

МИНКОВ

ЗАМОРОЖЕННЫЕ

СВОБОДНЫЕ

РАДИКАЛЫ

Г. МИНКОВ

ЗАМОРОЖЕННЫЕ СВОБОДНЫЕ РАДИКАЛЫ

ПЕРЕВОД С АНГЛИЙСКОГО
В. Е. СКУРАТА

ПОД РЕДАКЦИЕЙ
академика В. Н. КОНДРАТЬЕВА

И
доктора физ.-мат. наук В. Л. ТАЛЬРОЗЕ

ИЗДАТЕЛЬСТВО ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

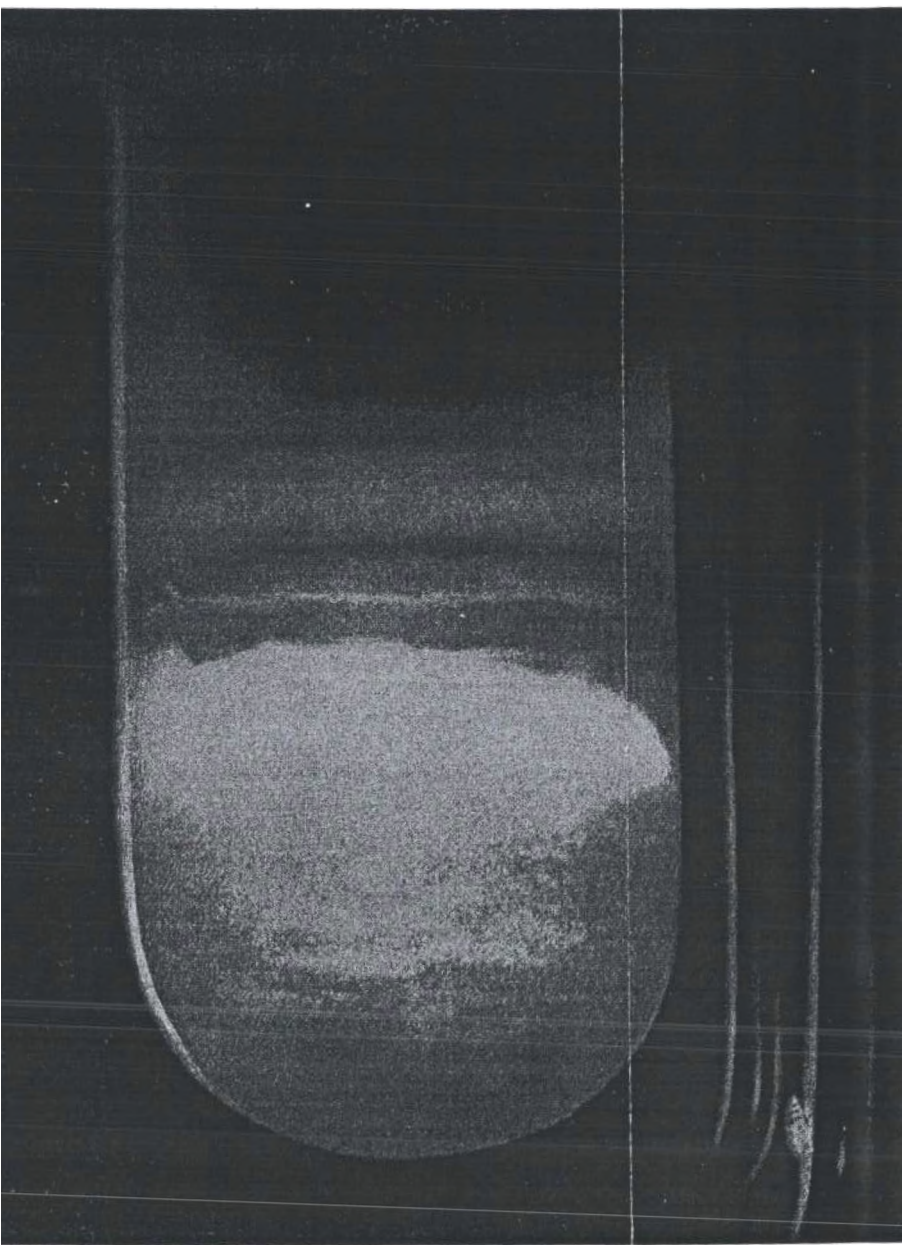
Москва, 1962

Монография является первой книгой в мировой научной литературе, посвященной новой области исследований — химии и физике замороженных свободных радикалов. Книга написана известным английским специалистом в этой области.

После краткого исторического обзора проблемы замороженных свободных радикалов описывается научное и техническое применение результатов, которые могут быть использованы при изучении процессов горения, в химии низких температур, в фотохимии, в химии полимерных и биологических систем, спектроскопии нестабильных частиц, теории твердого тела, астрофизике.

Обсуждается возможность применения свободнорадикальных смесей в качестве высококалорийных бескислородных топлив для ракетных двигателей. Описаны методы образования свободных радикалов в газовой фазе и непосредственно в твердом теле, техника низких температур, методы определения радикалов в газовой фазе и твердых телах, включающие как общие методы (спектроскопия и т. п.), так и методы, специфичные только для радикалов (магнитные методы, измерение тепла, выделяющегося при рекомбинации радикалов, и др.).

Книга, которую можно рассматривать как введение в физику и химию замороженных свободных радикалов, предназначается для широкого круга физиков и физико-химиков.



Зеленое свечение азота, пропущенного через зону разряда и замороженного при температуре $4,2^{\circ}$ К.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Свободные радикалы — обладающие неспаренными электронами химически активные «осколки» молекул — давно привлекали внимание химиков. Особый интерес к этим частицам вызвало развитие химической кинетики в конце 20-х — начале 30-х годов, когда стала ясна роль свободных радикалов в цепных реакциях.

На современном этапе развития химической кинетики внимание к свободным радикалам связано также с большой ролью их в реакциях химии высоких энергий, т. е. химии электрического разряда, радиационной химии, химии высоких температур и фотохимии.

До недавнего времени основным приемом изучения свободных радикалов было исследование их химическими и физическими методами в ходе той или другой реакции (в газовой или жидкой фазах), промежуточными продуктами которой эти радикалы являются.

Поскольку стационарные концентрации свободных радикалов в этих случаях за редкими исключениями очень невелики, исследование их оказывается чрезвычайно затруднительным. Прямое экспериментальное доказательство присутствия того или иного свободного радикала в зоне химической реакции и установление его химического поведения всегда являлось крупным событием в химической кинетике, которых в ее истории насчитывается не так уж много.

Поэтому в последние годы привлекла столь большое внимание техника исследования свободных радикалов, состоящая в изоляции их в твердых телах (матрицах) в условиях, когда каждый радикал окружен «нерадикальными» частицами, а температура достаточно низка, чтобы реакции радикалов с этими частицами и диффузия

радикалов (а следовательно, и их рекомбинация) были бы резко замедлены или практически исключены.

Таким образом удается получать системы, содержащие свободные радикалы, живущие практически сколь угодно долгое время. Методы получения таких «замороженных» радикалов делятся на две основные группы: конденсация их из газовой фазы (например, при получении в разряде) вместе с молекулами матрицы и получение радикалов непосредственно в твердой фазе (например, действием света или ионизирующего излучения).

Вторая группа методов, позволяющая получить значительно больший набор радикалов, но несколько уступающая первой группе по однозначности результатов, превалирует в исследованиях последних двух-трех лет. Значение ее усиливается непосредственной связью с возможностью исследования в таких областях, как механизм полимеризации, механизм радиационных воздействий, химия низких температур и т. д.

Успехи исследований замороженных свободных радикалов были бы невозможны, если бы в распоряжении ученых не было блестящего метода электронного парамагнитного резонанса, позволяющего обнаруживать свободные радикалы в ничтожных концентрациях и часто устанавливать их природу.

Заслуга открытия явления электронного парамагнитного резонанса принадлежит советскому физiku Е. К. Завойскому (в Казани в 1944 г.).

Книгу английского физико-химика Минкова можно рассматривать как краткое введение в проблему, охватывающее лишь основные ее черты. Работы в этой области появляются нарастающим потоком, поэтому исследования по радиационному воздействию на твердые органические тела не успели найти достаточно полного отражения в книге. Стиль оригинала книги не безупречен, что в какой-то мере отразилось и на переводе.

Редакторы не стремились к существенному дополнению книги литературой, имея в виду, что непосредственно вслед за данной краткой монографией выходит в свет перевод сборника трудов американской группы авторов под редакцией Басса и Бройда.

Работы советских авторов в области замороженных свободных радикалов, ведущиеся в последние годы, особенно в Академии наук и Московском государственном университете, были частично обобщены в докладе академика Н. Н. Семенова на 18-м конгрессе Международного союза теоретической и прикладной химии, состоявшемся в Канаде в августе 1961 г. Редакторы имеют также в виду дать полную библиографию работ советских авторов по замороженным радикалам при издании перевода упоминавшейся выше книги под редакцией Басса и Бройда.

*В. Кондратьев
В. Тальрозе*

ПРЕДИСЛОВИЕ К АМЕРИКАНСКОМУ ИЗДАНИЮ

За последние пять лет значительно расширились исследования в обширной области, известной под общим названием «замороженные свободные радикалы». Особый интерес был вызван открытием того факта, что химические осколки, обладающие высокой реакционной способностью, могут быть стабилизированы в твердых телах при очень низких температурах. Имеется ряд интересных возможностей применения таких веществ (астрономия, ракетная техника, горение и др.).

В некотором смысле эта область является логическим продолжением исследований свободных радикалов, а именно их поведения на холодных поверхностях. При низких температурах радикалы могут быть стабилизированы в твердых телах, образующихся при конденсации газов. Таким способом могут быть стабилизированы даже радикалы с наибольшей реакционной способностью, такие, как атомы водорода и метильные радикалы. При очень низких температурах протекают только такие химические реакции, для которых энергии активации малы или равны нулю. Механизмы же более сложных реакций можно изучать путем постепенного повышения температуры; при этом будут последовательно «размораживаться» различные реакции.

При развитии новой области науки требуется составить общее руководство для начинающих работников. Поскольку, однако, область исследований замороженных радикалов очень быстро развивается, составление такого учебника в настоящее время весьма затруднительно,

В этих условиях особое значение приобретает издание монографии по данному вопросу.

Доктору Минкову удалось в своем труде обобщить имеющиеся материалы по стабилизированным радикалам и, в частности, превосходно изложить химические аспекты проблемы стабилизированных радикалов.

Г. П. Бройда

*Национальное бюро стандартов,
Вашингтон*

ВВЕДЕНИЕ

Вопрос о возможности замораживания и изолирования свободных радикалов, в особенности при очень низких температурах [23], представляет в настоящее время большой интерес. Исследователи в таких областях, как горение, низкотемпературная химия и кинетика, физика, спектроскопия, биология и даже астрономия (включая ракетную технику), хорошо представляют себе, какое значение имеет этот новый и довольно бурно развивающийся метод для развития этих областей. Целью настоящей монографии является изложение основных результатов не только современных работ (начатых недавно), но и исследований, проводившихся 30—60 лет назад. Это подготовит читателя к изучению более подробных обзорных статей, которые будут, по-видимому, появляться во все возрастающем количестве.

Хотя экспериментальная техника этой области развивалась в течение многих лет, идея о накоплении большого количества активных нестабильных частиц для облегчения исследования их свойств явилась по существу следствием работ Норриша и Портера. В течение долгого времени главным препятствием в их фотохимических исследованиях была относительно малая концентрация изучаемых радикалов. Основными причинами этого были малая интенсивность источника света и высокая скорость рекомбинации. Эту трудность указанные авторы преодолели путем использования очень мощного источника, отдающего свою энергию в течение столь короткого времени, что получаются очень высокие концентрации радикалов (почти 100%), которые затем исчезают. Успехи, достигаемые применением метода импульсного фотолиза, в настоящее время хорошо известны. Изучению свойств многих радикалов препятствует

также большая скорость, с которой радикалы реагируют, образуя стабильные продукты или распадаясь. Поэтому требуется уменьшить эту скорость путем понижения температуры и создания условий, ограничивающих возможность встречи радикалов с другими радикалами или молекулами, с которыми они могут реагировать. Понижение температуры уменьшает как скорость химических элементарных актов, имеющих энергию активации, так и скорость диффузии в застеклованном твердом теле. В этой монографии рассматриваются методы стабилизации радикалов при низких температурах. Системы, в которых радикалы стабилизируются при комнатной температуре (например, твердые продукты пиролиза, биологические системы и полимеры с «застывшими» радикалами и т. д.), лишь кратко описываются.

1. КРАТКИЙ ИСТОРИЧЕСКИЙ ОБЗОР

Первые эксперименты в этой области были проведены около 60 лет назад Дьюаром. Успехи в технике сжижения газов сделали возможной проверку влияния очень низких температур на стимулирование фосфоресценции во многих веществах. В опытах с разрядами в CS_2 Дьюару удалось стабилизировать вещество, которое внезапно взрывалось при разогреве. Разряды происходили в различных сжиженных газах при разных условиях; жидкий кислород, например, давал яркое зеленое свечение, спектр которого включал полосу приблизительно при 5570 Å; эта полоса, как было позднее установлено, идентична зеленой линии спектра полярного сияния. В это же время производились исследования «активного азота»; низкотемпературной стороной проблемы занимались мало до 20-х годов, когда Вегард, а также Мак-Леннан сделали попытку идентифицировать зеленую линию при длине волны 5577 Å в спектре полярного сияния (работы Дьюара при этом не принимались во внимание). Данными вопросами интересовались в основном со спектроскопической точки зрения.

В конце 20-х годов многие спектроскописты наблюдали необычные свечения в низкотемпературных ловуш-

ках, защищавших вакуумные насосы; в некоторых случаях были обнаружены сконденсированные озон, перекись водорода и другие вещества. Было также привлечено внимание к радикальным цепным реакциям, в связи с чем значительные усилия были направлены на то, чтобы выяснить, не играют ли радикалы роли в свечении, наблюдающемся в ловушках, и при взрывах вымороженных продуктов. И действительно, в конце 40-х годов было обнаружено, что гидроксильные радикалы димеризуются на поверхностях при 90°K с образованием H_2O_2 ; были получены также доказательства стабилизации HO_2 при температурах ниже 150°K . Вскоре, однако, выявились осложнения, которые свидетельствовали о трудностях этой области исследований.

При изучении фосфоресценции и флуоресценции в качестве одного из многих методов пользовались фотолизом в стеклообразных средах.

При исследованиях, описанных в известной статье Льюиса и Каша по фосфоресценции (1944), было обнаружено, что свободные радикалы могут быть стабилизированы в стеклах при низких температурах. Однако этому открытию не уделялось должного внимания в течение ряда лет.

Современные работы по стабилизированным радикалам были стимулированы рядом причин. По-видимому, основное значение имело открытие Райса и Фримо в 1951 г., установивших, что если облить жидким азотом трубку, по которой проходят продукты пиролиза HN_3 , то в отдельных местах трубки образуется твердый осадок голубого парамагнитного вещества, разлагающийся со взрывом при нагревании. Это дало основание сделать предположение о вымораживании радикалов NH . Свидетельством в пользу справедливости этого предположения явились опыты, при которых Мадор (1954) наблюдал аналогичные взрывы стабилизированных при $4,2^\circ\text{K}$ продуктов разложения метильных производных, причем позднее в продуктах был обнаружен метан. Подобные наблюдения были сделаны впоследствии в ряде лабораторий.

Среди других причин, ускоривших развитие описываемой области исследования, следует отметить успехи

теории твердого тела, которая дает подробную и ценную интерпретацию влияния кристаллических сил на вероятности оптических переходов и т. д. Усовершенствование спектроскопических приборов обеспечило получение более подробных сведений. Разработка метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и успехи в теоретической интерпретации получаемых результатов сыграли большую положительную роль в исследованиях радикалов. Существенное значение имела тенденция ко все большему углублению при рассмотрении научных вопросов. Непрерывно повышающийся уровень теории требует более глубоких знаний о свойствах реагентов в химических процессах. Очевидно, что можно получить ценные сведения, если обеспечить неподвижность активных частиц и подвергнуть последние тщательному изучению. Отмеченная выше тенденция может быть продемонстрирована на примере резкого контраста между нынешними представлениями о многочисленных электронных состояниях молекул, которые, как предполагается, участвуют в реакции между окисью углерода и кислородом, и старым представлением о молекулах кислорода как о полностью идентичных маленьких сферах, имеющих валентности в виде одного или двух крючков.

II. ЦЕЛИ И ОБЛАСТИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Главной целью исследований является получение дальнейших сведений об образовании и стабилизации радикалов и о возможностях их определения при низких температурах в условиях, когда влияние посторонних воздействий сведено к минимуму. Настоящая монография посвящена в основном изучению индивидуальных атомов и радикалов, а также выяснению требований, как теоретических, так и практических, выполнение которых необходимо для стабилизации радикалов в значительных концентрациях. Поэтому представляется необходимым вначале рассмотреть те области, в которых вопрос о радикалах играет важную роль.

1. Горение

В настоящее время изучают процессы окисления и горения, идущие при все более высоких температурах и происходящие за весьма короткое время, и знание термодинамических свойств радикалов становится все более необходимым для вычисления скоростей выделения энергии и т. п. Данные, полученные при изучении эмиссионных спектров, относятся к неравновесным возбужденным частицам, а не к частицам в основном состоянии, и свойства радикалов, стабилизированных при очень низких температурах, представляют с этой точки зрения гораздо больший интерес.

2. Химические процессы при низких температурах

Эта область исследований частично включает выяснение механизма реакций на твердых поверхностях, связанных с изменением температуры, в том числе и каталитических процессов. Другие вопросы касаются влияния матрицы на энергию активации, возможности разделения реакций, очень мало отличающихся по энергиям активации, а также исследования новых реакций.

3. Фотохимия

Установление связи между поглощением света и химическими реакциями при передаче и превращении энергии становится все более важным. Это касается химической кинетики, а также реакций фотолиза, реакций частиц в триплетных состояниях и фотосинтеза. Особенно ценна возможность исследования отдельных стадий фотохимического процесса.

4. Полимеризация и биологические реакции

В системах с очень большими молекулами активный участок молекулы может блокироваться остальными молекулами («мертвыми» молекулами), в результате чего дальнейшие реакции прекращаются. Исследуя такую систему, можно получить ряд сведений о соответствующем радикале (см., например, работы Инграма),

5. Спектроскопия

Инграм отметил возможность получения сведений о радикалах путем радиоспектроскопических измерений. Кроме изучения свойств стабилизированных радикалов, можно при помощи молекулярной спектроскопии решить ряд других вопросов. В настоящее время, например, представляет значительный интерес изучение водородной связи. Имеются различные мнения о влиянии растворителей на полосы инфракрасного спектра: некоторые связывают его с образованием комплексов, другие — с влиянием среды. Изолирование отдельных молекул или даже радикалов в строго определенных условиях поможет выяснить роль этих важных факторов.

6. Теория твердого состояния

В некоторых из перечисленных выше областей исследования, а также в других, где применяется метод ЭПР, можно с успехом использовать теорию твердого состояния, что может оказаться полезным и для развития самой теории.

7. Вопросы астронавтики и астрофизики [212]

Рассмотрим более подробно вопросы, в общем не связанные с основным содержанием книги, а именно вопросы ракетной техники, а также гипотезы, которые были предложены для объяснения некоторых астрофизических явлений.

А. Высококалорийные топлива

Одним из желательных свойств хорошего ракетного топлива является освобождение значительной по величине энергии из возможно меньшего его количества. Часть топлива должна быть истрачена на то, чтобы поднять само топливо. Чем более оно энергоемко, тем меньшая часть топлива затрачивается на его собственную перевозку и большая — на перевозку полезного груза, приборов и т. д. Наиболее удобной характеристикой для сравнения эффективности различных топлив реактивных двигателей является удельный импульс ($I_{уд}$). Эта величина определяется путем анализа всех сил, действующих на ракету: силы отдачи вытекающих газов, гравитационного притя-

жения и сопротивления воздуха. В упрощенном случае, когда нет сопротивления, а гравитационным полем пренебрегают, прирост скорости ракеты равен

$$\Delta V = V_e \ln(M_1/M_2),$$

где V_e — скорость вытекания газов относительно ракеты, M_1 — начальная масса, M_2 — полная масса в данный момент. Правую часть можно записать в виде

$$g_c I_{yd} \ln(M_1/M_2),$$

где g_c — коэффициент перехода от массы к весу, а I_{yd} определяется, как V_e/g_c . Отсюда видно, что прирост скорости пропорционален I_{yd} , причем легко показать, что дальность полета пропорциональна приблизительно квадрату I_{yd} для данного отношения масс.

Для облегчения сравнения химических систем удобно сделать некоторые упрощения [212], которые приводят к выражению

$$I_{yd} = 208 (\Delta H_c)^{1/2} *,$$

где ΔH_c — полная энергия, выделяемая при реакции, в килокалориях на 1 г.

В табл. I приведены значения ΔH_c для большого числа гипотетических топлив, состоящих из свободных радикалов или частиц в метастабильном и ионизованном состояниях. Для сравнения включены два химических топлива: $(H_2 + O_2)$ и $(JP-4 + O_2)$; цифры в последнем столбце для этих топлив означают, естественно, не теплоту диссоциации, а обычную калорийность.

Хотя значения I_{yd} для гипотетического топлива из полностью диссоциированных молекул привлекательны с теоретической точки зрения, лишь немногие из этих топлив целесообразно применять при диссоциации на 5—10%. В частности, водород и метастабильный гелий в этом случае еще можно считать хорошими топливами.

Однако успешное получение свободнорадикальных топлив в ближайшем будущем, по-видимому, маловероятно ввиду множества технических трудностей.

* Это очень грубое и не вполне ясное приближение. Удельный импульс зависит также от молекулярного веса продуктов сгорания, давления в камере и ряда других факторов. — *Прим. ред.*

Таблица 1

**Калорийность некоторых гипотетических топлив
(по Сего [212])**

Исходное вещество	Радикал	Энергия диссоциации, ккал/моль исходных веществ	Энергия диссоциации ΔH_c , ккал/г
H ₂	H	103,24	51,21
O ₂	O	117,17	3,66
N ₂	N	224,90	8,03
C ₂ H ₆	CH ₃	83,317	2,77
NH ₃	N, H	277,0	16,26
F ₂	F	35,6	0,94
CH ₄	C, H	363,5	22,66
CH ₄	CH ₃ , H	101,0	6,30
H ₂ O	H, OH	118,0	6,55
NH ₃	NH ₂ , H	102,0	5,99
Ne	Ne*	380,0	18,83
He	He*	453,0	113,17
He	He ²⁺	1821,48	455,03
H	H ⁺	365,138	362,24
He	He ⁺	566,86	141,61
Ne	Ne ²⁺	1444,35	71,56
Be	Be ⁺	293,049	32,51
B	B ⁺	287,32	26,55
Ar	Ar ²⁺	1000,28	25,04
Ne	Ne ⁺	497,19	24,63
O	O ⁺	372,555	23,29
Li	Li ⁺	160,799	23,17
H ₂ + O ₂ (стехиометр.)		57,8	3,2
JP-4 + O ₂ (стехиометр.)		—	2,4

Б. Окраска Юпитера

В течение ряда лет предметом обсуждения были участки поверхности с изменяющейся окраской, наблюдавшиеся на планете Юпитер. Изменения окраски предположительно приписывались интенсивным химическим

реакциям. Однако, так как температура поверхности планеты составляет, по оценкам, около 120°K , обычные реакции невозможны. Атмосфера там, вероятно, состоит из метана и аммиака. Было предложено много гипотез, из которых последняя, а именно гипотеза Райса [183], представляет особый интерес, так как автор основывает ее на наблюдениях окрашенных активных частиц, которые он стабилизировал при очень низких температурах в лабораторных условиях. Перечень исходных соединений и цветов включает: HN_3 — голубой, N_2H_4 — желтый, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ — светло-желтый, $(\text{CH}_3)_2\text{—N—N=}$
 $=\text{N—N—}(\text{CH}_3)_2$ — темно-зеленый, $(\text{CH}_3\text{S})_2$ — желтый, $(\text{CH}_3)_3\text{CS—SC}(\text{CH}_3)_3$ — красный и S — пурпурный. Райс полагает, что процессы разложения происходят во время электрических разрядов в атмосфере, тогда как быстрое охлаждение до достаточно низкой температуры благоприятствует стабилизации.

В. Реакции в хвостах комет [51, 92]

Реакциями радикалов пытались также объяснить световые вспышки в кометах. Предполагалось, что в твердом состоянии идут химические реакции, инициируемые излучением (работы Юри и Донна). Присутствие радикалов было продемонстрировано спектроскопически. В межпланетном пространстве, где давление весьма мало, а температура, согласно современным данным, составляет около $3,5^{\circ}\text{K}$, свободные атомы и радикалы могут, вероятно, существовать в течение долгого времени. Их стабилизация на частицах пыли и на частицах замерзшего водорода кажется вполне вероятной. В свете современных представлений о том, что стабилизируется сравнительно малая доля радикалов, по-видимому, следует пересмотреть точку зрения на причины плавления метеоритов, которое считалось ранее обусловленным реакциями рекомбинации радикалов.

РАННИЕ РАБОТЫ

I. РАБОТЫ ДЬЮАРА И СТРАТТА

Успехи, достигнутые в конце прошлого столетия в получении и хранении жидкого воздуха, сделали возможным проведение широких исследований Дьюара [46] и его сотрудников в интервале температур $70-90^{\circ}\text{K}$. Его работы по фосфоресценции имеют непосредственную связь с вопросами, рассматриваемыми в настоящей книге.

Еще раньше Беккерель показал, что интенсивность фосфоресценции некоторых образцов сульфида кальция увеличивается при нагревании и уменьшается при охлаждении до 193°K . При этой температуре выделение энергии могло быть задержано на несколько часов, после чего при нагревании она начинала вновь выделяться. Это относится также к облучению при температуре 193°K . Подобные явления были более интенсивны, когда температура снижалась еще на 100° ; в этом случае обнаруживалась фосфоресценция большого числа органических соединений. Наблюдалось яркое свечение голубым светом в случае яичной скорлупы и пера. Такие эффекты имели место для ряда алкалоидов, углеводов, кислот, спиртов и эфиров. Платиноцианид лития изменял при охлаждении свою белую окраску на красную. Это вещество, а также желтый платиноцианид аммония давали крайне интенсивную фосфоресценцию. Вода фосфоресцировала лишь в присутствии примесей. Из органических соединений наиболее интенсивное свечение было обнаружено у ацетофенона и этилфенилкетона.

Дьюар исследовал также поведение фотографических пленок и пластинок. Как правило, их чувствительность к свету существенно понижалась при охлаждении до 93°K .

В своей бэкерияновской лекции в Королевском обществе в 1901 г. Дьюар [47] кратко сообщил об опытах, проведенных им при температуре кипения жидкого водорода ($20,5^{\circ}\text{K}$). Интенсивность фосфоресценции при этой температуре оказалась значительно большей, чем при 90°K . В частности, сульфид цинка ярко светился при нагревании после освещения при 21°K . Интенсивность свечения, характерная для радия, не изменялась, чувствительность фотографических пластинок понижалась в два раза по сравнению с чувствительностью при 90°K . Некоторые кристаллы начинали светиться, что было объяснено появлением электрических зарядов в процессе охлаждения с последующими разрядами между кристаллами. Это относится, в частности, к платиноцианидам и нитратам урана.

Примерно в это же время (1895) Ливинг и Дьюар [136] при исследованиях спектров электрического разряда в жидком кислороде открыли спектральную линию, о которой в дальнейшем будет часто упоминаться. Эта линия (при 5570 \AA) наблюдалась только тогда, когда нижний электрод был погружен в жидкость и в цепь включалась лейденская банка. В этом случае образовывалось много озона. Указанная линия не обнаруживалась в жидком азоте, хотя многие другие линии в данных условиях наблюдались.

Дьюар первый проводил опыты по замораживанию нестабильных веществ при низких температурах. Дьюар и Джонс [48, 49] пытались получить моносульфид углерода, который, как они предполагали, является газом, кипящим примерно при 140°K . Однако при взаимодействии тиофосгена и карбонила никеля при -20°C образовывался полимер; при 193°K никакой реакции не было обнаружено. Поэтому авторы решили разложить пары сероуглерода при низких давлениях и малых временах контакта. В этом случае моносульфид должен быть, по-видимому, сильно разбавлен неразложенным дисульфидом и существовать достаточно долго, чтобы возможно было его вымораживание при 90°K .

В предварительных опытах пары сероуглерода находились в замкнутой системе и проходили из колбы, имеющей температуру 193°K , через зону тихого электри-

ческого разряда в кольцеобразном сосуде в U-образную трубку, погруженную в жидкий воздух. Наблюдалось голубоватое свечение, заполняющее установку, а также образование бледно-коричневого кольца на высоте около одного сантиметра над уровнем жидкого воздуха. После удаления жидкого воздуха одновременно со взрывом в U-образной трубке наблюдалась вспышка света, после чего на внутренней поверхности трубки появлялся коричневый налет. Изменение перепада температур в этом месте трубки влияло на характер взрывных изменений, а иногда взрыва не происходило вовсе. Помещение асбестовой пробки между областью разряда и U-образной трубкой не влияло на появление коричневого налета, что указывало на образование его из газообразного вещества.

Неожиданным оказался тот факт, что этот газ в присутствии избытка паров CS_2 мог быть нагрет до точки плавления серы, не разлагаясь полностью. Такое поведение в совокупности с нестабильностью при низких температурах характерно для эндотермических соединений. Дальнейшие опыты, проведенные Дьюаром и Джонсом, будут рассмотрены в разделе, где даются сведения о радикале CS (гл. 6, раздел IV, 3).

Приблизительно в это же время проводилась другая серия исследований. Льюис [131] детально изучал свечение, которое ранее наблюдал Варбург (в его лаборатории и работал Льюис) в газообразном азоте, подвергавшемся действию электрического разряда. После работы Льюиса начались весьма обширные исследования, продолжавшиеся до 1942 г.; они проводились Страттом (лордом Рэлеем) и были посвящены различным вопросам, связанным с «активным азотом», как стали называть источник наблюдаемого свечения.

Детальное описание свойств активного азота и теорий, касающихся его природы, дается многими авторами; для подробного ознакомления можно рекомендовать последний обзор Дженнингса и Линнетта [114]. Многие из этих данных будут упоминаться позднее в связи с рассмотрением вопроса о стабилизации атомов азота. Здесь же полезно указать только, какими сведениями располагали ученые в начале нашего века; такой обзор

был, в частности, дан Страттом в бэкериановской лекции в 1911 г. [210]. Метод, предложенный Дьюаром, состоял в «протягивании газа через вакуумную трубку в сосуд, где наблюдали свечение, а оттуда в насос...» Как обнаружил Льюис, светящийся газ имел неизвестный ранее спектр, состоящий из зеленых, желтых и красных полос в видимой области. Свечение наблюдалось на длине 9 м при свете электрической лампочки в 32 свечи, находившейся на расстоянии 50 см от сосуда. Чистота газа заметно влияла на свечение, что в течение многих лет являлось причиной противоречивости получаемых данных.

Одно из наблюдений Рэлея представляет особый интерес. Он обнаружил, что умеренный нагрев трубки приводит к исчезновению свечения. В холодной части трубки свечение возникает снова. С другой стороны, пропускание газа по трубке, погруженной в жидкий воздух, приводит к существенному увеличению интенсивности свечения. Рэлей указал, что важное значение может иметь процесс диссоциации на атомы.

Другим фактом, установленным в это время, было отсутствие изменений интенсивности свечения при удалении ионов из газа. Реакция с обычным фосфором вела к образованию его красной разновидности; пары натрия и ртути давали линии, характерные для спектров этих металлов. Сообщалось также об опытах с добавками паров других металлов. При введении ряда веществ в активный азот возникали их спектры. При реакции NO образовывался более высокий окисел азота NO_2 . Энергично реагировали с активным азотом ацетилен и галогенопроизводные органических веществ. При реакциях последних выделялись галогены, которые соединялись с углеродом, давая спектр с яркими полосами циана.

II. РАБОТЫ ВЕГАРДА И МАК-ЛЕННАНА

Вторая стадия исследований низкотемпературной фосфоресценции и реакций при низких температурах связана с попытками выяснить происхождение спектральной линии, обуславливающей зеленое свечение полярного сияния. Вегард в 1924 г. [219, 220] суммировал результаты

исследований спектров полярных сияний за несколько лет. Было найдено, что основная зеленая линия соответствует 5577 Å; были обнаружены также шесть линий в голубой и фиолетовой областях. Последние идентичны с интенсивными линиями в отрицательном спектре азота, что было подтверждено Рэлеем. Более точные измерения дали значение 5578,0 Å, хорошо согласующееся с данными, полученными для свечения ночного неба Сливфером, а также Бибкоком (см. ссылки у Вегарда). Вегард наблюдал значительно большее число полос (35), причем все они, за исключением четырех, оказались известными линиями азота.

Спектры не обнаружили никаких следов более легких элементов, H_2 и He, которые, как предполагалось, имеются в атмосфере главным образом на высотах, больших 100 км. Во всяком случае, зеленая линия была наиболее интенсивной вблизи нижней части свечения и поэтому не могла быть связана с более легкими элементами, концентрация которых, по-видимому, должна увеличиваться с высотой. Поэтому казалось оправданным приписать линию при 5577 Å азоту, хотя объяснение распределения интенсивности по высоте было затруднительно. Единственным удовлетворительным компромиссом было предположение о том, что азот находится в виде очень маленьких кристаллов, которые подвергаются воздействию интенсивного космического излучения. Наиболее близкое приближение в лаборатории к этим условиям было достигнуто в опыте, состоящем в замораживании азота при очень низких температурах (20° K) и его бомбардировке катодными лучами. Этот эксперимент был проведен в Лейдене Вегардом, который наблюдал хорошо известное в настоящее время зеленое свечение.

Спектры показали, что при увеличении напряжения от 75 до 200 в наряду с отрицательными полосами появляется также резкая зеленая линия вблизи голубой линии («N₂») при 5230 Å и диффузная полоса вблизи желтой линии. Дальнейшее увеличение напряжения ведет к появлению чрезвычайно интенсивной полосы «N₁», которая становится главной и находится в той же области, что и линии спектра полярных сияний (около 5577 Å). Вегарду удалось установить не только соответ-

ствие между этими различными линиями и линиями полярных сияний, но и сходство изменений относительных интенсивностей с флуктуациями цвета полярного сияния. После выключения разряда зеленое свечение продолжалось в течение нескольких минут.

При работе с приборами большей разрешающей силы было найдено, что широкая полоса «N₁» лежит между 5525 и 5660 Å с тремя максимумами в этом интервале: одним сильным (5555 Å) и двумя слабыми (5611, 5649 Å). Полоса «N₂» при 5229,4 Å была одиночной и несколько диффузной. В присутствии инертных газов полоса «N₁» сужалась, а положение главного максимума менялось в пределах 5555—5604 Å в зависимости от концентрации азота. Частично этот эффект был приписан влиянию размера частиц, а частично — влиянию аргона. Изменение температуры от 20 до 14° K оказывало малое влияние. Интенсивности полос «N₁» и «N₂», а также послесвечение оставались значительными даже при очень низкой концентрации азота (около 0,1%).

При разогреве, сопровождающем понижение уровня жидкого водорода, происходили яркие вспышки с очень интенсивной полосой «N₂» в спектре; полосы «N₁» были также видны наряду с диффузными полосами в голубой области. При температурах выше 35,5° K фосфоресценция прекращалась, что связывали с хорошо известными структурными изменениями при этой температуре. Отсюда был сделан вывод, что фосфоресцировать способна лишь низкотемпературная форма азота.

Кислород и аммиак не обнаруживали заметного свечения, свечение аргона было обусловлено главным образом присутствием следов азота; спектр послесвечения последнего содержал только полосу «N₂» в видимой области. Соотношение интенсивностей полос «N₁» и «N₂» зависело также от интенсивности облучения, и это считалось возможным объяснением преобладания полосы «N₁» в спектре полярных сияний.

Другие исследователи, в особенности Мак-Леннан и Шрам, не были согласны с утверждением, что прямое сравнение невозможно из-за влияния таких факторов, как размеры частиц, интенсивность облучения и т. д. Действительно, проводя опыты, аналогичные опытам

Вегарда, Мак-Леннан и Шрам обнаружили, что можно получить спектр, содержащий только линию 5230 Å при отсутствии всех других линий [153]. Электроды и замороженный газ находились в одной и той же камере при температуре 20° K; при этом, однако, давление паров было слишком низким для возникновения разряда. Поэтому вводились малые количества гелия или водорода, которые затем частично откачивались, в результате чего создавался «рентгеновский вакуум». В этих условиях можно было получить удовлетворительный разряд. После прекращения разряда в течение нескольких минут наблюдалась яркая фосфоресценция, спектр которой состоял из одиночной узкой полосы (или широкой линии) при 5231 Å («N₂»). Увеличение прилагаемого напряжения приводило к усилению яркости свечения в противоположность опытам Вегарда, который нашел, что полоса «N₁» становится интенсивнее за счет полосы «N₂».

Спектры, близкие к спектрам Вегарда, были получены другим способом и названы «спектрами люминесценции». В этих опытах увеличивались температура (по мере понижения уровня жидкого водорода) и ток разряда, в результате чего азот непрерывно испарялся и конденсировался. Свечение становилось ярким желто-зеленым, и спектр включал три широкие линии при 5556 Å (сильная), 5617 Å (средняя) и 5654 Å (средняя), положение которых хорошо совпадало с положением линий в спектрах, полученных Вегардом. Линии при 5577 Å не наблюдалось. В тех же условиях спектр люминесценции аргона включал две полосы — при 5607 Å и 5649 Å. Хотя Мак-Леннан и Шрам выдвинули в качестве рабочей гипотезы предположение о том, что одна из полос, а именно при 5607 Å, относится к самому аргону, Вегард считал, что они представляют собой полосы «N₁», сдвинутые из-за эффекта разбавления. Этот вывод подтверждается недавними наблюдениями Бройда и Пейрона. В опытах с гелием, водородом, аммиаком, водой, углекислым газом и кислородом не наблюдалось ни фосфоресценции, ни люминесценции. Мак-Леннан и Шрам считали, что сравнительно малая интенсивность линии «N₂» в спектре полярных сияний делает маловероятным предположе-

ние о том, что причиной люминесценции является бомбардировка азота.

Мак-Леннану и Шраму [154] удалось получить спектр с линией при 5577 Å в условиях, позволивших установить возможный источник этого свечения.

Мак-Леннан и Шрам не были согласны с Вегардом, полагавшим, что легкие элементы отсутствуют в верхних слоях атмосферы, и исследовали разряд в гелии, содержащем малые количества кислорода, азота и воздуха. Они нашли, что если чистый гелий при давлении 3 см рт. ст. смешать с кислородом при 0,1 см рт. ст., то спектр неконденсированного разряда будет содержать линию при 5577 Å. При низком давлении и большой силе тока можно было наблюдать эту линию даже в чистом кислороде. Она не обнаруживалась в случае смесей азота и гелия, но в присутствии гелия увеличивалась интенсивность отрицательных полос азота. Когда к гелию добавляли и кислород и азот, спектр разряда состоял из линии при 5577 Å и отрицательных полос азота и, таким образом, соответствовал практически полному спектру полярного сияния. Неон способствовал увеличению интенсивности отрицательных полос в той же мере, что и гелий. Механизм влияния инертного газа на спектр не был очевидным, однако Мак-Леннан [148] предположил, что здесь, по-видимому, играет роль меньшее падение напряжения при разряде в инертных газах. Так, например, при разряде в аргоне в трубке диаметром 5 см напряженность поля равна 1 в/см, тогда как в кислороде при том же давлении она составляет 10 в/см. Малая примесь кислорода будет находиться поэтому в поле той же напряженности, что и инертный газ, и получаемые линии в спектре будут соответствовать низкой энергии возбуждения. Были приняты во внимание также процессы передачи энергии; они будут рассмотрены ниже.

Доказательство идентичности линий спектров полярного сияния и кислорода дали Мак-Леннан и Мак-Леод [151]. Они получили спектр чистого газообразного кислорода и измерили длину волны с помощью интерферометра Фабри-Перо. Линия оказалась узкой. Окончательное значение равно $5577,341 \pm 0,004$ Å при ширине

линии $0,030 \text{ \AA}$, тогда как измерения положения линий в спектре полярных сияний, произведенные Бебкоком, дали $5577,35 \pm 0,005 \text{ \AA}$ и $0,035 \text{ \AA}$. Интересно отметить, что этот вывод мог быть сделан на 34 года раньше на основании результатов Дьюара, наблюдавшего зеленую полосу около 5570 \AA , возбуждаемую разрядом специального типа в жидком кислороде. Мак-Леннан [148] в своей бэкерияновской лекции в 1928 г. рассмотрел вопрос о переходе, соответствующем этой линии, и пришел к выводу, что переход происходит из метастабильных состояний 1S_0 или 1D_2 атомов кислорода, образующихся в верхних слоях атмосферы при действии солнечного излучения на молекулярный кислород. Исследовался также эффект Зеемана, причем был получен триплетный спектр.

Когда эти работы по спектрам полярных сияний были завершены, торонтская группа исследователей начала изучение низкотемпературного (20° K) свечения замороженных газов, бомбардируемых катодными лучами. Мак-Леннан, Айртон и Томпсон [150] продолжили работу Мак-Леннана и Шрама на аналогичной установке, которая обладала, однако, большей разрешающей силой. Они подтвердили, что спектр фосфоресценции состоит только из полосы при 5230 \AA и что при включенном разряде желто-зеленая полоса при 5577 \AA очень интенсивна.

Свечение прекращалось при нагреве до $35,5^\circ \text{ K}$, когда азот превращался в белую пыль и частично отделялся от стенок. Большая часть работы была проведена с катодной трубкой Кулиджа, в которой получались гораздо более быстрые электроны. Трубка полностью отделялась от остальной части установки и при проведении опыта откачивалась до высокого вакуума. В качестве источника питания применялся трансформатор, дающий ток до 30 ма при напряжении $200\,000 \text{ в}$. Электронный пучок падал на никелевое окошко специальной конструкции и проходил сквозь него на пленку замороженного азота. Возбуждаемое свечение было гораздо интенсивнее, и во время разряда можно было наблюдать три полосы « N_1 », « N_2 » и « N_4 » (5945 \AA), пользуясь карманным спектроскопом. Как только бомбардировка прекращалась, полоса « N_1 » исчезала, но полосы « N_2 » и « N_4 » оста-

вались. Интенсивность полосы «N₁» в продолжительном опыте уменьшалась и восстанавливалась при добавлении азота через каждые 30 мин; полосы «N₂» и «N₄» в течение опыта продолжительностью до 2 час не изменялись.

Измеренные длины волн для полосы «N₁» хорошо совпадали с длинами волн, о которых сообщалось ранее, особенно если все линии были широкими. Красная полоса фосфоресценции «N₄» (5945 Å) была исследована более подробно. При экспозиции в 18 час и энергии электронов 150 кВ наблюдались две слабые полосы наряду с основной полосой: 5944,7; 5938,8; 5932,0 Å.

