. Спад интенсивностей этих полос в зависимости от времени (рис. 3б) определяется

экспоненциальным законом с характерными временами 16, 13 и 7 нс для полос 375, 395 и 475 нм соответственно. Малые значения времен указывают на большую скорость безызлучательной колебательной конверсии триплетного уровня.

Специфичное поведение интенсивностей полос ИКЛ в зависимости от числа импульсов облучения (рис. 2), а именно нарастание до максимума и спад, связано с тем, что сначала происходит эффективное возбуждение люминесценции и излучение ее с триплетных состояний, но ровно до момента, когда $N = N_{\max}$, далее начинает происходить трансформация фенола. Под действием электронного пучка ОН-связь молекулы фенола разрывается, в результате чего образуется феноксильный радикал с неспаренным электроном. Он является очень активным и легко взаимодействует с кислородом воздуха с образованием бензохинонов. Заметим, что разрыв связей происходит не для всех молекул фенола, о чем свидетельствует поведение интенсивностей полос, подчиняющихся экспоненциальному закону, при котором имеется «полка насыщения», не стремящаяся к нулю.

Облучение фенола электронным пучком приводит к его равномерной насыщенной окраске в светло-оранжевый цвет (рис. 4а), что дополнительно подтверждает наличие веществ хиноидной структуры: *n*-бензохинона и *o*-бензохинона. Окраска хинонов является их характерным свойством: *n*-бензохинон можно отличить от *o*-бензохинона по тому, что первый в большинстве случаев бывает желтым, а второй – оранжевым [19]. Образец после облучения не является чисто желтым или чисто оранжевым, а представляет собой смешанный оттенок из этих двух цветов.

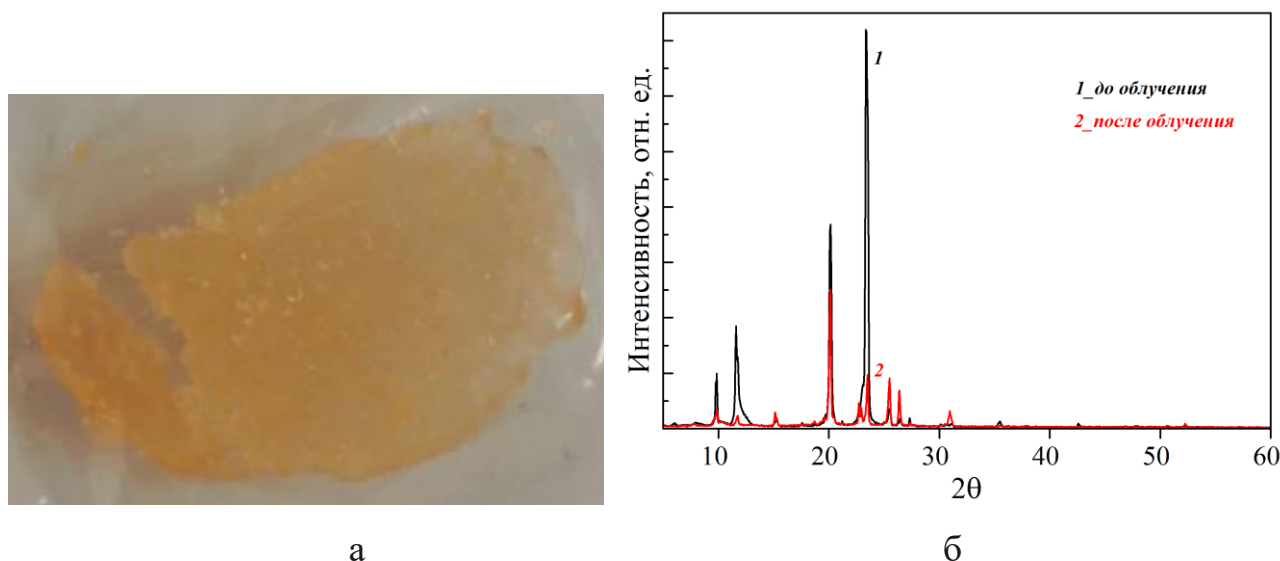


Рис. 4. Фотография фрагмента спрессованной таблетки фенола после облучения 3200 импульсами электронного пучка (а). Рентгенофазовый анализ кристаллов фенола до (кривая 1) и после (кривая 2) облучения 4000 импульсами электронного пучка (б).