Полоса «N₂», обнаруженная на первой установке, расщеплялась на пять компонент, спектр свечения при экспозиции в 20 час и энергии электронов 125 кэВ состоял из восьми компонент: 5204,4; 5210,4; 5214,3; 5220,1; 5224,4; 5228,8; 5235,0; 5240,0 Å.

Был зарегистрирован ряд дополнительных полос при 4573, 4490, 4203, 3954, 3706, 3640, 3569, 3471, 3381, 3161, 2962, 2783, 2623, 2480 Å.

Полоса «N₃» наблюдалась лишь в более поздних опытах.

На этой стадии исследования важно было решить вопрос, совпадает ли полоса при 5227 Å, которая слабо выражена в спектре полярного сияния, с полосой фосфоресценции «N₂» твердого азота или она является одной из линий полосы (3,0) первой отрицательной системы спектра азота. Некоторые линии последней, как уже упоминалось, присутствуют в спектре полярного сияния. В результате недавнего анализа, проведенного Герцфельдом и Бройда, мы знаем, что полоса при 5227 Å в спектре твердого азота обусловлена присутствием возбужденных атомов N в решетке молекул N₂; однако можно почти с полной уверенностью утверждать, что эта полоса в спектре полярного сияния является частью первой отрицательной системы спектра N₂.

Моменты инерции носителей полос «N₂» и «N₄» были вычислены на основании данных, полученных при изучении тонкой структуры спектра, причем пользовались формулой

$$\nu = \nu_0 + B(\pm 2m + 1).$$

Для серий полосы «N₂» с нулевой компонентой при 5214 Å линии ν_0 соответствует 5217,5 Å. Из расстояний между линиями в 18,34 см⁻¹ следует, что

$$2B = 18,34 \times C = h/4\pi^2 I_0,$$

откуда (для конечного состояния)

$$I_0 = h/(4\pi^2 \times 18,34 \times C) = 3 \cdot 10^{-40}.$$

Величина около $3 \cdot 10^{-40}$ получается также из данных о полосе «N₄» (5944,7 Å). Она много меньше значения $(15-17) \cdot 10^{-40}$ для моментов инерции, отвечающих второй положительной системе спектра молекулы N₂.

Бегардовскую систему «N₃» наблюдали Мак-Леннан, Айртон и Самсон [149] в интервале 6360—6500 Å в спектре люминесценции. Используя фотографические пластинки для инфракрасной области, они обнаружили также слабую полосу при 6187 Å и интенсивную полосу при 8535 Å. Исследовались также полосы в ультрафиолетовой области и было найдено, что они образуют две серии. Одна из них (B) состояла из узких полос, распространяющихся в область более коротких волн, а другая (C) — из широких полос с красным оттенением. Разница в положениях двух последовательных компонентов в обеих сериях составляла около 2000 см⁻¹ (см. ниже). Были зарегистрированы кривые уменьшения интенсивности полос «N₂» и «N₄» как функции времени в интервале 50—100 сек. Найдено, что графики зависимости обратных величин квадратного корня из относительных интенсивностей от времени состоят из двух, а иногда из трех прямых линий с различным наклоном. Такой вид зависимости характерен для некоторых типов флуоресценции.

Флуоресценцию твердого аргона в аналогичных условиях исследовали Мак-Леннан, Самсон и Айртон [152]. Они принимали специальные меры предосторожности против загрязнений азотом. Для этого они держали аргон в течение нескольких часов в стеклянной колбе, в которой поддерживался дуговой разряд между магнелиевыми электродами. Анализ на присутствие азота проводили путем возбуждения разряда в гейслеровской трубке, присоединенной к колбе для очистки, и наблюдения

спектра. После того как полосы азота больше не обнаруживались, аргон перепускался в сосуд для хранения, являющийся частью цельностеклянной установки. Люминесценция, вызываемая катодными лучами, была голубовато-белой. После прекращения разряда свечение становилось голубым и продолжалось в течение нескольких минут. Наблюдались и полосы, сходные с полосами азота «N₁» и «N₂», причем при фосфоресценции видна была лишь полоса «N₂». Спектр включал также широкую непрерывную полосу. Удивительным было обнаружение серии полос, находящихся на равном расстоянии друг от друга, сходных с полосами В твердого азота. В табл. 2 приведены данные для аргона и для азота. Сдвиг линий составляет для аргона около 117 см⁻¹ в сторону красной области спектра.

Таблица 2

Сравнение спектров люминесценции твердых азота и аргона, облученных при 20° К [150]

	Азот			Аргон			Сдвиг
	Å	$\frac{\nu}{10} (\text{см}^{-1})$	$\frac{\Delta\nu}{10} (\text{см}^{-1})$	Å	$\frac{\nu}{10}$	$\frac{\Delta\nu}{10}$	$\frac{\Delta\nu}{10}$
B ₁	2347	4259	226				
B ₂	2479	4033		2473	4044		11
			222			223	
B ₃	2623	3811	216	2617	3821		10
B ₄	2781	3595		2774	3605	216	10
			219			215	
B ₅	2961	3376	210	2950	3390		14
						215	
B ₆	3158	3166	215	3150	3175		9
						208	
B ₇	3388	2951	208	3370	2967		16
B ₈	3644	2743					

Мак-Леннан с сотрудниками указали, что данные для азота и для аргона очень сходны с некоторыми данными для фосфоров. Они ссылаются на работу Танака (1924 г.), который исследовал спектры многих фосфоров. Каждый спектр состоит из нескольких серий налагающихся полос, которые находятся в каждой серии на одинаковом расстоянии друг от друга (в см^{-1}). Для каждого «активирующего металла» (т. е. в присутствии малых количеств металла, достаточных для активирования фосфоресценции) наблюдалось два характерных частотных интервала, не зависящих от природы фосфора. Зависимость этих частот от атомного веса металла выражается плавной кривой. При применении этого метода для исследований спектров люминесценции N_2 и Ar полученные данные о разности частот свидетельствовали о присутствии малых количеств водорода, который может действовать как «активирующий металл». Этим, возможно, объяснялось сходство спектров; полученные результаты хорошо согласовались с результатами исследования систем, заведомо содержащих следы водорода.

Работа Мак-Леннана и др. описана здесь так подробно потому, что этим исследователям удалось показать различное происхождение полос при 5230 и 5577 Å. Это соответствует современным результатам. Вегард провел весьма детальные исследования, описанные во многих публикациях, но все они основаны на идентификации обеих полос, как связанных с самим азотом.

В ходе этих исследований [228] температура снижалась до $4,2^\circ \text{K}$. Полоса « N_2 » была интенсивной и состояла из двух компонентов при 5236 и 5222 Å. Наблюдалась и другая серия, состоящая из семи полос (двойные линии с красным оттенением) в интервале 5914—6417 Å. Твердые неон или аргон со следами азота имели сходный спектр: максимум сдвинут в сторону больших длин волн по сравнению со спектром азота, а два вторичных максимума исчезли. Это объяснялось [222] частично специфическим действием инертного газа, а частично — уменьшением размеров частиц твердого азота [229]. Предельное значение близко к величине 5577 Å, характерной для спектра полярного сияния. Вегард отмечает, что в твердом азоте при $35,5^\circ \text{K}$ происходит фазовый переход

и что фосфоресценция возможна лишь для низкотемпературной формы. Результаты рентгенографических исследований кристаллической структуры этих двух форм [224] подтверждают это объяснение. Спектры свечения, наблюдаемого в случае твердого водорода (на медном стержне), изучали Вегард и Кеезом [225], которые привели в своей работе подробные данные о длинах волн для линий спектров. Статьи, суммирующие результаты этих исследований, были опубликованы в 1930—1935 гг [223, 226, 227, 230] (см. также сообщения Leiden Communications № 59 S, 62 S, 200, 205a).

III. РЕАКЦИИ В ЛОВУШКАХ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Ранее уже упоминалось об открытии в 20-х годах цепных процессов и реакций свободных радикалов. Многие спектроскописты пытались получить эти радикалы в условиях, пригодных для нормальных спектроскопических исследований, т. е. с помощью электрического разряда. В некоторых случаях наблюдалось достаточно интенсивное свечение в ультрафиолетовой области, однако спектроскопических исследований в то время почти не проводилось. Эти наблюдения оказались полезными в другом отношении, так как было обнаружено, что низкотемпературные ловушки, используемые для защиты вакуумных насосов, часто содержали какие-то неизвестные вещества. В некоторых случаях сообщалось также об эффектах свечения. Стало ясно, что некоторые реакции могут происходить на поверхности при низкой температуре и не наблюдаются при комнатной или более высокой температуре. Однако не известно, обусловлены ли эти явления стабилизацией радикалов или адсорбционными процессами, влияющими на скорость реакций. В наше рассмотрение входят реакции, которые, по-видимому, протекают более быстро при понижении температуры*. По этой причине сюда включены также результаты исследования быстро вымороженных продуктов взрыва.

* Вряд ли здесь можно говорить об ускорении реакций при понижении температуры. — *Прим. ред.*

1. Соединения, содержащие водород и кислород

А. Продукты разряда (ранние работы)

Первое сообщение по исследованию продуктов электрического разряда в парах воды было сделано Лейвиным и Стюартом [123]. Они наблюдали интенсивное свечение, связанное с полосой ОН при 3064 Å, и установили, что свечение еще регистрируется на расстоянии 35 см от разрядной трубки. В продуктах содержалась перекись водорода, причем ее концентрация была пропорциональна интенсивности полос ОН. Предполагалось, что она образуется при рекомбинации двух радикалов ОН на стенке. Кэмпбел и Родебуш [35] в 1936 г. показали, что при диссоциации воды в безэлектродном разряде перекись водорода образуется лишь в том случае, если ловушка охлаждена до 90° К. Отсутствие перекиси водорода в газовой фазе было подтверждено Фростом и Ольденбергом [72]. Эти авторы исследовали ультрафиолетовые спектры поглощения газов, выходящих из области разряда, с помощью хлорного фильтра и ртутной лампы, дающей в основном свет с длиной волны 2537 Å. Перекись водорода сильно поглощает свет с этой длиной волны, но в данном случае авторы не обнаружили поглощения.

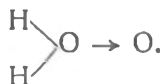
Родебуш с сотрудниками [195, 196] подробно исследовали влияние многих параметров, в том числе температуры ловушки, давления, а также наличия пустых и заполненных насадкой сосудов в промежутке между областью разряда и ловушкой. При 90° К не были обнаружены ни вода, ни перекись водорода, главными продуктами были кислород и водород. Предполагалось, что при этой температуре радикалы ОН вступают в реакцию диспропорционирования



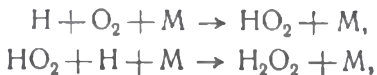
Если газы, вышедшие из области разряда, проходили через длинную трубку прежде, чем они достигали ловушки при 90° К, то никакой жидкости в ловушке не обнаруживалось. Однако при замене длинной трубки на пустой сосуд большого объема при довольно высоком

давлении конденсировалась вода, но ни перекиси, ни газов не было найдено; об аналогичных результатах сообщили позднее (в 1951 г.) Джонс и Уинклер [115].

Примерно в это же время перекись водорода при низкой температуре была получена также при смешивании образовавшегося при разряде атомарного водорода с молекулярным кислородом и последующим пропусканием газового потока через холодную ловушку. Гейб и Гартек [76] показали, что, по мере того как температура ловушки понижается ниже 166°K , выход перекиси увеличивается. При 20°K концентрация перекиси была близка к 100%. При этих температурах осадок выглядел как стеклообразное вещество; однако при нагревании выше 158°K наблюдалось выделение пузырьков газа и структура образца изменялась. Газообразование свидетельствовало о разложении некоторого количества перекиси. Авторы предположили, что при низких температурах перекись водорода может существовать в форме



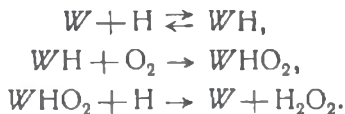
Было установлено также [77, 78], что при низких температурах атомы H реагируют с HCN, $(\text{CN})_2$, SO_2 , C_2H_2 , C_2H_4 и C_6H_6 , но не реагируют с NH_3 , N_2O или CH_3NH_2 . Атомы кислорода реагируют с NO, CO, SO_2 , NH_3 , CH_3NH_2 , $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, HCl, C_2H_2 , C_2H_4 и C_6H_6 , но не реагируют с HCN, N_2O или H_2 . Водородные атомы не вступают в непосредственную реакцию с CO или с CH_4 , но инициируют реакции окисления в смесях кислорода с водородом, CO и метаном. При реакции в смеси кислорода с водородом ниже 190°K образуется H_2O_2 , а выше — вода. Было сделано заключение, что при низких температурах тримолекулярные реакции, которые, как известно, имеют нулевую энергию активации, например



протекают более быстро, чем соответствующие бимолекулярные реакции, например



которая требует сравнительно большой энергии активации. В 1936 г. Гейб [75] исследовал действие как безэлектродного, так и электродного разряда на пары воды и на смеси $\text{H}_2 + \text{O}_2$. Им были получены аналогичные результаты, так как выше 173°K не наблюдалось образования перекиси. Гейб установил, что атомы водорода адсорбируются стеклянной поверхностью и рекомбинируют на ней при 90°K , но что рекомбинации не происходит при 193°K . Он предложил следующий механизм реакций на стенке (W — стенка):



Следует упомянуть об исследованиях Родебуша и др. [196], которые нашли, что соотношение количеств водорода и кислорода влияет на результаты. Для смесей, бедных водородом, повышение температуры ловушки или введение пустого сосуда перед ловушкой приводило к образованию воды вместо перекиси. Избыток кислорода благоприятствовал образованию перекиси, за исключением случая, когда перед ловушкой был помещен большой пустой сосуд. В этом случае выход перекиси повышался с увеличением содержания водорода. Было сделано предположение, что в присутствии избытка водорода перекись разрушается на поверхности в результате действия водородных атомов, если последние не погибают до этого при реакциях в газовой фазе. К аналогичному выводу пришли Эверетт и Минков (см. ниже).

Влияние концентрации кислорода изучал Бадин [6, 7] с помощью аналогичной экспериментальной методики. Он показал, что скорость образования перекиси прямо пропорциональна концентрации кислорода, что находится в согласии с механизмом, постулированным Гейбом.

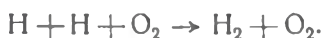
При стационарной концентрации HO_2

$$\frac{d}{dt} [\text{H}_2\text{O}_2] = k_1 [\text{H}] [W] [\text{O}_2],$$

т. е. при неизменном состоянии стенки и постоянстве концентрации атомов H , скорость образования перекиси пропорциональна концентрации кислорода.

Это соотношение выполняется независимо от того, пропускается ли через область разряда только водород или смесь водорода с кислородом.

При более высоких давлениях, однако, выходы резко уменьшались (менее быстро, когда через область разряда пропусклся только водород). Бадин предположил, что атомы могут рекомбинировать при тримолекулярных столкновениях:



Он объяснял приблизительное постоянство отношения 1:1 для H_2O_2 и H_2O тем, что «свежеприготовленная» модификация перекиси (см. работу Эджертона и Минкова) может либо превратиться в обычную перекись H_2O_2 на холодной стенке, либо диссоциировать на два радикала OH . Последние будут затем частично реагировать с атомами H , образуя воду.

Б. Вымороженные продукты взрывов при низком давлении (ранние работы)

Исследования образования перекиси водорода велись также в другом направлении. Поляков с сотрудниками [175] первые показали, что если смесь водорода с кислородом при давлении в несколько сантиметров ртутного столба, находящуюся в сосуде, погруженном в жидкий воздух, поджечь искрой, то в замороженных продуктах будет содержаться до 13% перекиси. Они установили, что уменьшение давления приводит обычно к увеличению выхода перекиси, и исследовали также влияние формы сосуда, соотношения компонентов смеси и другие вопросы. Согласно их предположению, образование перекиси происходит при рекомбинации радикалов OH на холодных стенках. Дальнейшее, более подробное

исследование Эджертона и Минкова [57] показало, что если давление становится меньше 4 см рт. ст., то количество замораживаемой перекиси уменьшается. В результате этих опытов, а также и многих других наблюдений было сделано предположение, что часть перекиси получается при реакциях свежееобразованного радикала $\text{HO}_2(\text{HO}_2^*)$, который сохраняет на некоторое время вследствие самостабилизации некоторый запас энергии. За счет этого избытка энергии легко может идти реакция с H_2 :



При более высоких давлениях HO_2 образуется в результате тройных столкновений, при которых энергия образования легко отводится, так что последующие реакции не могут иметь места. При низких давлениях диссоциация на $\text{H} + \text{O}_2$ происходит чаще, чем столкновения с H_2 .

Таким образом, на этой стадии исследований большинство результатов опытов с разрядом и взрывами объясняли рекомбинацией замороженных радикалов OH и реакциями HO_2^* в газовой фазе и HO_2 — на холодных стенках. Однако вскоре обнаружился ряд осложнений, которые будут описаны в следующем разделе.

В. Современные проблемы

В 1949 г. Ольденберг [169] обратил внимание на некоторые трудности, возникающие при объяснении механизма реакций с участием гидроксильных радикалов. В частности, он отметил, что реакция



которую постулировал Родебуш для объяснения образования этих газов при высоких температурах, находится в противоречии со значениями энергии активации, найденными на основании изучения реакции $\text{H}_2 + \text{O}_2$. Таким образом, этот процесс следовало исключить; далее, согласно Ольденбергу, имеются основания считать, что радикалы OH вообще отсутствуют в этом случае. Основанием для этого вывода послужили отрицательные результаты при попытке обнаружить заметные concentra-

ции радикалов OH в продуктах разряда в парах воды методами ультрафиолетовой и микроволновой спектроскопии, а также частично энергетические соображения. Ольденберг указал, что энергия, требуемая для разрыва первой связи O—H в молекуле H₂O, приблизительно на 20 ккал больше, чем энергия диссоциации свободного радикала OH, и что поэтому гидроксил, образующийся при разряде, будет диссоциировать на атомы. Он предполагал, что из реакций рекомбинации такие тримолекулярные процессы, как



более вероятны, чем $\text{H} + \text{O} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ или даже $\text{H} + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{M}$; для последнего процесса конфигурация переходного состояния должна удовлетворять более строгим требованиям в отношении углов столкновения частиц. Однако никаких предположений относительно механизма образования перекиси сделано не было.

Эти соображения представляют интерес, особенно если учесть, что Родесбуш проверял с помощью ультрафиолетовой спектроскопии, присутствуют ли атомы O в его реакционных смесях. Обычно эти атомы присутствовали только при низких давлениях, меньших 0,3 мм рт. ст. Были бы полезны дальнейшие опыты в этом направлении; некоторые из последних работ дали результаты, которые указывают на несоответствие между образованием перекиси и концентрацией радикалов OH. Следует отметить радиоспектроскопические исследования Сандерса и др. [199]; эти авторы попытались зарегистрировать микроволновой спектр радикала OH. Они применяли разряд в воде и для грубой оценки концентрации радикалов OH измеряли количество H₂O₂, образующейся в ловушке, охлаждаемой жидким воздухом. Измерялось также количество выделяемого тепла с помощью термпары, покрытой хлористым калием. Вначале микроволновой спектр получить не удавалось. Этот спектр был впоследствии обнаружен, и найденные относительные концентрации хорошо согласовывались с концентрациями, определенными в опытах по исследованию поглощения

в ультрафиолетовой области спектра при применении приборов с высокой разрешающей способностью. Однако никакой корреляции ни с образованием перекиси, ни с количеством выделенного тепла не обнаружено. Характерные данные о выходе перекиси приводятся в следующей таблице, наряду со значениями интенсивности линии ОН [199].

Интенсивность линии	Концентрация H_2O_2 , %	Концентрация H_2O_2 , %
100	14,6	23
2	14,4	25

Количество тепла, выделявшегося на поверхности КСl, было большим в отсутствие ОН и уменьшалось по мере увеличения концентрации ОН.

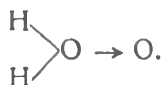
Радикалы, которые расходовались в реакции с выделением тепла, происходившей на поверхности КСl, не были идентифицированы. Известно, однако, что в число их не входили Н, О или ОН. Отсутствие влияния КСl на концентрацию ОН хотя и противоречит выводам Смита [207], находится в соответствии с результатами современных исследований второго предела воспламенения смеси водорода с кислородом [8, 236]. Следует также отметить, что реакции, которые Смит считал происходящими на поверхности, согласно Шулеру и Лейдлеру [204], идут с измеримой скоростью в газовой фазе.

Таким образом, эти наблюдения сильно снижают значение большинства данных, которые приводились в пользу димеризации радикалов ОН, замороженных при 90° К.

Другой установленный факт состоит в следующем: изменение выхода перекиси при изменении температуры ловушки одно и то же как для продуктов разряда в парах воды, так и для продуктов разряда в водороде, смешиваемых затем с молекулярным кислородом. Впервые это было замечено Джонсом и Уинклером [115], изучавшими влияние различных факторов на выход перекиси, образующейся при разряде в парах воды. В этих опытах, как и в опытах Гейба и Гартека, выход был боль-

шим при очень низких температурах и равным нулю при температуре около 190° К.

В промежуточной области зависимость выхода от температуры одинакова для обеих систем. Поэтому Джонс и Уинклер предложили остроумный механизм, согласно которому перекись водорода образуется в обеих системах в виде нестабильных, превращающихся одна в другую форм, которые стабилизируются на холодной поверхности. Одной из форм является возбужденная перекись Бадина (НО—ОН)* (нестабильная), другая соответствует форме, постулированной Гейбом:



Однако, хотя эта схема объясняет сходство продуктов реакций при 90° К, она не объясняет их различия при 190° К. Так, продукты разряда в воде дают молекулярные Н₂ и О₂, тогда как смесь «Н + О₂» дает в основном воду [162]*.

Другая трудность возникла в связи с недавними исследованиями вымороженных продуктов взрыва. Эверетт и Минков [58] нашли, что выход перекиси при 190° К ненамного меньше выхода при 90° К. Соответствующие реакции идут, по-видимому, с участием радикалов, сходных с теми радикалами, реакции которых уже обсуждались, и происходят частично в газовой фазе, а частично — на стенках. На основании предложенного авторами механизма нельзя утверждать, что перекись не будет образовываться в опытах с применением разряда при 190° К, а также нельзя объяснить наблюдаемых различий в составе продуктов для этих

* См. также работы: 1. Резницкий Л. А., Хомяков К. Г., Некрасов Л. И., Скороходов И. И., ЖФХ, 32, 87 (1958). 2. Кобозев Н. И., Скороходов И. И., Некрасов Л. И., Макарова Е. И., ЖФХ, 31, 1843 (1957). 3. Ценципер А. Б., Данилова М. С., Канищева А. С., Горбанев А. И., Журн. неорг. химии, 4, 1952 (1959). 4. Скороходов И. И., Некрасов Л. И., Кобозев Н. И., Макарова Е. И., ЖФХ, 35, 905 (1961), а также обзор Martinez F., Wojtowicz J. A., Zaslowsky J. A., 5th International Symposium on free radicals, July, 1961, Uppsala, Report 42. — Прим. ред,

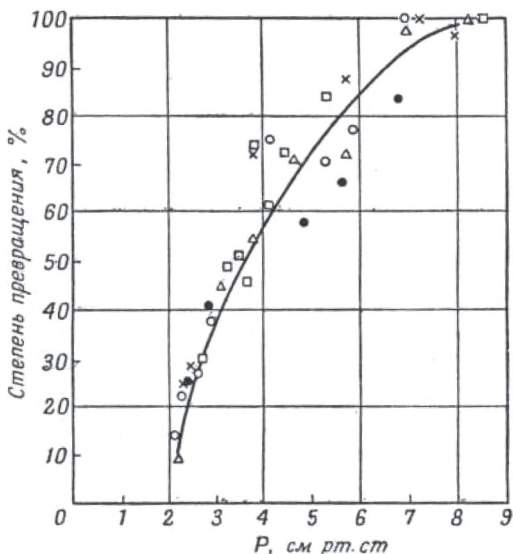
систем. Возможно, что продукты разряда находятся в других электронных состояниях, и исследование реакций с радикалами, образующихся термическим способом, могло бы способствовать выяснению этого вопроса.

Кроме теоретических проблем, имеются также трудности экспериментального характера. Так, например, для одних и тех же условий Бадин сообщает, что кислород способствует образованию перекиси, а Джэксон [110] утверждает, что он должен действовать как ингибитор. Кроме того, Бадин, Родебуш и Джонс и Уинклер обнаружили, что расстояние между разрядом и ловушкой должно оказывать сильное влияние на выход перекиси, а Жигер, Секко и Итон [83], работая с очень мощным насосом, нашли, что такое влияние отсутствует. По-видимому, разница в скоростях откачки, давлениях, диаметрах трубки и т. д. может иметь большое значение.

Природа поверхности также оказывает сильное влияние на результаты, получаемые в опытах при низкой температуре. Этот вопрос сравнительно мало исследовался. Хотя при рассмотрении интересующих нас вопросов кажется сомнительной возможность прямого использования результатов исследований адсорбции и катализа, по-видимому, все же уместно упомянуть здесь работы Бадина [6], Шулера и Лейдлера [204] и Эверетта и Минкова [58]. Бадин показал, что имеется связь между образованием перекиси и изменением свойства поверхности, которое автор называет «влажностью». В частности, он обнаружил, что выход увеличивается при замене KCl (реакция не происходит) стеклом пирекс, а затем последнего фосфорной кислотой. Известно, что поверхность KCl разрушает радикал HO_2 , тогда как другие поверхности стабилизируют его или способствуют превращению его в H_2O_2 .

Это справедливо также и для вымороженных продуктов взрыва [58]. Однако процессы здесь весьма сложны. Имеются указания на то, что атомы Н могут вступать в различные реакции в зависимости от способа, которым осуществляется связь атома с поверхностью. Например, большая часть перекиси распадалась, если поверхность не была покрыта заранее льдом (при 90°K), что объясняется разрушением перекиси при действии ато-

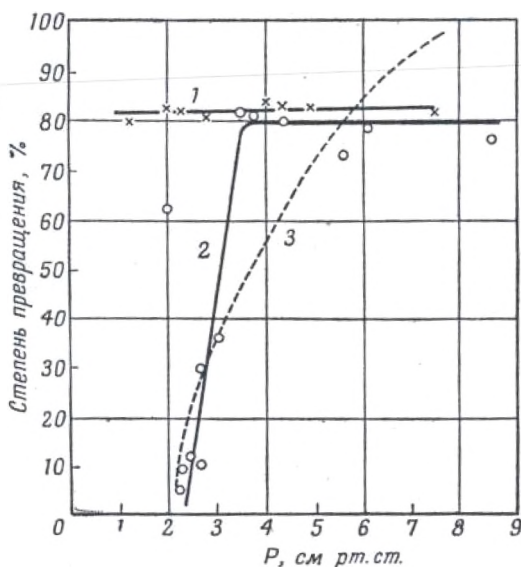
мов Н, сильно связанных с поверхностью стекла пирекс, но связанных слабо со льдом. Это находится в соответствии с некоторыми наблюдениями Шулера и Лейдлера по рекомбинации атомов Н при низких температурах, согласно которым покрытие льдом снижает скорость рекомбинации приблизительно в $10^3 - 10^4$ раз. Эксперименты по изучению условий затухания пламени, проходящего по реакторной трубке при 90 и 190° К, а также состава конечных продуктов, подтверждают этот вывод.



Р и с. 1. Степень превращения при различных условиях затухания пламени в смеси H_2-O_2 при $190^\circ K$ [58].

При давлениях, достаточно высоких, когда затухание предотвращалось (например, больших, чем 8 см рт. ст., см. рис. 1), имело место полное превращение в H_2O и H_2O_2 . При немного более низком давлении, когда затухание (обусловленное быстрой адсорбцией на стенках атомов Н, ответственных за распространение пламени) предотвращалось в результате покрытия льдом, всегда

образовывались невымораживаемые газы; это наблюдалось даже при более высоких давлениях (рис. 2). Отсюда легко сделать вывод, что атомы Н быстро и прочно адсорбируются на поверхности стекла пирекс и реагируют



Р и с. 2. Степень превращения при реакции, идущей при 190°K в условиях, когда на стенках реактора происходит образование пленки льда [58].

Кривые 1 и 2 были получены для различных соотношений H_2/O_2 ; кривая 3 идентична кривой рис. 1.

при нагревании с OH , образуя H_2O , тогда как атомы Н, менее прочно связанные с ледяным покрытием, могут медленно рекомбинировать при более низкой температуре.

На покрытиях из борной кислоты наблюдалась еще реакция образования перекиси водорода, но только в стехиометрических смесях. Возможно, что это связано со специфической способностью [235] поверхностей борной кислоты превращать HO_2 в H_2O_2 .

Эти вопросы рассмотрены так подробно потому, что они касаются систем, состоящих из весьма малого числа компонентов, но для которых тем не менее обнаруживаются значительные трудности при попытках выяснить, каким образом некоторые радикалы ведут себя в различных условиях на той или иной поверхности при низких температурах. (Мы не затрагиваем вопроса об образовании перекиси, обнаруживаемой в ловушках при 190°K и даже 273°K , в результате фотохимического окисления, так как он к нашей теме не относится.) Некоторые дополнительные сведения будут сообщены при рассмотрении радикалов OH и HO_2 (гл. 6, раздел 1).

2. Соединения, содержащие азот (NH и NH_2)

Лейвин и Бейтс [122], по-видимому, первые сделали сообщение о том, что, когда аммиак, пропускаемый с высокой скоростью через область разряда, поступает в ловушку при 93°K , в последней при избытке аммиака можно наблюдать голубовато-зеленое свечение. Полосы NH при 3360 и 3370 Å в спектре обнаружены не были. Свечение не ослабевало при введении катализатора, способствующего гибели атомов H , но оно не наблюдалось при пропускании активного азота над твердым аммиаком при 93°K . Был сделан вывод, что носителем свечения является молекула NH или NH_2 , что подтверждалось образованием цианидов при добавках этилена в светящийся газ. Диксон и Штейнер [50], изучавшие реакцию азота с атомами водорода, не смогли обнаружить люминесценции при повторении эксперимента Лейвина и Бейтса. Они изучили влияние различных факторов на образование аммиака. Выход оказался пропорционален концентрации атомов H , если атомы N имелись в избытке. Поверхности железа, никеля и меди способствовали образованию NH_3 и уменьшали выход N_2H_4 . Возможно, что в этом случае некоторые из адсорбированных атомов H рекомбинировали в H_2 , тогда как другие реагировали с атомами N из газовой фазы, образуя NH . Радикалы NH либо реагировали с H_2 , превращаясь в NH_3 , либо присоединялись к H , давая NH_2 , который мог присоединить H с образованием NH_3 .

или димеризоваться. Лант и Миллс [143] провели повторное исследование продуктов, пользуясь очищенными газами, и подтвердили результаты Лейвина и Бейтса. Они также наблюдали свечение в смесях атомов Н и N, которое было, однако, гораздо более слабым. Спектр состоял из широкой полосы в интервале 5300—4400 Å с максимумом при 5000 Å. Добавки малых количеств водорода способствовали увеличению интенсивности свечения, в присутствии следов кислорода свечение прекращалось. Было сделано предположение, что свечение обусловлено реакциями метастабильных молекул NH в состоянии $^1\Delta$. Возможными реакциями являются $2\text{NH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \rightarrow 2\text{NH}_2$ и $\text{NH} + \text{H}_2 = \text{NH}_3$.

Несколькими годами позднее Дебо [45] изучил влияние температуры на послесвечение активного азота. Он нашел, что безэлектродный разряд в азоте при давлении 0,5 мм рт. ст. увеличивает давление почти вдвое; однако охлаждение жидким воздухом участка установки, составляющего менее 1% от полной поверхности, приводило к уменьшению давления до его начальной величины. Автор считал, что давление увеличивалось не вследствие температурных эффектов, а в результате почти полной диссоциации азота в разряде, что находилось в соответствии с опубликованными в то время оценками лорда Рэлея. Охлаждение поверхности вначале увеличивает интенсивность свечения вблизи нее, а затем приводит к прекращению свечения. Поэтому при объяснении наблюдаемых эффектов было сделано предположение, что предшественником активного азота является молекулярный азот в *B*-состоянии, образующийся при рекомбинации атомов азота.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА

I. ПОЛУЧЕНИЕ РАДИКАЛОВ

Эту главу следовало бы назвать «Получение индивидуальных радикалов в специальных условиях». Однако имеется очень мало методов получения отдельных видов радикалов, так как обычно в условиях опыта образуется сложная смесь.

Почти всегда необходимо, чтобы смесь с исследуемыми радикалами содержала возможно меньшее количество нежелательных веществ. Пригодность способа обычно определяется конкретной задачей. Например, методы, пригодные для получения радикалов в медленных фотохимических реакциях в газовой фазе при 100°C , могут оказаться неприемлемыми при работе с твердой фазой при 4°K . С другой стороны, γ -облучение замороженного кристалла будет более эффективным для получения радикалов, чем облучение газа.

1. Равновесные методы

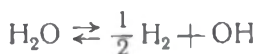
Рассмотрим сначала газы, которые диссоциируют в достаточной степени при сравнительно легко достижимых температурах с образованием значительных количеств радикалов. В этом случае преимуществом является меньшая важность фактора времени, если только температура поддерживается постоянной. Сказанное относится, в частности, к опытам, в которых осуществляют диффузию атомов в виде узкого пучка при низких давлениях. Тогда реакции рекомбинации происходят редко, и можно получить пучок атомов, концентрация которых в ряде случаев известна,

Приведем следующие данные, взятые из книги Стэ-и [209].

Диссоциация двухатомных молекул
при давлении 1 мм рт. ст.

	Температура (°K), необходимая для диссоциации	
	на 1%	на 0,01%
J ₂	680	510
Br ₂	850	640
HJ	1310	975
H ₂	1910	1425
D ₂	1920	1440

Щелочные металлы в значительной степени диссоциируют на атомы при температурах, когда давление их пара становится заметным. Равновесие



было исследовано Бонгоффером и Райхардтом (см. ссылку в книге у Стэси).

В связи с исследованием процессов столкновения в разрядах проводилось много работ с водородом, диссоциированным в высокотемпературных печах. Печь обычно представляла собой молибденовую трубку диаметром 2 мм и длиной около 8—10 см, по которой пропусклся сильный электрический ток. Таким способом достигалась очень высокая температура.

Атомы, полученные термическим способом, могут быть использованы для освобождения других атомов из молекул. Примером служит хорошо известный метод «разреженных пламен»; в этом методе пары натрия, например, могут реагировать в течение очень короткого времени с дихлорметаном или хлористым метилом. При этом осаждается хлорид натрия (его поверхность с большой площадью, по-видимому, оказывает некоторое влияние на реакцию), а радикалы вступают во вторичные реакции.

2. Пиролиз

Термическое разложение органических соединений является наиболее простым средством получения радикалов. Типичным примером является классический опыт Панета по снятию зеркал, в котором радикалы образовывались из алкильного соединения металла (тетраметилсвинца) при пропускании его по трубке, нагреваемой бунзеновской горелкой, или при помощи электрической печи.

Некоторые соединения широко используются для получения радикалов в легко воспроизводимых условиях. Мы уже упоминали об алкильных соединениях металлов. Они часто применяются при изучении метильных, этильных и других радикалов. Метильные радикалы образуются также при пиролизе азометана



и в процессе разложения перекиси третичного бутила. Последняя сравнительно безопасна в обращении, однако ее разложение сопровождается побочными реакциями



Окись этилена также распадается в приемлемом для проведения эксперимента интервале температур с образованием свободного метила.

При пиролизе углеводородов обычно образуется слишком много различных радикалов. Однако пиролиз соединений азота, таких, как азотистоводородная кислота, гидразин и некоторые амины, дал хорошие результаты, особенно в опытах Райса и его сотрудников (см. ниже).

Для изучения реакций атомов водорода весьма пригоден метод пиролиза на горячей проволоке. Он был впервые широко применен Лэнгмюром, а затем Сторчем, Бельчетом и Ридилом, а также многими другими исследователями. Следует упомянуть о хорошо известных работах Робертсона [191] по исследованию реакций пиролиза на металлических нитях. Прибор, обычно применяемый в настоящее время, является усовершенствован-

ной Толлефсоном и Ле-Роем [214] модификацией прибора, предложенного Хаутманом, Ван ден Бергом и Хиртьсом [100]. Хаутман и др. установили присутствие в газах, покидающих нить, значительных количеств ионов, которые легко удалить, подавая соответствующее напряжение на сетку. Это обстоятельство не всегда принимается во внимание при использовании метода. Метод пиролиза на горячей проволоке можно использовать для получения атомов в газовой фазе вместо разрядных методов, дающих, кроме атомов, активные частицы других типов.

3. Фотолиз

Наиболее общим методом получения радикалов в регулируемых условиях является облучение исходного соединения светом, обычно ультрафиолетовым, который может разрушать соответствующие связи в молекулах. Энергия фотона $h\nu$ должна быть равной или превышать энергию диссоциации связи; например, свет длиной волны около 3000 Å может разрывать связи с энергией около 90—100 ккал/моль или меньшей.

Однако в первую очередь необходимо, чтобы вещество имело соответствующую полосу поглощения в этой области, иначе свет будет просто проходить через газ, не воздействуя на него. Кислород, например, не поглощает света в области 2537 Å и потому не диссоциирует при освещении таким светом*. С другой стороны, хлор имеет полосу поглощения, расположенную в этой области, и легко диссоциирует.

При подробном изучении кинетических особенностей радикальных реакций техника фотолиза имеет ряд преимуществ. Например, прерывая поток света и изменяя соотношение между периодом освещения и периодом темноты, можно, измерив скорость процесса, определить в конечном счете порядок некоторых реакций и получить значения констант скорости. В этом случае, однако, имеется много причин для ошибочной интерпретации. Так, например, если свет поглощается в значительной сте-

* Энергия диссоциации O_2 равна $\sim 5,1$ эв, поэтому молекула O_2 не диссоциировала бы, даже если бы поглощала свет с длиной волны 2537 Å (энергия кванта $\sim 4,9$ эв). — Прим. ред.

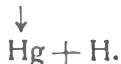
пени, то интенсивность облучения становится функцией расстояния от окошка ячейки.

В последние годы появилась возможность использовать источники с высокой интенсивностью, которые выделяют свою энергию в течение миллисекунд, а в некоторых случаях даже микросекунд. Такой мощности удалось достигнуть главным образом в результате применения ламп, наполненных ксеноном, и прочных спаев металла со стеклом, выдерживающих резкое повышение давления. Подобные источники энергии применяются главным образом в методе импульсного фотолиза, когда свет испускается длинными трубками, прилежащими вплотную к трубке реактора и параллельными ей. Вскоре после вспышки вводится в действие другой источник света, дающий вспышку еще меньшей длительности, и таким образом можно регистрировать спектры поглощения систем с высокой концентрацией радикалов через различные промежутки времени после первичного процесса. В кинетических исследованиях этот метод применялся в основном Норришем и Трашем [168], а Рамсей [179] использовал его для изучения отдельных радикалов с помощью аппаратуры с высокой разрешающей способностью. В случае необходимости путем значительного разбавления инертными газами можно предотвратить возникновение очень высоких температур, обусловленных быстрым выделением больших количеств энергии, и появление ударных волн. Иногда, однако, при изучении реакций газов, не поглощающих света, бывает необходимо применять сенсibilизатор, поглощающий свет, такой, например, как амилнитрит.

Использование сенсibilизаторов в фотохимических реакциях широко распространено. Особую ценность представляют пары металлов, атомы которых возбуждаются в некоторые определенные состояния при облучении резонансным светом. Возбужденные частицы могут затем генерировать радикалы либо в результате передачи энергии при столкновениях, либо путем образования промежуточных веществ. Например, диссоциация водорода при действии возбужденных атомов ртути может протекать в одну стадию



или идти через промежуточное образование гидрида



Достоинством данного метода следует считать то, что радикальный продукт может, по-видимому, приобретать ту же мультиплетность, что и возбужденный атом [121], так что можно изучать реакции электронно-возбужденных частиц.

4. Электрические разряды

В течение ряда лет радикалы получали в широких стеклянных трубках, создавая между большими алюминиевыми электродами разность потенциалов, достаточную для пробоя и прохождения электрического тока (трубка Вуда). В разряде идут разнообразные процессы, приводящие к образованию свободных радикалов и других активных частиц. В настоящее время процессы, происходящие в разряде, широко изучаются в различных лабораториях, и в сравнительно кратком обзоре нельзя уделить много места этим исследованиям. Мы отсылаем читателя к книгам Леба [140] и Глоклера и Линда [85].

Большинство современных работ проводится с разрядами, возбуждаемыми с помощью приборов для диатермии [60]. Сверхвысокочастотный безэлектродный разряд возбуждается генератором частоты 2450 Мгц, с выхода которого мощность подается по коаксиальному кабелю на отрезок волновода. Последний используется в качестве резонатора, через который при соответствующем давлении (0,1—10 мм рт. ст.) протекает диссоциирующий газ.

Стеклянная трубка охлаждается струей сжатого воздуха. Обнаружено, что такой разряд (поджигаемый с помощью катушки Тесла) ярко светится и очень стабилен, гораздо стабильнее других разрядов. Мощность, потребляемая разрядом, составляет всего 125 вт, тогда как для низкочастотного разряда требуется около 2 кВт,

и получается более слабое свечение. Стеклоанная система гораздо более компактна, ее можно легко чистить и промывать. К тому же, так как диатермический прибор применяется в медицинских целях, он выпускается промышленностью в виде компактной установки.

На выходе генератора можно поставить также антенну, которая применяется при терапии; например, работая с водородом при низком давлении (около 0,1 мм рт. ст.), удобнее использовать антенну, а не резонатор.

Механизм процессов, приводящих к разрыву связей в молекулах, не представляется очевидным. В настоящее время в этом направлении проводится много исследований (см., например, [71]), но особо следует отметить работу Мак-Картти [144], изучавшего продукты, образующиеся при пропускании различных газов через зону такого разряда.

Для получения стабилизированных активных частиц можно использовать также разряд от катушки Тесла. Папазян, например, обнаружил зеленое свечение при таком воздействии на твердый азот. Имеются также сообщения о некоторых других опытах.

5. Излучения с высокой энергией (в том числе электронная бомбардировка)

Эти исследования частично касаются процессов, происходящих в ионизационных камерах масс-спектрометров, а частично влияния излучений, испускаемых в результате ядерных превращений.

Обзор процессов первого типа дан в монографии Филда и Франклина [61], а воздействие излучений, особенно количественные аспекты, рассмотрено Болшем и Дунканом [17]. Работы, представленные на симпозиуме, посвященном вопросу о действии излучений высокой энергии на углеводороды, можно найти в *Journal of Physical Chemistry* за 1958 г.

При последовательных столкновениях частиц, движущихся с высокими скоростями, передаются большие порции энергии. Последние не выражаются в строго определенных квантах энергии, как в фотохимии. Поэтому продуктами могут быть радикалы, атомы

и молекулы в различных состояниях возбуждения и ионизации. В настоящее время известна важная роль ионных реакций. Образующиеся активные частицы могут инициировать реакции с довольно длинными цепями. Поэтому реакции полимеризации занимают важное место среди процессов, инициируемых излучением.

Радиационные воздействия оказываются во многих отношениях более эффективными в твердой и жидкой фазах, так как в них число столкновений на единицу пути, проходимого частицей, приблизительно в 1000 раз больше, чем в газе.

II. АППАРАТУРА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПРОЦЕССОВ

Этот раздел предназначен для читателей, которые не являются специалистами в области низких температур, но намереваются исследовать радикалы при низких температурах, в частности ниже 100°K .

В этой области применяются следующие хладагенты:

Жидкость	Точка кипения, $^{\circ}\text{K}$
He	4,2
H ₂	20,4
Ne	27,3
N ₂	77,4
Ar	87,5
O ₂	90,2

Многие реагенты на некоторой стадии работы находятся в газообразном состоянии при комнатной температуре. Поэтому в первую очередь рассмотрим систему напуска и откачки газа.

1. Система напуска и откачки газа

Система напуска и откачки газа имеет двойное назначение: во-первых, удаление всех следов нежелательных газов из большей части установки и, во-вторых, вве-

дение исследуемого газа с заданной скоростью в сосуд, в котором происходят разряд, облучение газа или реакция. Хороший двухступенчатый насос производительностью около 100 л/мин способен откачать цельностеклянную установку до давления в несколько микронов ртутного столба. Такое разрежение может быть достаточным для многих целей, но не может обеспечить нужного снижения притока тепла при очень низких температурах. Поэтому обычно применяется также диффузионный насос, число ступеней которого зависит от конкретной задачи. Достижение низких давлений порядка 10^{-7} — 10^{-8} мм рт. ст. (см. книги Дешмана [54] и Ярвуда [242]) требует отсутствия в линии откачки узких трубопроводов и участков с большим сопротивлением. В то же время часто необходимо изолировать отдельные участки системы, в частности при проверке, и присоединить различные приборы, измеряющие давление. Каждое из этих требований приходится учитывать в той или иной степени в зависимости от конкретной задачи.

Для измерения давления применяются следующие приборы:

1. Манометр с дибутилфталатом для давлений ниже нескольких сантиметров ртутного столба.

2. Манометр Пирани для интервала 0—50 и 0—2000 мк рт. ст. Некоторые из выпускаемых манометров этого типа снабжены самописцами. Калибровка манометров для различных газов производится изготовителем.

3. В интервале 10^{-4} — 10^{-8} мм рт. ст. могут применяться различные типы манометров. В большинстве работ, проведенных Национальным бюро стандартов, оказался весьма удобным разрядный манометр, помещенный в зазоре постоянного магнита. Он иногда покрывается пленкой углерода. Эта пленка может быть удалена путем быстрого споласкивания разбавленной HF. Манометр обычно бывает защищен с помощью реле и включается при давлении около 10^{-4} мм рт. ст. Можно отметить, что при более высоком давлении (до 10^{-3} мм рт. ст.) характеристика прибора становится нелинейной.

4. Манометр Мак-Леода применяется для абсолютной калибровки других приборов, а также для их про-

верки. Недостатком манометра является возможность загрязнений парами ртути, хотя степень загрязнения можно уменьшить.

Напуск чистого газа с заданной скоростью при давлении нескольких сотен микронов ртутного столба может быть осуществлен несколькими способами. При одном из этих способов чистый газ хранится в большой колбе (например, емкостью 5 л) при давлении, немного большем 1 атм, откуда он перетекает в область низкого давления через узкий капилляр. Это обеспечивает постоянный перепад давления. Величина этого перепада, а следовательно, и скорость потока являются функциями температуры. Поэтому, нагревая такой капилляр с помощью электрической печки, можно изменять скорость почти в два раза, не заменяя капилляра. Скорость потока обычно определяется в единицах изменения давления в сосуде для хранения газа за время проведения эксперимента; при этом предполагается, что скорость постоянна, если изменение давления сравнительно мало.

2. Измерение низких температур

Измерение низких температур требуется для ряда задач. Например, в первую очередь необходимо иметь возможность следить за понижением температуры во время охлаждения. Поэтому прибор должен быть достаточно чувствителен в широком интервале температур. Может потребоваться точное измерение температуры вблизи точки кипения хладагента. Бывает необходимо также следить, более или менее быстро и с различной степенью точности, за изменениями температуры в различных температурных интервалах. Для многих целей простым и удобным средством измерения температуры являются термопары; однако их чувствительность снижается с уменьшением температуры; она становится почти нулевой при 0°K , и из-за недостатка чувствительности термопары могут оказаться непригодными ниже $10\text{--}20^{\circ}\text{K}$. Наиболее часто используются три вида термопар: 1) сплав золота с 2,1% кобальта — сплав серебра с 0,37% золота, 2) медь — сплав золота с кобальтом, 3) олово — висмут,

Показания первой термопары стабильны, если ее проволоки не подвергаются резким изгибам, воздействию локальных давлений и кручению, а также если она не часто охлаждается и нагревается. Отклонения в показаниях термопары в течение суток составляют обычно 1—200 мкв при 90° К. Однако чувствительность при каждой температуре остается постоянной, что позволяет легко исправить калибровочную кривую. Другие две термопары несколько более чувствительны, причем вторая имеет вполне воспроизводимую характеристику.

Платиновые термометры сопротивления можно применять при температурах выше 40° К; ниже 40° К наибольшую точность обеспечивают полупроводники. В частности, было найдено [39], что проводимость угольных сопротивлений уменьшается по логарифмическому закону с уменьшением температуры. Эта зависимость выражается уравнением

$$\lg R + k \lg R = A + B/T,$$

где k , A и B — постоянные.

Клемент и Квинелл показали, что данное уравнение соответствует теории полупроводников. Сопротивления при разных температурах имеют следующие типичные значения:

$T^{\circ}\text{K}$	58	20,6	4,2
R ом	275	540	5820

Эти авторы вывели приближенные формулы, выражающие константы k , A и B через величины сопротивления при комнатной температуре, однако при точных измерениях требуется калибровка. Сначала рассмотрим подробнее детали самого устройства.

Для его изготовления берется угольное сопротивление в 150 ом, мощностью 0,5 вт и удаляется керамическое покрытие; это можно сделать на токарном станке. Сопротивление покрывают для изоляции тонким слоем низкотемпературного глифталевого лака и оборачивают листком тонкой папиросной бумаги. После этого его вставляют и закрепляют в достаточно широком отверстии в металлическом блоке, температуру которого нужно измерить. Полимеризацию глифталевого лака

производят *in situ* с помощью инфракрасной лампы. Как обычно, к концам сопротивления присоединяют очень тонкие проволочки, покрытые лаком, которые обматывают вокруг латунного стержня и укрепляют, пользуясь глифталевым лаком. Стержень погружают в жидкий гелий; он служит тепловым барьером.

Сопротивление измеряют с помощью моста Уитстона. Важно, чтобы при наиболее низких температурах выходная мощность с моста не превышала 5 мвт, иначе происходит разогрев сопротивления и отсутствует тепловое равновесие. Иногда необходимо следить за очень быстрыми изменениями, что приходится делать в ущерб точности. В этом случае удобно непрерывно подавать на сопротивление известное напряжение (например, 15 мв) от прецизионного потенциометра. Получающийся слабый ток пропускают через точно известное сопротивление (например, 20 ом), напряжение с которого подается на записывающий электронный потенциометр, регистрирующий кривую температура — время. Необходимые параметры можно подобрать таким образом, чтобы калибровочная кривая отсчет — температура была в достаточной степени линейной и в то же время полное отклонение пера самописца соответствовало диапазону 0—70° К. Если требуется провести тщательные измерения в интервале 50—300° К, можно обойтись только термпарой. Следует стремиться к уменьшению числа датчиков для измерения температуры, чтобы снизить паразитный приток тепла по выводящим проводам.

Калибровка угольного термометра может быть выполнена несколькими способами в зависимости от необходимой точности. Для наименее точных работ можно применять уравнение Клемента и Квинелла со значениями k , A , B , найденными по R при комнатной температуре. Можно также измерить сопротивление при 300, 77 и 4,2° К и определить k , A , B из трех независимых уравнений, связывающих R и T . Этот метод не дает хорошей точности в области ниже 20° К. Для точных работ рекомендуется проводить сравнение с показаниями газового термометра. Однако это не всегда удобно; удовлетворительную калибровку можно осуществить, используя в качестве меры температуры давле-

ние паров различных замороженных чистых газов. В число необходимых требований входит хороший тепловой контакт между замороженным газом и угольным сопротивлением. Количество твердого вещества должно быть достаточным, чтобы оно полностью не испарилось, но, с другой стороны, его должно быть не слишком много, чтобы не создавалось температурного градиента. При соблюдении этих условий значение температуры можно найти по таблицам давления насыщенных паров (N.B.S. Circular № 65). Желательно ограничиться наблюдениями при температурах ниже тройной точки; в противном случае необходимо, чтобы твердая фаза и пары находились в равновесии как друг с другом, так и с жидкой фазой. Это не всегда возможно и зависит от типа прибора.

Результаты измерений подставляют в уравнение Клемента и Квинелла.

Необходимые сведения можно получить, заполняя прибор по очереди жидким гелием, жидким водородом, жидким азотом и жидким кислородом и производя отсчеты, соответствующие точкам кипения. Однако трудности, связанные с удалением жидкого кислорода и особенно жидкого азота из хорошо изолированного сосуда, могут оказаться весьма значительными, даже при нагревании до кипения и откачке. Азот, например, при пониженном давлении будет быстро замерзать.

3. Конструкция и устройство сосудов Дьюара

Материал по этому вопросу настолько обширен, что мог бы служить содержанием нескольких книг. Здесь мы остановимся в основном на факторах, определяющих утечки тепла при очень низких температурах. Эти сведения необходимы для успешного конструирования новых специальных низкотемпературных сосудов. Рассмотрим сначала основные характеристики сосудов Дьюара.

А. Тепловые свойства металлических сосудов, содержащих хладагент

Паразитный приток тепла в сосуды Дьюара с жидким кислородом является в основном результатом излучения через вакуумное пространство; в небольшой степени он

происходит за счет теплопередачи через горловину сосуда и еще в меньшей степени — за счет теплопроводности остаточного газа в вакуумном пространстве. При $4,2^{\circ}\text{K}$ относительная важность этих различных факторов меняется [238]. Действительно, давление остаточных газов в вакуумном пространстве (за исключением H_2 и He) будет в этом случае пренебрежимо мало. Излучение через отверстие для заливки, наоборот, становится важным, так как при диаметре отверстия $1,5\text{ см}$ за день может испариться из-за излучения до 3 л охладителя. В сосудах Дьюара крайне важно уменьшить влияние этого фактора, так как вклад всего нескольких процентов излучения через такое отверстие дает потери, составляющие примерно $100\text{ см}^3/\text{день}$. Такая скорость испарения достигается в металлических сосудах Дьюара хорошей конструкции. Теплопроводность по подвесной трубке также важна. Следует принимать меры для снижения утечек обоих типов, расположив надлежащим образом перегородки и теплообменники, а также выбрав соответствующий размер подвесной трубки.

Б. Устройство низкотемпературных ячеек для оптических исследований

Большинство спектроскопических работ выполнено с ячейками, у которых охлаждается внутренняя поверхность, а исследуемое вещество осаждено снаружи. Одной из первых является ячейка, примененная Вагнером и Хорнигом [232] для исследования инфракрасных спектров поглощения при очень низких температурах. Ее конструкция является типичной (рис. 3). Ячейка состоит из пластинки каменной соли, на которую намораживается исследуемое вещество. Пластика плотно вставляется в отверстие в медном блоке и закрепляется по краям с помощью медной втулки. Для улучшения теплового контакта применяется вакуумная смазка. Температура измеряется точными термopарами, одна из которых прикрепляется к блоку, а другая — к пластинке из каменной соли. Стекланный резервуар с хладагентом присоединяется к медному блоку через спай стекло — ковар и все устройство помещается в вакуумную оболочку. Эта обо-

лочка имеет сверху конусообразный разъем, а внизу с помощью глифталевого лака вклеены окошки из каменной соли или хлористого серебра. При давлении 10^{-4} мм рт. ст.

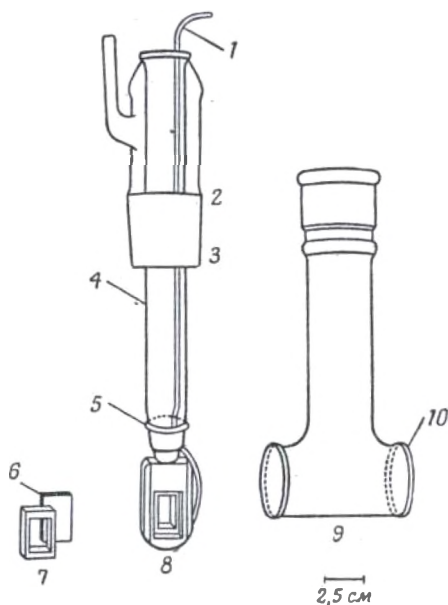


Рис. 3. Ячейка для измерения инфракрасного поглощения при низких температурах [232].

1—трубка для выводов термопары; 2, 3—стеклянный шлиф; 4—резервуар для хладагента; 5—спай между медью и стеклом; 6—пластинка из каменной соли; 7—медная втулка; 8—медный охлаждаемый блок; 9—вакуумная оболочка; 10—окошки из каменной соли.

и заливке жидкого азота в резервуар температура внешних окошек оставалась почти комнатной. Температуры блока и пластинки из каменной соли были одинаковыми при 190°K и различались лишь на 5° при 90°K .

Доус, Пиментел и Уиттл [52] видоизменили прибор, добавив трубку для напуска газа с электродами для получения тлеющего разряда. Стеклоное сопло может

быть направлено непосредственно на холодное окошко, оканчиваясь на расстоянии 3 см от него, а путем вращения стеклянного шлифа сопло можно удалить с пути света, не нарушая вакуума.

Для температур до $4,2^{\circ}\text{K}$ Дэриг и Мадор [53] применили более сложную конструкцию. Их ячейка содержит жидкий гелий и позволяет поддерживать температуру $4,2^{\circ}\text{K}$ в течение 24 час при расходе 1000 мл жидкого гелия. Окошки изготовлены из хлористого натрия; так как при $4,2^{\circ}\text{K}$ его теплопроводность быстро растет с повышением температуры, то легко добиться нужной температуры самих окошек.

Ячейка состоит из трех частей; внутренняя является комбинацией держателя образца и контейнера с жидким гелием. Она помещена внутри сосуда, содержащего жидкий азот, вместе со своими окошками и экраном, предохраняющим от действия излучения. Вся установка, в том числе и окошки, окружена вакуумной оболочкой. Для облегчения сборки все три части заканчиваются фланцами, которые могут скрепляться болтами. Герметичность достигается с помощью кольцевых прокладок, причем вакуум во всех частях является общим. Сосуд подвешен к длинной тонкостенной трубке из нержавеющей стали, которая припаяна к втулке в верхней части. Верхний конец окружен более широкой трубкой внутренним диаметром 25 мм, изготовленной также из нержавеющей стали. Нижний конец присоединен к сильфонам, которые позволяют поднимать и опускать гелиевый контейнер с помощью механизма из шестерни и зубчатой рейки. Для облегчения такого передвижения в пределах 5 см внутрь сильфонов положена сжатая пружина.

Так как в области низких температур теплопроводность нержавеющей стали сильно уменьшена, то стальная входная трубка будет препятствовать паразитному притоку тепла, особенно если она охлаждается парами гелия над жидкостью. Потери вследствие излучения (кроме потерь за счет излучения через окошки) снижаются путем покрытия стенок медью, исключения воздействия излучения со стенок, более теплых, чем 77°K , на гелиевый контейнер, а также предотвращения проникновения

света через входную трубку. Верхние участки также защищены медным экраном, который частично погружен в жидкий азот. Нижняя часть азотного контейнера присоединена к толстостенной медной трубе, которая действует как тепловой экран, поскольку ее температура снижена до 77°K в результате теплопроводности. Все соединения с латунью, из которой изготовлена большая часть прибора, произведены с помощью пайки серебром, окошки прикреплены глифталевым лаком (с полимеризацией его на месте установки). Добиться хорошего теплового контакта между окошком и твердым осадком не легко. Были сделаны попытки использовать смазки, смешанные с серебряной пылью, и серебряную проводящую краску, в результате чего температура окошка была снижена до $5\text{--}8^{\circ}\text{K}$.

Повышение или снижение уровня жидкого гелия обнаруживалось по резкому изменению проводимости небольшого угольного сопротивления при переходе его из газообразного гелия в жидкий гелий и обратно.

В позднейших вариантах этого прибора (Hofman Co) имеются некоторые упрощения, например, больше не используются сильфоны. За последние годы, однако, стали очевидными преимущества работы с сосудами Дьюара из стекла пирекс. Эти сосуды сравнительно дешевы, легче изготавливаются, и их проще переделывать при изменении поставленных задач. Кроме того, они позволяют в случае необходимости проводить визуальные наблюдения. Некоторые из сосудов Дьюара, используемые в настоящее время в лабораториях Национального бюро стандартов, описаны Шеном, Кентцелем и Бройда [203].

Основной прибор состоит из пяти концентрических стеклянных сосудов, составляющих центральную гелиевую камеру, камеры для азота, окружающей гелиевую, и вакуумных оболочек между камерами и вокруг них. Исследуемое вещество вводится снизу через трубку, подходящую вплотную к поверхности, охлаждаемой жидким гелием; таким путем снижается возможность реакций в газовой фазе. За осадком можно наблюдать через окошко.

Одна из первоначальных конструкций сосуда Дьюара показана на рис. 4. Гелиевая камера 3 заканчивается

заглушенной трубкой 6, конец которой располагается между центрами двух кварцевых окошек 8. Цифрой 5

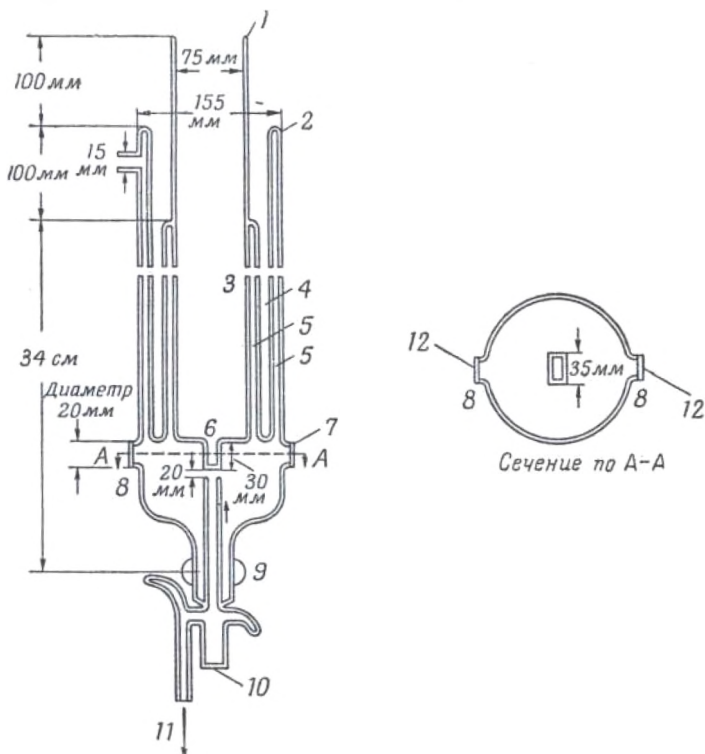


Рис. 4. Один из первых типов стеклянного сосуда Дьюара [203].

1 — гладкий край, сверху надевается кольцевая прокладка; 2 — в этом месте края не выступают, крышка должна садиться плотно; 3 — гелиевая камера; 4 — резервуар для жидкого азота; 5 — вакуумная оболочка; 6 — гелиевый палец; 7 — крепление пилцеином; 8 — кварцевые окошки; 9 — шарнирное соединение; 10 — окошко; 11 — к системе напуска и откачки газа; 12 — от верха до шарнирного соединения полоса шириной 2 см остается несеребряной.

обозначены вакуумные оболочки, 4 — резервуар для жидкого азота. Обычно сосуд имеет непосеребренную полосу. Жидкий гелий сохраняется дольше при применении металлического экрана для защиты от излучения, который крепится ко дну резервуара 4.

Тепловой контакт между экраном и стеклом можно обеспечить с помощью слоя металлического проводящего лака, а также применяя механический пружинящий контакт. Как показано на рис. 5, гелиевый палец можно

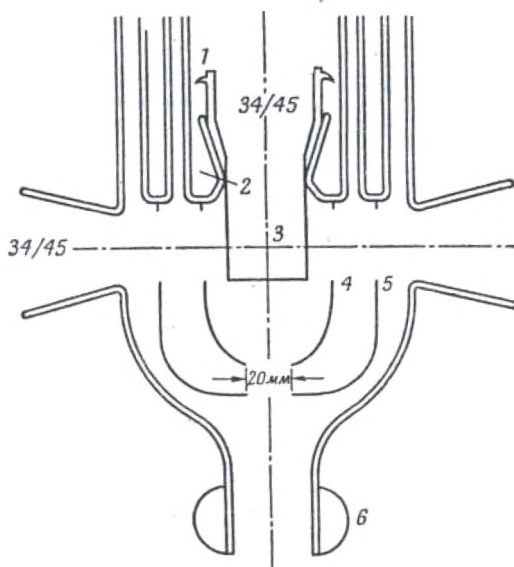


Рис. 5. Стекланный сосуд Дьюара с устройством для присоединения с помощью нормальных шлифов (нижняя часть) [203].

1 — сосуд для жидкого гелия; 2 — нижняя часть сосуда;
3 — передвижной стакан; 4, 5 — экраны, защищающие от излучения; 6 — шарнирное соединение 35 мм/20 мм.

заменить передвижным стаканом 1, присоединенным с помощью шлифа; стакан можно поднимать за крючки снаружи. Шлиф смазывается мыльно-глицериновой смесью, которая при низких температурах обеспечивает герметичность соединения. Дно 1 может быть сделано из любого подходящего материала, такого, как кварц, сапфир, йодид цезия и т. п., что позволяет работать в различных областях спектра. На рисунке указаны также положения двух экранов 4 и 5, защищающих от излучения.

Изменив форму нижней части, можно помещать замороженные вещества в межполюсный зазор магнита спектрометра ЭПР (рис. 6). Вещество вводится через

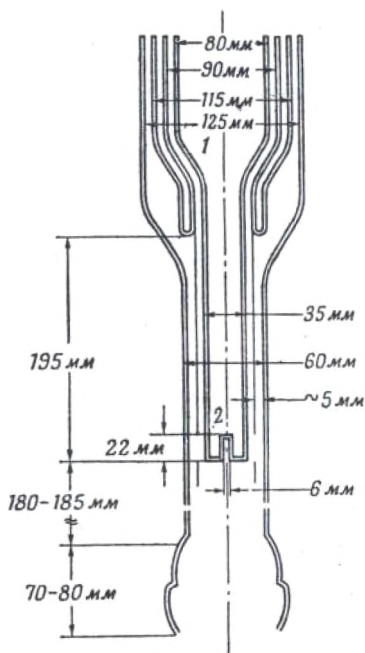


Рис. 6. Стекланный сосуд Дьюара для исследований с помощью метода ЭПР (нижняя часть) [203].

нижнее шарнирное соединение и осаждается в полости 2 гелиевого контейнера. Цилиндрический резонатор, соединенный со спектрометром, имеет отверстие в дне. Он опускается в камеру с жидким гелием 1 так, что выступ 2 входит в отверстие. Осадок может также освещаться интенсивным источником света, расположенным ниже 2, так что с помощью спектрометра можно следить за долгоживущими триплетными частицами, стабилизированными в холодном твердом веществе.

Возможны разнообразные модификации прибора. Так, например, можно работать при более низких температурах, если сосуд с гелием в любой из описанных конструкций закрыть металлической крышкой с кольцевыми уплотнениями. Откачивая сосуд через широкую трубку насосом с большой производительностью, мож-

но уменьшить давление гелия приблизительно до 550 $\mu\text{к рт. ст.}$ и снизить температуру до 1,2° K.

Устройства, пригодные для низкотемпературного фотолиза твердых веществ, показаны на рис. 7 и 8. Для первого из них выступ 6 конструкции, изображенной на рис. 4, заменен спаем, присоединяющим стеклянную часть прибора к кварцевой ячейке. Внутреннюю часть можно удалить или повернуть с помощью широкого шар-

нирного соединения в верхней части, а экран, защищающий от излучения (посеребренная медь), может быть

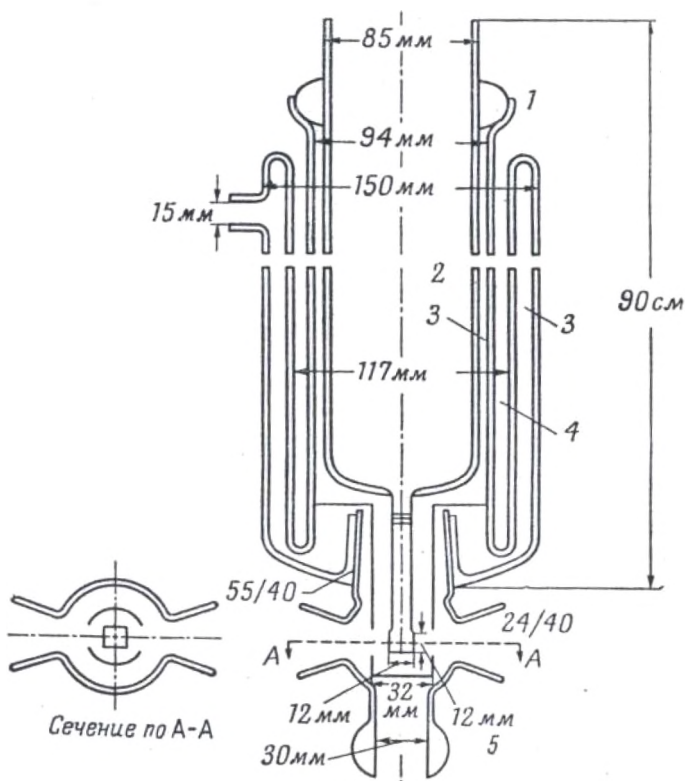


Рис. 7. Стекланный сосуд Дьюара для исследования фотолиза [203] (вертикальный разрез).

1—шарнирное соединение 130 мм/100 мм; 2—сосуд для жидкого гелия; 3—вакуумная оболочка; 4—резервуар для жидкого азота; 5—шарнирное соединение 50 мм/30 мм.

вынут. При непосеребренных стеклянных стенках, но с использованием экрана, что оставляет незащищенной поверхность площадью $2,5 \text{ см}^2$, скорость испарения гелия равна приблизительно $3,5 \text{ мл/мин}$. Второе устройство используется только с экраном при температуре жидкого

азота; при данном объеме жидкого гелия оно обеспечивает минимальное отношение его поверхности к объему. Прибор очень компактен и весит всего 4 кг.

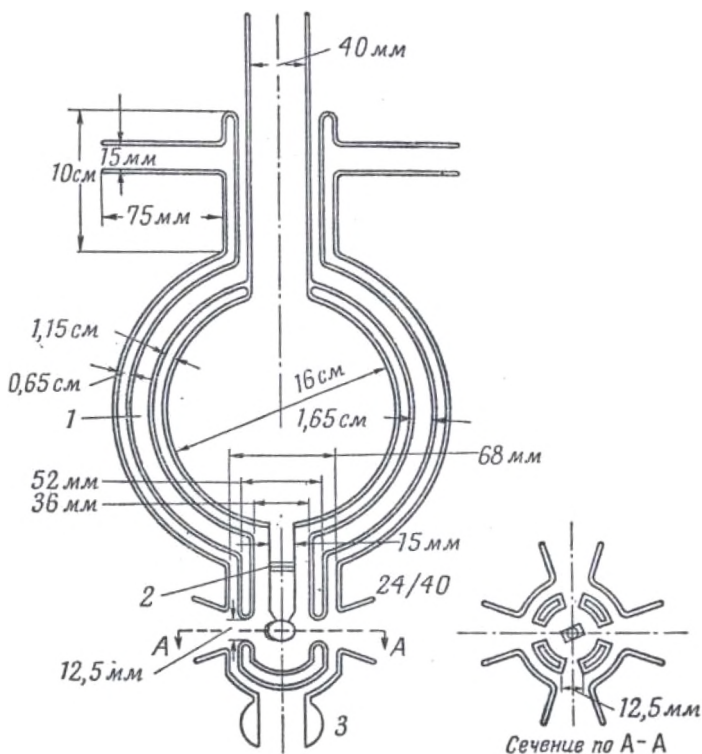


Рис. 8. Сферический стеклянный сосуд Дьюара с экраном, охлаждаемым жидким азотом [203] (вертикальный разрез).

1 — резервуар для жидкого азота; 2 — спай между стеклом пирекс и кварцем; 3 — шарнирное соединение 50 мм/30 мм.

Не защищенные жидким азотом смотровые окошки могут быть прикрыты медной сеткой на время, когда ими не пользуются. В этом случае скорость потерь (при отсутствии серебрения) достигает 8 мл/мин; она может быть снижена до 1—2 мл/мин применением серебрения.

В конструкции использованы помещенные один внутри другого стеклянные сосуды объемом 2, 3, 5 и 6 л.

На рис. 9 представлена установка, применяемая для исследования инфракрасных спектров поглощения продуктов пиролиза. Для облегчения переделок гелиевый контейнер 11 снабжен отдельной вакуумной оболочкой 55, которая сверху имеет вид части большой сферы и присоединена шарнирным соединением. Эта оболочка находится при комнатной температуре, и ее можно вращать при проведении эксперимента без нарушения вакуума. Стекланный сильфон служит для уменьшения напряжений из-за изменений температуры. Нижняя часть системы представляет собой сосуд объемом 2 л с четырьмя нормальными шлифами, расположенными относительно друг друга под углом 90° . Это позволяет вставлять соответствующие окошки, заглушки, источники излучений, печки и т. д.

Гелиевый палец оканчивается металлическим коваровым колпачком, к которому припаяна узкая тонкостенная медная камера с трубкой диаметром 2,5 см, проходящей через ее центр. Окошки, имеющие форму дисков, укрепляются в трубке цементной замазкой и находятся в хорошем тепловом контакте с жидким гелием в камере. Несколько отверстий в дне коварового колпачка позволяют осуществить соединение хорошо отполированной медной камеры с резервуаром с жидким гелием.

Посеребренный полированный медный экран присоединен к стенкам сосуда 10, полностью закрывая дно нижней части прибора, но не закрывая необходимые для работы детали. Два отверстия больших размеров предназначены для прохождения пучка инфракрасного света; имеется заслонка, находящаяся в хорошем контакте с внешним экраном, которую можно поворачивать в ходе эксперимента. Паразитный приток тепла в верхней части снижается из-за наличия губчатой меди, которая действует как теплообменник с испаряющимся газом и защищает от излучения. Колпачок на гелиевом пальце применяется с целью предотвращения замерзания воздуха или азота на стенках и для устранения потерь гелия при заливках. На рис. 9 показана также печка для получения продуктов пиролиза; до достижения газами

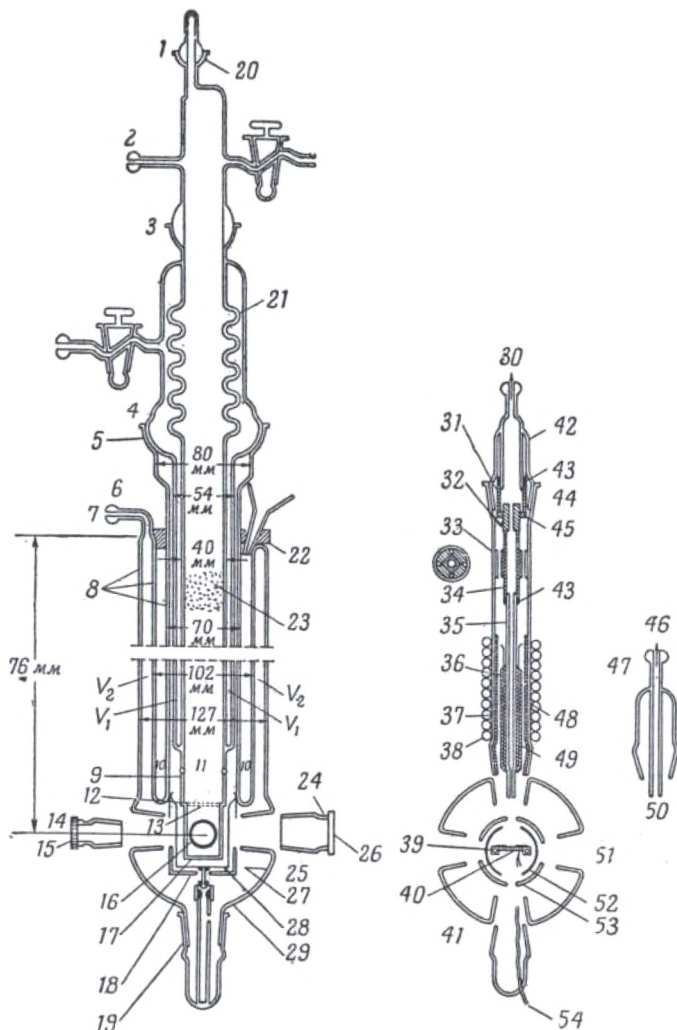


Рис. 9. Стекло́нный сосуд Дьюара для инфра́красной спектроскопии [203].

1—4 — шарнирные соединения соответственно 28 мм/12 мм, 18 мм/9 мм, 65 мм/40 мм, 102 мм/75 мм; 5 — гелиевый палец, вращается в этом соединении; 6 — шарнирное соединение 18 мм/9 мм; 7 — к насосу; 8 — поверхности посеребрены, за исключением вертикальной полосы для наблюдения шириной 1 см; 9 — спай кварц — урановое стекло; 10 — резервуар для жидкого азота; 11 — сосуд для гелия; 12 — медное дискообразное дно, приваренное к коваровой трубке; 13 — отверстия, через которые гелий заполняет медную камеру, припаянную к диску; 14 — нормальный шлиф 34 мм/45 мм; 15 — окошко из NaCl диаметром 32 мм и толщиной 6 мм; 16 — диск

холодного окошка из йодида цезия их нагревают до 400—800°, пользуясь нагревателем, намотанным на трубку из стекла викор.

При использовании губчатой меди и заслонок потери гелия составляют около 8 мл/мин, что вполне допустимо. Обычно требуется 0,5 л жидкого гелия для охлаждения медной камеры и коварового колпачка до 4° К; заливки 800 мл бывает достаточно для работы в течение $\frac{3}{4}$ —1 часа.

В общем, как показали Бройда и др., во всех описанных здесь конструкциях сосудов Дьюара скорости потерь гелия не превышают 1 мл/мин с 1 см² открытой поверхности. Эта величина обычно считается допустимой для сосудов, где хранится жидкий гелий.

4. Проведение опытов при низких температурах

А. Заливка жидкого гелия

Заливка жидкого гелия является в известной мере искусством и с трудом поддается описанию. Действительно, малейшая ошибка приводит к потере уже заливтой жидкости (и в некоторых случаях жидкости в контейнере для хранения). Основные операции при процессе заливки описаны Брумом и Роз-Иннесом [32]. Эти авторы применяли для заливки тонкостенную трубку из нейзильбера диаметром 4 мм, изогнутую в виде буквы П и окруженную почти по всей длине более широкой

из CsJ диаметром 25 мм и толщиной 3 мм; 17—посеребренное крепление диска медной камеры; 18—посеребренный медный экран; 1—держатель заслонки, вращается в этом соединении; 20—трубка для заливки жидкого гелия вставляется сюда; 21—стеклянный сифон; 22—крышка; 23—губчатая медь; 24—замазка из глифталевого лака; 25—стандартный шлиф 45 мм/50 мм; 26—окошко из NaCl диаметром 51 мм и толщиной 6 мм; 27—посеребренная поверхность; 28—посеребренная медная заслонка; 29—круглая колба объемом 2 л; 30—к системе напуска и откачки газа; 31—медная трубка; 32—трубка с резьбой (10 витков/дюйм); 33—направляющие при передвижении; 34—медная четырехгранная трубка; 35—викоровое стекло; 36—нагреватель из нихромовой проволоки; 37—термопара; 38—тайгоновая трубка для охлаждения; 39—держатель медного диска камеры; 40—диск из CsJ; 41—нормальный шлиф 34 мм/45 мм; 42—вращение здесь приводит к горизонтальному перемещению нагревателя; 43—цемент; 44—нормальный шлиф 34 мм/45 мм; 45—гайка; 46—к системе напуска и откачки газа; 47—шарнирное соединение 18 мм/9 мм; 48—асбестовая футеровка; 49—асбестовая изоляция; 50—нормальный шлиф 34 мм/45 мм; 51—термопара; 52—медная заслонка; 53—медный экран; 54—выводы термопары; 55—вакуумная оболочка.

трубкой; последняя приваривается на концах к внутренней трубке. В середине горизонтального участка сделан вывод к вакуумному насосу, закрываемый вентилем. При заливке эта трубка осторожно опускается в оба сосуда Дьюара одновременно, причем сосуд, в который заливается жидкий гелий, вначале хорошо продувается струей газообразного гелия. Вентиль сосуда для хранения затем соединяется с устройством для регулировки давления газообразного гелия, и в сосуде создается небольшое избыточное давление. (Лед, образовавшийся на конце трубки, выдувается сначала струей газа.) Давление медленно увеличивают, и жидкость постепенно начинает вытекать; сначала она целиком испаряется, но вскоре достигается достаточно низкая температура, и жидкость начинает переливаться. Если она поступает слишком быстро, то в результате испарения может возникнуть слишком большое локальное давление и произойдет обратный переброс в сосуд для хранения. После окончания этой операции трубка для заливки и сосуд для хранения поднимаются до тех пор, пока они не отделятся от прибора, который затем закрывается пробкой (с соответствующим вентилем). Для предотвращения потерь гелия можно пользоваться закрытой системой, описанной Брумом и Роз-Иннесом.

Б. Другие вопросы

При описании устройства сосудов Дьюара мы упоминали о вакуумной оболочке гелиевого контейнера. Было обнаружено, что в этом пространстве (V) постепенно накапливаются следы газообразного гелия, особенно если температура внутри контейнера временно повышается. Это редко бывает в случае сосудов для хранения, но часто имеет место при проведении опытов. Поэтому необходимо всегда ополаскивать внутренний сосуд водородом или сухим азотом после повышения температуры до 77°K и иметь насос, соединенный с вакуумным пространством. Следует также учитывать возможность охлаждения прибора. Если опыт начинается при комнатной температуре и в пространстве V создан хо-

роший вакуум, то при заполнении сосуда Дьюара азотом (после предварительной продувки сухим азотом, чтобы прозрачная стеклянная полоса для наблюдений не обмерзала) внутренняя часть прибора достигает 77°К очень медленно. Для сокращения длительности этого процесса до нескольких часов применяются различные методы. Первый состоит в напуске чистого газообразного кислорода при давлении в несколько миллиметров ртутного столба в пространство V ; это создает хорошую теплопроводность, и, когда первые капли жидкого гелия начинают поступать в сосуд Дьюара, кислород вымораживается на внешней поверхности, в результате чего создается высокий вакуум. Азот для этой цели не применяется, так как он может содержать примесь гелия. (Замерзания в этом случае не произойдет, и из-за теплообмена возможны потери жидкого гелия.) Другой метод состоит в откачке газа из пространства V перед заливкой жидкого гелия, что уменьшает возможность замерзания газа (в пространстве V) в виде сплошных мостиков между стенками.

III. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ

Методы, применяемые для определения свободных радикалов, можно подразделить на две группы. Одну группу составляют общие методы, которые, однако, применяются и для обнаружения некоторых свободных радикалов, другую группу — методы, основанные на специфических свойствах радикалов. К первым относятся спектроскопия в инфракрасной и ультрафиолетовой областях и масс-спектрометрия. Во вторую группу входят методы, использующие магнитные свойства (в том числе измерения магнитной восприимчивости и ЭПР), а также исследование реакций, в которых участвуют радикалы. Изучение продуктов реакции также может указать на присутствие нестабильных веществ. К этой же группе методов нужно отнести измерения тепла, выделяемого при рекомбинации радикалов.

1. Общие методы

А. Инфракрасная спектроскопия

Инфракрасные спектры поглощения дают указания на присутствие в веществе некоторых связей, например $O-H$, $C-H$, $N-H$, $C=O$, $R_1C=CR_2$, $C\equiv C$ и т. п. Однако, прежде чем делать окончательные выводы, нужно учитывать влияние на молекулу внешних и внутренних факторов. При высокой разрешающей силе в простых системах можно сделать выводы об относительных населенностях различных колебательных и вращательных уровней, например для радикалов OH в некоторых пламенах. Интенсивности могут часто изменяться из-за наложения полос поглощения, относящихся к другим частям молекул, или из-за собственных обертонов и комбинационных полос.

Для появления инфракрасной полосы необходимо, чтобы колебания, обуславливающие переходы, были колебаниями постоянного диполя. Поэтому молекулы H_2 и O_2 обычно не обнаруживают поглощения, хотя они могут поглощать при некоторых особых физических условиях, характеризующихся местными возмущениями. Количественное применение спектроскопии пока затруднительно, поскольку по многим из исследуемых веществ калибровки не проводилось; однако некоторые успехи в этом направлении достигнуты. Трудности обусловлены частично изменениями разрешающей силы при переходе от одного прибора к другому, а частично — изменениями физических условий. Например, температура может оказывать влияние на населенность вращательных уровней неразрешенной колебательной полосы. Температура влияет на спектры также в том отношении, что при низкой температуре уменьшается число возможных конфигураций, которые может принимать сложная молекула. Поэтому спектр становится более простым и четким. Особые условия, необходимые при исследованиях свободных радикалов, будут описаны ниже.

Б. Спектроскопия в ультрафиолетовой и видимой областях

Первые и наиболее прямые доказательства присутствия индивидуальных радикалов были получены в результате изучения эмиссионных спектров в видимой и ультрафиолетовой областях. Для большинства двухатомных молекул известны электронные уровни, между которыми могут происходить переходы; недавно была развита также подробная теория спектров некоторых многоатомных радикалов. Тем не менее в ряде случаев возникают осложнения, и главное препятствие состоит в том, что метод дает сведения лишь о частицах, которые уже возбуждены. Такие частицы часто составляют лишь очень малую долю полного числа радикалов или молекул. С этой точки зрения абсорбционная спектроскопия более пригодна, но она требует приборов с большей разрешающей силой. Причиной этого является тот факт, что при плохом разрешении линии легко теряются на сплошном фоне. Другая трудность, преодоленная в методе импульсного фотолиза, состоит в отсутствии достаточного числа активных частиц, которые могли бы дать заметное поглощение. Тем не менее, как мы убедимся в этом дальше, большая часть наиболее достоверных данных в области стабилизированных радикалов была получена при использовании ультрафиолетовой спектроскопии*.