Различие между кристаллическими состояниями до и после облучения наблюдается в дифрактограммах (рис. 4б). Кристаллическая структура фенола имеет упорядоченную трехмерную сетку, образованную молекулами фенола, которые связаны водородными связями между гидроксильной группой одной молекулы и бензольным кольцом другой молекулы. Рентгенофазовый анализ показал, что необлученный образец имеет орторомбическую решетку фенола (карточка №00-037-1616) (пространственная группа не указана) с периодами $a = 6.02 \text{ \AA}$, $b = 9.04 \text{ \AA}$, $c = 15.18 \text{ \AA}$ (рис. 4б, кривая 1), дополнительных фаз не обнаруживается. Однако в спектре поглощения необлученного твердого фенола фиксируется наличие бензохинона, который может образовывать свою кристаллическую структуру (моноклинная сингония с параметрами $a = 7.03 \text{ \AA}$, $b = 6.79 \text{ \AA}$, $c = 5.77 \text{ \AA}$ и $\beta = 101.0^\circ$ [20]). Возможно, для определения содержания этой фазы не хватило чувствительности метода. К сожалению, не удалось расшифровать дифракционную картину, полученную для облученного образца (рис. 4б, кривая 2), но она заметно отличается от дифрактограммы необлученного фенола. Скорее всего, это связано с особенностью образовавшейся кристаллической структуры. Известно [21,22], что фенолы и

хиноны могут образовывать комплексные соединения, такие как фенохинон и хингидрон, которые могут усложнять кристаллическую структуру и затруднять интерпретацию дифрактограмм.

Заключение

В работе исследовались спектры поглощения и импульсной катодолюминесценции твердого фенола до и после облучения электронным пучком. В спектре поглощения необлученного образца на фоне основных полос фенола при 270 нм ($S_0 \rightarrow S_1$) и 214 нм ($S_0 \rightarrow S_i$) проявляется полоса, связанная с наличием бензохинона. При облучении образцов эта полоса пропадает, но проявляется особенность в спектре при 375 нм, связанная с активацией триплетного состояния T_1 . Импульсная катодолюминесценция наблюдается на полосах при 375, 395, 475 нм ($T_1 \rightarrow S_0$) с участием в том числе колебательных уровней) и 740 нм ($T_i \rightarrow T_1$). Специфичное поведение интенсивности люминесценции полос фенола говорит о его трансформации через разрыв связи ОН и образование феноксильных радикалов, дальнейшего их окисления до бензохинонов. Получившиеся в результате облучения молекулярные соединения образуют кристаллическую решетку, отличающуюся от решетки фенола.

Финансирование: Результаты были получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России, проект № 124022200004-5.