В. Масс-спектрометрия

Масс-спектрометрия применялась для изучения свободных радикалов в газовой фазе и для определения энергий разрыва связей и теплот образования. По этим вопросам имеется несколько обзоров [141, 191], и нет необходимости затрагивать их в этой книге.

Абсолютные измерения концентраций радикалов этим методом невозможны, хотя на основе ряда предположений могут быть сделаны некоторые оценки. Определяя концентрацию атомов N в активном азоте, Кистяковский и Вольпи [117] показали, что значение, полу-

* Сейчас главным методом в этой области стал метод ЭПР (см. ниже). — *Прим. ред.*

ченное масс-спектрометрическим методом, составляет одну треть от минимальной величины, полученной титрованием NO. Найденную Шиффом [200] величину концентрации атомов O в кислороде, прошедшем через ряд, равную 3%, следует считать явно заниженной, так как эта смесь дает озон со значительно большим выходом (см. ниже). Было также уделено внимание вопросу о столкновении частиц со стенками ионизационной камеры до столкновения с электронами, которое приводит к значительным потерям радикалов (подробные ссылки см. в работах [22, 93]).

Ле-Гофф предложил формулу, связывающую между собой наблюдаемую концентрацию радикалов (R), начальную концентрацию радикалов в ионизационной камере (R_0), площадь поверхности стенок камеры s , эффективную площадь сечения откачки через щели a и вероятность гибели при ударе о стенку b :

$$\frac{R}{R_0} = \frac{1}{[1 + (s/a)b]};$$

здесь s/a — среднее число столкновений, которые частица претерпевает во время пребывания в камере. При значении 67 для s/a и $1,5 \cdot 10^{-2}$ для b рекомбинирует половина радикалов, поступивших в камеру.

Так как фактор b не учитывает различия между рекомбинацией в газовой фазе и рекомбинацией на поверхности *, Ле-Гофф и Бланшар создали специальный масс-спектрометр, в который можно вводить атомы с известной концентрацией, а температуру стенок ионизационной камеры постепенно понижать до температуры жидкого азота. Результаты, полученные для атомов йода, будут описаны в главе 5, но основные особенности прибора мы рассмотрим здесь.

Атомы и радикалы образуются термическим путем в кварцевом реакторе (рис. 10). Они проходят сквозь отверстие и поступают в ионизационную камеру, щели которой расположены на расстоянии 8 мм от реактора. Для получения ионизирующих электронов применяется

* Вряд ли можно вообще говорить о рекомбинации в газовой фазе при давлениях $\sim 10^{-3}$ мм рт. ст. и ниже в ионизационной камере. — Прим. ред.

угольная нить, которая в 500 раз менее чувствительна к окислению, чем вольфрамовая, и для которой работа выхода электронов не зависит от давления в камере.

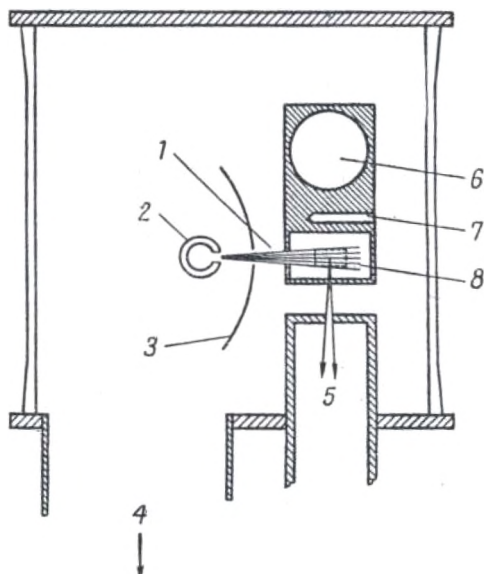


Рис. 10. Схема ионного источника низкотемпературного масс-спектрометра [22].

1 — молекулярный пучок; 2 — реактор; 3 — отражатель; 4 — ловушка, охлаждаемая жидким воздухом, и диффузионный насос; 5 — ионный пучок, идущий в область магнитного анализатора; 6 — резервуар для жидкого азота; 7 — углубление для термопары; 8 — электронный пучок.

Источник ионов, реактор и другие детали заключены в вакуумный колпак, который представляет собой большой цилиндр из стекла пирекс, помещенный (на кольцевых уплотнениях) между двумя плоскими стальными дисками. Нижний диск крепится к системе откачки перед масс-спектрометром. Жидкий азот подается по змеевику, присоединенному к верхнему диску.

В нормальных рабочих условиях значения давления составляли: 10^{-2} мм рт. ст. в реакторе, $1,14 \cdot 10^{-4}$

в ионизационной камере, $1,6 \cdot 10^{-5}$ мм в цилиндрическом сосуде и $2 \cdot 10^{-6}$ в области детектора, которым служит ионно-электронный умножитель с 12 каскадами. Развертка масс-спектра осуществлялась либо с частотой 10 гц (модуляцией тока магнита), либо с частотой 100 гц (модуляцией пилообразными импульсами ускоряющего напряжения).

Г. Исследования структуры поверхности

Для исследования стабилизированных радикалов были применены некоторые стандартные методы изучения структуры поверхностей. Метод дифракции рентгеновских лучей дал интересные сведения о различии в размерах кристаллов, образованных при конденсации разнообразных газов, прошедших и не прошедших через область разряда [171]. Эмиссионная микроскопия оказалась особенно пригодной для изучения миграции некоторых атомов на металлической поверхности и на угле; она позволяет, в частности, подробно исследовать процесс рекомбинации.

2. Методы регистрации радикалов

А. Прибор Вреде — Гартека

Этот прибор первоначально предназначался Вреде и Гартеком для оценки концентрации атомов Н в смесях H_2 и Н. Он основан на разнице скоростей диффузии этих двух частиц. Поток газа проходит через щель или капилляр с диаметром, значительно меньшим, чем длина свободного пробега, например равным 0,05 мм при давлении 1 мм рт. ст. Прохождение газа в этих условиях осуществляется только за счет диффузии. На другой стороне щели все атомы рекомбинируют на подходящем катализаторе. В результате этого давление внутри объема, содержащего катализатор (P_2), будет всегда меньше давления снаружи (P_1). Для относительной концентрации атомов n , выраженной в объемных процентах, получается выражение

$$n = \frac{100 (P_1 - P_2)}{P_1 (1 - 0,5 \sqrt{2})}.$$

Этот метод был применен также для других газов; Блейдс и Уинклер [21], например, использовали его для азота. Однако в этом случае возникает необходимость применения гораздо более узких капилляров, что существенно увеличивает время установления равновесия. Могут также иметь место осложнения, связанные с несоблюдением условий чисто кнудсеновского потока.

Б. Изучение продуктов реакции

В ряде случаев исходя из состава соединений, образованных при разогреве вещества, содержащего замороженные радикалы, можно сделать предположение о том, какие радикалы были стабилизированы, но к окончательным выводам при этом нельзя прийти, так как реакции могут происходить также в процессе конденсации. Например, озон, получаемый при пропускании кислорода через область разряда и последующем осаждении на холодной поверхности, может образоваться в результате присоединения стабилизированных атомов кислорода к молекулам O_2 либо при повышении температуры, либо при конденсации. Этот вопрос будет подробнее рассмотрен ниже. Однако часто получают дополнительные сведения, позволяющие сделать более определенные заключения. Например, в ранних опытах по фотолизу твердого йодистого метила и тетраметилсвинца при очень низких температурах, приводящему к образованию метана, разогрев сопровождался очень сильными взрывами. Аналогичные явления наблюдались также Райсом в его работах по исследованию радикала NH_2 . Далее будут описаны некоторые опыты, в которых продукты могли образоваться только в результате реакций радикалов.

Рассмотрим метод изучения природы продуктов, предложенный Руервайном. Водород, кислород, азот или пары воды в чистом виде или в виде соответствующих смесей пропускаются через область сверхвысококачественного разряда по трубке из стекла пирекс внутренним диаметром 13 мм. Затем по трубке внутренним диаметром 22 мм с двойными стенками (обогреваемой струей чистого газообразного азота) газ достигает дна сосуда,

погруженного в жидкий гелий. Через некоторое время газовый поток прекращается, выключается разряд и система изолируется, оставаясь соединенной лишь с манометром. Затем гелиевый сосуд Дьюара постепенно опускается, так что все меньшая часть реакционного сосуда остается погруженной. Это представляет удобный способ повышения температуры осадка, которая измеряется с помощью термопары, прикрепленной на внешней части сосуда. Регистрируется зависимость равновесного давления от температуры и по этой зависимости устанавливаются природа и количества различных газов. Количество таких жидкостей, как озон, измеряется приблизительно, по объему в узкой части сосуда (гелиевый палец). Предусмотрена также возможность дистилляции таких соединений, как озон, перекись водорода и двуокись азота, для их анализа другими методами.

В. Выделение тепла

В течение многих лет присутствие свободных радикалов, особенно атомов Н, в газе обнаруживали по повышению температуры горячей проволоки из-за рекомбинации на ней радикалов. Были сделаны попытки применения различных катализаторов с целью обнаружения с помощью термопар определенных типов радикалов. Толлефсон и Ле-Рой [214] создали на основе метода горячей проволоки точный прибор для измерения концентрации атомов Н, а также провели измерения концентраций атомов О. Однако для радикалов, стабилизированных при 4° К, должны применяться другие методы. Бройда и Лютс [25] использовали тот факт, что кривые разогрева вещества, т. е. кривые зависимости температуры от времени, обнаруживают крутой подъем в случае, когда в веществе начинают рекомбинировать замороженные активные частицы.

По величине подъема, на основании значений удельных теплоемкостей замороженных газов, были определены величины нижних пределов концентраций атомов Н (0,2%) и О (1%). На результаты влияли градиенты температуры в реакционном сосуде, перепад темпе-

ратуры на стеклянных стенках, и теплопроводность газообразного гелия, окружающего нижнюю часть сосуда. Бройда и Лютс изготовили поэтому медный калориметр, который был в дальнейшем усовершенствован Минковым, Шербером и Галлахером [165]. Схема прибора этих авторов показана на рис. 11. В этом калориметре исключены по крайней мере первые два источника ошибок.

Медный блок, на котором вымораживаются активные частицы, погружен в жидкий гелий, и его температура измеряется с помощью угольного сопротивления. Теплоемкость в случае необходимости можно определять, пропуская известный ток через небольшую спираль нагревателя. После того как весь гелий, и жидкий и газообразный, откачан (при одновременном нагревании), снимают кривые разогрева, подобно тому как это делали Бройда и Лютс. Кривые снимают как для азота, предварительно пропущенного через разряд, так и для азота, не подвергавшегося действию разряда. В некоторых случаях, однако, наблюдается слишком быстрый рост температуры, что связано с возникновением локальных областей повышенного давления газа, приводящим к большому паразитному притоку тепла. Поэтому большинство опубликованных данных получено дифференциальным методом, при котором к нагревателю блока прилагается постоянное напряжение сразу после того, как начинается нормальный (мед-

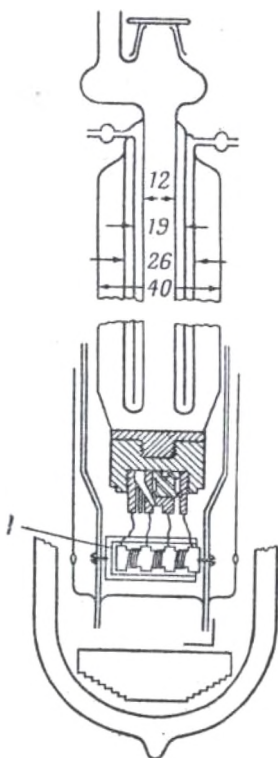


Рис. 11. Калориметр. Показаны область конденсации, электрические выводы и испаритель гелия [165]. На рисунке даны размеры в миллиметрах.

1 — блок, препятствующий притоку тепла к калориметру по электрическим выводам.

ленный) рост температуры. Было обнаружено, что в присутствии активных частиц блок нагревается до определенной температуры за меньшее время. В случае азота этот сдвиг термографической кривой по сравнению с кривой холостого опыта начинает обнаруживаться при температурах между 10 и 20° К и затем становится приблизительно постоянным в интервале 35—50° К. Энергия, вносимая активными частицами, может быть поэтому просто вычислена, если известны время, сопротивление нагревателя и падение напряжения на нем. Все эти величины легко измеримы с достаточной степенью точности. На этой стадии работы нельзя, однако, исключить и возможность влияния других факторов, таких, как изменения в распределении конденсата или необнаруженный теплообмен; описанная выше методика представляет собой в основном лишь попытку найти компромисс между противоречивыми требованиями хорошего теплового контакта с жидким гелием во время конденсации и хорошей изоляции при разогреве. В настоящее время разрабатываются гораздо более сложные конструкции калориметров (об одной из них известно из частного сообщения Фурукава). Более совершенный калориметр необходим, в частности, для работы с веществами, имеющими значительное давление паров, такими, как H_2 и Ne.

Тепловой метод был применен также Фонтана [66], который использовал термопару, находящуюся в контакте с осадком азота, для того, чтобы следить за явлениями, происходящими при разогреве.

Г. Магнитные методы

Из-за наличия неспаренного спина свободные радикалы парамагнитны. Это свойство было использовано в нескольких методиках. Райс и его сотрудники, например, пользуясь очень маленьким постоянным магнитом, показали, что существует притяжение между ним и замороженным веществом, которое, по-видимому, содержало радикалы.

Парамагнитная восприимчивость может быть измерена, например, путем помещения осадка в катушку, ин-

дуктивность которой меняется из-за присутствия радикалов. Катушка в этом методе составляет часть резонансного контура, настроенного на частоту около 1 мГц, изменение частоты Δf дается выражением

$$\Delta f = 2\pi f_0 \frac{n\chi_M}{K_1 V},$$

где f_0 — резонансная частота при отсутствии радикалов, n — число молей свободных радикалов, V — объем внутренней части катушки, K_1 — геометрический множитель, а χ_M — молярная парамагнитная восприимчивость. Величина χ_M определяется формулой

$$\chi_M = \frac{N_0 g^2 J(J+1)}{3kT},$$

где N_0 — число Авогадро, g — фактор расщепления (для электронов равный 2), J — полный момент количества движения (равный $3/2$ для N и $1/2$ для H), k — постоянная Больцмана, T выражена в °K.

Здесь можно упомянуть также об измерениях диэлектрической проницаемости замороженных веществ, содержащих радикалы. В этом случае осаждение производится на плоском дискообразном электроде, а второй электрод вместе с защитным кольцом приводится в контакт с поверхностью конденсированного вещества. Затем измеряются емкость и проводимость с помощью моста и генератора частоты. В принципе таким путем можно измерить абсолютную концентрацию радикалов, если они обладают дипольным моментом*.

Наконец, рассмотрим электронный спиновый (ЭСР), или, как его чаще называют, электронный парамагнитный резонанс (ЭПР)**. Этот метод, представляющий собой один из видов спектроскопии, связан с наличием парамагнетизма; он особенно пригоден для определения свободных радикалов по неспаренному спину,

* Насколько известно, такие измерения применительно к радикалам не производились. Наличие дипольного момента не является специфическим свойством, отличающим радикалы от молекул. — Прим. ред.

** В СССР для этого явления принято последнее название ЭПР. — Прим. ред.

но применение его до некоторой степени ограничено из-за сложности интерпретации результатов.

Наблюдаемое в методе ЭПР явление состоит в поглощении энергии, испускаемой источником сверхвысокой частоты ν , когда радикалы помещены в сильное магнитное поле.

Для системы, в которой парамагнитный центр имеет один неспаренный электрон, т. е. для системы в дублетном состоянии, энергетические соотношения могут быть представлены следующим образом [67]. Рассмотрим сначала спиновый момент количества движения S , связанный со всеми электронами; величина его имеет строго фиксированное значение, но ориентация не определена.

Ориентация определяется квантовыми числами $+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$, которые отвечают двум проекциям момента количества движения на некоторое произвольное направление. Учтем, что электрон обладает также и магнитным моментом $\mu = -g\beta S$, где g — гиромагнитное отношение (2,0023 для свободного электрона), β — магнетон Бора. В постоянном магнитном поле H электронный спин будет прецессировать вокруг направления поля с частотой $\nu = (g\beta/h)H$, называемой ларморовской частотой. Ориентационная энергия спина имеет одно из двух возможных значений $W_{\pm} = \pm \frac{1}{2} g\beta H$.

В такой системе можно индуцировать переход с одного из этих уровней на другой, сообщив ей квант с энергией, соответствующей ларморовской частоте ν , которая находится из условия резонанса $h\nu = W_{+} - W_{-} = g\beta H$.

Поскольку этот переход является переходом магнитного диполя, излучение должно быть поляризовано и его магнитный вектор перпендикулярен направлению магнитного поля H . Спектр поглощения, наблюдаемый на экране электронного осциллографа, обычно представляет собой зависимость поглощения энергии от напряженности приложенного магнитного поля H . Иногда применяется фазовый детектор с самописцем, который регистрирует зависимость первой производной поглоще-

ния от поля. Приборы ЭПР описаны многими исследователями, например Френкелем, Инграмом и др.

Одной из полезных особенностей ЭПР является то, что наблюдаемый спектр состоит из нескольких линий. Эта сверхтонкая структура обусловлена взаимодействием с ядром, обладающим спином и магнитным моментом. Выражение, определяющее уровни энергии, состоит из двух членов: первый отражает обычное диполь-дипольное взаимодействие двух магнитных моментов, тогда как второй появляется при релятивистском рассмотрении. Его учет объясняет и изотропное сверхтонкое расщепление. Одна из особенностей этого последнего взаимодействия состоит в том, что оно эффективно лишь для электронов, спиновая плотность которых в месте расположения ядра отлична от нуля, т. е. для электронов, находящихся на *s*- или σ -орбитах. Физическое состояние вещества, как мы увидим дальше, оказывает сильное влияние на спектр. Тем не менее с помощью этого метода можно получить много сведений о свободных радикалах, особенно в связи с тем, что в области теоретической интерпретации спектров за последнее время достигнуты большие успехи.

В этой книге будет приведено много примеров применения метода ЭПР. Большинство из них, однако, относится к веществам, которые в лучшем случае имеют микрокристаллическую структуру, если не являются аморфными. Гораздо больше сведений дают опыты с монокристаллами. Классическим примером являются исследования глицина, проведенные вначале Иберсфельдом и Эрбом [216], а затем Гхошем и Уйффеном [79].

Когда монокристалл глицина ($\text{NH}_3^+ - \text{CH}_2 - \text{COO}^-$) подвергается действию γ -лучей, образуются стабилизированные радикалы, причем форма сигнала ЭПР меняется при изменении ориентации кристалла. Изменение лишь на 5° может заметно изменить вид спектра, поэтому можно сделать вывод, что радикалы должны быть заморожены с точностью ориентации, лучшей, чем 5° .

Последующие работы привели к появлению метода двойного резонанса, объединяющего электронный резонанс и ядерный резонанс (см. [215] и [101], стр. 129).

По существу, любой резонанс можно использовать для того, чтобы повлиять на населенность заданных уровней. При этом спектр изменяется таким образом, что значительно повышается чувствительность, а кроме того, появляется возможность получить сведения о протонах, с которыми взаимодействует неспаренный электрон. В одном из вариантов этого метода для увеличения интенсивности линии поглощения ядерного магнитного резонанса используется эффект, открытый Оверхаузером. В другом варианте, используя ядерно-резонансное поглощение, можно значительно улучшить разрешение спектра ЭПР.

ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ И УСЛОВИЯ СТАБИЛИЗАЦИИ

1. ОБЩИЙ ОБЗОР

До рассмотрения свойств индивидуальных атомов и радикалов следует указать, какие основные требования должны быть удовлетворены для осуществления стабилизации. Независимо от типа исследуемой системы необходимо прежде всего предотвратить рекомбинацию пары активных частиц. Очевидно, что если, например, два атома H находятся друг от друга на расстоянии порядка атомных размеров, то спины неспаренных электронов будут стремиться стать антипараллельными с образованием молекулы. Возможное исключение из этого правила для водорода может быть достигнуто при работе в присутствии сильного магнитного поля, так как последнее будет создавать разницу в энергии двух спиновых конфигураций. В этом случае переход от одной спиновой конфигурации к другой требует некоторой энергии, и это можно использовать для снижения скорости рекомбинации. Произведя соответствующий расчет, Джексон [107] показал, что напряженность поля, требуемая для создания разности энергий того же порядка, что и тепловая энергия, определяется выражением $H \approx 7400 T$. Для подобного торможения рекомбинации очевидна необходимость больших полей и низких температур.

В отсутствие таких условий для осуществления стабилизации требуется, чтобы две активные частицы не располагались рядом друг с другом. С другой стороны, необходимо знать, какого типа частицы могут быть «заморожены». При этом надо иметь в виду следующее. Свободные атомы и небольшие стабильные радикалы не могут реагировать, если они полностью окружены инертными атомами или молекулами. Если же могут

происходить реакции обмена *, картина усложняется. Так, например, Саймонс и Таунсенд [211] обнаружили, что продукты фотолиза H_2O_2 в спиртовых стеклах реагируют с растворителем, образуя радикалы растворителя. Это можно использовать, в частности, для получения требуемых типов радикалов. Большие радикалы, только что образованные, могут распадаться на малые, более стабильные осколки. Надо также уяснить судьбу электронно возбужденных атомов или молекул. По крайней мере первые из них, как это следует из квантовомеханического рассмотрения, не могут существовать в полностью свободном виде в замороженном состоянии. Если же в некоторых случаях такое замораживание имеет место, то оно обязано тому, что возбужденные частицы близко располагаются к некоторым молекулам в решетке твердого тела и образуются метастабильные комплексы; при нагревании комплексы распадаются с испусканием света. Электронно возбужденные молекулы и их поведение в стеклах при низких температурах изучались Льюисом и др. [130] и Каша [116], которые занимались выяснением механизма фосфоресценции (глава 7, раздел 1). Они первые предположили, что радикалы могут стабилизироваться в стеклообразных растворителях при низких температурах.

1. Задачи опытов по стабилизации

В этом разделе мы рассмотрим общие цели, которые преследуются замораживанием радикалов (термины «радикалы» или «свободные радикалы» применяются здесь для обозначения всех типов активных частиц). Прежде всего, исследование инфракрасных и ультрафиолетовых спектров поглощения замороженных радикалов может помочь разрешить некоторые теоретические проблемы спектроскопии (например, выяснить характер водородной связи). В этих опытах требуется, чтобы радикалы были окружены большим количеством атомов

* Автор имеет в виду реакции типа $X + YZ = XY + Z$, где X и Z — радикалы, а YZ — молекула матрицы. — *Прим. ред.*

или молекул неактивного растворителя, который прозрачен в исследуемой спектроскопической области. При этом, конечно, толщина образца должна быть достаточной для получения хорошо измеримого поглощения.

Если измеряется такая физическая величина, как теплопроводность, то необходимо иметь образец, состоящий только из радикалов (т. е. стопроцентную их концентрацию). Исследования реакций замороженных радикалов также удобно проводить с возможно более высокими концентрациями. Однако благодаря высокой чувствительности многих аналитических методов это требование не является обязательным во всех случаях.

Другая цель замораживания радикалов состоит в исследовании их как «энергоемких» частиц.

При получении высококалорийного топлива из свободных радикалов следует стремиться к тому, чтобы концентрация активных частиц была возможно более высокой, только в этих условиях оно сможет конкурировать с «обычными» топливами. Это относится как к метастабильным атомам инертных газов, так и к радикалам, состоящим из одного или нескольких атомов. Поэтому надо иметь в виду, что, хотя разбавление инертным газом может предотвращать рекомбинацию многих замороженных атомов, такая стабилизация не всегда выгодна, так как твердое топливо будет в данном случае содержать лишь малое число активных частиц на единицу массы.

2. Место образования и клеточный эффект

Замороженные радикалы могут быть получены двумя совершенно различными способами. Один из них состоит в образовании радикалов в газовой фазе до стабилизации; в этом случае необходимо предотвратить реакции в газе, приближающемся к холодной поверхности, а также реакции на поверхности в процессе конденсации. Другие задачи встают при образовании радикалов в самом твердом теле в результате воздействия света,

ионизирующего излучения или разряда *. Основная трудность, возникающая в данных условиях, была отмечена Франком и Рабиновичем [69]; эти авторы подвергали фотолизу в твердом состоянии вещества, которые могут диссоциировать в газообразном и жидком состояниях, и не нашли никаких продуктов реакции. Они пришли поэтому к выводу, что первичные продукты фотолиза, которые не могут отдалиться на большое расстояние друг от друга, рекомбинируют. Это явление часто называют «клеточным эффектом» Рабиновича. Норман и Портер [166], однако, указали, что если проводить освещение светом с частотой, большей, чем необходимо для диссоциации, то избыточная энергия поглощенного кванта может расходоваться на тепловое размягчение матрицы (т. е. растворителя).

Например, при использовании ультрафиолетового света длины волны 2537 Å для фотолиза йодистого этила избыточная энергия кванта составляет не меньше 50 ккал/моль. Осколки могут поэтому разойтись на значительное расстояние, так как для размягчения матрицы достаточен разогрев на 10°. Отвод тепла осуществляется быстро, и стекло восстанавливает свою жесткость; при этом происходит стабилизация первичных продуктов. Экспериментальные доказательства справедливости такого механизма будут рассмотрены позднее (глава 5, раздел IV; глава 7, раздел I). Сейчас же мы сошлемся лишь на результаты Пиментела с сотрудниками [19], подтверждающие эти предположения.

Эти авторы проводили при 66° К фотолиз азотистоводородной кислоты HN_3 , как чистой, так и в матрицах аргона, ксенона и азота. В первом случае получался лишь NH_4N_3 и не наблюдалось образования промежуточных веществ. В ксеноне обнаруживались промежуточные вещества, в число которых входят радикалы NH ,

* Говорить об образовании радикалов в твердом теле под действием разряда можно лишь условно. Речь идет в этом случае о разряде в газе у поверхности твердого тела. Активные частицы, образующиеся в газе, бомбардируют поверхность, что и приводит к образованию радикалов в самом твердом теле (см., например, [170] и Bamford C. H., Jenkins A. D., Ward J. C., Nature, 186, 712, 1960). — Прим. ред.

тогда как в матрицах аргона и азота были найдены другие продукты реакции. Поскольку первичный фотолитический процесс должен быть во всех средах одним и тем же, эту разницу можно приписать различию процессов, на которые расходуется избыточная энергия E_T . В чистой HN_3 энергия рассеивается в результате последовательных столкновений активных молекул HN_3 с неактивными; полагают, в частности, что таким путем происходит образование NH_4N_3 в газовой фазе. Так как NH_4N_3 образуется также в твердой фазе, можно сделать вывод, что E_T достаточно велика, чтобы шла реакция между HN_3 и осколками, образованными при диссоциации. В матрицах, однако, более часто происходят столкновения осколков не с HN_3 , а с инертными атомами и молекулами, и способность осколков разделяться и быть замороженными связана с «размягчаемостью», т. е. с теплотой плавления вещества матрицы. Теплоты плавления Xe, Ag и N_2 равны соответственно 478, 268 и 85 кал/моль, так что на каждую килокалорию энергии E_T , которую получает радикал, будет «расплавляться» приблизительно 2 атома ксенона, 4 атома аргона или 12 молекул азота, т. е. радикал в азоте будет мигрировать гораздо дальше, чем в ксеноне. Действительно, в азоте обнаружены более сложные продукты, тогда как в ксеноне не найдено никаких продуктов вторичных реакций [подробные данные будут рассмотрены ниже (глава 6, раздел III, 1)].

3. Судьба радикалов

Выяснив, как происходит разделение осколков и преодолевается «клеточный эффект», перейдем теперь к рассмотрению факторов, определяющих дальнейшее поведение радикалов [167].

Во-первых, радикалы могут диффундировать через твердое вещество и в конце концов рекомбинировать. Это, очевидно, можно предотвратить путем понижения температуры, так как хорошо известно, что органические стекла определенного состава способны задерживать некоторые молекулы при низких температурах. Однако очень малые атомы, такие, как атомы H, гораздо труд-

нее задержать, чем большие радикалы. Во-вторых, как уже упоминалось выше, надо, чтобы скорость взаимодействия между радикалами и молекулами растворителя была пренебрежимо мала. В этом отношении затруднений не возникает, если матрица состоит из замороженных инертных газов, но вопрос становится весьма существенным, если присутствуют углеводороды, спирты и другие молекулы со сравнительно высокой реакционной способностью. Так как радикал и молекула находятся в непосредственном соседстве, то скорость нужно снизить путем уменьшения получаемой этой системой энергии, с тем чтобы время жизни радикала стало равным по крайней мере 1 час *. Чтобы определить наименьшую допустимую энергию активации, необходимо оценить частотный фактор. Согласно Норману и Портеру, он примерно равен 10^{14} 1/сек. Для времени полупревращения 1 час при 77° К энергия активации должна составлять 6,3 ккал/моль; снижение ее до 5 ккал уменьшит время полупревращения до 1 сек. Эти значения соответствуют нижнему пределу величин для реакций отрыва атома Н от молекул углеводородов, эфиров и спиртов алкильными радикалами, так как интервал значений энергий активации для этих реакций соответствует 6—10 ккал/моль. Для радикалов бензильного типа энергия активации равна 13 ккал/моль, так что при 77° К их реакции заторможены. Это не относится к менее стабильным ** радикалам, таким, как фенил, HS и OH. Для изолирования радикалов последнего типа нужно поддерживать более низкие температуры и применять другие растворители. Например, при 4° К энергии активации в 1 ккал/моль соответствует время полупревращения 1 час.

4. Требуемые свойства матрицы

Свойства различных матриц были исследованы Пиментелом с сотрудниками [18, 240]. Авторы пользовались

* Или, во всяком случае, имело бы такую величину, при которой было бы возможно решить ту или иную задачу, стоящую перед экспериментатором. — Прим. ред.

** Точнее сказать — более активным. — Прим. ред.

методом абсорбционной инфракрасной спектроскопии, и это определяло требуемые свойства матриц. Прежде всего в данном случае необходимо, чтобы элементы матрицы были оптически прозрачными в изучаемой области спектра. Это особенно важно в связи с тем, что на пути светового пучка встречается число молекул растворителя, в несколько сотен раз большее, чем число радикалов, и возникает много очень слабых полос поглощения. Кроме того, приобретает весьма большое значение присутствие в матрице поглощающих примесей. Газы с низкой температурой кипения (инертные газы, H_2 и N_2) прозрачны в инфракрасной области и в большей части ультрафиолетовой области. Из других веществ, газообразных при комнатной температуре, только кислород и галогены не поглощают инфракрасного света; однако их реакционная способность слишком велика. Большие провалы имеются в спектрах поглощения CO_2 и CCl_4 .

Рассеяние света должно быть сведено к минимуму. При работах в ультрафиолетовой области это достигается использованием стеклообразных матриц, например изготовленных из смеси эфира, изопентана и спирта (ЕРА), но в инфракрасной области эти матрицы обнаруживают слишком сильное поглощение.

Рассеяние не так важно при меньших частотах; поэтому при работе в инфракрасной области можно использовать многие кристаллические твердые вещества. Сильное влияние оказывают температура и скорость конденсации; например, ксенон, осажденный при $60^\circ K$, дает довольно прозрачную матрицу, но если он осаждался при температуре ниже $50^\circ K$ и скорость осаждения при этом не была каким-либо путем существенно снижена, рассеяние становится слишком сильным.

Другим важным свойством вещества матрицы является летучесть при комнатной температуре. Так, необходимо, чтобы оно имело достаточную упругость пара, позволяющую с помощью обычного насоса производить откачку и напуск газа*. Однако при проведении опыта

* Это требование не является необходимым, когда вещество, которое подлежит диссоциации, и растворитель могут быть смешаны при комнатной или даже более высокой температуре в жидком состоянии. — *Прим. ред.*

упругость паров должна быть ниже $10^{-3} - 10^{-4}$ мм рт. ст., чтобы не происходило испарения охладителя из-за теплопередачи через эти пары. Поэтому матрица из ксенона не может быть применена при температуре выше 70°K , из аргона — выше 35°K и из азота — выше 30°K . При этих температурах матрицы имеют требуемую жесткость.

Весьма существенно также соотношение между количествами матричных и активных молекул M/A . Статистическая трактовка этого вопроса будет изложена ниже; что же касается экспериментальной проверки, то она показала, что M должно относиться к A , как $100 : 1$. Эти данные были получены в опытах по изолированию таких свободных радикалов, как NO_2 , и веществ, способных образовывать водородные связи, в том числе NH_3 , HN_3 , NH_4N_3 , HBr , HCN и H_2O ; данные опыты подробно описаны ниже, так как имеют общее значение.

5. Экспериментальная проверка изолирующих свойств матриц

Сначала необходимо рассмотреть влияние замораживания молекул на частоту некоторых типов колебаний, активных в инфракрасной области. Кирквуд (см. [18]) показал, что увеличение диэлектрической проницаемости D среды, в которой суспендированы поглощающие молекулы, вызывает уменьшение «газофазной» частоты ν_0 до величины ν , которая связана с ν_0 выражением

$$\frac{\nu_0 - \nu}{\nu_0} = C \frac{(D - 1)}{(2D + 2)}.$$

Экспериментально найдено, что значение C для HCl в некоторых растворителях равно 0,06. Для азота и аргона это должно давать сдвиг ν_0 на 1%, что много меньше сдвига из-за образования водородной связи, равного 5—15%. Были исследованы следующие соединения.

HBr в N_2 ($M/A = 400 : 1$). Основная полоса в газовой фазе лежит при 2560 см^{-1} , в кристалле — при 2404 и 2438 см^{-1} . В матрице основная полоса сдвинута на 0,5%, т. е. до 2546 см^{-1} (мономер); существует также слабая полоса при 2492 см^{-1} , указывающая на присутствие малых количеств димера.

Для большинства веществ, способных образовывать водородные связи, обнаружена слабая полоса, лежащая между полосами мономера и полосами кристалла.

HCN. Частота, обусловленная валентными колебаниями C—N, в газе соответствует 3312 см^{-1} , в кристалле 3132 см^{-1} ; в матрице N_2 ($M/A=100$) основная полоса лежит при 3292 см^{-1} ; кроме того, имеется слабая полоса при 3206 см^{-1} с крылом при 3174 см^{-1} . Таким образом, успешно изолируется большая часть молекул.

HN_3 . Частота, соответствующая валентным колебаниям N—N, равная в газовой фазе 3336 см^{-1} , сдвигается до 3120 см^{-1} в кристалле и до 3090 см^{-1} при конденсации ниже 120° К . При 66° К ксенон ($M/A=467:1$) не может изолировать молекул HN_3 , но при 20° К ($M/A=340$) изолированность оказывается удовлетворительной. В этом случае интенсивная полоса наблюдается при 3310 см^{-1} , а более слабая — при 3200 см^{-1} . N_2 и аргон также оказываются удовлетворительными матрицами при 20° К ($M/A=325$).

Полосы мономера во всех трех случаях близки к 3320 см^{-1} , а димер или полимеры поглощают при $3135\text{—}3235\text{ см}^{-1}$.

H_3N . В этом случае полосу валентных колебаний NH не удалось точно идентифицировать. Есть основания считать, что полоса деформационного колебания при 950 см^{-1} в газе (расщепление на 932 и 968 см^{-1}) сдвигается до 1060 см^{-1} в кристалле, тогда как полоса при 973 см^{-1} с разной интенсивностью проявляется в матрицах ксенона, аргона и азота.

H_2O . Вода сама по себе является удобным веществом для проверки. Она поглощает при 3756 , 3652 и 1596 см^{-1} в газе. Стекло, образованное путем конденсации при низкой температуре, имеет интенсивную широкую полосу около 3250 см^{-1} , полосу средней интенсивности — при 810 см^{-1} и слабую — при 1600 см^{-1} . В присутствии матричных веществ появляются полосы при 3720 и 1600 см^{-1} вместе с несколькими широкими полосами в интервале между 3100 и 3700 см^{-1} и между 1610 и 1700 см^{-1} .

NO_2 . Равновесие $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ обычно сдвинуто в сторону образования N_2O_4 при температурах ниже 100° К .

Так как NO_2 в газовой фазе поглощает при 1621 см^{-1} , а N_2O_4 — при 1749 см^{-1} , легко определить относительные количества веществ. После конденсации в среде N_2 ($M/A=460$) при 20°K появлялась только полоса при 1617 см^{-1} , что указывает на отсутствие N_2O_4 . Изолирование было менее успешным в циклогексане при 115°K .

Опытные данные об относительной интенсивности полос поглощения веществ, растворенных в матрицах, приведены в табл. 3.

Таблица 3

Эффективности изолирования в различных матрицах [18]

Активная частица	Матрица	M/A	$T (^\circ \text{K})$	I^a
NO_2	N_2 Циклогексан	460	20	$> 0,97$
		125	115	0,12
		50	115	$< 0,05$
HBr	N_2	400	20	0,92
HCN	N_2	100	20	0,52
HN_3	N_2	325	20	0,31
	Ar	325	20	0,52
	Xe	340	20	0,71
	Xe	105	20	0,50
	Xe	470	66	$< 0,04$
	CO_2	70	85	$< 0,18$
	CCl_4	100	85	$< 0,17$
	CCl_4	40	85	$< 0,07$
NH_3	N_2	340	20	0,91
	Ar	200	20	0,43
	Xe	90	20	0,55
	Xe	25	20	0,33
	Xe	10	20	0,07
H_2O	N_2	1240	20	$> 0,63$
	N_2	360	20	0,58
	N_2	135	20	0,41
	N_2	20	20	0,07

$a \quad I = \frac{\text{Площадь пика поглощения, обусловленного молекулами мономера}}{\text{Сумма площадей пиков поглощения, обусловленных молекулами мономера и их ассоциатами}}$

Эффективность метода матричного изолирования была подтверждена исследованиями с помощью инфракрасной спектроскопии водородных связей в метаноле [217] и воде [218]. Пиментел показал также, что этот метод может быть использован для определения скоростей химических реакций с энергиями активации порядка 1—2 ккал/моль. Например, была измерена энергия активации *цис-транс*-изомеризации HNO_2 (в твердом N_2) при 20° К [174].

В некоторых условиях вращение изолированных молекул не затормаживается [36]. Исследования показали, что H_2O ведет себя различно (при 4,2—20° К) в матрицах азота и инертных газов. Например, на полосы в области 1600 см^{-1} (обусловленные деформационными колебаниями) в случае N_2 отношение M/A влияет, а в случае Ar, Xe или Kr не влияет. Межатомные расстояния в последнем случае порядка 3,2—4,4 Å, тогда как молекулы азота при температуре ниже 35° К отстоят друг от друга лишь на 1,06 Å; поэтому инертные газы, вероятно, не могут затормаживать вращение H_2O , тогда как N_2 ниже 35° К может оказывать сильное, хотя и не всегда одинаковое влияние.

II. СТАТИСТИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ СТАБИЛИЗАЦИИ

Цель статистического рассмотрения состоит в теоретическом предсказании степени, в которой на концентрацию стабилизированных радикалов влияют изменения соотношения концентраций радикалов и молекул в газовой фазе, присутствие разбавителей и структура решетки. Строгое рассмотрение было проведено [109] для простейшего из возможных случаев, когда радикалами или молекулами заполнены участки, расположенные в виде линейной цепи. Объектом исследования был двухатомный газ, частично или полностью диссоциированный на атомы.

1. Линейная модель

Необходимые постулаты: а) каждый свободный радикал (атом) рекомбинирует статистически с одним из соседних свободных радикалов, б) два соседних радика-

ла (атома) не могут не рекомбинировать, в) рекомбинация происходит только путем образования двухатомной молекулы из двух атомов.

Проводились расчеты всех возможных конфигураций системы свободных и рекомбинировавших радикалов и была определена относительная доля свободных радикалов в каждой конфигурации. Усреднение по всем возможным конфигурациям для данного типа решетки дало долю свободных радикалов, которые остаются нерекомбинировавшими. На этой стадии кинетические и энергетические соображения не принимались в расчет, так что полученные величины дали значение верхнего предела концентрации замороженных радикалов.

Использовались следующие обозначения: C_N — число возможных конфигураций цепи из N атомов, σ_N — полное число свободных радикалов во всех возможных конфигурациях цепей из N атомов, $n_N = \sigma_N / C_N$ — среднее число свободных атомов в цепи из N атомов, $f_N = \sigma_N / N C_N$ — доля атомов, которые остаются нерекомбинировавшими в цепи из N атомов и $f = \lim_{N \rightarrow \infty} f_N$ — доля атомов, которые остаются нерекомбинировавшими в бесконечной цепи.

Конфигурации, возможные при конденсации полностью диссоциированного газа, приведены в табл. 4.

Легко показать, что доля атомов, остающихся свободными в длинной цепи, равна $f = \lim_{N \rightarrow \infty} \sigma_N / N C_N = (2x_1 + 3)^{-1} = 0,1770$, т. е. составляет 17,7%; этот результат также получается при рассмотрении вероятности нахождения свободного радикала в данном участке, расположенном в середине длинной цепи.

Если присутствует инертный разбавитель, то не рекомбинирует большая доля радикалов, но из-за присутствия инертных молекул общее количество свободных радикалов на единицу длины цепи не увеличивается. Применяемый метод сходен с методом рассмотрения процесса деполимеризации, при котором происходит расчленение исходной цепи из N участков на $(\gamma + 1)$ более коротких суб-цепей при введении γ неактивных частиц. Поэтому нужно знать среднее число суб-цепей с дан-

Таблица 4

Возможные конфигурации для коротких цепей
(Средняя доля участков, занятых свободными радикалами,
обозначена через f_N) [109]

№	Возможные конфигурации	C_N	σ_N	n_N	f_N
1	○	1	1	1	1
2	○—○	1	0	0	0
3	(a) ○—○ ○	2	2	1	0,33
	(b) ○ ○—○				
4	(a) ○—○ ○—○				
	(b) ○ ○—○ ○	2	2	1	0,25
5	(a) ○—○ ○ ○—○				
	(b) ○—○ ○—○ ○	3	3	1	0,20
	(c) ○ ○—○ ○—○				

ным числом участков. Эта величина и получается при статистическом рассмотрении деполимеризации линейных полимеров.

Среднее количество t цепей, полученных при введении γ инертных атомов, равно

$$(N+1) \left(\frac{N-t-1}{\gamma-1} \right) / \frac{(N+1)}{(\gamma+1)}.$$

При $N \rightarrow \infty$, $\gamma \rightarrow \infty$ и $\gamma/N = \alpha$ эта величина становится равной $N\alpha^2(1-\alpha)^t$ для любого значения t .

Тогда среднее число свободных радикалов в очень длинной цепи с долей α инертных атомов разбавителя равно

$$n_F = N\alpha^2 \sum_{t=1}^{\infty} n_t (1-\alpha)^t.$$

Рассмотрим приближенные выражения для большого и малого значений α .

В первом случае ($\alpha \approx 1$)

$$f = \lim n_F/N = \alpha^2 (1-\alpha) \{ 1 + (1-\alpha^2) + (1-\alpha)^3 + (1-\alpha)^4 + (3/2)(1-\alpha)^5 + \dots \};$$

для малых значений α

$$f = \alpha^2 \{ (1 - \alpha) + (1 - \alpha)^3 + \dots + n_{s-1} (1 - \alpha)^{s-1} + R_s \}.$$

Последнее выражение при $\alpha = 0$, т. е. при отсутствии разбавителя, становится аналогичным выражению, полученному в предыдущем разделе.

Зависимость доли стабилизированных радикалов от концентрации разбавителя показана на рис. 12.

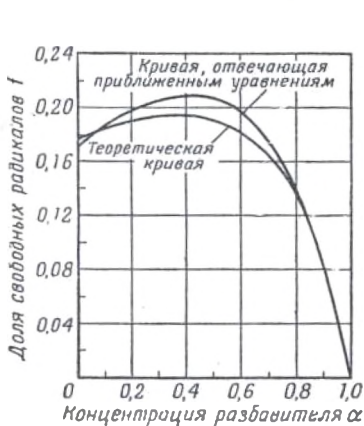


Рис. 12. Влияние инертных разбавителей на количество свободных радикалов в стабилизированной матрице (одномерная система) [109].

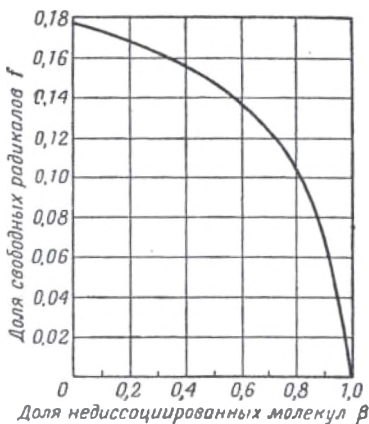


Рис. 13. Концентрация свободных радикалов в стабилизированной матрице, образованной при конденсации пучка, содержащего долю β недиссоциированных молекул (одномерная система) [109].

Аналогичным путем можно вывести зависимость концентрации стабилизированных радикалов от степени диссоциации для частично диссоциированного газа в отсутствие разбавителей (рис. 13).

2. Объемные модели

Джэксон и Монтролл приближенно рассмотрели трехмерные системы. Такое же рассмотрение было описано Голденом [86], который произвел приближенные вы-

числения неравновесных функций распределения для нескольких моделей, сделав аналогичные допущения.

Интересная особенность объемных систем состоит в том, что для них может быть предложено пять формально разных моделей конденсации, которые рассматриваются ниже.

А. Конденсация в плотно упакованный объем

В этом случае предполагается, что все места заполнены и каждое место занято атомом или молекулой, имеющей двух ближайших соседей (объемное координационное число). В процессе конденсации молекулы локализуются на вакантных местах; атомы могут либо занять пустые места, либо немедленно объединиться с уже конденсированным атомом. Сходный результат получается при рассмотрении конденсации двух атомов на соседних местах, причем предполагается, что молекула быстро локализуется на одном из мест.

Б. Конденсация в неплотно упакованный объем

В этой модели, наоборот, предполагается, что конденсация происходит много быстрее, чем рекомбинация,

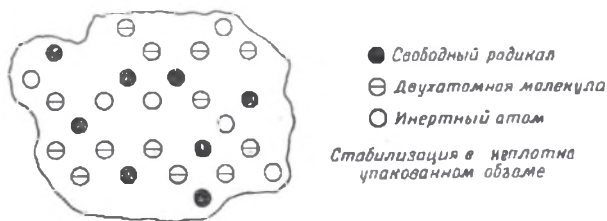


Рис. 14. Схема стабилизации в неплотно упакованном объеме [86].

так что соседние атомы, после того как они в конце концов объединятся, будут оставлять пустое место. Типичное расположение частиц показано на рис. 14.

В. Поверхностная конденсация

По-видимому, каждый осажденный слой должен стабилизироваться на нижележащем слое. Требование изолированности, необходимой для стабилизации радикалов, приводит к необходимости учитывать взаимодействие атомов с ближайшими атомами соседних слоев.

Г. Неидеальная конденсация

В моделях, рассмотренных в разделах А, Б и В, предполагается, что каждый атом или молекула, ударяющаяся о поверхность, остается на ней. Это не имеет места в действительности, частично из-за отражения, а частично из-за выделения энергии, сопровождающего рекомбинацию радикалов. При этом считают, что отражается доля f всех частиц, причем состав «отраженного» газа тот же, что и состав конденсированной фазы. В действительности надо учитывать, что он несколько отличается от начального состава газа.

Д. Образование кластеров

Наконец, необходимо подчеркнуть, что процессы конденсации происходят неравномерно и одни участки твердой фазы отличаются от других по своему составу. Такими различиями в локальных свойствах обусловлено образование кластеров различных размеров, что должно приниматься во внимание в полной статистической картине.

Типичные результаты, отражающие зависимость стабилизированной доли от степени диссоциации газа и модели процесса конденсации (А, Б, В), представлены на рис. 15.

Видно, что в модели плотной упаковки наименее проявляется влияние концентрации радикалов в газовой фазе; в модели рыхлой упаковки дополнительные пустые места, возникающие при рекомбинации, дают некоторое экранирование. К недостаткам этой модели следует отнести отсутствие учета тепловыделения и процессов диффузии.

3. Влияние цепных процессов [108]

Опыт показал, что при конденсации смесей с относительно высокой концентрацией радикалов активные частицы в большой степени рекомбинируют, и лишь малая доля их остается стабилизированной. Рекомбинация

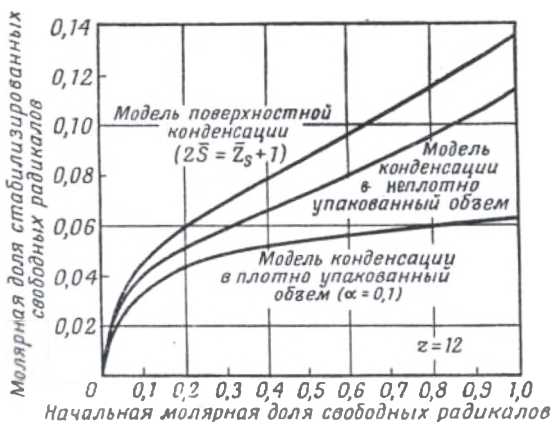


Рис. 15. Сопоставление кривых зависимости состава в конденсированной фазе от состава в газовой фазе для нескольких моделей [86].

обязана частично тому, что осадок затвердевает не мгновенно, поскольку требуется некоторое время для его охлаждения до температуры охладителя. Исчезновение радикалов ускоряется также в результате локального выделения тепла, приводящего к размягчению матрицы, а следовательно, и к повышению подвижности ранее стабилизированных активных частиц.

Модель цепных процессов рассматривалась Джэксоном. В простейшем случае имеется связь между числом атомов (n) в единице объема и объемом V , (содержащем M молекул в единице объема), который нагревается за счет энергии W , выделенной при рекомбинации пары атомов (находившихся сначала при температуре T) и достаточной для того, чтобы все атомы, стабилизированные в этом пространстве, стали подвиж-

ными. Тогда среднее число освобожденных радикалов равно nV_f .

Если ξ есть вероятность того, что данный атом рекомбинирует, то вероятность осуществления последующего процесса рекомбинации также зависит от доли атомов в системе и пропорциональна $\xi n/M$. Число вторичных реакций, происходящих в результате одной иницирующей рекомбинации, равно поэтому $nV_f \cdot \xi n/M$. Если эта величина больше единицы, то возникает взрыв, причем критическая концентрация определяется выражением $n_{кр} = (M/\xi V_f)^{1/2}$, если пренебречь другими причинами гибели радикалов (потери на стенках, например, приводят к большим значениям $n_{кр}$).

При оценке порядка величины $n_{кр}$ делается ряд допущений. Предполагают, что теплота рекомбинации W распространяется подобно тепловой энергии от классического источника тепла в среде с плотностью ρ и средней теплоемкостью C . Тогда, пользуясь соответствующим выражением для V_f , можно критическую концентрацию представить в виде

$$\frac{n_{кр}}{M} \approx 0,79 \left(\frac{\alpha}{\xi} \frac{k(T_f - T_0)}{W} \right)^{1/2} *;$$

здесь α связана с удельной теплоемкостью и имеет величину, близкую к единице. Важно отметить, что $k(T_f - T_0)/W$ очень мало, даже если для величины $T_f - T_0$ берется наибольшее разумное значение, соответствующее T_f , равной 36°K , т. е. температуре, при которой атомы N полностью исчезают. Верхний предел величины $k(T_f - T_0)/W$ составляет $3 \cdot 10^{-4}$; α приблизительно рав-

* В исследованиях, проведенных в последнее время, в частности в Институте химической физики АН СССР (Бубен Н. Я., Шамшев В. Н., Молин Ю. Н., Ермолаев В. К., доклад Семенова Н. Н. на 18-м Конгрессе Международного Союза чистой и прикладной химии, Монреаль, 1961) и во Франции (Magat M. J., доклад на том же конгрессе), было показано, что радикалы, замороженные в твердых телах, при нагревании погибают преимущественно в точках фазовых переходов. Температура $35\text{--}36^\circ \text{K}$ как раз является температурой фазового перехода в твердом азоте. — Прим. ред.

но 1,5, а ξ , по-видимому, по порядку величины равно координационному числу, т. е. 12. Тогда возможная критическая концентрация составляет 0,3%, и очень трудно поднять ее значение выше 2%, даже приняв крайние оценки для параметров. Это значение совпадает по порядку величины с данными Фонтана.

При формальном рассмотрении на основе стационарности процессов облучения и разложения замороженного твердого вещества также было получено для критической концентрации значение порядка 0,1%.

ИССЛЕДОВАНИЯ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ АТОМОВ

В этой главе будут рассмотрены атомы (X), которые в нормальных условиях существуют в виде молекул (X_2). Образование атомов Н и О в процессах, связанных с разрядами в парах воды, будет обсуждаться в следующей главе (глава 6, раздел 1).

1. АТОМЫ ВОДОРОДА

При пропускании водорода через зону разряда и вымораживании его на окошке, охлажденном до 4°K , образуется белое твердое вещество, непохожее на осадок, полученный в отсутствие разряда [16, 23]. Само белое вещество не испускает видимого света, но газ, окружающий осадок, дает голубовато-зеленое свечение, которое сильно отличается от свечения атомов азота.

Наиболее надежное доказательство присутствия атомов Н дал метод ЭПР, а дополнительные подтверждения были получены при изучении продуктов некоторых реакций. Об ультрафиолетовых спектрах до настоящего времени сообщалось только в работе Хёрла [99], который бомбардировал H_2 , замороженный при 4°K , электронами с энергией 10—20 кэв. Он наблюдал голубоватое свечение, спектр которого включал линию H_α атомарной серии Бальмера, а также широкую полосу в пределах от 4570 до 5120 Å с максимумом при 4750 Å. Однако не ясно, находились ли в этом случае атомы в твердой фазе или они испарялись и излучали в газообразном состоянии. Никакого послесвечения не было обнаружено.

1. Данные, полученные методом ЭПР

Имеются сообщения о линиях, приписываемых атомам Н и D, в спектре ЭПР продуктов γ -облучения льда и кислот при 77° К и в спектре водорода, замороженного при 4° К после прохождения через область сверхвысокочастотного разряда.

Наиболее прямыми опытами были, по-видимому, последние опыты, проведенные Дженом и др. [112]. Продукты разряда пропускались через стеклянную шель и замораживались при низком давлении на сапфировом стержне, прикрепленном ко дну резервуара с жидким гелием. После осаждения стержень, поддерживаемый при низкой температуре, вставляли через отверстие диаметром 4 мм в прямоугольный сверхвысокочастотный резонатор. Последний имел температуру 77° К и работал на колебании типа TE₀₁₂ в магнитном поле 30-сантиметрового магнита фирмы Вариан. Электронный резонанс наблюдался с помощью магнитной развертки, причем сигнал поглощения записывался при модуляции поля частотой 400 гц. Линии атомов Н и D появлялись немедленно после начала осаждения и не исчезали до тех пор, пока сохранялся жидкий гелий.

Для водорода сверхтонкая структура спектра представляла дублет с линиями почти равной интенсивности и была очень сходна со структурой спектра атомов в свободном газовом состоянии. Одна линия лежала на 234,1 эрстед выше, а другая — на 274,6 эрстед ниже значения поля, соответствующего резонансу свободного электрона, полуширины линий составляли 0,7 эрстед.

Для атомов D наблюдался триплетный спектр с центральной линией, расположенной на 2,1 эрстеда ниже значения поля для свободного электрона, и более слабыми линиями, находящимися на расстоянии 76,7 и 78,7 эрстед. Из значений констант сверхтонкого расщепления и величин g , для замороженных атомов можно было заключить, что атомы, хотя и являлись почти свободными, в некоторой степени испытывали влияние молекул матрицы. Этот вопрос будет рассмотрен более подробно в связи с данными о спектре ЭПР атомов N, так

как исследована зависимость обоих спектров от свойств матрицы. Другие линии в спектрах ЭПР, возможно, обусловлены присутствием возбужденных молекул. Оценка количества спинов стабилизированных атомов (калибровка по дифенилпикрилгидразилу) позволила сделать предположение, что концентрация атомов Н составляла около 0,01%; при этом отмечалось, что не было сделано никаких попыток для получения высоких выходов.

Атомы водорода получались в твердых матрицах путем облучения γ -лучами Co^{60} при 77° К [138, 139]. Спектры ряда веществ, подвергнутых такому воздействию, состояли из дублета с равными интенсивностями линий и одинаковыми расщеплениями. К этим веществам относятся серная, фосфорная, хлорная, кремнефтористоводородная и фторборная кислоты и стекло, содержащее адсорбированную воду. При разбавлении кислот перед облучением тяжелой водой D_2O появлялись три новые полосы. Были вычислены константы сверхтонкого расщепления и g -факторы, причем полученные результаты оказались очень близкими к величине ν_{H} для атомов Н в газовой фазе (1420 мггц) и значению g для свободного электрона (2,0023). Хорошее соответствие было получено также для атомов D. Слабые сателлиты вблизи линий Н указывали на слабое магнитное взаимодействие с соседними протонами, причем их относительная интенсивность по сравнению с интенсивностью основной линии давала меру расстояния от атома Н до ближайшего протона. Эти результаты получили подтверждение в опытах по исследованию количеств газообразного водорода, образующегося при разогреве; в этом случае получалось хорошее соответствие с числом свободных спинов в твердом веществе при 77° К.

Продукты γ -облучения льда были также исследованы Смоллером, Матесоном и Ясайтисом [206] и Матесоном и Смоллером [158], которые получили, по существу, первые доказательства стабилизации атомов Н. При 77° К спектр облученной H_2O содержал дублет с расщеплением 30 эрстед и ширинами линий 6 эрстед , тогда как спектром D_2O являлся триплет. Получены указания на то, что свободный спин локализован вблизи ядер Н

и D. Эффекты расщепления выражены менее отчетливо, чем в газовой фазе, из-за влияния кристаллического поля на электронное состояние атомов H и D.

2. Химические исследования

Реакция между атомарным водородом и O_2 на холодных поверхностях уже была подробно описана; результаты последних работ будут рассмотрены в разделе, посвященном радикалам OH и HO_2 (глава 6, раздел 1). Остается пока не вполне ясным, замораживаются ли атомы на стенке или же они связываются с нею каким-либо другим путем, который делает возможным протекание реакций атомов с довольно большими скоростями*. Это замечание относится к продуктам разряда в смеси N_2 с H_2 , замороженным при $4^\circ K$ [198], при разогреве которых обнаруживается аммиак. Выводы, которые могут быть сделаны из таких исследований, будут специально рассмотрены в главе 6, раздел 1.

II. АТОМЫ КИСЛОРОДА

Данные, на основании которых можно было бы судить о присутствии стабилизированных атомов O, очень противоречивы. Спектры ЭПР атомов O не наблюдались**. Джен и др. [113] предположили, что причиной могут быть свойства этих атомов, а не их отсутствие. Однако окончательно не выяснено, в какие реакции могут вступать атомы кислорода. Как известно, характерной реакцией этих атомов в присутствии молекулярного кислорода является образование озона. Бройда и Пеллам [27] первые исследовали свободные радикалы в замороженных при $4^\circ K$ продуктах разряда в кислороде.

Полученный осадок в сосуде, предварительно промытом HF, имел фиолетовую окраску; отколотые кусочки

* Это сказано неудачно; вряд ли можно противопоставлять в общем виде «замороженность» способности вступать в реакции. — *Прим. ред.*

** Спектр ЭПР атомов кислорода в газовой фазе приведен в работах Rawson E. R., Beringer R., Phys. Rev., 88, 677 (1952); Kröngelb S., Strandberg M. W. P., J. chem. Phys., 31, 1196 (1959). — *Прим. ред.*

плавилась выше точки плавления O_2 ($54^\circ K$) и превращалась в жидкость глубокого голубовато-фиолетового цвета, которая испарялась в пределах от 77 до 273° , давая озон. Если же на поверхность сосуда было предварительно нанесено небольшое количество воды, то осадок был бесцветным и, по-видимому, аморфным. Вблизи входной трубки было видно маленькое кольцо голубовато-фиолетового вещества. При нагревании до температуры $54^\circ K$ осадок исчезал, и в объеме сосуда появлялись белые пары. Через несколько секунд твердая фаза появлялась снова, но теперь она уже имела фиолетовую окраску. Это твердое вещество содержало много озона.

Позднее Руервайн и Хэшман [19'] провели многочисленные опыты в приборе, сходном с прибором Бройда и Пеллама. Им удалось варьировать выход озона в широких пределах путем применения различных разбавителей, а также изменением расстояния до холодной поверхности и природы внутренней поверхности трубки, в которой происходил разряд. Они установили, что при степени превращения в 18% и меньшей осадок сначала был хлопьевидным и имел бледно-голубую окраску. При нагревании примерно до $30^\circ K$ появлялся более темный оттенок, и окраска не исчезала при повторном охлаждении. Небольшие изменения наблюдались также в интервале $35-50^\circ K$. При больших степенях превращения цвет вначале был пурпурным и становился более глубоким при нагревании до $25^\circ K$. Вывод о том, что твердое вещество содержит атомы кислорода, которые реагируют с O_2 , образуя O_3 при разогреве, кажется вполне приемлемым, независимо от того, какие могут быть сделаны предположения в отношении максимальных количеств озона, имеющих в осадке перед разогревом. Однако увеличение концентрации озона не подтверждалось исследованиями с применением инфракрасной спектроскопии на несколько более тонких пленках [90]. Опыты показали, что полоса поглощения озона не увеличивается при разогреве больше чем на 5% . Это дает для концентрации стабилизированных атомов кислорода значение, меньшее $1-3\%$, тогда как на основании результатов Руервайна и др. можно сделать вывод о при-

сутствии в кислородной матрице примерно 11% атомов. Такое же значение концентрации было получено при весьма грубой оценке по разнице в выделяющемся тепле, измеренной Минковым и др. [165]. Однако недавние измерения Фонтана [66] концентраций атомов N по магнитной восприимчивости дали в качестве верхнего предела значение концентрации атомов N, равное 0,3%; это показывает, что в опытах по выделению тепла исследуется некоторый другой процесс или свойство, природа которого еще не установлена. Считая отношение концентраций, измеряемых тепловым и магнитным методами, равным 10 : 1 и полагая магнитный метод правильным, можно заключить, что концентрация атомов O может быть величиной порядка 1%, как и предполагают Харвей и Басс*. Изменения цвета, по-видимому, связаны с изменениями структуры твердого тела (которые, возможно, являются одной из причин слишком больших значений, полученных калориметрическим методом).

Представляется интересным выяснить, образуется ли озон в газовом потоке, выходящем из разряда (и на стенках вблизи него), или на поверхности во время конденсации. Первое маловероятно, так как с помощью масс-спектрометрии Шифф [200] не обнаружил в измеримых количествах озон в кислороде после разряда. Тот же вывод об отсутствии озона в газовом потоке был ранее сделан и другими исследователями. Поэтому есть основание предположить, что реакция $O + O_2 \rightarrow O_3$ (и в меньшей степени $O + O \rightarrow O_2$) идет главным образом при конденсации. Эти вопросы будут подробнее обсуждаться ниже (глава 6, раздел 1).

III. ИНЕРТНЫЕ ГАЗЫ

1. Аргон и криптон

При исследовании калориметрическим методом аргона и криптона [164], замороженных после пропускания их через зону разряда, было обнаружено, что в осадке

* При таком подходе надежнее считать, что тепловые измерения автора вообще ни о чем не говорят. — *Прим. ред.*

«задерживается» значительное количество тепла. Пока не установлено, обусловлено ли это присутствием метастабильных атомов или комплексов или же некоторыми изменениями структуры замороженных газов.

2. Гелий

Возможность стабилизации возбужденного (метастабильного) гелия проверялась в нескольких лабораториях. Один из способов связан с попыткой получения гидрида. Мак-Ги и Уортон [147] сообщили, что розовое свечение разряда в гелии (вблизи поверхности при температуре $4,2^{\circ}\text{K}$) изменялось на зеленое при введении малых количеств водорода, причем свечения атомов H не наблюдалось.

IV. АТОМЫ ЙОДА

Имеются весьма веские, хотя и косвенные доказательства, свидетельствующие о том, что атомы йода можно стабилизировать. Так, Мадор [155], производя фотолиз йодистого метила при 4°K , обнаружил в инфракрасном спектре полосы метана, этилена, этана и йодистого метилена. Твердое вещество имело яркую красную окраску. При нагревании до $30\text{--}40^{\circ}$ наблюдалось внезапное изменение с образованием коричневого твердого вещества, являющегося, по-видимому, молекулярным йодом; последний мог образоваться при рекомбинации атомов йода, полученных при фотолизе. Норман и Портер [166] изучали фотолиз йодистого этила при более высоких температурах (например, при 77°K) в ряде матриц, в том числе в стеклах из 3-метилпентана, изопентана, смеси 3-метилпентана и изопентана, а также из смеси эфира, изопентана и спирта (ЕРА). При этом оказалось, что при фотолизе светом длины волны 2537 \AA при комнатной температуре раствор с концентрацией 10^{-3} M быстро приобретает коричневую окраску, тогда как аналогичное облучение при 77°K не приводит к появлению видимой окраски. При нагревании, однако, быстро появлялся молекулярный йод. Из этих наблюдений ясно, что при 77°K образуются атомы йода, кото-

рые, диффундируя, удаляются от этильных радикалов и остаются стабилизированными до тех пор, пока температура не поднимется до точки размягчения матрицы; после этого быстро происходит рекомбинация. Был также подвергнут фотолизу молекулярный йод в матрице из смеси эфира, изопентана и спирта при 77°K ; при этом окраска раствора с концентрацией 10^{-4}M полностью исчезла в течение 1 часа *. При нагревании стабилизированные атомы йода снова рекомбинировали.

Реакции атомов йода на холодных поверхностях изучались Ле-Гоффом и Бланшаром [125]; специальный масс-спектрометр, применяемый этими авторами, описан выше [22]. Они измеряли концентрации атомов и молекул йода, выходящих из нагретого реактора, и сравнивали их после того, как они претерпели большое число столкновений с холодными стенками ионизационной камеры. Изменяя температуру реактора в пределах $40\text{—}700^{\circ}\text{C}$, а стенок камеры от 40°C до 77°K , удалось получить некоторые сведения о характере взаимодействия йода с холодными стенками. Например, вероятность конденсации молекул J_2 оказалась равной нулю выше -45°C и приблизительно единице ниже -70°C , причем в промежуточном интервале происходило плавное ее изменение. Вероятность рекомбинации атомов J при 40°C на каждое столкновение со стенкой составляла $1,7 \cdot 10^{-3}$. Ее оценивали по числу молекулярных ионов J_2^+ , выходящих из камеры, в условиях, когда входящий пучок состоял только из атомов. Когда температура камеры снижалась от $+40^{\circ}\text{C}$ до -30°C , вероятность рекомбинации увеличивалась приблизительно до $4 \cdot 10^{-3}$. Ниже этой температуры обнаруживалось очень мало атомов йода, но не ясно, стабилизировались ли атомы йода в решетке J_2 или же они рекомбинировали с образованием J_2 , который оставался замороженным. При еще более низких температурах (между -70° и -80°C) атомы йода снова появлялись; это дает основание предположить, что атомы отражались от замороженного осадка, не рекомбинируя.

* Естественно, что время исчезновения окраски в данном случае должно быть функцией интенсивности света. — *Прим. ред.*

V. АТОМЫ АЗОТА

В настоящее время атомарный азот является, вероятно, наиболее хорошо изученным объектом исследования в области стабилизированных радикалов. Это частично связано с возможностью визуального наблюдения ряда явлений [23, 24, 26]; так, например, во время осаждения при 4,2° К белое твердое вещество дает яркое зеленое свечение (см. рисунок, помещенный в начале книги). Иногда наблюдаются вспышки и внезапные локальные взрывы, сопровождаемые голубым или ярким белым свечением. К концу осаждения интенсивность свечения постепенно уменьшается, но снова увеличивается при повышении температуры. Другим преимуществом является то, что радикал состоит из одного атома, спектроскопические и «матричные» свойства которого могут быть рассмотрены математически с высокой степенью достоверности. Поэтому, а также в связи с возобновлением интереса к «активному азоту» большое число исследований касается стабилизации атомов N.

1. Концентрация атомов

Так как при рекомбинации атомов выделяется много тепла, были сделаны попытки на основании количества тепла, выделенного при разогреве, определить количество атомов. В предварительных опытах Бройда и Лютса [25] нижнее из возможных значений было найдено равным 0,2%, тогда как Минков и др. [165] обнаружили количество тепла, соответствующее 2—4% атомов N. Однако недавние опыты Фонтана [66], в которых оценивалась также магнитная восприимчивость, дали, по-видимому, возможность получить больше сведений, чем дают только калориметрические измерения, так как в последних нельзя было оценить долю каждого вида накопленной энергии. Поэтому данная Фонтана оценка верхнего предела концентрации приблизительно в 0,2% (выше происходит взрывная гибель радикалов) кажется в настоящее время наиболее достоверной. Она согласуется с теоретической оценкой предельной концентрации, произведенной Джэксоном [108], который учитывал тепло-

вые процессы в замороженном осадке, а также с данными киносъемки (16—24 кадров/сек). На киноленте иногда было видно, как зеленое свечение внезапно уменьшалось по интенсивности и через один или два кадра заменялось голубым свечением.

Фонтана также проследил за изменением концентрации при разогреве с помощью термопары, погруженной в замороженный осадок (рис. 16). Было показано, что

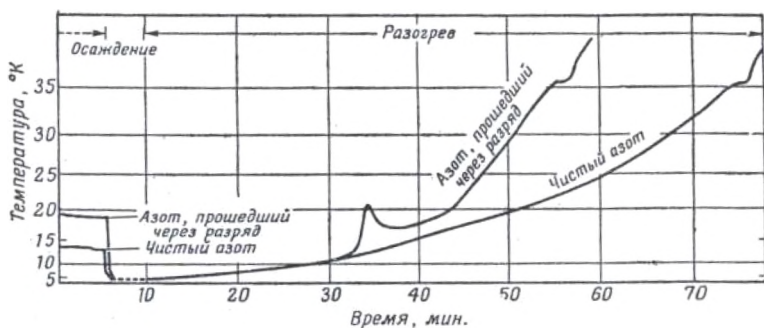
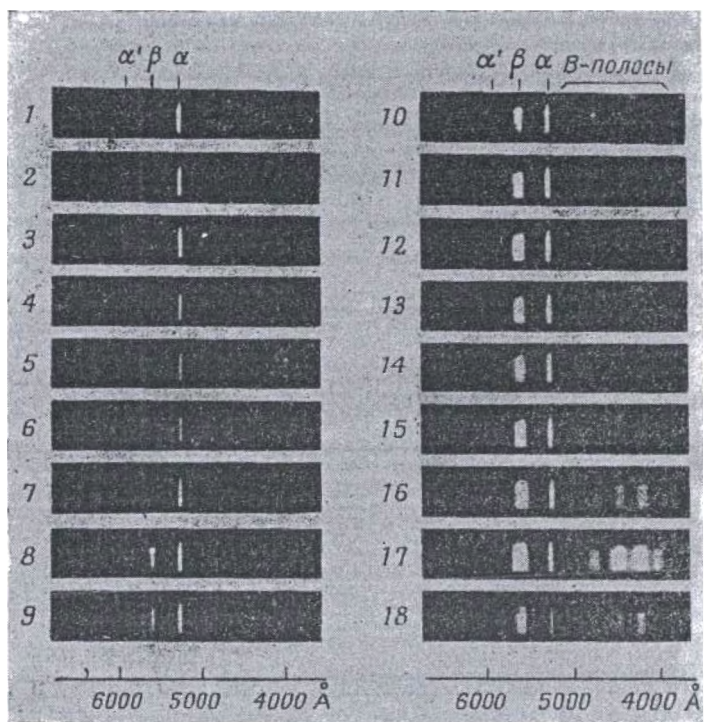


Рис. 16. Термограмма азота, замороженного после пропускания через зону разряда [66].

температура при осаждении значительно выше $4,2^{\circ}\text{K}$. Возможно, что из-за стеклянной стенки свежесформованный осадок охлаждался не так быстро, как при наличии в калориметре большого медного блока, и поэтому были получены более низкие значения концентрации. При постепенном понижении уровня жидкого гелия наблюдалось резкое изменение (приблизительно при 9°K) хода температурной кривой, совпадавшее со вспышкой. Затем температура и интенсивность свечения снова снижались и восстанавливался первоначальный ход кривой разогрева; наблюдался еще один излом; наконец, при 36°K (когда происходит фазовый переход в твердом N_2) исчезали все радикалы и прекращалось свечение. Спектры, полученные во время периода разогрева, показаны на рис. 17.

На концентрацию может также влиять перегонка осадка. Действительно, Бройда и Пейрону [30] удалось

при давлении 0,5 мм рт. ст. испарить атомы азота, стабилизированные вначале при 20° К, и по трубке, нахо-



Р и с. 17. Спектры, зарегистрированные при послесвечении и разогреве твердого азота, содержащего 40% аргона [24].

Применялся стеклянный дифракционный спектрограф со светосилой 1:0,625, пленка 103а — F; каждый кадр получен при экспозиции 10 сек, время между кадрами 5 сек. Кадры 1—6 — послесвечение; 7—16 — период разогрева, желто-зеленое свечение; 17—18 — голубое свечение.

дившейся при комнатной температуре, перегнать на другую поверхность, охлажденную до 1,2° К. В спектре зеленого свечения α - и β -полосы имели несколько различные интенсивности при этих двух температурах, но наблюдения α -полос с применением фильтра показали,

что была перенесена значительная доля исходного светящегося вещества. Следовало бы подумать о применении этого способа для концентрирования радикалов.

2. Ультрафиолетовые спектры светящихся осадков

А. Основные особенности спектров

Современные исследования в этой области были проведены Бройда с сотрудниками. В первом подробном сообщении Басс и Бройда [15] отметили, что отличительной особенностью спектра, испускаемого светящимся твердым веществом при осаждении, является наличие пяти резких линий около 5230 Å (α -полосы) и трех диффузных в интервале 5530—5670 Å (β -полосы). Они связаны со свечением замороженных атомов в твердом теле. Некоторые менее интенсивные полосы, имеющие красное оттенение, расположены в интервале 6390—3572 Å. Они обусловлены, вероятно, переходом ${}^5\Sigma_g^+ - A^3\Sigma_u^+$ молекулы азота*. Имеются также другие, более слабые полосы, часть которых обусловлена, по-видимому, присутствием следов NH, NO и NO₂. После прекращения осаждения эмиссия в области 5230 Å продолжается (наблюдается также слабая эмиссия при 5944 Å). Соответствующий период полураспада составляет 12—20 сек; интенсивность других линий спадает гораздо быстрее. Подробный анализ основных атомных и молекулярных полос был сделан Герцфельдом и Бройда [96], тогда как Басс и Бройда рассмотрели более подробно тонкую структуру других полос, в частности γ - и β -систем NO и первой положительной системы N₂ в твердом теле. Таблицы спектров даны в этих работах и в более поздней статье Пейрона и Бройда [172].

Басс и Бройда интерпретировали E-полосы в интервале 2360—3460 Å как γ -систему NO ($A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$) со сдвигом примерно на 0,6 Å в сторону более коротких

* Современные данные дают возможность предполагать, что более вероятными эмиттерами являются возбужденные молекулы O₂.

волн. Анализ распределения интенсивностей колебательных и вращательных линий указывает на более высокую «температуру» в твердом теле по сравнению с температурой в области послесвечения газа. *D*-Линии сходны с β -системой NO ($B^2\Pi - X^2\Pi$), сдвинутой в сторону больших длин волн приблизительно на 9,4 Å. В этом случае также наблюдается разница в распределении интенсивностей; с длинноволновой стороны каждой пары *D*-линий наблюдается появление диффузной *C*-полосы. Это может быть связано с затрудненным вращением.

Интенсивные линии при 3359 и 3370 Å являются *Q*-максимумами полос (0,0) и (1,1) NH. *B*-Полосы очень широки и диффузны, обнаруживается значительное сходство их с полосами спектра NO₂. Наконец, *G*-полосы между 6000 и 7000 Å являются результатом сдвига на 15 см⁻¹ первой положительной системы N₂ ($B^3\Pi - A^3\Sigma$), причем в этом случае распределение интенсивностей также изменяется.

После прекращения осаждения линии эмиссионного спектра наблюдаются еще в течение нескольких минут. Когда жидкий гелий окончательно испарится, в спектре появляется α -система линий, наряду с β -системой, обуславливая зеленое свечение разогрева, которое наблюдается вплоть до 25° K. Выше этой температуры в спектре свечения появляются *B*-полосы голубого свечения, которое постепенно исчезает выше 30—35° K.

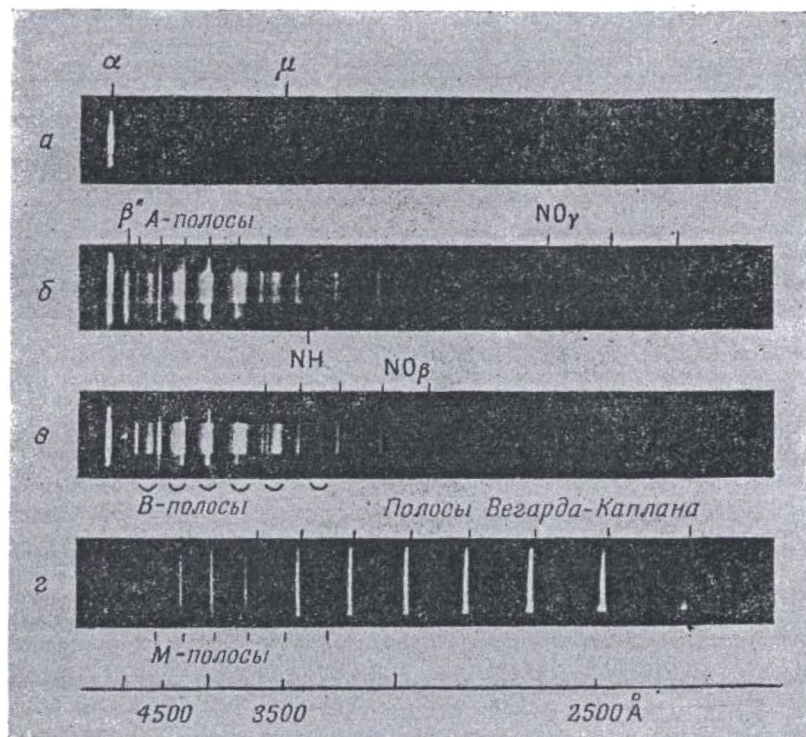
Б. Влияние примесей [29, 172]

Появление многих полос можно предотвратить, если пользоваться азотом высокой чистоты, который содержит, например, значительно меньше $5 \cdot 10^{-3}\%$ кислорода. Типичные спектры показаны на рис. 18 и 19.

Первый из них подтверждает то положение, что лишь α - и μ -полосы обусловлены атомами азота. Азот, выпускаемый в продажу (б), дает в спектре β - и *A*-полосы и полосы NH и NO; они более интенсивны в чистом азоте, к которому добавлен кислород в количестве 0,1% (в).

Относительное влияние кислорода на отдельные полосы иллюстрируется данными табл. 5.

Малые примеси воды дают такой же эффект, что и эквивалентное количество (0,1%) кислорода. Добавки водорода (0,1%) приводят к появлению полос (0,0) и (1,1) системы (${}^3\Pi - {}^3\Sigma$)NH.



Р и с. 18. Спектры твердых осадков, полученные в ходе осаждения при 4,2° K [24]. В опытах применялся спектрограф со светосилой 1:4 с кварцевой призмой; пластинки 102а—0.

а — чистый азот, скорость потока газа 1,5 мл/сек, времена экспозиции 1 и 3 мин; б — азот, выпускаемый в продажу, скорость потока газа 1,5 мл/сек, времена экспозиции 1 и 3 мин; в — чистый азот с добавкой 0,1% кислорода, скорость потока газа 1,5 мл/сек, времена экспозиции 1 и 3 мин; г — смесь 5% азота и 95% аргона, скорость потока газа 2 мл/сек, время экспозиции 3 мин.

При добавках одновременно H_2 (0,1%) и O_2 (0,1%) наблюдаются только спектры, характерные для каждой примеси в отдельности.

Инертные газы оказывают сильное влияние на спектры [28]; аргон, например, вызывает голубое свечение

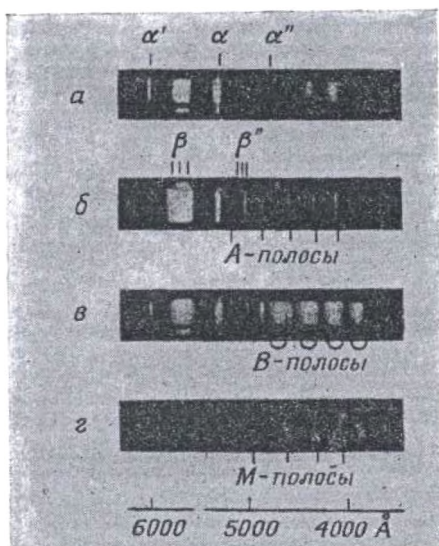


Рис. 19. Спектры твердых осадков, полученные в ходе осаждения при $4,2^\circ \text{K}$ [24].

В опытах применялся стеклянный спектрограф со светосилой 1 : 0,625 с дифракционной решеткой; пленка 103а — Р.

а — чистый азот, скорость потока газа 1,5 мл/сек, время экспозиции 80 сек; б — азот, выпускаемый в продажу, скорость потока газа 1,8 мл/сек, время экспозиции 5 сек; в — чистый азот с добавкой 0,1% кислорода, скорость потока газа 1,5 мл/сек, время экспозиции 80 сек; г — смесь 5% азота и 95% аргона, скорость потока газа 2 мл/сек, время экспозиции 5 сек.

при осаждении. Рассмотрим сначала их влияние на тонкую структуру остающихся «атомных» полос.

В. Структура «атомных» полос

α -, β - и μ -Полосы. На рис. 20 изображены α - и β -полосы при высокой дисперсии.

Таблица 5

Относительные интенсивности в спектре испускания
твердого азота, образованного при конденсации
газообразного азота, пропущенного через зону разряда [172]

Система	Азот 1 ^а		Азот 2 ^б				Азот 3 ^в 10 ⁻² % O ₂
	чистый	0,1% O ₂	чистый	0,1% O ₂	1% O ₂	5% O ₂	
α	1000	1000	1000	2000	500	40	1000
β	300	5000	300	5000	300	0	5000
BK	0	—	0				
A	0	60	2	200	100	60	50
B	0	60	2	120	150	30	30
D		10		20	40		5
E							2

^а Очень чистый, меньше 10⁻³% кислорода, меньше 5·10⁻³% аргона.

^б Азот 3 после прохождения через ловушку, охлаждаемую чистым воздухом.

^в Выпускаемый промышленностью; после предварительной очистки содержит около 10⁻²% O₂, 10⁻²% Ar.

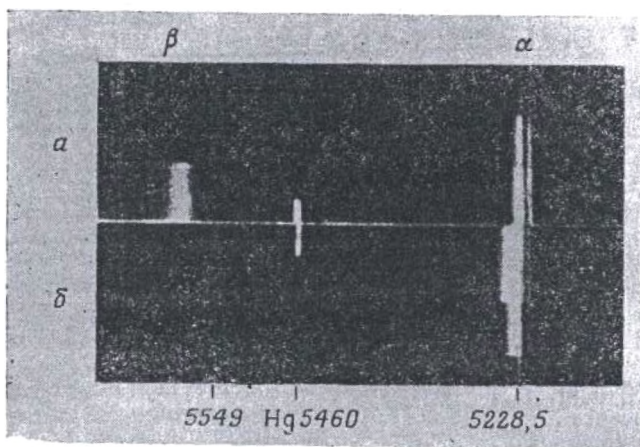
Видны пять резких α -линий и широкая β -полоса (в присутствии 0,1% кислорода). Добавление аргона (95%) влияет лишь на относительные интенсивности линий в α -группе, а не на длины волн; что же касается β -полосы, то она сдвигается и изменяется по интенсивности.

Сателлитные полосы α' , α'' и β' , β'' возбуждаются в спектре при длительных экспозициях в соответствующих условиях [173]. Добавки аргона влияют на β' - и β'' -полосы в такой же мере, как и на исходные β -полосы. Недавно были обнаружены α''' -полосы, имеющие структуру, сходную со структурой α'' -полос. На рис. 21 показаны спектры α -, α' -, α'' - и μ -полос, полученные при высоком разрешении.

Видно, что μ -полоса представляет собой дублет; интенсивность ее увеличивается при добавлении неона. В табл. 6 приведены значения разности частот, характеризующие положение сателлитов.

δ -Система. Эта система описана Пейроном и др. [173]. δ - и δ'' -полосы зарегистрированы фотографически,

δ' -полосы были зарегистрированы в ближней инфракрасной области с помощью детектора из сульфида свинца. После окончания осаждения они исчезали менее чем за 1 сек. В присутствии аргона вместо пяти δ -линий появлялась одиночная линия шириной 20 см^{-1} при 9565 см^{-1} .



Р и с. 20. Спектры твердых осадков, полученные в ходе осаждения при $4,2^\circ \text{ K}$ [24].

В опытах применялся спектрограф со светосилой 1 : 10 со стеклянной призмой; пластинка 103а — F.
a — смесь 5% азота и 95% аргона, скорость потока газа 2 *мл/сек*, времена экспозиции 7,14 и 23 *мин*; *b* — чистый азот с добавкой 0,1% кислорода, скорость потока газа 1,5 *мл/сек*, времена экспозиции 3,9 и 27 *мин*.