Литература

1. Нуртдинов С.Х., Султанова Р.Б., Фахрутдинова Р.А. Фенол. Свойства. Применение. Методы получения. // Изд-во Казан. национ. исслед. технолог. ун-та – 2005. – 75 с.
2. Юсупова А.В. Экологический мониторинг фенола и его позиционных изомеров в поверхностных водах (на примере Куйбышевского водохранилища) : дис. канд. техн. наук : 2.10.2 : защищена 28.11.2024 / Юсупова Александра Витальевна. – Казань, 2024. – 158 с.
3. Rivera-Utrilla J. et al. Activated carbon modifications to enhance its water treatment applications. An overview // Journal of hazardous materials. – 2011. – Т. 187. – №. 1-3. – С. 1-23. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.033>
4. Teh C.Y. et al. Recent advancement of coagulation–flocculation and its application in wastewater treatment // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2016. – Т. 55. – №. 16. – С. 4363-4389. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b04703>
5. Couto C.F., Lange L.C., Amaral M.C.S. A critical review on membrane separation processes applied to remove pharmaceutically active compounds from water and wastewater // Journal of Water Process Engineering. – 2018. – Т. 26. – С. 156-175. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.10.010>
6. Azizan N.A.Z., Yuzir A., Abdullah N. Pharmaceutical compounds in anaerobic digestion: A review on the removals and effect to the process performance // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2021. – Т. 9. – №. 5. – С. 105926. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105926>
7. Ribeiro A.R. et al. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU // Environment international. – 2015. – Т. 75. – С. 33-51. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.10.027>
8. Wang J., Zhuan R. Degradation of antibiotics by advanced oxidation processes: An overview // Science of the Total Environment. – 2020. – Т. 701. – С. 135023. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135023>

9. Kanakaraju D., Glass B.D., Oelgemöller M. Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review // Journal of environmental management. – 2018. – Т. 219. – С. 189-207.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.04.103>
10. Madureira J. et al. Ionizing radiation for treatment of pharmaceutical compounds: A review // Journal of Water Process Engineering. – 2022. – Т. 49. – С. 103179.
<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.103179>
11. Чайковская О.Н. Влияние pH среды на фотолиз фенола в воде / О.Н. Чайковская, И.В. Соколова, Н.Б. Сульимова // Оптика атмосферы и океана. – 2001. – Т. 14, № 11. – С. 1046-1049.
12. Riley J.W. et al. Unravelling the role of an aqueous environment on the electronic structure and ionization of phenol using photoelectron spectroscopy // The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2018. – Т. 9. – №. 4. – С. 678-682.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.7b03310>
13. Алукер Н.Л., Лаврентьева А.Л., Суздальцева Я.М. Прямые оптические методы исследования в аналитике фенола // Оптика и спектроскопия. – 2020. – Т. 128. – №. 3. – С. 435-441. <https://doi.org/10.21883/OS.2020.03.49072.137-19>
14. Solomonov V.I. et al. CLAVI pulsed cathodoluminescence spectroscope // Laser physics. – 2006. – Т. 16. – №. 1. – С. 126-129.
<https://doi.org/10.1134/S1054660X06010117>
15. Диденко А.Н., Лигачев А.Е., Куракин И.Б. Воздействие пучков заряженных частиц на поверхность металлов и сплавов. – Энергоатомиздат, 1987.
16. Абрамов А.И., Казанский Ю.А., Матусевич Е.С. Основы экспериментальных методов ядерной физики. 3 изд. – М, 1985.
17. Чайковская О.Н. Спектрально-люминесцентные свойства и фотолиз некоторых производных фенола / О.Н. Чайковская, О.К. Базыль, Е.Н. Бочарникова // Известия ВУЗов. Физика. – 2021. – Т. 64, № 8. – С. 3-8.
<https://doi.org/10.17223/00213411/64/8/3>

18. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений // Справочные материалы. М: МГУ. – 2012.
19. Физер Л. Органическая химия / Л. Физер, М. Физер. – М., 1970. – Т. 2. – 800 с.
20. Китайгородский А.И. Органическая кристаллохимия // М.: изд-во АН СССР. – 1955. – 558 с.
21. Соколович В.Б. Термический анализ и колориметрическое исследование комплексообразующих систем, содержащих хинон // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 1953. – Т. 77. – С. 164-187.
22. Лекция №39. ХИНОНЫ. Электронный ресурс, режим доступа: <https://trotted.narod.ru/organic/lec-39/39.html>

Для цитирования:

Спирина А.В., Чайковская О.Н., Бочарникова Е.Н., Соломонов В.И., Юдина Н.В. Трансформация фенола в твердом состоянии при воздействии импульсным электронным пучком // Журнал радиоэлектроники. – 2025. – №. 11. <https://doi.org/10.30898/1684-1719.2025.11.15>