δ'' - и α'' -полосы, сохраняя свою тонкую структуру, становились диффузными.

Данные о всех этих полосах (α , δ и μ), связанных с активным азотом [173], приведены в табл. 7. Они будут рассмотрены ниже.

Г. Инертные газы (основные эффекты) [28, 172]

Введение аргона сильно снижает интенсивность A-полос (полосы почти полностью исчезают при добавке 5% аргона). Интенсивность α - и β -полос, так же как их сателлитов, уменьшается приблизительно пропорционально

степени разбавления аргоном; в чистом аргоне они не наблюдаются. Полосы Вегарда — Каплана ($A^3\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$) имеют большую интенсивность, особенно при концентрации азота 5—20% (рис. 18, з). При малом содер-

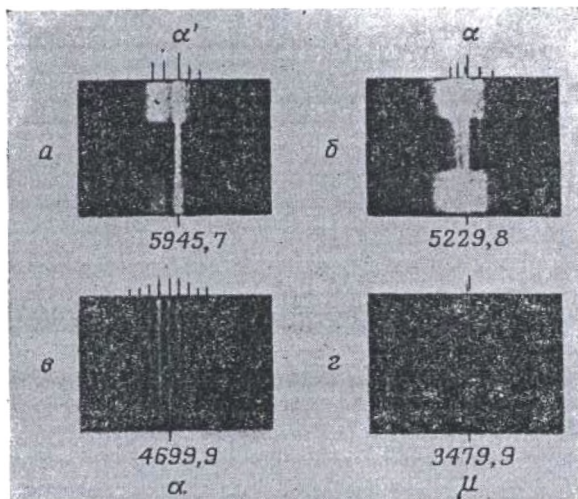


Рис. 21. Спектры, зарегистрированные при осаждении при 4,2° К продуктов разряда в N_2 на частоте 2450 мГц [173].

Скорость потока газа 1,5 мл/сек; применялся спектрограф со светосилой 1 : 1,5, пленка размером 16 мм.
 а — α-группа, времена экспозиции 2,6 и 18 мм, пленка XXX;
 б — α-группа, времена экспозиции 5,20 и 60 сек, пленка XXX;
 в — α'-группа, время экспозиции 95 мин, пленка 103а — 0.

жании азота наблюдается малоинтенсивная система (М) резких линий; она присутствует также в чистом аргоне и обуславливает слабую голубую люминесценцию. При очень больших экспозициях обнаруживаются также А-, α- и β-полосы, что позволяет сделать предположение о присутствии следов азота. Спектр послесвечения состоит лишь из α- и α'-полос, так же как и в чистом азоте, спектр, появляющийся при нагреве, содержит α- и β-полосы из пяти диффузных голубовато-зеленых линий.

Таблица 6

Разности частот для соответствующих линий
на коротковолновой и длинноволновой сторонах
 α - и β -полос [172]

Линии	Разность частот, см ⁻¹	Погрешность, см ⁻¹	Линии	Разность частот, см ⁻¹	Погрешность, см ⁻¹
$\alpha - \alpha'$	2301	3	$\alpha'' - \alpha$	2227	20
$\beta_1 - \beta'_1$	2315	20	$\beta''_1 - \beta_1$	2221	20
$\beta_2 - \beta'_2$	2290	20	$\beta''_2 - \beta_2$	2213	20
$\beta_3 - \beta'_3$	2292	20	$\beta''_3 - \beta_3$	2223	20
В среднем 2299			В среднем 2221		

Появление полос Вегарда.— Каплана и М-полос сопровождается быстрыми голубыми вспышками.

Кислород оказывает сильное влияние на полосы Вегарда — Каплана. Они исчезают при добавке всего 1% кислорода.

Д. Влияние температуры стабилизации [172]

Изменение температуры стабилизации от 1,2 до 20,4° К оказывает заметное влияние на распределение относительных интенсивностей некоторых полос, но не приводит к появлению новых полос. В частности, интенсивность α -полосы (и сателлитов) быстро увеличивается с уменьшением температуры, тогда как β -полоса наиболее интенсивна при 20° К. Подробные данные приведены в табл. 8.

3. Интерпретация ультрафиолетовых спектров

Здесь будут рассмотрены следующие вопросы:

- 1) Какова связь между полосами в газовой фазе и в твердой матрице?
- 2) Какова природа носителей α -, β -, δ - и μ -полос?
- 3) Какова природа носителя А-системы?

Таблица 7

Измеренные интенсивности, длины волн и времена жизни возбужденных состояний в оптических переходах в твердом азоте (система N_2-N) [173]

Обозначение	Переход	I	$^{15}N_2$			$^{14}N_2$			Ширина, $см^{-1}$
			длина волны, \AA	волновое число, $см^{-1}$	время жизни, $сек$	длина волны, \AA	волновое число, $см^{-1}$	время жизни, $сек$	
μ	$^3P-^4S$ 0,0	10	3479,9	28 728					≤ 6 20
		0	3484,4	28 691					
α''	$^3D-^4S$ 1,0	0	4673,9	21 389	39 0,003	4690,0	21 316		7
		0	4680,3	21 360		4696,2	21 288		7
		1	4686,7	21 331		4702,1	21 261		7
		2	4693,3	21 301		4708,0	21 234		7
		2	4699,9	21 271		4714,3	21 206		7
		2	4706,7	21 240		4720,2	21 180		7
		1	4713,2	21 211		4726,6	21 151		7
		0	4719,7	21 182		4732,4	21 125		7
		0	4726,2	21 153		4738,5	21 098		7
α	$^3D-^4S$ 0,0	1,30	5212,0	19 181	10	5212,6	19 179	10	10
		2,200 (700)	5221,0	19 148	29 (<1)	5220,9	19 148	38 (<1)	10 (3)
		3,1000	5229,8	19 116	42	5229,8	19 115	51	10
		4,150	5232,6	19 106					

Обозначение	Переход	I	$1sN_2$			$1sN_2$			Ширина, см ⁻¹
			длина волны, Å	волновое число, см ⁻¹	время жизни, сек	длина волны, Å	волновое число, см ⁻¹	время жизни, сек	
α		5.200	5235,7	19 094	41	5235,2	19 096	48	20
		6.100	5241,1	19 075		5239,9	19 079	47	20
α''	$^2D - ^4S$ 1,2	0	5836,0	17 130					≤ 7
		0	5845,5	17 102		5826,5	17 158		≤ 7
		1	5855,3	17 074		5836,3	17 129		≤ 7
		1	5865,3	17 044		5845,1	17 104		≤ 7
		1	5875,1	17 016		5854,5	17 076		≤ 7
		0	5885,2	16 988		5863,3	17 050		≤ 7
		0	5894,9	16 958					
α'	$^2D - ^4S$ 0,1	2	5932,1	16 853					≤ 2
		5	5938,8	16 834		5906,8	16 925		≤ 2
		110 (40)	5945,7	16 814	41	5918,6	16 891	48	10
		15	5955,6	16 786		5929,6	16 860		10
		15	5962,7	16 766					10

δ''	${}^2P-{}^2D$	1 2	8471,2 8491,5	11 801 11 773	8540,2	11 706	≤ 7 ≤ 7
δ''	${}^2P-{}^2D$ 0,1	5 10 20 1 10 1	8512,6 8533,8 8555,1 8569,9 8576,2 8584,3	11 744 11 715 11 686 11 664 11 657 11 646	8560,4 8580,9 8599,7 8618	11 679 11 650 11 624 11 600	≤ 7 ≤ 7 ≤ 7 ≤ 7 ≤ 7 ≤ 7
δ	${}^2P-{}^2D$ 0,0	1 000 2 000 5 000 8 000 10 000 8 000	10 396 10 421 10 439 10 455 10 475 10 495	9619 9596 9579 9565 9546 9528	<1	9571 9545 9524	10 10 10 10 10 10
δ'	${}^2P-{}^2D$ 0,1	200 600	13 330 13 790	7500 \pm 50 7250 \pm 50	<1		100 75

В скобках [см., например, (700)] приведены весичины, полученные в опытах по электронной бомбардировке твердого азота. В других случаях разницы в зависимости от способа возбуждения не обнаружено.

Таблица 8

Интенсивности при различных температурах
при скорости потока 1,5 мл/сек для азота,
содержащего 0,1 % кислорода [172]

Система	1,3° К	4,2° К	20,4° К
α	3000	1000	175
β	600	2500	2800
γ	30	30	—
δ	60	60	—
БК (в чистом N ₂)	10	0	10
A	100	100	2
B	60	60	2
D	10	10	50
M		125	
БК (5% N ₂ , 95% Ar)	250	250	100

Сначала следует ответить на первый вопрос, так как характер изменений, вызванных переходом в твердое состояние, должен учитываться при сопоставлениях с известными спектрами. Отсутствие этих сведений вызвало трудности в исследованиях Вегарда и Мак-Леннана.

А. Влияние матрицы на переход $^2D \rightarrow ^4S$

Уже ранняя работа Герцфельда и Бройда [96] показала, что α -линии связаны с переходом атомов N из метастабильного состояния $2p^3\ ^2D$, возмущенного матрицей, в основное состояние $2p^3\ ^4S$. Хотя соответствующие 2D -уровни известны — они лежат на 19 223 и 19 231 см^{-1} выше основного состояния, — на оптические переходы наложен сильный запрет, так как они являются переходами между состояниями с разными спинами; кроме того, имеется запрет по квантовому числу L (в верхней части атмосферы время жизни атомов в состоянии 2D составляет около 9 час, тогда как в замороженном твердом веществе оно равно всего 10—20 сек). Поэтому необходимо выяснить теоретически, не объясняется ли свойствами матрицы как расщепление на пять линий со

сдвигом центральной полосы на 100 см^{-1} , так и увеличение вероятности перехода.

Действительно, и полуколичественные исследования Герцфельда и Бройда, и подробные расчеты Герцфельда [95] подтверждают правильность такого объяснения. Предполагается, что возмущения обусловлены лишь квадрупольными моментами молекул азота, окружающих атом. Эти эффекты вычисляются с применением теории кристаллического поля. Гамильтониан стабилизированного атома N можно записать в виде:

$$\mathcal{H} = F(i) + G(i, j) + E(s_i, I_j) + V,$$

где через $F(i)$ обозначена кинетическая и потенциальная энергия электронов атома N в поле ядра. $G(i, j)$ — энергия электростатического расталкивания электронов. Член $E(s_i, I_j)$ выражает энергию взаимодействия спин — орбита, спин — спин и спин — другая орбита для электронов атомов N. Он ответствен за расщепление термина 2D свободного атома N. V обозначает энергию возмущения электронов атома N соседними молекулами. Величина ее зависит от относительного положения электронов, и этот член обуславливает расщепление и смещение линий, а также уменьшение времени жизни. Параметры формулы для V подбираются так, чтобы получилось соответствие с измеренными расстояниями между линиями, сдвигом их положений и относительными интенсивностями. Все эти параметры взаимосвязаны. Расчеты показали, что некоторые геометрические модели пространственного расположения неудовлетворительны. Наиболее подходящей конфигурацией является плоская, причем линия, соединяющая центр связи N—N с атомом N, образует с осью молекулы N_2 углы в пределах от 0 до 90° . Наилучшее соответствие получается при значении угла 50° и расстоянии между N и связью N—N в $2,5 \text{ \AA}$. Совпадение расчетных и опытных данных удовлетворительное, за исключением взаимодействия спин — другая орбита, энергия которого в твердом теле в пять раз больше, чем в газовой фазе. Это позволяет предположить наличие неизвестного эффекта. На основании измерения ширины линии, равной 1 см^{-1} , был сделан интересный вывод, что изменение среднего

расстояния — разброс величин расстояний $N-N_2$ в образце — не превышает 0,1 Å. Это позволяет предположить существование комплекса N_3 с очень слабой энергией связи, так как его спектр по существу совпадает со спектром свободного атома N. Это заключение находится в согласии с выводами Бройда и Пейрона и, как будет видно дальше, с результатами Джена и др., использовавших метод электронного парамагнитного резонанса.

Б. Идентификация носителей α -, β -, μ - и δ -систем [173]

Из полученных в настоящее время многочисленных данных ясно, что обнаружение α -, μ - и δ -систем связано с присутствием атомов азота в матрице из молекул азота. β -Полоса связана с присутствием малых количеств атомов кислорода в матрице азота. Она будет рассмотрена в конце раздела.

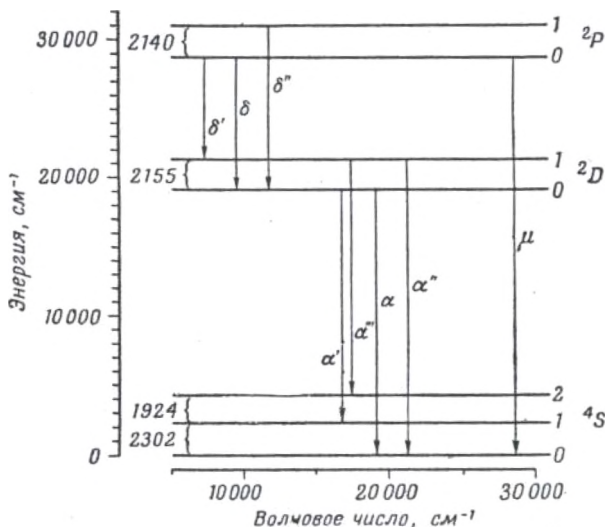
Основные линии этих трех спектров соответствуют диаграмме энергетических уровней, приведенной на рис. 22.

Принимают, что μ - и α -полосы соответствуют переходам в газовой фазе в основное 4S -состояние с уровней 2P и 2D , тогда как δ -полосы связаны с переходами между двумя верхними уровнями ($^2P \rightarrow ^2D$).

Эти полосы немного сдвинуты в сторону меньших частот на величины, близкие к вычисленным Герцфельдом для сдвига одной из полос, а именно на 130, 100 и 40 cm^{-1} .

Сателлиты, как мы уже видели, отстоят приблизительно на 2300 cm^{-1} или на 2220 cm^{-1} от исходной полосы. Эти величины близки к энергии первого колебательного кванта молекулы ($^1\Sigma$) N_2 в газовой фазе (2330 cm^{-1}). Приведенные данные позволяют предположить существование комплекса атома N с молекулой N_2 с очень слабой связью, так как его спектральные характеристики мало отличаются от характеристик компонента в газовой фазе. Это подтверждается также результатами опытов с использованием $^{16}N_2$. Положение основной линии не изменялось, только α' - и δ' -полосы сдвигались к ней ближе. При использовании азота, содержащего 50% атомов ^{14}N и 50% атомов ^{15}N , интенсив-

ная α' -компонента расщеплялась на 3 компоненты с соотношением интенсивностей 1:2:1, что соответствует атомам, возмущенным молекулами $^{14}\text{N}_2$, $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$, $^{15}\text{N}_2$, т. е. в каждом случае лишь одной молекулой азота. Пейрон и др. также показали, что частица « N_3 » не может



Р и с. 22. Диаграмма энергетических уровней для восьми наблюдаемых полос [173].

Положения уровней получены по центру тяжести каждой полосы.

быть той же самой частицей, которая была обнаружена Миллигеном, Брауном и Пиментелом [159] по инфракрасной полосе при 2150 cm^{-1} . Изотопное замещение в этом случае приводит к заключению о линейно симметричной молекуле. В более поздних опытах Харвея и Брауна [91] эта полоса не воспроизводилась. Во всяком случае, выводы Пейрона и др. близки к предсказаниям Герцфельда, производившего расчет α -полосы.

β -Полосы. Так как расщепления сателлитов близки к расщеплению в α -системе, кажется вероятным, что атомы O (полагают, что они претерпевают переход $^1S \rightarrow ^1D$) «прикреплены» к молекуле N_2 аналогичным

способом. Купер и Лихтенштейн [44] при исследовании спектра в газовой фазе в области 5577 Å сделали предположение о существовании подобного комплекса, чтобы объяснить появление одной из линий при некоторых специальных условиях.

В. Носитель А-полос

Эта серия резких полос наблюдается при разряде, ее можно обнаружить при помощи прибора с высокой разрешающей силой. В замороженных продуктах А-полосы наблюдаются через некоторое время после прекращения разряда; здесь достаточно прибора с низкой разрешающей силой. Было сделано предположение [96], что полосы испускаются возбужденными молекулами N_2 , образующимися при рекомбинации атомов N в матрице.

Рекомбинация двух атомов в состоянии 4S может давать N_2 в четырех состояниях: $X^1\Sigma_g^+$ (основное); $A^3\Sigma_u^+$ (высшее состояние системы Вегарда — Каплана); $^5\Sigma_g^+$ и $^7\Sigma_u^+$. Карно постулировал, что состояние $^5\Sigma_g^+$ является слабосвязанным состоянием с большим расстоянием между ядрами. Вывод о существовании такого состояния был сделан на основании анализа А-полос, при котором низшим состоянием считается $A^3\Sigma_u^+$. Положение десяти интенсивных линий точно описывается уравнением $\nu = 27961,1 + 121,1\nu' - (1462,2\nu'' - 10,20\nu''^2 + 1,6 \cdot 10^{-2}\nu''^3 + 1 \cdot 10^{-5} \cdot \nu''^6)$. Так как эти спектры обнаружены при температуре ниже 35° К, вращение молекул N_2 невозможно; поэтому наблюдаемые линии резки и их положение соответствует полосам в газовой фазе.

Недавно был установлен факт, поставивший под сомнение правильность сделанного предположения. Бройда и Пейрон [29] не обнаружили изменения вида А-полос при применении изотопа ^{15}N . Это дает основание считать, что носителем является возбужденная молекула O_2 , причем полосы относятся к серии Герцберга (частное сообщение Пейрона).

Г. Механизм процесса излучения [173]

Сначала предполагалось, что возникновение α -полос обусловлено большим излучательным временем жизни атомов 2D в газовой фазе. Это должно облегчать доступ возбужденных атомов к холодной поверхности. Считалось, что имеет место следующее. В некоторых положениях относительно матрицы переход в основное состояние разрешен, и таким путем испускаются α -линии. После прекращения разряда атомы излучают до тех пор, пока все оставшиеся возбужденные атомы не окажутся замороженными в таких местах, в которых переходы не разрешены. При нагревании возросшая подвижность позволяет атомам перейти в благоприятные для излучения места и зеленое свечение будет наблюдаться снова. Однако трудно объяснить эмиссию β -полос кислорода, так как время жизни в матрице его атомов в соответствующем состоянии меньше. Поэтому для объяснения накопления возбужденных атомов кислорода нельзя предложить аналогичного механизма. Возможно, что происходят какие-то химические реакции, приводящие к образованию возбужденных атомов.

Такая же трудность возникает для атомов азота в состоянии 2P , время жизни которых в газовой фазе равно 4 сек. Очевидно, маловероятно, чтобы могло стабилизироваться значительное количество этих атомов. Пейрон и др. в качестве рабочей гипотезы выдвинули предположение о возможности их появления при столкновениях в твердом теле с молекулами $^3\Sigma N_2$ (при переходах с этого уровня наблюдаются полосы Вегарда — Каплана в случае твердой фазы), образующимися в твердом теле при рекомбинации двух атомов.

4. ЭПР

А. Обзор

Электронный парамагнитный резонанс в стабилизированных атомах N наблюдался рядом исследователей. Основной, особенностью спектра является наличие интенсивного триплета [41, 65], анализ которого подтвер-

ждает присутствие атомов N. Несмотря на некоторые несоответствия, имевшие место на ранней стадии исследований, в настоящее время доказано [40, 42], что характеристики спектра, приводимые Фонером и Дженом и др., правильны. Появились сведения также о некоторых дополнительных линиях [42, 233]. Уол и др. [233] сообщают, например, о семи линиях с центром около $g = 2,0$, расстоянием между линиями 4,2 эрстед, полушириной 1,9 эрстед и полным расщеплением 53 эрстед для атомов, полученных γ -облучением твердого N_2 при 4° К. Фонер и Джен наблюдали дополнительные четыре линии лишь в особых условиях; их присутствие было подтверждено впоследствии Коулом и Мак-Коннеллом [42]. Последние объяснили появление сателлитов, исходя из предположения о расщеплении основного состояния $^4S_{3/2}$ атома азота в нулевом поле. Это расщепление возникает в результате возмущения кристаллическим полем дипольного спин-спинового взаимодействия электронов в атоме аналогично случаю состояния 6S иона Mn^{2+} .

Б. Теория наблюдаемого спектра

Теория магнитного резонанса атомов в S -состояниях хорошо известна. Выражение, использованное Дженом, Фонером и др. [113] для спинового гамильтониана \mathcal{H} такого атома в магнитном поле \vec{H} , имеет следующий вид:

$$\mathcal{H} = g_J \mu_0 \vec{J} \cdot \vec{H} + g_I \mu_0 \vec{I} \cdot \vec{H} + A \vec{J} \cdot \vec{I},$$

где \vec{J} — полный момент количества движения электрона, \vec{I} — момент количества движения ядра, g_J — g -фактор электрона, g_I — g -фактор ядра ($g_I = -\mu_I/\mu_0 I$). μ_0 — магнетон Бора и A — константа сверхтонкого взаимодействия.

Для атома N в состоянии $^4S_{3/2}$ получается кубическое уравнение. Однако при обычном условии $A \ll \mu_0 H$ можно применить теорию возмущений, которая дает

$$W_{M_J M_I} = M_J g_J \mu_0 H + M_I g_I \mu_0 H + A M_J M_I + A^2 f(M_J, M_I),$$

где

$$J(M_J, M_I) = [M_J \{I(I+1) - M_I^2\} - \\ - M_I \{J(J+1) - M_J^2\}] / 2(g_J - g_I) \mu_0 H.$$

Константа взаимодействия для атомов N не равна нулю, так как неспаренные электроны находятся не только на $2p$ -орбитах, а частично также и на орбитах $3s$. Правило отбора для такого свободного атома имеет вид $\Delta M_J = \pm 1$, $\Delta M_I = 0$.

Стабилизированные атомы находятся, однако, в матрице из молекулярного азота. Влияние этой матрицы необходимо учитывать. Точное теоретическое решение здесь невозможно. Джен и др. сравнили решение для свободного атома с найденными величинами g_J и A . Получающаяся разница служит указанием на влияние матрицы.

Разрешенные переходы связаны с двенадцатью энергетическими уровнями со значениями $M_J = -\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, +\frac{3}{2}$ и $M_I = -1, 0$ или 1 . Имеют место девять переходов типа $M_J, M_I \rightarrow M_J \pm 1, M_I$, которые соответствуют трем группам линий (в данных опытах эти линии не были разрешены); каждая из этих групп характеризуется константой M_I . Величины g_J и A даются уравнениями

$$g_J \approx \frac{\nu}{(\mu_0/h) H_0} \quad \text{и} \quad A = \frac{\Delta H}{H_0} \nu,$$

где ν — сверхвысокая частота, H_0 — значение напряженности магнитного поля для центра линии и ΔH — среднее расстояние между соседними линиями.

Результаты опытов показывают, что, как и в случае атомов H и D , на значения g_J и A для свободного электрона влияет присутствие матрицы; это находится в соответствии со спектроскопическими результатами Бройда и др.

В. Влияние матрицы на ЭПР в стабилизированных атомах N, N и радикале CH_3

В большинстве исследований речь идет о сравнении различных матриц применительно к одному и тому же

радикалу. Удобно рассмотреть здесь поэтому не только спектр атомов N, но также спектры атомов H и радикалов CH_3 (глава 5, раздел 1; глава 7, раздел II, 1A).

1) Величины g_J и A . В табл. 9 приведены значения величин g_J и A для H, N и CH_3 в матрицах H_2 , Ar

Таблица 9

**g -Факторы и константы сверхтонкого взаимодействия
H, N и CH_3 в различных матрицах [113]**

Частица	Матрица	g_J	A , мГц	Отклонение A от среднего значения, %
H	Газовая фаза	2,002256 (24)	1420,40573 (5)	
	H_2	2,00230 (8)	1417,11 (20)	—0,23
	Ar	2,00220 (8)	1413,82 (40)	—0,46
	CH_4	2,00207 (8)	1411,09 (32)	—0,66
N	Газовая фаза	2,00215 (3)	10,45 (2)	
	H_2	2,00202 (8)	11,45 (8)	9,6
	N_2	2,00200 (8)	12,08 (12)	15,6
	CH_4	2,00203 (8)	13,54 (22)	29,5
CH_3	Газовая фаза	—	—	
	H_2	2,00266 (8)	65,07 (13)	—
	Ar	2,00203 (8)	64,64 (20)	—
	CH_4	2,00242 (8)	64,39 (18)	—

или N_2 и CH_4 . Эти матрицы характеризуются различными энергиями связи (т. е. энергиями Ван-дер-Ваальса). Величины g_J лишь немного уменьшаются с увеличением энергии связи, свидетельствуя о том, что спин-орбитальное взаимодействие, индуцированное полем матрицы, проявляется весьма слабо.

Константа взаимодействия A меняется различным образом для трех типов активных частиц. Например, отклонения от величины A для свободных атомов H и N увеличиваются с ростом энергий связи. Но знаки и относительные значения этих отклонений различны. Это различие связывается с тем, что для атома с максимальной плотностью у ядра (H) следует ожидать меньшего относительного эффекта по сравнению с таким атомом,

как N, для которого плотность у ядра становится отличной от нуля лишь тогда, когда учитывается конфигурационное взаимодействие. Для метильных радикалов измерений A, по-видимому, не производилось.

2) *Ширина линий.* Наблюдаемые линии имеют форму, мало отличающуюся от гауссовой. Значения полуширины в различных матрицах указаны в табл. 10.

Таблица 10

$\Delta H_{1/2}$ (в эрстедах) для H, N и CH_3 в различных матрицах

Радикал	Матрица H_2	Матрица Ag или N_2	Матрица CH_4
H	1,4	2,5 (Ag)	4,7
N	1,6	2,3 (N_2)	5,6 ^a
CN_2	1,4	3,7 (Ag)	4,5

^a Оценка по частично разрешенным линиям.

Для каждой частицы наблюдается сильное увеличение ширины линии по мере увеличения энергии связи, т. е. при переходе от H_2 к Ag или N_2 и затем к CH_4 . В то же время для каждой матрицы ширина линии мало зависит от природы радикала или атома.

При объяснении этих эффектов можно использовать теорию твердого тела. Джен и др. подробно обсуждают влияние дипольного уширения, вызванного электронно-спиновыми взаимодействиями соседних радикалов, спин-решеточной релаксации и анизотропного уширения. Исследование замороженных свободных радикалов с помощью метода ЭПР может дать сведения не только о самих радикалах, но и о силах, действующих в твердой фазе.

ДВУХАТОМНЫЕ И ТРЕХАТОМНЫЕ РАДИКАЛЫ

1. РАДИКАЛЫ, СОДЕРЖАЩИЕ АТОМЫ Н и О

Вопрос о замороженных радикалах, содержащих атомы Н и О, еще недостаточно исследован. Единственным надежным доказательством стабилизации, полученным лишь для радикала ОН, явились данные по поглощению в ультрафиолетовой области.

1. Поглощение ОН в ультрафиолетовой области

Робинсон и Мак-Карти [194] обнаружили в области 3110 Å спектр поглощения конденсированных при 4° К продуктов, образовавшихся при разряде в смесях H_2O_2 — аргон, H_2O — аргон и в других смесях, содержащих малые количества H_2 и O_2 . Удаление кислорода приводило к уменьшению интенсивности полосы при 3110 Å. Было установлено, что эта полоса связана с переходом $0 \leftarrow 0$ в системе $\text{OH } A^2\Sigma \leftarrow X^2\Pi_{1/2}$, сдвинутым на 395 см^{-1} в сторону красной области спектра. Наблюдались также две более слабые полосы, отстоящие друг от друга на 70 см^{-1} , которые, возможно, являются ветвями $Q(I)$ и $R(I)$.

2. Общие данные по изолированию ОН и HO_2

В видимой и инфракрасной областях не найдено никаких полос, которые можно было бы с уверенностью приписать радикалу ОН или HO_2 (см. также [91]). Рассмотрим сначала результаты опытов, которые одно время считались доказательством стабилизации HO_2 .

Ряд исследователей, работавших с системой $\text{H} + \text{O}_2$, отметил некоторые изменения вида осадка при нагревании выше 150°K [76]; Джоунс и Уинклер [115] и Жң-

гер, Секко и Итон [83] показали, что нагревание сопровождается выделением кислорода. Эти наблюдения в совокупности с обнаружением Жигером и Секко [84] инфракрасной полосы поглощения при 1305 см^{-1} привели к гипотезе [81] о том, что замораживаются действительно радикалы HO_2 , так как положение этой полосы совпадало с предсказанным Минковым [161] и Уолшем [234]. Предполагалось, что при нагревании радикалы распадаются на перекись и кислород при 150° К . Однако при более тщательном исследовании, проведенном Жигером и Харвеем [82], оказалось, что инфракрасная полоса обусловлена следами окислов азота и кислот, образующихся вследствие присутствия растворенного воздуха в парах воды, пропускавшихся через разряд. Об этом свидетельствовал тот факт, что при тщательной очистке воды данная полоса исчезала. Кроме того, Эдвардс и Хэшман [56] показали, что выделение кислорода вызвано разложением молекулярного комплекса кислорода с тремя молекулами перекиси водорода. Результаты опытов со смесями Н—O_2 , в которых отношение $\text{Н}:\text{O}_2$ изменялось в широких пределах, дают основание предположить, что кислород возникает при распаде комплекса $3\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{O}_2$, образующегося в ловушке при $4,2^\circ\text{ К}$. Когда не подвергавшаяся действию разряда смесь кислорода и перекиси водорода конденсировалась при $4,2^\circ\text{ К}$, причем избыточный кислород откачивался при 65° К , остающееся твердое вещество выделяло при 160° К кислород и перекись водорода в отношении $1:4$. Это отношение слабо зависело от температуры. В последних опытах с H_2O_2 считалось весьма существенным, чтобы температура стабилизации была меньше 90° К .

Аналогичные выводы о структуре «комплекса» были сделаны Хоггом и Спайсом [97], изучавшими стеклообразные продукты, образующиеся в системе $\text{Н} + \text{O}_2$ и продуктах разряда в парах воды. Они исследовали соотношение O_2 , H_2O и H_2O_2 и измеряли количество выделяющегося тепла при температуре, несколько превышающей температуру стеклования (163° К). Результаты показали, что кислород окклюдирован в молекулярных комплексах, причем отношение $\text{Н}:\text{O}$ в стекле равно приблизительно 1. Это согласуется с механизмом,

в котором предполагается участие замороженного гидроксила, и подтверждает предположение о присутствии последнего в решетке, стабилизированной водородными связями. Радикалы гидроксила могут быть образованы как при диссоциации H_2O , так и по реакции $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$.

В спектрах ЭПР обнаруживается широкая линия для некоторых систем, в которых могут присутствовать OH или HO_2 , или оба эти радикала. Гибсон, Инграм, Саймонс и Таунсенд [80] наблюдали лишь одну линию в спектре продуктов фотолиза перекиси водорода при 90°K , что подтверждает данные Инграма, Ходжсона, Паркера и Риза [102]. Они полагают, что радикалы OH , возникающие в первичном фотолитическом акте, отрывают атомы H от H_2O_2 , образуя радикалы HO_2 , так что в результате должны наблюдаться спектры этих двух радикалов. Так как видна лишь одна линия (по-видимому, уширенная из-за сильного влияния водородных связей), невозможно идентифицировать радикал или радикалы, ответственные за этот резонанс.

Об аналогичной линии в спектре быстро вымороженных при 77°K продуктов электрического разряда в парах воды сообщили Ливингтон, Гормли и Зельдес [137] (основной пик при $g = 2,0085$, плечо при $2,027$) и Горбанев и др. [88]. Она наблюдалась в условиях, пригодных для обнаружения HO_2 с помощью масс-спектрометра. В дополнение к этим опытам Джен и др. [113] создавали разряд в H_2O_2 ; радикалы гидроксила быстро исчезали в результате реакции $\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$. Спектр ЭПР для продуктов в водородной матрице был широким и асимметричным, причем на стороне, соответствующей большему значению поля, наблюдался двойной максимум. Все эти результаты могут быть объяснены присутствием радикалов OH и HO_2 (каждого из них или обоих), но не позволяют сделать более определенные заключения.

Подробное исследование Руервайном и др. [198] продуктов реакции в системе $\text{H} + \text{O}_2$, смешанных с различными веществами и затем замороженных при 4°K , также не дало доказательств присутствия стабилизированных радикалов.

3. Влияние покрытия льдом

При исследовании механизмов образования H_2O_2 на поверхностях при очень низких температурах вызывает интерес сходство продуктов, обнаруженных в системе $\text{H} + \text{O}_2$ и при разряде в парах воды. Имеются, однако, и различия. Возможной причиной различий является образование замороженных продуктов на стенках реакционного сосуда. Эверетт и Минков [58], определяя степень превращения, изучали влияние покрытия льдом стенок реакционного сосуда на затухание распространявшегося в нем пламени (глава 2, раздел III, 1, В). При непокрытых пирексовых стенках степень превращения равномерно повышалась от минимальной, соответствующей давлению около 2 см рт. ст., до 100%-ной, отвечающей давлению выше 8—10 см рт. ст.; в этих условиях перекись заметно разрушалась атомами Н на стенках. Однако, если стенки были предварительно покрыты льдом, эффекты затухания становились менее заметными, а степень распада перекиси сильно снижалась, причем степень конечного превращения при высоких давлениях составляла в этом случае лишь 80%; эта величина в серии опытов оставалась постоянной при изменении давления от 2 до 8 см рт. ст. Очевидно, что при рекомбинации атомов и радикалов наряду с H_2O и H_2O_2 образовывались водород и кислород (окклюдированным кислородом мы пренебрегаем). Этот факт, а также влияние покрытия льдом на разложение H_2O_2 дают веские основания считать, что имеются по крайней мере два способа, которыми атомы и радикалы могут удерживаться на стенках (правда, в течение короткого времени) до реакций рекомбинации. Образование H_2 и O_2 непосредственно связано с присутствием пленки льда; это отвечает результатам опытов, в которых разряд производился при 190° К. При этой температуре наблюдалась интересная особенность: система « $\text{H} + \text{O}_2$ » давала воду, а разряд в воде приводил к образованию большого количества $\text{H}_2 + \text{O}_2$. Так как обычно вода диссоциирует лишь частично (иначе все радикалы ОН также разрушались бы, как предположил Ольденберг [169]), происходит образование значительной пленки льда (а также образо-

вание H_2O_2), как в случае быстро вымороженных при 90°K продуктах взрыва.

Исходя из этой гипотезы, можно также объяснить большое разногласие экспериментальных наблюдений. Очевидно, количество воды, идущей на покрытие стенки, зависит от степени диссоциации в разряде; скорость откачки, отношение объема к поверхности и давление будут влиять на относительную скорость образования льда (так же, как и содержание перекиси в нем, которое может приводить к изменению структуры льда [97]) и скорости адсорбции радикалов [204]. Влияние разряда на природу осадка продемонстрировано также калориметрически и рентгенографически при $4,2^\circ\text{K}$.

Хорошо известно, что скорость рекомбинации атомов H снижается в присутствии льда [204], однако механизм этого явления совершенно неясен. Было отмечено влияние покрытия льдом на образование озона при $4,2^\circ\text{K}$ [27]. Линнетт и Марсден [132] сообщали, что скорость рекомбинации атомов O пренебрежимо мала, однако повторный расчет по данным этих авторов, произведенный Уайсом и Эйблоу [241], указал на сильное ингибирование водой. Таким образом, не имеется никаких прямых данных, которые противоречили бы гипотезе о влиянии слоя льда на стенках реакционного сосуда. Более определенные заключения станут возможны тогда, когда будет накоплено больше сведений о реакциях на поверхностях при различных температурах.

II. РАДИКАЛЫ, СОДЕРЖАЩИЕ УГЛЕРОД

1. C_2

Робинсон и Мак-Карти [194] описали электронный спектр поглощения радикала C_2 , стабилизированного в матрице аргона при $4,2^\circ\text{K}$. Они исследовали продукты разряда в смеси изопентана и аргона; при этом наблюдались полосы Свана $0 \leftarrow 0$, $1 \leftarrow 0$ и $2 \leftarrow 0$ наряду с полосами, имеющими тонкую структуру. Полосы оказались сдвинутыми в сторону красной области спектра приблизительно на 180 см^{-1} . Никаких других полос поглощения не было обнаружено, и потому было сделано

закключение, что основным состоянием является $C_2^3P_u$, а не $^1\Sigma_g^+$. Этот вывод согласуется с сообщением Клеменса о том, что при пиролизе C_3O_2 в газовой фазе возникает полоса $1 \leftarrow 0$ системы Свана ($^3P \leftarrow ^3P_u$).

2. CN

При разряде в смесях метан — аргон в условиях низкого давления [194] образуются продукты, которые, будучи замороженными при $4,2^\circ K$, дают полосы поглощения CN.

Полосы отвечают переходу $A^2\Delta \leftarrow X^2P$ при 4310 \AA и сдвинуты на 50 см^{-1} в сторону красной области, а полосы, соответствующие переходу $B^2\Sigma \leftarrow X^2P$ при 3919 \AA , сдвинуты в этом направлении на 210 см^{-1} . Продукты разряда при высоком давлении не дают такого спектра, и Робинсон и Мак-Карти предположили, что это связано с высокой реакционной способностью CN, а не с более эффективным образованием радикалов при низком давлении.

3. CH_2

С помощью инфракрасной спектроскопии Миллиген и Пиментел [160] недавно получили данные, указывающие на стабилизацию значительных количеств радикалов CH_2 . Проводился фотолиз диазометана в матрицах при очень низких температурах. Наблюдаемые полосы поглощения свидетельствовали о присутствии нестабильных частиц двух типов, которые исчезали при разогреве, образуя этилен, пропилен, метан и полиэтилен. В этой температурной области ($20\text{—}30^\circ K$) наблюдалось также слабое красное свечение.

Анализ инфракрасных полос и исследование ряда возможных процессов показали, что полоса при 1114 см^{-1} или при 1362 см^{-1} обусловлена деформационными колебаниями CH_2 .

Присутствие других нестабильных частиц можно объяснить образованием таутомерной формы диазометана, но сделать окончательные выводы о ее структуре пока еще невозможно.

4. СНО

Быстро вымороженные продукты разряда в смеси метан — кислород — аргон [194] имеют спектр, состоящий из четырех полос, которые объясняются присутствием СНО. Они находятся при 6486, 5915, 5439 и 5042 Å, т. е. сдвинуты на $\sim 50 \text{ см}^{-1}$ в сторону красной области спектра. Сделан вывод, что полосы отвечают переходам $(0, v_2', 0) \leftarrow (0, 0, 0)$, где $v_2' = 10, 12, 14$ и 16 соответственно.

III. РАДИКАЛЫ, СОДЕРЖАЩИЕ АТОМЫ N и H

1. NH

Из-за неопределенности и противоречивости данных, касающихся стабилизации радикала NH, целесообразно привести сначала наиболее достоверное доказательство их присутствия (хотя и в малых количествах), полученное с помощью ультрафиолетовой спектроскопии.

А. Электронные спектры

Мадор и Уильямс [156] сообщили о полосах при 3500 и 6500 Å в спектре быстро вымороженных продуктов фотолиза HN_3 , тогда как Басс и Бройда [15] указали на присутствие полос (0,0) и (1,1) радикала NH при 3359 и 3370 Å (максимумы Q-ветвей) в спектре свечения, испускаемого азотом (средней степени чистоты), который был пропущен через зону разряда и заморожен при 4° К. Подробное исследование провели Робинсон и Мак-Картти [193], которые изучали ультрафиолетовые спектры поглощения различных радикалов, стабилизированных в матрице аргона на поверхности, охлажденной до 4° К. Полосы NH были найдены в спектре продуктов сверхвысокочастотного разряда в смеси аммиак — аргон, в частности в присутствии примесей O_2 или H_2O ; другие системы, такие, как N_2H_4 , $\text{N}_2\text{—H}_2\text{O}_2$, $\text{N}_2\text{—CH}_4$ и $\text{N}_2\text{—B}_2\text{H}_6$, в смеси с аргоном дали аналогичные результаты. Вскоре после начала осаждения наблюдалась интенсивная резкая полоса при 3380 Å. Она совпадает с линией

$R_1(0)$ полосы $0 \leftarrow 0$ перехода $A^3P \leftarrow X^3\Sigma^-$, но сдвинута на 195 см^{-1} в сторону красной области относительно положения полосы в спектре в газовой фазе. Дальнейшее осаждение приводит к уширению, пока ширина полосы не достигает приблизительно 300 см^{-1} . Иногда можно наблюдать также две линии в спектре испускания, находящиеся на расстоянии 81 и 104 см^{-1} с красной стороны. Они обусловлены, по-видимому, флуоресценцией, которая возбуждается источником света, применяемым при исследованиях поглощения. Вращательный уровень $K'' = 2$ для частицы в матрице лежит выше на 98 см^{-1} , что указывает на почти свободное вращение NH. Если O_2 предварительно удален, то после длительного осаждения можно наблюдать поглощение при 3070 Å , связанное с появлением крайне слабой полосы $1 \leftarrow 0$, которая до этого была найдена только при импульсном фотолизе.

Иногда наблюдалась резкая полоса поглощения при 3281 Å , которая быстро исчезала при выключении разряда. Ее связывают с полосой $0 \leftarrow 0$ перехода с $^1P \leftarrow \alpha^1\Delta$ радикала NH, сдвинутой на 290 см^{-1} в сторону красной области спектра. Нестабильность спектра согласуется с предположением, что замороженный NH в этом случае является метастабильным, тогда как основным состоянием радикала является $^3\Sigma^-$.

С помощью масс-спектрометра не удалось обнаружить присутствие NH в продуктах разряда; по-видимому, его концентрация в газовой фазе невелика [70]. Аналогичные измерения концентрации атомов O в продуктах разряда в O_2 указали на присутствие 3% атомов O [200], в противоположность иногда наблюдаемому почти полному превращению смеси в O_3 на холодной поверхности, что свидетельствует об очень большой степени диссоциации O_2 в разряде.

Б. Химические данные

Результаты, рассматриваемые в этом разделе, менее достоверны; они показывают, что на некоторых стадиях процесса должен присутствовать NH, но не известно, реагирует ли он быстро с образованием конечных

продуктов или стабилизируется в большом количестве. Райс и Фримо [185, 186] изучали механизм разложения паров азотистоводородной кислоты; разложение проводилось различными методами, причем вначале считалось, что процесс описывается реакцией



Газ пропускали через печь при 1000°C и давлении $0,05\text{--}0,2$ мм рт. ст. и затем направляли на внешнюю поверхность трубки, наполненной жидким азотом. Поверхность вскоре покрывалась голубым осадком, который при нагревании внезапно превращался в белое кристаллическое твердое вещество, состоявшее, как было показано позднее, исключительно из NH_4N_3 . Температура этого перехода составляла обычно 150°K (хотя в позднейших опытах с более тонкими осадками отмечалась температура, примерно равная 125°K). Во многих случаях превращение было столь бурным, что разрушалась установка. Вещество имело пренебрежимо малое давление пара и не растворялось в сжиженных азоте, воздухе, этилене или бутане. Голубое твердое вещество не проводило электрический ток и было парамагнитным. Это обнаруживалось при помощи небольшого легкого магнита. Согласно оценке, магнитная восприимчивость была промежуточной между восприимчивостями соли Мора и окиси никеля. Применение скользящей печи дало возможность изменять расстояние от нее до ловушки; на основании этих опытов был сделан вывод, что время жизни активных частиц в газе составляет по порядку величины 1 мсек.

Аналогичные опыты были проведены с азотистоводородной кислотой, которая подвергалась разложению не только термическим, но и другими способами [187]: фотоллизом и в электрическом разряде. (Следует отметить, что при разряде в NH_3 , N_2H_4 или в смеси $\text{N}_2\text{--H}_2$ голубое вещество не образовывалось.) Спектры голубого вещества регистрировались в видимой области; широкая полоса поглощения при 6500 \AA была обнаружена при всех трех методах разложения HN_3 , а полоса при 3500 \AA — только в спектре продуктов электрического и фотолитического разложения HN_3 . Обе полосы исчезали

при нагревании выше точки перехода. Данные о реакции термического разложения приведены в табл. 11.

Таблица 11

Материальный баланс при термическом разложении HN_3 при 1000°C [187]

	Граммы	Количество молей продуктов, образующихся на 1 моль израсходованной HN_3	
		найдено	вычислено ^a
HN_3 исходная	0,9374		
HN_3 после реакции	0,0559		
HN_3 израсходованная	0,8815	1	1
Неконденсирующиеся газы	0,6698	1,33	1,33
N_2	0,6664	1,16	1,17
H_2	0,0034	0,167	0,167
NH_4N_3 (измерено после размораживания)	0,2110	0,171	0,167

^a По реакциям $6\text{HN}_3 \rightarrow 4(\text{NH}) + 7\text{N}_2 + \text{H}_2$,
 $4(\text{NH}) \rightarrow \text{NH}_4\text{N}_3$.

По-видимому, количество неразложившейся кислоты составляет лишь 5—10%. При разложении 7 молей кислоты образуются азот (7 молей) и водород (1 моль). Для сведения баланса необходимо предположить, что образуется тетрамер NH , который затем перегруппируется в азид аммония



Предварительные результаты указывают на то, что голубой осадок дает сигнал ЭПР [74].

В. Инфракрасные спектры поглощения

Уже было описано применение метода изолирования в матрице при исследованиях инфракрасных спектров радикалов. Пользуясь этим методом, Пиментел и сотрудники [52] изучали продукты тлеющего разряда в азотистоводородной кислоте, стабилизированные при 90°K . Они наблюдали явления, сходные с теми, о которых сооб-

шали Райс и Мадор и др., и регистрировали спектры в интервале 90—230° К через каждые 10° (рис. 23).

При более низких температурах наблюдались полосы, обусловленные присутствием HN_3 (3100, 2160, 1300 и

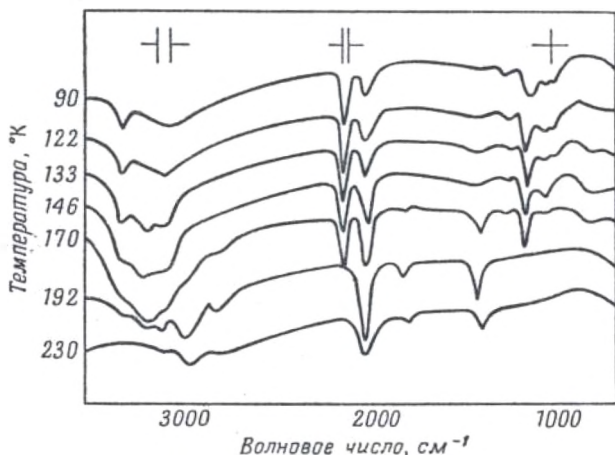


Рис. 23. Зависимость инфракрасных спектров поглощения голубого твердого вещества от температуры [52].

1180 см^{-1}) и NH_4N_3 (2050 и 1440 см^{-1}), а также три неидентифицированные полосы при 3320, 1090 и 1060 см^{-1} . Нагревание до 120° К приводило к появлению двух полос при 3230 и 860 см^{-1} и изменениям, вызываемым хорошо известными структурными превращениями в твердой HN_3 . Характер изменения интенсивности пяти последних полос с температурой дал основание приписать эти полосы по меньшей мере трем веществам. Две из них (3320 и 1090 см^{-1}) были отнесены к веществу А, стабильному при 90°, но подвергающемуся превращениям при температуре 175° К. Второе вещество В появлялось между 90 и 120° К (3230 и 860 см^{-1}) и исчезало выше 190° К. Вещество, отвечающее полосе 1060 см^{-1} , как легко показать, является твердым HN_3 ; интенсивности этой полосы и полосы HN_3 уменьшались по мере увеличения интенсивности полосы NH_4N_3 . Однако, поскольку появление полос вещества В не сопровождалось изменением других

полос, необходимо было постулировать присутствие вещества *C*, спектр поглощения которого замаскирован или которое вообще не поглощает. Так как основным продуктом являлся азид аммония, то *A* и *B* можно считать полимерами NH. Вещество *B* имело интенсивный спектр, и поэтому оно, по-видимому, присутствовало в значительных количествах; это же относится к *C*, так как *C* образуется за счет *B*. Поэтому *C*, по-видимому, является радикалом NH; поскольку последний имеет лишь один тип колебания, полоса его неизбежно должна быть замаскирована интенсивным поглощением NH_4N_3 и HN_3 при 3000 см^{-1} .

Поэтому можно предположить, что вещества, замороженные при 90°K , содержат HN_3 , NH_4N_3 , $A-(\text{NH})_x$ и голубое парамагнитное соединение *C* (NH). При нагревании соседние частицы *C* диффундируют и димеризуются, образуя *B* (N_2H_2) в то время, как HN_3 и NH_3 вступают в реакцию друг с другом. При еще более высоких температурах частицы *A* могут перегруппировываться в NH_4N_3 , который образуется также при димеризации *B* ($2\text{N}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_4\text{N}_3$). Азотистоводородная кислота в конце концов улетучивается и остается лишь один азид аммония. Можно также сделать выводы, касающиеся структуры N_2H_2 и $(\text{NH})_x$. В спектре последнего содержатся лишь две полосы, и это вещество, возможно, является цепным полимером с неспаренными электронами у концевых атомов азота.

Изучались также продукты фотолиза HN_3 в различных матрицах при 20°K [19]. Уже упоминалось одно из направлений данного исследования, которое было связано с выяснением характера изменения промежуточных веществ при замене одного растворителя другим. В чистом HN_3 единственным продуктом был азид аммония, если не считать неконденсируемого газа. В матрице ксенона интенсивность полос HN_3 уменьшалась, но никаких новых полос при 20°K не появлялось. При нагревании до 74°K в больших количествах получался азид аммония. Когда для разбавления HN_3 применялся аргон, наблюдались некоторые дополнительные полосы, а при фотолизе в N_2 спектры становились еще более сложными.

Основные особенности спектра можно связать с образованием $\text{NH} + \text{N}_2$ в первичном фотолитическом акте с возможной диссоциацией NH . В ксеноне полосы поглощения радикалов NH или полимеров NH , по-видимому, замаскированы, а при нагревании, после того как станет возможной диффузия, будет происходить образование NH_4N_3 .

В аргоне и N_2 возможны вторичные реакции, в результате которых получают NH_2 и N_3 , а также и другие радикалы. Об образовании некоторых радикалов и молекул в продуктах разложения HN_3 в газовой фазе сообщили Фонер и Хадсон [63, 64].

2. NH_2

Наиболее достоверные сведения о радикале NH_2 были получены также в результате изучения ультрафиолетовых спектров поглощения; эти исследования проводились Мак-Карти и его сотрудниками.

А. Ультрафиолетовые спектры поглощения

Метод, примененный для получения спектров поглощения NH_2 , аналогичен описанному для радикалов NH [192]. Лучшие спектры были получены при отсутствии H_2O , O_2 и N_2 . Так как полосы были резкими, использовали первый дифракционный порядок спектрометра с двухметровой решеткой. Наблюдались 6 интенсивных и 6 слабых полос, данные о которых приведены в табл. 12. Положения полос сравнивались с данными для газовой фазы, и в условиях низких температур в спектрах наблюдался сдвиг приблизительно на 25 см^{-1} в фиолетовую сторону. Некоторые интенсивные полосы, характерные для газовой фазы, отсутствовали, так как, согласно Рамсею и Дресслеру, начальные состояния соответствующих переходов требуют энергии возбуждения, соответствующей волновому числу 15 см^{-1} . Такое возбуждение невозможно при 4°K .

Более подробное изучение [194] показало, что при переходе к более коротким волнам сдвиг в фиолетовую сторону спектра уже не составляет 25 см^{-1} , а постепенно

Таблица 12

Сравнение спектров NH_2 в газовой фазе и матрице
(по Робинсону и Мак-Карти [192])

Газ	Матрица	Сдвиг полос при переходе от системы радикал-матрица к радикалу в газовой фазе
14 374,7 см^{-1}	14 396 $\pm 3 \text{ см}^{-1}$	+21 см^{-1}
14 362,1	14 389	+27
15 905 ^a	15 932	+27
17 559 ^a	17 588	+29
19 393 ^a	19 415	+22
21 215 ^a	21 222	+7
23 021 ^a	23 147	+126

^a Центр тяжести дублета, обусловленного спинным расщеплением, который состоит из двух близко расположенных линий.

уменьшается, пока не становится отрицательным при $\nu'_2 = 18$, указывая на колебательное возмущение в результате притяжения атомов водорода к частицам матрицы.

Предположение Мадора и Райса о том, что полоса при 6500 Å принадлежит радикалу NH_2 , по-видимому, недостаточно обосновано.

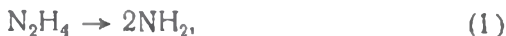
Б. Химические исследования

Хотя Райс и Шербер [189] получили отрицательные результаты при попытках показать химическими методами присутствие стабилизированных радикалов NH_2 , целесообразно описать их метод, так как при соответствующих видоизменениях его можно будет использовать в дальнейшем. Гидразин при давлении 0,5 мм рт. ст. пропускали через печь при 850° К, а продукты откачивали через ловушку, охлажденную до 77° К. Получившееся твердое вещество имело ярко-желтый цвет и было стабильным при этой температуре. Нагревание до 95° К сопровождалось выделением тепла, твердое вещество становилось бесцветным, и выделялся газообразный азот.

При повышении температуры до 173° выделялось дополнительное количество азота, а также аммиак. Облучение гидразина при 77° К не приводило к появлению какой-либо окраски. Проводились также измерения со скользкой печью, которые показали, что время жизни частиц, дающих яркую окраску, составляет примерно 0,01 сек. Кроме того, проводились эксперименты с целью выяснения, образуется ли N_2 из исходной молекулы H_2N-NH_2 или он выделяется в результате последующей реакции. Для этого изучался распад $H_2^{15}N^{14}NH_2$. Сначала исследовали азот, образование которого сопровождалось исчезновением желтой окраски, а затем азот, получавшийся в печи в процессе пиролиза при наличии охлаждаемой ловушки. Производилось сравнение с азотом, образующимся в печи в отсутствие ловушки. При этом наблюдалась некоторая разница, однако в опытах с печью всегда имеется некоторый разброс данных независимо от того, охлаждена ловушка или нет. Было установлено, что желтое твердое вещество не парамагнитно. Количественный анализ дал для реакции брутто-уравнение:



Предполагалось, что первыми двумя стадиями газовой пиролиза являются следующие реакции:



причем в последующих реакциях образуются NH_3 , N_2 и H_2 . Судьба радикалов NH_2NH неясна; они могут либо вымораживаться на холодной стенке, либо димеризоваться с образованием тетразана ($NH_2-NH-NH-NH_2$), который будет оседать на стенках. Выделение молекулярного азота в ходе разложения желтого соединения при 86° К указывает на происходящее при этом образование NH_3 (который остается замороженным). Этот процесс может идти через промежуточное образование тетразана.

В. ЭПР

Радикалы NH_2 , стабилизированные в аргоновой матрице, были обнаружены также методом ЭПР [62]. Полученный спектр состоял из трех триплетов, мало отличающихся по интенсивности. Мак-Коннелл [145] предположил, что такое сходство интенсивностей этих девяти линий может быть обусловлено свободным вращением радикала при $4,2^\circ \text{K}$. Он допустил, во-первых, что имеет место свободное вращение NH_2 в аргоновой матрице при этой температуре (выше упоминалось об аналогичном допущении, сделанном Каталано и Миллигеном в отношении H_2O , находившейся в той же матрице). Во-вторых, он указал, что при $4,2^\circ \text{K}$, если справедливо равновесное тепловое распределение, заселен лишь низший вращательный уровень. Отсюда следует, что протоны, так же как и ^{14}N , должны расщеплять каждую линию спектра на три компонента равной интенсивности. Это хорошо согласуется с той интерпретацией ультрафиолетового спектра, которая была дана Робинсоном и Мак-Карти в их исследованиях.

IV. РАДИКАЛЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ДРУГИЕ АТОМЫ

1. Модификации серы, имеющие пурпурную и зеленую окраску

Рассмотрение этих веществ представляет интерес потому, что первое из них, по-видимому, состоит из нестабильных молекул S_2 . Предполагается, что эти парамагнитные молекулы образуются при равновесной диссоциации молекул S_8 в паровой фазе при давлениях $0,1\text{—}1 \text{ мм рт. ст.}$ и температуре $500\text{—}700^\circ \text{C}$ по уравнению $\text{S}_8 \rightleftharpoons 4\text{S}_2$.

Райс и Спарроу [190] применили методику стабилизации NH для стабилизации молекул S_2 . Они пропустили пары серы при 500°C и $0,1\text{—}1 \text{ мм рт. ст.}$ над ловушкой, охлажденной до температуры жидкого азота, и обнаружили в ней сконденсировавшееся вещество пурпурного цвета. Окраска была стабильной при этой температуре в течение неопределенно долгого времени, но изменялась на желтую за несколько часов при -80°C и в течение нескольких секунд — при комнатной температуре.

При несколько других условиях получался зеленый осадок. Райс и Диттер [184] выделили такой осадок, сублимируя серу при специальных условиях. Когда температура серы была ниже температуры ее плавления, сублимация в вакууме на поверхность, охлажденную до 77°K , приводила к образованию желтого осадка. В случае же расплавленной серы получался зеленый осадок, в особенности если пары серы были нагреты до $150\text{—}170^{\circ}\text{C}$. При дальнейшем нагревании паров серы до 450°C осаждалось вещество пурпурного цвета. Зеленая форма была стабильной в течение неопределенно долгого времени при 77°K , но превращалась в желтую разновидность выше 100°C . Проверка с помощью сильного магнита показала, что зеленое твердое вещество немного парамагнитно и становится диамагнитным при переходе в желтую форму. Сделано предположение, что молекулы зеленого твердого вещества представляют собой линейные цепи S_8 , образовавшиеся из обычных колец S_8 . По-видимому, из таких цепей состоят молекулы жидкой серы при температуре на $30\text{—}40^{\circ}\text{C}$ выше ее т. пл.

2. Коричневый фосфор

Пары различных форм фосфора могут в определенных условиях конденсироваться с образованием коричневого фосфора — необычной модификации, стабильной лишь ниже 100°C [188]. Для получения коричневого осадка из белого фосфора требуется нагрев до 1000°C или выше (известно, что молекулы P_4 диссоциируют заметно на P_2 только при высоких температурах). С другой стороны, красный фосфор, который в закрытой системе имеет очень высокое давление пара, нужно нагреть в откачанном сосуде лишь до $350\text{—}360^{\circ}\text{C}$. Осадок не обнаруживает парамагнетизма, и поэтому нельзя с уверенностью утверждать, что он состоит из молекул P_2^* .

3. CS

Результаты недавней работы Хогга и Спайса [98] хорошо согласуются с результатами исследований Дьюара

* Это замечание, по-видимому, связано с недоразумением, так как молекулы P_2 диамагнитны. — *Прим. ред.*

и Джонса [49], которые в настоящее время могут быть интерпретированы на основе сведений, полученных методом ультрафиолетовой спектроскопии [55]. Дайн и Рамсей [55] отметили, что в газовой фазе CS следует рассматривать как обычную, хотя и нестабильную молекулу, а не как короткоживущий радикал. Пока не получили объяснения следующие явления, наблюдавшиеся при низких температурах.

Когда сероуглерод при давлении, меньшем 1 мм рт. ст., пропускался через область разряда в ловушку, охлаждаемую жидким азотом, то на расстоянии 1 см над поверхностью хладагента (приблизительно при 135° К) появлялось узкое коричневое кольцо (CS)_n. Сероуглерод вымораживался выше этого кольца. До уровня жидкого азота распространялась беловатая пленка и ниже уровня наблюдалось образование бесцветного конденсата. Этот конденсат, если его слой не был слишком тонким, не изменялся в течение по крайней мере 2 час при 77° К и медленно приобретал коричневую окраску при нагревании. В случае же толстых слоев происходили сильные взрывы с образованием полимера и выделением углерода. По-видимому, происходит выделение большого количества тепла в очень малом объеме, что приводит к возникновению высоких локальных температур.

Нестабильность осадка и легкость полимеризации Хогг и Спайс объяснили большими тепловыми эффектами соответствующих превращений. Было показано, что теплота образования CS из элементов в газовой фазе составляет приблизительно +70 ккал/моль (теплота образования CO равна —27 ккал/моль). Если принять, что полимер состоит из углеродных цепочек, «сшитых» атомами серы, то ΔH (полимеризации) $\approx -47 \pm \pm 23$ ккал/моль (для полимера CO эта величина была бы равна приблизительно +7). Тогда теплота образования полимера приблизительно равна +20; это значение мало отличается от полученного в опытах Дьюара и Джонса.

Высокая реакционная способность в твердой фазе приписывается в настоящее время тесному расположению молекул CS, что делает твердое вещество менее стабильным.

4. HNO

Эта частица обнаружена методами ультрафиолетовой и инфракрасной абсорбционной спектроскопии. Первый метод был применен Робинсоном и Мак-Карти [194], изучавшими конденсированные продукты разряда в газах, содержащих водород, кислород и азот. Полоса поглощения HNO наблюдалась наряду с интенсивными полосами NO₂, например при работе со смесью N₂H₄—O₂—H₂O—аргон.

Три полосы, обнаруженные Далби при импульсном фотолизе (основная при 13 175 см⁻¹, а две более слабые — на расстоянии 981 см⁻¹ и 1421 см⁻¹ с фиолетовой стороны), присутствуют в спектре быстро замороженных продуктов вместе с тремя другими, которые хорошо

Таблица 13

	DNO		HNO	
	вычисл.	опытн.	вычисл.	опытн.
$\nu_1 (A')$	1548	1550	1566	1562
$\nu_2 (A')$	820	820	1107	1110
$\nu_3 (A')$	2682	2680	3595	3596

укладываются в колебательную схему Далби. В матрице полосы сдвигаются в красную сторону приблизительно на 54 см⁻¹. В спектре наблюдается также тонкая структура и полосы, расположенные с красной стороны, которые, возможно, соответствуют синглет-триплетному переходу.

Стабилизированный HNO был обнаружен в аргоновых матрицах также по его инфракрасному спектру поглощения. Харвей и Браун [91] замораживали продукты, полученные при разряде в смеси аргона и водорода (или D₂) в соотношении 1:1, содержащей небольшую примесь NO. Наблюдалась диффузная полоса около 7500 А наряду с полосами других окислов азота, присутствующих в малом количестве, но основными инфракрасными полосами были полосы HNO и DNO.

Получается прекрасное совпадение с величинами, вычисленными по формуле для потенциальной функции:

$$2V = F_{H-N} \Delta r_{H-N}^2 + F_{N-O} \Delta r_{N-O}^2 + F_a \Delta \alpha^2.$$

Аналогичные полосы наблюдались Брауном и Пиментелом [34] при фотолизе нитрометана в твердом аргоне при 20° К. Основным продуктом был метилнитрит, а образование большинства других продуктов можно объяснить вторичным фотолизом метилнитрита. Полосы 1570 и 1110 см^{-1} отвечали радикалу HNO (полосы 1560 и 822 см^{-1} — радикалу DNO), что хорошо согласуется с другими результатами. Величина силовой постоянной указывает на несколько больший угол между связями в молекуле HNO, чем тот, который был найден на основании ультрафиолетового спектра поглощения.

МНОГОАТОМНЫЕ РАДИКАЛЫ, СОДЕРЖАЩИЕ АТОМЫ УГЛЕРОДА

1. АРОМАТИЧЕСКИЕ РАДИКАЛЫ

Исследования ароматических радикалов имеют большую историю. Большой интерес вызывал вопрос о причине необычной стабильности трифенилметила — радикала, открытого Гомбергом [87] в 1900 г. Однако большинство работ проводилось с целью изучения механизма световых эффектов, таких, как фосфоресценция и флуоресценция, строения окрашенных веществ и красителей и их связи с оптическими свойствами в видимой и ультрафиолетовой областях. Ряд вопросов относится уже к области, интересующей ботаников и биологов, и поэтому представляет некоторую трудность решить, какие из них целесообразно обсудить в данной главе. Во всяком случае, вопрос о радикалах, которые столь стабильны, что могут существовать при комнатной температуре, не будучи замороженными, заслуживает рассмотрения. Представляют интерес некоторые фотохимические исследования, а также ряд данных о радикалах в жидких средах.

1. Радикалы, бирадикалы и триплетные состояния [181]

Постараемся сейчас выяснить, на основании каких признаков следует считать те или иные осколки молекул свободными радикалами. В случае одиночных атомов, а также двух- и трехатомных радикалов, рассмотренных выше, затруднений не возникает. Присутствие неспаренного электрона (не имеющее места у большинства обычных молекул) обычно обнаруживается по физическим и химическим свойствам. Эти радикалы находятся в дублетном состоянии, так как мультиплетность, определяемая выражением $2S + 1$, равна 2, тогда как основное

состояние исходного соединения обычно является синглетным, т. е. характеризуется отсутствием электронов с неспаренными спинами. В случае сложных молекул и радикалов имеется, однако, несколько возможностей.

Во-первых, рассмотрим, что произойдет в результате передачи молекуле, находящейся в синглетном состоянии, энергии, достаточной для того, чтобы перевести электрон на более высокий энергетический уровень. Переброшенный электрон будет теперь иметь квантовое число, отличное от квантового числа электрона, с которым он находился ранее на одной орбите, поэтому отпадает требование принципа Паули о противоположной направленности спинов. Таким образом, на спиновые квантовые числа, которые сначала были равны $+1/2$ и $-1/2$ соответственно, больше не налагается ограничений. В случае, если они имеют противоположные знаки, их сумма равна нулю, в результате чего снова получается диамагнитное синглетное состояние. Если же спины параллельны, например оба равны $+1/2$, то мультиплетность будет равна $2 \times 2 \times 1/2 + 1 = 3$ (триплет). Эти положения используются в спектроскопии, в частности при описании тонкой структуры линий. Основной причиной расщепления является взаимодействие момента спина электрона с орбитальным моментом количества движения. Если полный спиновый момент количества движения равен S , а полный орбитальный момент количества движения равен L , то можно показать, что результирующий момент количества движения J имеет следующие возможные значения:

$$J = L + S,$$

$$J = L + S - 1,$$

$$\dots \dots \dots$$

$$J = L - S.$$

При $S = 1$, как в нашем случае, это дает $J = (L + 1)$, L и $(L - 1)$, т. е. три состояния, лишь незначительно отличающиеся по энергии. Для большинства молекул, как указал Рид, населенность различных уровней достаточна для того, чтобы в возникающем спектре имелись три линии поглощения, т. е. чтобы он был триплетным.

Однако расщепление на три линии не всегда обнаруживается из-за влияния поля в жидкой и твердой фазах или из-за сложности спектра многоатомных молекул или радикалов.

Получающийся тип возбужденного состояния обычно связан с мультиплетностью основного состояния, и эта связь определяется так называемыми правилами сохранения спина. Последние выводятся из квантовой механики, согласно которой вероятность перехода равна нулю, если спиновые функции двух состояний не идентичны. Это применимо к малым молекулам при отсутствии возмущений, вызываемых магнитными полями тяжелых атомов или поверхностей или неоднородностью окружающего магнитного поля. В последних случаях может оказаться разрешенной внутренней конверсия спина и орбитального момента, причем правилами квантовой механики будет определяться поведение уже полного момента количества движения. Разницу между запрещенными и разрешенными переходами можно изучать по известным спектрам; при этом отношение вероятностей синглет-синглетного и синглет-триплетного переходов оказывается равным приблизительно $1 : 10^{-6}$.

В чем же различие между триплетным состоянием (если понимать под этим многоатомную частицу с мультиплетностью, равной трем) и бирадикалом? Последний термин, очевидно, можно применить к очень длинной молекулярной цепи (в частности, к полимеру) с ненасыщенной валентностью на каждом конце. В цепях серы [239], например, эти неспаренные электроны разделены расстоянием в несколько сотен ангстрем. Поэтому взаимодействие их спинов недостаточно велико для того, чтобы вызванные ими энергетические и спектроскопические эффекты существенно отличались от результатов, получаемых в случае полностью независимых свободных радикалов, разделенных расстоянием такого же порядка. Другими словами, энергия системы одна и та же, независимо от того, равны ли оба спина $+1/2$ или один из них равен $+1/2$, а другой $-1/2$. Однако, если неспаренные электроны расположены достаточно близко для взаимодействия их орбит, то эти два энергетических уровня высшего состояния не будут вырождаться в триплет

обычно будет лежать ниже синглета (для молекулы, в основном состоянии которой спины спарены). Переход из триплетного состояния соответствует фосфоресценции, тогда как переходы из синглетного в основное состояние связаны с флуоресценцией. Влияние температуры и вязкости на эти явления стало изучаться после того, как в 1896 г. Шмидт [201] впервые применил стеклообразную матрицу. Поскольку в этих условиях осуществляется стабилизация, рассмотрим соответствующие процессы, сначала вкратце, а затем и более подробно.

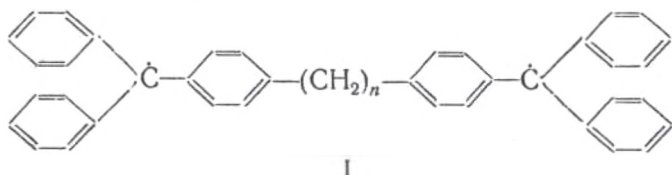
При комнатной температуре твердые тела обычно не фосфоресцируют и лишь в небольшой степени флуоресцируют. Поглощение падающего света сопровождается возбуждением большого числа молекул, и потеря энергии с возвращением в более низкие состояния будет происходить в основном в результате столкновений, а не за счет испускания света. Это относится, в частности, к медленным процессам фосфоресценции, тогда как на более быструю флуоресценцию дезактивация столкновениями, например в растворе, влияет меньше. Эффект дезактивации можно снизить путем разбавления инертными молекулами, помещая исследуемое вещество в жесткую матрицу или кристалл; в этом случае интенсивность фосфоресценции и флуоресценции может быть существенно увеличена. При низкой же температуре, например при температуре жидкого азота, большинство веществ и флуоресцирует, и фосфоресцирует. Последнее свойство отмечалось Дьюаром.

Яблонский [106] объяснял флуоресценцию и фосфоресценцию следующим образом. После возбуждения метастабильного уровня происходит переход с него либо сразу в основное состояние, либо в другое возбужденное состояние с последующим переходом в основное. Первый случай соответствует флуоресценции, а второй — фосфоресценции. Льюис и Каша [128] в своей классической работе идентифицировали эти метастабильные состояния как триплетные, а Льюис и Калвин годом позже, обнаружив парамагнетизм фосфоресцирующего образца, сделали вывод, что это состояние характеризуется наличием неспаренных электронов. Прежде чем переходить к более подробному обсуждению этих явлений, целесооб-

разно отметить различие между бирадикалами и триплетными состояниями, проявляющееся в их спектрах ЭПР.

А. ЭПР в бирадикалах и триплетных состояниях [101]

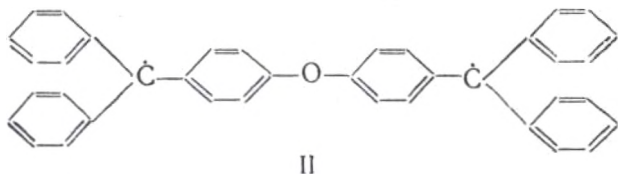
Рассмотрим сначала радикалы 4, 4-полиметиленис-трифенилметила (тип I). Два неспаренных электрона находятся около атомов углерода, разделенных двумя фенильными кольцами и цепью из n метиленовых групп.



Не очевидно, будет ли расстояние между этими двумя неспаренными электронами слишком большим, чтобы возникло взаимодействие, характерное для триплетного состояния, или же они будут вести себя просто, как части бирадикала. Исследование спектров ЭПР (Джаррет, Слоан и Вогэн [111]) свидетельствует в пользу последней возможности.

Оказалось, что все измеренные значения g близки к значению g для свободного электрона, откуда можно заключить, что взаимодействие между спинами очень мало. Изучалось влияние изменения n от 1 до 4. При $n = 1$ (рис. 24) в спектре была видна хорошо разрешенная сверхтонкая структура, которая обусловлена протонами одной метиленовой и двух фенильных групп, находящимися в пределах молекулярной орбиты неспаренных электронов. При введении большего количества метиленовых групп разрешение сверхтонкой структуры ухудшалось в соответствии с предположением, согласно которому более длинная цепь ограничивает хаотическое движение и приводит таким образом к менее эффективному усреднению анизотропного сверхтонкого взаимодействия. Подтверждением правильности этой интерпретации является обнаруженное влияние замещения мети-

леновой группы атомом кислорода на спектр:



В этом случае сверхтонкая структура снова становится резкой; значение g немного увеличивается, а именно от 2,0025 до 2,0031, что указывает на некоторое спин-орбитальное взаимодействие и взаимодействие между электронами. Последнее объясняется тем, что в данном случае имеется π -орбита, которая связывает две фенильные группы. Однако взаимодействие между группами мало, что дает основание предположить наличие бирадикала, а не триплетного состояния. О слабом взаимодействии и медленности обмена электронов свидетельствовали результаты опытов Райца и Вейсмана [182], которые метили с помощью C^{13} атомы C, не входящие в ароматические кольца. Можно было ожидать спектров следующих типов. Для системы $C^{13}-C^{12}$ в результате медленного обмена (по сравнению с частотой сверхтонкого взаимодействия) должен получиться триплетный спектр с центральной линией, обусловленной C^{12} , которая была бы в 2 раза интенсивнее, чем внешние линии, обусловленные C^{13} . В случае более быстрого обмена оба электрона имеют $S = 1$ и одновременно взаимодействуют с обоими ядрами. Поэтому должны обнаруживаться лишь две наружные линии без центральной. Для системы $C^{13}-C^{13}$ должны получаться две линии при медленном обмене и три — при быстром. Экспериментальные данные ясно показывают, что обмен происходит относительно медленно, с частотой, меньшей 10^8 гц.

Очевидно, бирадикалы можно легко идентифицировать методом ЭПР и получать сведения об их структуре и конфигурации. Триплетные состояния, однако, редко обнаруживались, хотя присутствие неспаренных электронов устанавливалось менее чувствительным методом измерения магнитной восприимчивости [59]. Даже при

использовании источников облучения высокой интенсивности флуоресцеин, антрацен, акридин оранжевый, ди-

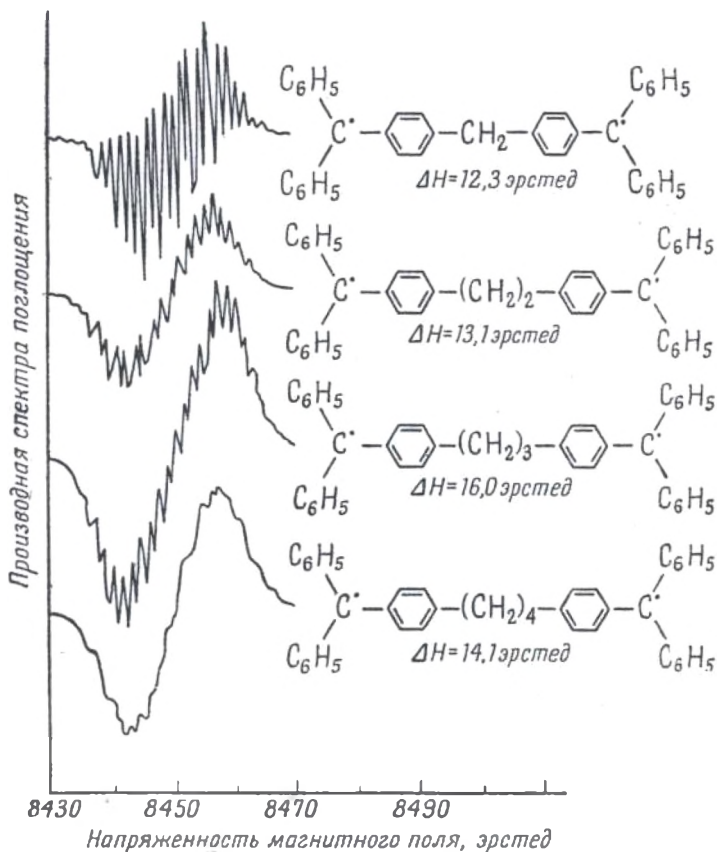


Рис. 24. Сверхтонкая структура бирадикальных спектров радикалов полиметиленбистрифенилметила [111].

бензотиофен и другие вещества не давали спектров. Отсюда был сделан вывод, что необходимо учитывать также другие факторы. Известно, что спин-орбитальное взаимодействие должно расщеплять все три уровня даже при

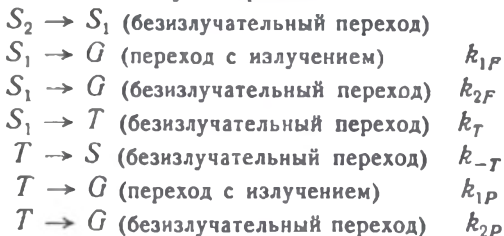
отсутствии магнитного поля; если молекула не обладает сферической симметрией, то влияние такого расщепления будет меняться в зависимости от угла между магнитным полем и осью молекулы. Тогда появятся две линии, расстояние между которыми изменяется в зависимости от угла, а при хаотической ориентации будет наблюдаться широкая, мало интенсивная огибающая, которую при современных возможностях нельзя обнаружить. Даже в монокристаллах может возникнуть уширение, обусловленное спин-решеточной релаксацией. Как указал Инграм, чтобы прийти к более определенным выводам, необходимо проведение тщательно поставленных опытов. Наиболее подходящим объектом исследования является кислород, основное состояние которого триплетно. Детальное теоретическое рассмотрение [213] позволило получить успешное и полное объяснение его спектров.

2. Первичные процессы в фотохимии

А. При отсутствии реакции

Теперь уместно выяснить, каким путем свет воздействует на молекулы, и отметить успехи, достигнутые в результате замораживания исследуемых веществ в матрицах. Обычно поглощение света приводит к химической реакции, излучению света и термическим эффектам. Мы уже говорили о том, что в соответствующей матрице радикалы, образующиеся при диссоциации, будут отдаляться друг от друга на такое расстояние, при котором реакции бимолекулярной рекомбинации не могут быть эффективными. С другой стороны, если необходимо проводить наблюдения в течение длительного времени, например при исследованиях фосфоресценции и т. д., то можно использовать «клеточный эффект» для того, чтобы избавиться от осложнений, вносимых этими химическими процессами. Энергия поглощенного кванта частично превращается в тепло, которое может затрачиваться на локальное размягчение стеклообразного раствора, причем крикчество тепла определяется длиной волны

падающего света. После начального возбуждения $G \xrightarrow{h\nu} S_1, S_2$ и т. д. следуют процессы:



Здесь:

G — основное состояние молекулы (синглет);
 S_1, S_2 — возбужденные синглетные состояния;
 T — низший триплетный уровень.

В обычных фотохимических условиях необходимо рассматривать лишь низшие возбужденные уровни (S и T), так как переходы с более высоких уровней обычно происходят очень быстро.

Сведения о процессах, начинающихся в состояниях S , в принципе можно получить теоретическим путем, если располагать данными об абсолютных квантовых выходах флуоресценции (Φ_F) и фосфоресценции (Φ_P), а также данными о временах жизни и превращениях в стационарных условиях. Однако такие методы требуют весьма большой затраты труда. Если $\Phi_F + \Phi_P \approx 1$ (т. е. если рассеяние энергии мало), то

$$k_T = \frac{\Phi_P}{\Phi_F} k_{1F}. \quad (1)$$

Пользуясь значением силовой постоянной осциллятора первой полосы поглощения для вычисления k_{1F} , можно найти величину k_T . При $(\Phi_P + \Phi_F) \ll 1$ невозможно решить, происходит ли процесс k_{2F} или k_T (с последующим k_{2P}). Однако если скорость последнего процесса предположить равной нулю, то уравнение (1) даст нижний предел для k_T . Максимальное значение получится, если предположить, что $k_{2P} = 0$, т. е. что все тушение осуще-

ствляется через триплетное состояние, тогда

$$k_T = \frac{(1 - \Phi_F)}{\Phi_F} k_{IP}. \quad (2)$$

Данные, опубликованные Линшицем, приведены в табл. 14; они показывают, что интенсивная фосфорес-

Таблица 14

Квантовые выходы люминесценции^a и величины k_T/k_{IP}
(Растворитель ЕРА. Температура 77°K) [133]

Соединение	Φ_P	Φ_F	Максим. k_T/k_{IP}	Миним. k_T/k_{IP}
Бензол	0,24	0,24	3	1
Нафталин	0,09	0,56	0,8	0,16
Трифенилен	0,53	0,04	25	11
Бензофенон	0,74	—		100 ^a
Ацетофенон	0,63	—		100 ^b
Ацетон	0,04	—		
F-бензол	—	0,23	3	0
Cl-бензол	0,06	—		
Br-бензол	(0,01)	—		

^a Данные взяты из работы Гилмора, Гибсона и Мак-Клуре [84a].

^b Предполагается, что $\Phi_F < 0,01$.

ценция возникает в случаях, когда величина k_T равна или превышает k_{IP} . До сих пор еще не установлена непосредственная связь между квантовыми выходами фосфоресценции в жестких матрицах и выходами фотохимических реакций в жидком состоянии, когда переход в низшие возбужденные состояния предшествует, согласно предположению, акту химического превращения. Иногда выходы флуоресценции в жестких матрицах бывают много меньшими, чем это следует из фотохимических опытов, например в случае хлорофилла.

Влияние жесткой матрицы на безизлучательные переходы связано, по-видимому, в основном с переходом $T \rightarrow G$. Не наблюдается увеличения флуоресценции,

связанной с переходами с высших S -уровней, так что внутренняя конверсия в низший синглет не замедляется существенным образом. Что же касается триплетов, то имеются данные, показывающие, что внутренняя конверсия $T \rightarrow G$ происходит в 10^4 раз медленнее в жесткой матрице. Если бы фактор замедления имел такую же величину для перехода $S \rightarrow T$, который, как известно, происходит в 10^8 раз быстрее, чем $T \rightarrow G$ в случае сильной фосфоресценции, то переход $S \rightarrow T$ в жидкой среде был бы настолько быстрым, что флуоресценция бы не наблюдалась. Так как на опыте этого не обнаруживается, вопрос о причине столь разной зависимости этих двух переходов от вязкости остается открытым. Одно из объяснений (по Линшицу) состоит в том, что процессы $S \rightarrow T$ требуют энергии активации и потому k_T уменьшается с увеличением жесткости матрицы.

При изучении процесса реактивации ($-T$) были получены указания на то, что растворитель способствует стабилизации триплетного состояния, оказывая влияние на энтропию активации.

Мы рассмотрели выше довольно подробно процессы излучения и дезактивации внутренней конверсией. Представляют интерес и реакции с другими молекулами, в которые может вступать возбужденная частица, особенно те реакции, при которых происходит образование радикалов. Особое значение имеют реакции с участием триплетных состояний [180, 181, 121, 163]. Большинство точных данных о триплетных состояниях и их особенностях было получено при исследовании ароматических молекул в газовой и жидкой фазах методом импульсного фотолиза. Этот вопрос подробно изложен в статьях Портера, Райта и Уиндзора.

Б. При наличии химической реакции

Изучение стабилизированных промежуточных веществ может дать сведения о некоторых типах фотохимических процессов, а именно о фотодиссоциации, фотоионизации, фотовосстановлении и фотоизомеризации.

Фотодиссоциация

Первые опыты с применением метода стабилизации радикалов для их идентификации были описаны Льюисом и сотрудниками в 1941—1942 гг. [129, 130]; в последнее время широкие исследования проводились Портером и др.

Льюис изучал переходы из «фосфоресцентных» состояний молекул красителей. Он хотел получить спектр дифенилазота, свободного радикала, образующегося из тетрафенилгидразина. Однако при большой степени диссоциации скорость рекомбинации была также велика, и, чтобы затормозить рекомбинацию, применяли жесткую матрицу (ЕРА) при низких температурах. В первых опытах кварцевую трубку с раствором тетрафенилгидразина в ЕРА погружали в жидкий воздух и затем в продолжение одной или двух минут подвергали действию света ртутной лампы высокого давления. Появлялась зеленая окраска, которая при низкой температуре существовала несколько дней, но исчезала при температуре

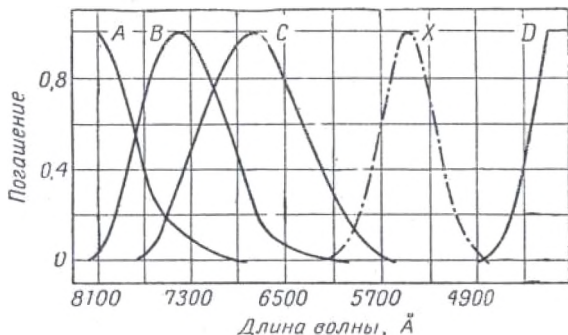


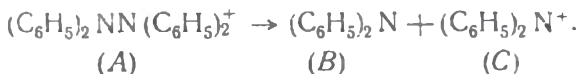
Рис. 25. Полосы поглощения тетрафенилгидразина в смеси из эфира, изопентана и спирта [129].

Облучение и измерения проводились при температуре около 90°K (погашение дано в условных единицах).

размягчения ЕРА (разогрев на 10°). Спектр окрашенного вещества состоял из нескольких полос, которые, как было показано позднее, были обусловлены различными веществами (рис. 25).

Интенсивность полосы *A* с максимумом около 8000 Å быстро уменьшалась, тогда как интенсивности полос *B* и *C* увеличивались. Вещество со спектром *A* исчезало в результате двух процессов, первый из которых не приводил к изменениям полос *B* и *C*, тогда как второй способствовал образованию веществ со спектрами *B* и *C*. Иногда происходил лишь первый процесс, и поглощение в полосе *A* определялось просто по разности. Полоса *A* была приписана положительному иону тетрафенилгидразина $[(C_6H_5)_2NN(C_6H_5)_2]^+$ потому, в частности, что эта полоса отсутствует при облучении других соединений, содержащих группу $(C_6H_5)_2N$.

Вещества с полосами поглощения *B* и *C* были идентифицированы в опытах по измерению скорости исчезновения *A* при 90° К. Эта реакция была мономолекулярной с периодом полупревращения 20 мин. Изменения *B* и *C* были такими, как следовало бы ожидать, если оба эти вещества образуются из *A* по реакции



Эти выводы находятся в согласии с результатами фотоллиза других производных дифенилазота. Полоса *D* является, по-видимому, частью полосы *B* или *C*, а полоса *X* обусловлена главным образом наличием примеси.

Полагают, что основные процессы в этих случаях состоят в потере электрона (фотоокисление) и диссоциации на радикалы. Доказательством первого процесса явились результаты опытов по облучению трифениламина при 90° К в матрице ЕРА; полученный спектр синего вещества с пиками при 6560 и 5700 Å оказался идентичным со спектром, который наблюдали Граник и Михаэлис для иона три-*п*-толиламина, образующегося при химическом окислении три-*п*-толиламина. Это было подтверждено опытом по облучению в матрице ЕРА при 90° К того же образца, который использовали Граник и Михаэлис в своей работе по окислению. Электроны, по-видимому, присоединяются к молекулам растворителя или стабилизируются в вакантных узлах решетки. В позднейших исследованиях Льюиса и Бигеляйзена [126]

и Линшица и др. [127, 134] были получены сведения об энергетике процессов улавливания электронов.

Дальнейшее подтверждение этого процесса дали Льюис и Липкин в опытах с вюрстеровским голубым $[(\text{CH}_3)_2\text{N} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{N}(\text{CH}_3)_2]^+$, который Михаэлис получал путем химического окисления при комнатной температуре. Бесцветное вюрстеровское основание растворяли в ЕРА и облучали при 90°K , в результате чего появлялась голубая окраска. Спектры обоих веществ оказались идентичными (рис. 26). Проводились и другие опыты, подтверждающие наличие таких процессов.

Образование нейтральных свободных радикалов было доказано в опытах по обнаружению трифенилметила в ЕРА. Этот радикал получался в некотором количестве при облучении гексафенилэтана; спектры показали его присутствие также в продуктах фотолиза трифенилметилдифенилами-на в ЕРА при 90°K . В спектре дифенилсульфида также найдены полосы, отвечающие радикалу $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$ и положительному иону $\text{C}_6\text{H}_5\text{SSC}_6\text{H}_5^+$.

Несколькими годами позднее Линшиц, Берри и Швайцер [134] исследовали одно из явлений, обнаруженных Бигеляйзенем и Льюисом, которое состояло в очень продолжительном послесвечении (порядка нескольких часов) твердых растворов N-литийкарбазола или дифениламида. При осторожном нагревании интенсивность вначале сильно увеличивалась, но, когда раствор становился полностью жидким, свечение прекращалось. Полагая, что это связано с электронами, стабилизированными в жесткой матрице, Линшиц и др. исследовали ряд реакций фотоокисления и путем тщательного выбора сре-

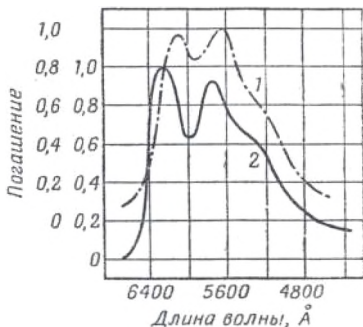


Рис. 26. Поглощение вюрстеровского голубого [129].

1 — результаты Михаэлиса, Шуберта и Граника, получавших вюрстеровский голубой химическим окислением; 2 — результаты по фотоокислению в смеси из эфира, изопентана и спирта при $\sim 90^\circ \text{K}$.

ды смогли подтвердить правильность своего предположения и показать идентичность спектра послесвечения со спектром обычной фосфоресценции. Действительно, используя растворители, содержащие амины низкого молекулярного веса, в которых были растворены щелочные металлы, они обнаружили полосы поглощения и радикалов, и сольватированных электронов в таком облученном стекле. Обе полосы исчезали по мере увеличения интенсивности «запаздывающей люминесценции». Последняя характерна для веществ, способных легко окисляться и интенсивно фосфоресцировать. Растворители, способные захватывать электроны, усиливают этот эффект. Поэтому свечение было приписано возбуждению триплетных состояний в результате рекомбинации радикалов и электронов, образовавшихся при начальном фотоокислении исходной молекулы. Был сделан вывод, что сольватированные электроны, например, в растворах лития в ЕРТМ* при действии облучения переходят в области, где энергия сольватации меньше вследствие невозможности переориентации молекул растворителя; следовательно, эта полоса сдвигается в красную область спектра. Размягчение позволяет осуществиться переориентации, и полосы поглощения сдвигаются в исходные положения.

По спектрам были идентифицированы радикалы трифенилметила, образующиеся при фотоокислении трифенилметилкалия в стекле ЕРТМ.

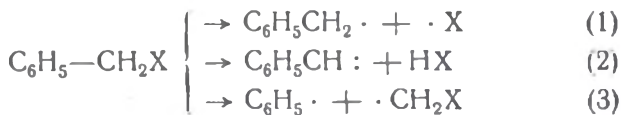
Исследовалось также фотовосстановление в жестких средах. Последняя работа в этой области выполнена Линшицем и др. [135]. Наблюдалось образование одного и того же семихинона при облучении полностью окисленной или полностью восстановленной форм окислительно-восстановительной пары. Например, вещество голубого цвета (с идентичным спектром) появлялось при облучении в стекле как дифенил-*n*-фенилендиамин, так и соответствующего имиона. Вещество с такой же голубой окраской возникало при химическом окислении амина и при восстановлении имиона. Линшиц совместно с Вайс-

* ЕРТМ — смесь диэтилового эфира, изопентана, триэтиламина и метиламина. — *Прим. ред.*

маном доказал присутствие в этих веществах радикалов, пользуясь методом электронного парамагнитного резонанса. Много сведений было получено также о реакциях передачи протона [20] при исследованиях методом импульсного фотолиза; этот метод был применен [31] для изучения свойств семихинонов в жидких средах.

Обсуждая требования, необходимые для стабилизации радикалов, мы ссылались на работы Нормана и Портера, которые избавились от «клеточного эффекта» тщательным подбором условий и успешно осуществили стабилизацию некоторых небольших радикалов. При изучении [167] ряда ароматических углеводородов было показано, что бензильные радикалы (ранее идентифицированные Портером и Райтом [178] в газовой и жидкой фазах) можно эффективно стабилизировать. Это подтвердили Портер и Страхан [177], проводившие исследования с целью идентифицировать спектр бензильного радикала. Характерная реакция была найдена также для соединений типа $C_6H_5CHXCH_2Y$; она ведет в большинстве случаев к образованию стирола.

При исследовании спектров, полученных в опытах с соединениями нескольких гомологических рядов, удалось сделать некоторые выводы о природе радикалов. Так, возможны три спектра, отвечающие следующим типам ароматических радикалов, которые образуются из соединений $C_6H_5-CH_2X$:



Для соединений ряда $C_6H_5CH_3$, $C_6H_5CH_2X$, $C_6H_5CHX_2$ и $C_6H_5CX_3$ в результате процесса (3) получался бы одинаковый спектр, процесс (2) приводил бы к возникновению двух различных спектров радикалов, тогда как процесс (1) — к возникновению трех спектров радикалов из этих четырех молекул. Были исследованы три ряда с $X = Cl, CH_3, C_6H_5$ и в каждом ряду получены три различных спектра (табл. 15). Очевидно, процессом диссоциации является процесс (1), идущий с разрывом β -связи.

Таблица 15

**Радикалы, полученные методом
ультрафиолетового и γ -облучения [33]**

Молекула	Ультрафиолетовое облучение	γ -облучение
$C_6H_5CH_3$	$C_6H_5CH_2$	$C_6H_5CH_2$
$C_6H_5CH_2Cl$	$C_6H_5CH_2$	C_6H_5CHCl
$C_6H_5CHCl_2$	C_6H_5CHCl	$C_6H_5CCl_2$
$C_6H_5CCl_3$	$C_6H_5CCl_2$	$C_6H_5CCl_2$
$C_6H_5CH_2CH_3$	$C_6H_5CHCH_3$	$C_6H_5CHCH_3$
$C_6H_5CH(CH_3)_2$	$C_6H_5C(CH_3)_2$	$C_6H_5C(CH_3)_2$
$C_6H_5C(CH_3)_3$	$C_6H_5C(CH_3)_2$	$C_6H_5C(CH_3)_2$
$(C_6H_5)_2CH_2$	$(C_6H_5)_2CH$	$(C_6H_5)_2CH$
$(C_6H_5)_2CHON$	$(C_6H_5)_2CH$	$(C_6H_5)_2CH$
$(C_6H_5)_3CH$	$(C_6H_5)_3C$	$(C_6H_5)_3C$

Это подтвердилось при сравнении со спектром трифенилметила [87] и при рассмотрении соотношений между полосами поглощения бензила, его полосами в спектре испускания, наблюдавшимися Шулером, и вычисленными уровнями. Проведенный анализ позволил сделать предположение о присутствии менее интенсивных переходов в поглощении, что было затем подтверждено при работе с более длинной ячейкой. Полная схема переходов приведена на рис. 27.

Спектры основных стабилизированных радикалов показаны на рис. 28, а количественные данные о полученных спектрах приведены в табл. 16. Диссоциация на молекулы, одной из которых является стирол, наблюдалась для $C_6H_5C_2H_5$, $C_6H_5CH(OH)CH_3$, $C_6H_5CH(NH_2)CH_3$, $C_6H_5CH_2CH_2OH$, $C_6H_5CH_2CH_2NH_2$, $C_6H_5CH_2CH_2CCl$ и $C_6H_5CH_2CH_2Br$. Лишь для двух последних соединений не обнаружено никаких доказательств образования промежуточных радикалов.

Определены квантовые выходы процессов образования стирола и радикалов, причем было найдено, что они имеют один и тот же порядок величины. Например, для диссоциации трифенилметана по β -связи $\Phi = 1,1 \cdot 10^{-2}$,

тогда как для выхода стирола при фотолизе фенилэтилбромиды получена величина $3,6 \cdot 10^{-2}$, причем в обоих случаях в качестве матрицы применялась смесь ЕРА. Очевидно, что механизм такой реакции «выделения» включает 4-центровое переходное состояние, так как стирол образуется лишь из молекул, в которых может возникнуть такая конфигурация.

$\frac{{}^2\chi_1 - {}^2\chi_2}{\sqrt{2}}$	32 760 см ⁻¹ (по Портеру и Райту)		33 700 см ⁻¹ (по Лонге-Хиггинсу и Поппу)	
$\frac{{}^2\chi_1 + {}^2\chi_2}{\sqrt{2}}$	22 100 см ⁻¹ (по Портеру и Страхану)	22 330 см ⁻¹ (по Шулеру и Михелю)	21 500 см ⁻¹ (по Бингелю) 27 900 см ⁻¹ (по Лонге-Хиггинсу и Поппу)	
${}^2\chi_0$				

Рис. 27. Экспериментальные и теоретические величины для переходов бензила в основное состояние (состояния обозначены по Лонге-Хиггинсу и Поппу) [176].

Первичный процесс при обоих типах диссоциации состоит во внутримолекулярной передаче возбуждения от π -электронов к β -связи. Так как энергия кванта применяемого света (2537 Å) довольно точно соответствует энергии первого синглет-синглетного перехода, имеется мало избыточной энергии, которая может привести к возбуждению высших колебательных уровней. Поэтому должен осуществляться механизм преддиссоциации, связанный с пересечением данного уровня с другим электронным уровнем (соответствующим неустойчивому состоянию). Этот механизм был подробно исследован Личем и сотрудниками в связи с изучением фотолиза бензола (см. конец раздела).

Если принять, что относительные интенсивности спектров пропорциональны концентрациям радикалов, можно сделать некоторые выводы об относительной



Рис. 28. Спектры радикалов, образующихся при фотолизе ароматических соединений при 80° K [177].

В каждой паре первый спектр снят до облучения, а второй — после облучения в течение 15 мин.

прочности β -связей. Согласно полученным данным, радикалы можно расположить в порядке уменьшения вероятности их образования при разрыве β -связи в следующий ряд:

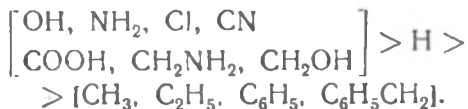
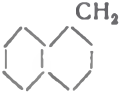
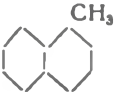


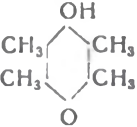
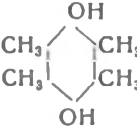
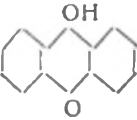
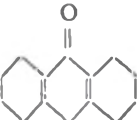
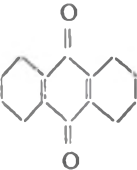


Таблица 16

Спектры свободных радикалов [177]

Радикал	Исходная молекула	$\lambda_{\text{макс.}}$ Å	Относительные интенсивности
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$,	3187	10
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$,	3082	3
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CN}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}$,	3047	3
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$		
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCH}_3$	3222	10
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHNH}_2\text{CH}_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	3167	5
		3129	6
		3083	6
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2$ $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_3$	3242	
	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHOH}$	3355	10
		3305	8
		3240	5
		3180	3
		3122	4
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}$	3415	10
		3358	8
		3303	2
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_5$ $o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2$	3625	
	$o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	3230	10
		3170	1
		3100	1
$m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$	$m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	3230	10
		3100	6
$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$	$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	3230	10
	$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$	3170	1
		3100	3
		3047	2
1, 3-(CH_3) ₂ 5 $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_3$	1, 3, 5-(CH_3) ₃ C_6H_3	3249	10
		3109	6
		2964	2
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_2$	3231	10
		3190	5
		3100	4

Радикал	Исходная молекула	$\lambda_{\text{макс.}}$ \AA	Относи- тельные интеп- сивности
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_3$	3238	10
		3108	8
		3700	7
		3554	5
		3500	7
		3424	10
		3840	7
		3647	5
		3687	4
		3500	8
		3424	10
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	3109	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NCH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3$	3166	
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$		
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NC}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$	3745	10
или $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHNHC}_6\text{H}_5$		3635	8
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}, \text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3,$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_3$	2870	
		гра- ница	
$n\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{O}$	$n\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{OH}$	4140	10
	$\text{O}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{O}(+\text{RH})$	3550	6
		4220	10
		4041	4
		3300	8
		5100	10
		3830	8
		3531	5

Этот порядок невозможно было бы предсказать на основе известных энергий диссоциации связей. Например, энергия диссоциации связи изменяется в газовой фазе от 77,5—63 до 47 ккал/моль при изменении X от H до CN_3 и C_6H_5 ; более того, для этих молекул в газовой фазе энергия диссоциации β -связи $C-H$ больше, чем соответствующей связи $C-C$. Очевидно, на энергию диссоциации связи в растворителях должна сильно влиять сольватация («жидкая» или «кристаллическая»). В то же время легкость выхода из клетки будет зависеть от размера и формы второго радикала.

Фотолиз бензола в жестких матрицах

Норман и Портер, так же как и более ранние исследователи, нашли, что облучение бензола в стеклах светом длины волны 2537 Å приводит к появлению в спектре полос гексатриена, но в жидкой или газовой фазах эти полосы не обнаруживаются. Обширное исследование, проведенное Личем и сотрудниками [124] для бензола в матрице ЕРА при 77° К, показало, что вскоре после облучения наблюдается сплошное поглощение (v и C), которое начинается около 2800 Å. Этот сплошной спектр исчезает после размягчения ЕРА. Вместо него появляются полосы стабильного продукта гексатриена, который возникает при разрыве одной связи $C-C$ с последующим отрывом атомов водорода из молекулы растворителя образующимся бирадикалом.

Изучив влияние концентрации бензола, интенсивности и времени облучения, Лич и др. пришли к выводу, что молекула бензола расщепляется в результате преддиссоциации, в ходе которой образуются промежуточные состояния ${}^1B_{2u}$, ${}^3B_{1u}$ или ${}^1A_{1g}$. Так как энергия возбуждения первого из них меньше энергии диссоциации, авторам пришлось подробно рассмотреть ряд путей, по которым молекула бензола может в конце концов достигнуть соответствующего диссоциативного состояния. Они нашли также, что матрица при 77° К может вызвать деформацию молекулы, влияя таким образом на вероятности различных переходов, в результате чего возможен процесс индуцированной преддиссоциации. Влияние

концентрации бензола довольно сложно, но его можно объяснить, если принять, что происходит процесс диссоциации, который изменяется либо при изменении жесткости матрицы, либо в результате особых форм передачи энергии.

γ-Облучение ароматических соединений в жестких матрицах

Портер и Страхан исследовали радикалы, образующиеся как при фотолизе, так и при γ -облучении. Обычно при 77° К независимо от типа излучения получался или бензильный радикал, или какой-либо другой аналогичного типа. Авторами [38] приведены значения G для процесса разрыва β -связи трифенилметана в матрице МР*. Выход трифенилметила пропорционален концентрации исходного соединения в случае низких его концентраций, а при более высоких не зависит от нее. Величина G оказалась равной 0,17 при расчете на энергию, поглощенную всем раствором, и 101 — при расчете только на энергию, поглощенную трифенилметаном. Это свидетельствует о том, что механизм процесса более сложен; следует учитывать, в частности, передачу энергии от растворителя к растворенному веществу. Применяя метод стационарных концентраций для рассмотрения этой передачи и используя известные значения квантовых выходов для образования трифенилметила при воздействии ультрафиолетового излучения, можно показать, что свыше половины энергии, поглощенной раствором, идет на возбуждение растворенного вещества.

В заключение следует также упомянуть о применении при этих исследованиях поляризованного света и отметить, что жесткая матрица влияет, по-видимому, в основном на мягкие деформационные колебания и молекулярное вращение. Это может быть связано также с различным влиянием на стабильность различных возбужденных состояний, отвечающих различной геометрии [105, 126, 130].

* МР — смесь метилциклогексана и изопентана. — *Прим. ред.*

II. АЛИФАТИЧЕСКИЕ РАДИКАЛЫ

1. Алкильные радикалы

В 1954 г. были получены некоторые указания на возможность стабилизации метильных и этильных радикалов. Прямые доказательства были получены лишь недавно при применении метода ЭПР.

Мадор [155] в 1954 г. сообщил о весьма интересных опытах, в которых йодистый метил подвергали фотолизу при $4,2^\circ \text{K}$ в описанном выше специальном сосуде Дьюара. Через 1—2 часа твердое вещество приобретало в проходящем свете красную окраску. Наблюдались новые полосы в инфракрасной области спектра, большинство которых было обусловлено присутствием метана, этилена, этана и диодметана. При нагревании до $30\text{—}40^\circ \text{K}$ происходило внезапное разложение с образованием большого количества йода. Те же явления наблюдались при воздействии рентгеновских лучей на тетраметилсвинец при $4,2^\circ \text{K}$. В том же году Норман и Портер [166] предложили метод преодоления «клеточного эффекта» путем использования избыточной энергии (см. выше). Они изолировали атомы йода, образующиеся при облучении йодистого этила в стеклах, и косвенным способом доказали присутствие алкильного радикала. Недавние попытки Брауна [33] обнаружить инфракрасный спектр поглощения облученного йодистого метила в аргоновой матрице были безуспешными.

Не вызывает сомнений, что метильные радикалы существуют и участвуют в обычных реакциях. Это было установлено еще много лет назад при применении метода зеркала. Позже с помощью масс-спектрометра было доказано участие метильных радикалов в ряде газофазных реакций [141]. Однако спектроскопическим методом они были обнаружены лишь в последние годы. Это удалось сделать после того, как Герцберг и Шусмит [94] (в 1956 г.) показали, что этот спектр может наблюдаться только в дальней ультрафиолетовой области. Радикалы получали в газовой фазе методом импульсного фотолиза диметилртути при давлении 0,04 мм рт. ст. и снимали их спектр с помощью вакуумного спектрографа с трехметровой дифракционной

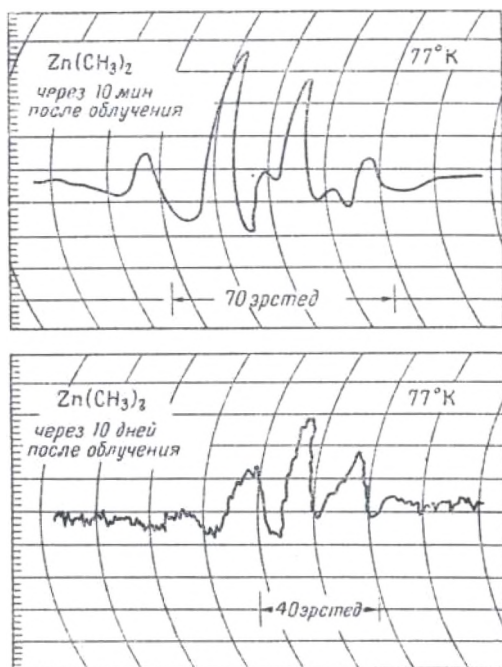
решеткой. В области 1510—1300 Å обнаружены четыре узкие группы диффузных полос, которые были слегка сдвинуты в спектре продуктов фотолиза дейтерированного соединения. Аналогичные полосы найдены в спектре продуктов фотолиза других производных метила; потенциал ионизации, полученный по серии Ридберга (9,84 эв), прекрасно согласуется с величиной, найденной методом электронного удара. Поэтому нет причин сомневаться в доказательствах присутствия радикалов, полученных методом ЭПР. Результаты этих исследований рассмотрены ниже.

А. Обнаружение методом ЭПР Метильные радикалы

Результаты ранних опытов Люка и Горди [142], в которых облучению рентгеновскими лучами подвергался ряд спиртов, аминов и других веществ в твердом состоянии при 77° К, дали основание предположить присутствие ионов-радикалов $(C_2H_4)^+$ и $(CH_2)^+$. Тогда такому же воздействию были подвергнуты некоторые метильные и этильные производные олова, цинка и ртути [89]. В спектрах ЭПР было обнаружено несколько структур. Одна из них наблюдалась немедленно после облучения $Zn(CH_3)_2$ при 77° К; она состояла из квартета, налагающегося на менее интенсивный триплет. После 10 дней хранения образца при 77° К квартет полностью замещался триплетом. Казалось логичным приписать этот квартет (с его расщеплением 70—80 эрстед) радикалу CH_3 , образующемуся в первичном процессе ионизации одновременно с $(ZnCH_3)^+$. При хранении отрыв атома Н от $(ZnCH_3)^+$ приводит к образованию метана и иона $(ZnCH_2)^+$, обладающего двумя равноценными атомами водорода, которому отвечал триплет спектра. Два спектра показаны на рис. 29.

Вывод о том, что метильный радикал имеет спектр ЭПР, состоящий из квартета с расщеплением 70—80 эрстед и отношением интенсивностей 1:3:3:1, подтвержден результатами более поздних исследований. Смоллер и Матесон [205] обнаружили аналогичный спектр при 20° К, после того как метан был облучен при 4° К,

причем наблюдался также хорошо известный дублет атома Н. Продукты облучения диметилртути при 77°K давали спектр, состоящий из четырех довольно широких



Р и с. 29. Спектр ЭПР на частоте $9 \cdot 10^3$ мггц для $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$, облученного в твердом состоянии рентгеновскими лучами [89].

(Представлена вторая производная истинной кривой поглощения.)

линий с таким же отношением интенсивностей, как указано выше. Уол и др. [233] подтвердили эти наблюдения на спектре метильного радикала, образовавшегося из метана. Они смогли оценить концентрацию радикалов, проведя калибровку по дифенилпикрилгидразилу и приняв во внимание уширение линий из-за спин-спинового взаимодействия. Порядок величины составлял 0,01—0,1 %, причем метил давал меньший сигнал, по-видимому

из-за эффектов насыщения. При слабом нагревании атомы Н исчезали, а метил оставался в количестве лишь 0,02%. Это дает основание предположить, что атомы Н диффундируют и рекомбинируют более легко, чем метильные радикалы. Джен и др. [113] зарегистрировали аналогичные спектры для конденсированных при 4° К продуктов разряда низкой мощности в метане, а также для продуктов фотолиза йодистого метила при 4° К в аргоновой матрице (отношение 1:100). Среднее расстояние между этими четырьмя линиями составляло 22,9 эрстед, однако относительные интенсивности центральных линий оказались заниженными (1:2,2:2,2:1). При небольшом нагреве линии спектра сужались и становились более интенсивными, а отношение интенсивностей приближалось к 1:8:3:1. Выше 8° К полная интенсивность спектра снижалась из-за влияния температуры на магнитную восприимчивость, причем положение линий не изменялось. Очевидно, квартет обусловлен сверхтонким взаимодействием неспаренного электрона с тремя протонами, каждый из которых имеет спин 1/2. Наблюдаемое распределение интенсивностей 1:3:3:1 соответствует статистической ориентации ядерных спинов. При разложении частично дейтерированного метана спектр значительно усложнялся, но его можно было объяснить присутствием CD_3 , CD_2H , CDH_2 и CH_3 .

Для вычисления g -факторов и константы A сверхтонкого взаимодействия Джен и др. преобразовали выражение для спинового гамильтониана (см. главу 5, раздел V, 4В) с учетом эквивалентности трех ядер Н; можно показать, что для случая $\mu_0 H \gg A$ ожидаемая энергия будет равна

$$W = M_J g_J \mu_0 H + M_I g_I \mu_0 H + A M_I M_J + A^2 F(M_J, M_I), \quad (1)$$

где

$$M_J = \sum m_i, \quad m_i = \pm \frac{1}{2}, \quad M_J = \pm \frac{1}{2} \quad \text{и} \\ F(M_J, M_I) = (3M_J - M_I)/4 (g_J - g_I) \mu_0 H. \quad (2)$$

Отсюда можно вычислить g_J и A , используя правила отбора $\Delta M_J = \pm 1$ и $\Delta M_I = 0$. Для матрицы из метана эти величины равны соответственно 2,00242₈ и 64,39₁₈ мГц.

Влияние изменения вещества матрицы уже обсуждалось (глава 5, раздел V, 4B) при рассмотрении атомов Н и N.

Теоретически объяснить такое расщепление для CH_3 пока не удалось. Джен и др. показали, однако, что общее уравнение, полученное Мак-Коннеллом и Честнутом для радикалов с π -электронами, может быть успешно применено и в данном случае. Это уравнение имеет следующий вид:

$$A = Q\rho_C, \quad (3)$$

где ρ_C — плотность спина неспаренного электрона у атома углерода, а Q — полуэмпирическая константа ($Q = -22,5$), которая предполагается одной и той же для всех ароматических связей C—H. Так как CH_3 имеет лишь один атом C, то $\rho_C = 1$ и $A = 22,5$ (величина, найденная на опыте, равна 22,9).

Этильные радикалы

Горди и Мак-Кормик [89] изучали продукты облучения диэтилртути рентгеновскими лучами при 77°K . Они обнаружили симметричный секстет с полной шириной 130 эрстед, который они приписали этильному радикалу. Сравнение с результатами Смоллера и Матесона [205] (рис. 30), подвергавшими облучению этан, этилен или хлористый этил, показало, что присутствие Hg приводит к уширению линий в спектре алкильного радикала, которое имело место в случае $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$. Действительно, в отсутствие Hg наблюдалась сверхтонкая структура в виде четырех триплетов с полной шириной 115—120 эрстед. При равной ширине линий отношение интенсивностей, согласно теории, должно быть равно 1:2:3:1:6:3:3:6:1:3:2:1, но эти значения недостаточно хорошо согласовались с наблюдаемыми. Смоллер и Матесон указали, однако, что записывающая система из-за своей инерционности не выписывала в их опытах полностью сигналы с малой амплитудой.

Интенсивность сигнала, обусловленного атомами H, меньше интенсивности спектра алкильных радикалов.

По-видимому, при 77°K первые диффундируют много быстрее, чем тяжелые осколки, и рекомбинируют или стабилизируются на кварцевых стенках.

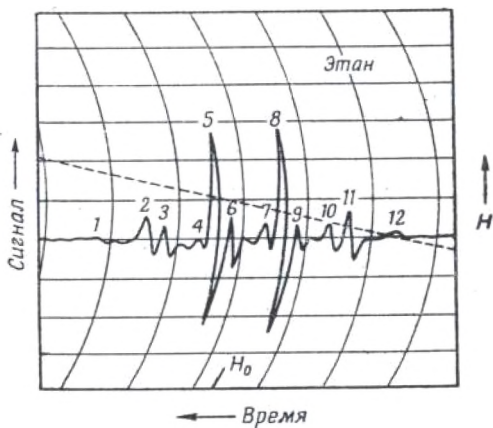


Рис. 30. Спектр ЭПР этана, облученного в течение 20 мин [205], 77°K . Измерения производились при 77°K . Ширина (от пика 2 до пика 11) 79 эрстед. Среднее расщепление в квартете 2, 5, 8, 11—26 эрстед. Ширина линий 3,7 эрстед. Сплошная линия — вторая производная от истинной кривой поглощения, пунктирная линия — изменение магнитного поля.

Более сложные радикалы

Смоллер и Матесон [205] облучали некоторые высшие углеводороды. В табл. 17 приведены полученные этими авторами спектры вместе с радикалами, считающимися ответственными за них (см. также работу Воеводского [231]). Читателям, которые интересуются спектрами индивидуальных радикалов, можно рекомендовать работу [205]. Большинство спектров показывает, что разрыв связей $\text{C}-\text{H}$ происходит чаще, чем разрыв более слабых связей $\text{C}-\text{C}$. Это может быть обусловлено либо большей частотой колебания $\text{C}-\text{H}$, либо «клеточным

Таблица 17

Спектры ЭПР, наблюдаемые после γ -облучения углеводородов при 77° К [157]

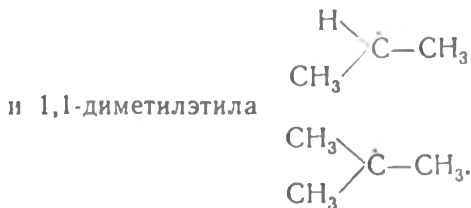
Углеводород	Наблюдаемый спектр	Возможный основной осколок
Метан ^а	4 пика; ширина 80 <i>эрсед</i> ; отношение интенсивностей 1:3:3:1; имеет также дублет атомов Н	$\dot{\text{C}}\text{H}_3$ · Н
Этан	4 триплета, расстояние между боковыми линиями 116 <i>эрсед</i> , ширина квартета 79 <i>эрсед</i>	$\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$
Пропан	8 пиков; ширина 175 <i>эрсед</i>	$\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCH}_3$
<i>n</i> -Бутан	7 пиков; ширина 176 <i>эрсед</i>	$\text{CH}_3\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCH}_3$
<i>n</i> -Гексан ^б	7 пиков; ширина 171 <i>эрсед</i>	$-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$
<i>n</i> -Нонан ^б	7 пиков; ширина 166 <i>эрсед</i> (возможен спектр с четным числом линий)	$-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$ (возможно $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$)
<i>n</i> -Октадекан ^б	6 пиков; ширина 165 <i>эрсед</i>	$-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$
<i>n</i> -Октакозан ^б	6 пиков; ширина 157 <i>эрсед</i> (длительное облучение)	$-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$
Полиэтилен ^б (Марлекс-50)	6 пиков; ширина 154 <i>эрсед</i>	$-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$
Изобутан	сложный спектр	
Неопентан	сложный спектр, состоящий из 10 линий	$(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \cdot \text{CH}_3 + ?$
Этилен	4 триплета; идентичен со спектром этана	$\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2$
Пропилен	5 пиков; ширина 62 <i>эрсед</i>	$\text{CH}_2=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$

^а Метан облучался при 4° К, спектр регистрировался при 20° К.^б Частично неразрешенная структура.

эффектом», который в большей степени проявляется для тяжелых радикалов, чем для атомов Н.

Теория сверхтонкого взаимодействия в алкильных радикалах была развита Честнутом [37], использовавшим метод молекулярных орбит. Он указал, что имеется различие между ароматическими и алифатическими радикалами. Для первых (как упоминалось ранее) имеет место видимая пропорциональность между константой взаимодействия протона i и определенной методом молекулярных орбит плотностью неспаренного электрона у соседнего углеродного атома. Этим объясняется тот факт, что полная ширина спектров не зависит от числа взаимодействующих протонов. Расчет с учетом конфигурационного взаимодействия [237, 146] дает значения констант сверхтонкого взаимодействия, по порядку величины совпадающие с наблюдаемыми.

Полная ширина спектров в ряду алифатических радикалов, наоборот, в значительной степени зависит от числа взаимодействующих протонов и увеличивается приблизительно на 20—25 *эрстед/протон*. Горди обратил внимание на противоречие, состоящее в том, что иногда спектральные данные указывают на эквивалентность связей С—Н, в то время как результаты химических исследований свидетельствуют о неэквивалентности протонов. Так как в алифатических радикалах нет π -электронов, была сделана попытка объяснить структуру спектров сверхсопряжением. Были проведены расчеты по методу молекулярных орбит для C_2H_5 , метилэтила



Решение соответствующих уравнений дало значения констант изотропного сверхтонкого взаимодействия, которые удовлетворительно совпадали с наблюдаемыми (при использовании больших величин ρ_{12}). Решение при-

менимо к этильным радикалам, а также к радикалу, образуемому из изопропанола. Оно предсказывает, что при увеличении числа метильных радикалов, вступающих в сверхсопряжение с центральным атомом углерода, константы должны уменьшаться незначительно. Это объясняет, почему в отличие от ароматических радикалов ширина спектра увеличивается с увеличением числа взаимодействующих протонов. Кроме того, константа взаимодействия пропорциональна плотности неспаренного электрона у центрального атома углерода. Поэтому становится возможным случайное равенство констант взаимодействия с протонами, отвечающих двум совершенно различным механизмам. Полученные результаты показывают, что для данного значения ρ_{12} отношение констант взаимодействия спина с метильными протонами к плотностям неспаренных электронов у центральных атомов C постоянно меняется с изменением ρ_{12} от 18 (0,7) до 32 (0,93). Очевидно, таким образом, что химически неэквивалентные атомы H могут давать спектры ЭПР, отвечающие эквивалентным протонам. Например, C_2H_5 с двумя неэквивалентными атомами водорода может давать спектр из 6 линий с расстоянием между ними 20—25 и полной шириной 100—125 *эрстед*, а метилэтил — 8 линий с расстоянием 17—22 и шириной 120—150 *эрстед*. Если для sp^2 -связи принять Q равным — 22 на единицу спиновой плотности, то для одинакового взаимодействия всех пяти протонов в C_2H_5 необходимо, чтобы ρ_{12} составляло 0,75, что приведет к величине расщепления, равной 18 *эрстед*. Это значение удовлетворительно совпадает с наблюдаемым. Таким образом, теория позволяет правильно описывать основные особенности этих спектров.

Б. Образование радикалов при присоединении атомов H к олефинам

Атомы H могут присоединяться к молекулам олефинов, замороженным при 77° K, причем можно использовать влияние температуры и структуры соединений для выяснения механизма взаимодействия водорода и олефина, как делается обычно в газовой фазе. Клейн и Шир

[118—120] изучали конечные продукты, образующиеся в этих условиях, и обнаружили, что атомы Н легко диффундируют через слой олефина* и образуют алкильные радикалы; последние присоединяют еще атомы Н, в результате чего получают насыщенные продукты. Разные олефины реагируют с весьма различными скоростями, так как малые разности в энергии активации приобретают все большее значение по мере уменьшения температуры. Например, пропилен почти полностью гидрируется при 77° К, тогда как гексен-1 при этой температуре не вступает в реакцию. Найдены следующие относительные скорости (при 77° С) для ряда олефинов:

Относительные скорости

Пропилен	10,0
Бутен-1	8,0
3-Метилбутен-1	4,0
Изобутен	1,0
Пентен-1	0,1
Гексен-1	0,0
цис-Бутен-2	}
транс-Бутен-2	

Для того чтобы получить с помощью этого метода надежные данные, необходимо убедиться в том, что большие количества тепла, выделяющегося при гидрировании, не вызывают значительных температурных градиентов. Клейн и Шир использовали уравнение теплопроводности

$$K \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{q}{\rho c} = \frac{\partial T}{\partial t},$$

где K — коэффициент теплопроводности, q — количество тепла, выделяющегося при реакции в твердом теле, ρ — плотность, c — удельная теплоемкость, x — координата, перпендикулярная поверхности слоя, толщина которого l считается пренебрежимо малой по сравнению с толщиной стеклянной стенки. В этом случае q может дости-

* Представление об очень легкой диффузии атомов Н через слои замороженных углеводородов в первых работах Клейна и Шири, по-видимому, не вполне оправдано. Более корректна в этом отношении последняя работа тех же авторов (Klein P., Scheer M., Waller J. G., J. Phys. Chem., 64, 1247, 1960). — *Прим. ред.*

гать величины 2×10^{-5} кал/см²·сек, которая пренебрежимо мала. Даже тепло, идущее от горячей вольфрамовой нити, применяющейся в этих опытах для получения атомов Н, не может вызвать в слое углеводорода разности температур больше 0,025° С.

Результаты опытов показали, что атомы присоединяются к молекуле олефина по одному. Например, зависимость скорости реакции для бутена-1 от температуры нити дает энергию активации 58 ккал/моль, характеризующую реакцию диссоциации Н₂ на нити. Более того, при использовании D₂ вместо Н₂ в реакции с пропиленом образуется некоторое количество пропана-d₁.

Незначительное влияние диффузии через твердое вещество доказывается тем, что скорость реакции не зависит от толщины слоя даже при ее десятикратном изменении, хотя скорость пропорциональна концентрации олефина в слое (в соответствующих смесях). Более того, покрытие тонким слоем пропана или гексана-1 не влияет на скорость гидрирования пропилена*. Эти результаты представляют интерес для химиков.

Продукты димеризации, образующиеся в конечной стадии процесса, указывают на тип образующихся радикалов. Найдено, что эти углеводороды обычно разветвлены. Например, в случае пропилена образуется некоторое количество 2,3-диметилбутана, а в случае бутена-1 — 3,4-диметилгексана (с выходом около 5%). Отсюда сделан вывод, что атомы водорода присоединяются к концевым атомам углерода в молекулах первичных олефинов с образованием вторичных алкильных радикалов.

Общее количество алкильных радикалов, образующихся в слое, недостаточно, чтобы можно было зарегистрировать спектр ЭПР, но концентрация их в зоне реакции должна быть значительна, так как довольно большая доля атомов Н присоединяется к радикалам, давая соответствующие парафины. Это иллюстрируется опытами с пропиленом и диссоциированным дейтерием, в которых были обнаружены значительные количества

* Этот результат связан, по-видимому, с недоразумением; см. также примечание на стр. 190. — *Прим. ред.*

как моно-, так и дидейтеропропана. Часть радикалов диспропорционирует, образуя значительные количества олефина и парафина. В некоторых случаях атом может отрываться от радикала атом водорода; например, одним из продуктов реакции диссоциированного D_2 с некоторыми олефинами является HD. При $77^\circ K$ могут быть атакованы лишь вторичные и третичные связи C—H; это приводит к образованию вторичных олефинов, которые уже не реагируют при $77^\circ K$ с атомами H.

На основании зависимости скоростей реакций различных олефинов от температуры были найдены следующие значения энергий активации реакции $H + \text{олефин} \rightarrow R$ (при этом E для реакции $R + H \rightarrow \text{насыщенная молекула}$ считается равной нулю):

Олефин	Интервал температур	$E_{\text{акт.}}$ ккал/моль
Пропилен	77—86° K	1,5
Бутен-1	77—87° K	1,0
Изобутен	91—113° K	3,0
Гексен-1	117—130° K	4,1

В газовой фазе энергии активации этих реакций равны приблизительно 2,5 ккал/моль.

2. Радикалы, образующиеся из спиртов

А. Облучение твердых замороженных спиртов

В этом разделе мы рассмотрим радикалы, которые являются продуктами облучения спиртов в стеклах при различных условиях. Яркая окраска, возникающая при облучении простых спиртов, наблюдалась многими исследователями. Некоторые из них, например Андерсон и Алжер [3, 4], попытались измерить фотопроводимость при обесцвечивании; эти опыты дали отрицательный результат, указывающий на отсутствие стабилизированных электронов; с другой стороны, методом ЭПР было показано, что радикалы остаются стабилизированными и после того, как вещества полностью обесцвечаются. При

разогревании наблюдалась термолюминесценция, имеющая свободнорадикальный механизм; это видно из того, что концентрация свободных радикалов резко уменьшается при температуре, соответствующей максимальной интенсивности свечения*. Спад интенсивности при постоянной температуре описывается уравнением, найденным для процессов, скорость которых определяется диффузией.

Спектры ЭПР, полученные впервые Люком и Горди [142] в 1955—1956 гг., сложны, и их интерпретация, как спектров $(C_2H_4)^+$ в C_2H_5OH и $(CH_2)^+$ в CH_3OH , является предположительной; правильность ее не была подтверждена, но, с другой стороны, до настоящего времени не получено данных, на основании которых ее можно было бы опровергнуть.

Аналогичные спектры получили Смоллер и Матесон [205], которые считают, что они относятся к частицам $\dot{C}H_2OH$ и $CH_3\dot{C}HOH$, а не $(CH_2)^+$ и $(C_2H_4)^+$. Однако авторы ссылаются при этом на результаты химических, а не спектроскопических исследований. Более подробные данные недавно опубликовали Зельдес и Ливингстон [243], которые использовали различные дейтерированные спирты и пришли к заключению, что из-за сильного влияния среды и других эффектов нельзя сделать никаких окончательных выводов**.

Они анализировали спектры ЭПР в этаноле и C_2H_5OD после облучения их при температурах от 64 до 90° K, а также после обесцвечивания образцов интенсивным белым светом (рис. 31). Одна отчетливая линия, отвечающая окрашенному веществу, находилась приблизительно в центре основного спектра, состоящего из 5 линий. Она исчезала при обесцвечивании и оставались только

* Заключение о том, что свечение является здесь результатом рекомбинации замороженных радикалов, недостаточно обосновано. Тем более его нельзя распространять на любые другие системы. Никольский В. Г., Бубен Н. Я. [ДАН СССР, 134, 134 (1960)] показали, что термолюминесценция и рекомбинация радикалов часто происходят не одновременно, а в следующих один за другим фазовых переходах. — *Прим. ред.*

** Согласно принятой в настоящее время точке зрения, эти спектры принадлежат нейтральным радикалам, а не ионам. — *Прим. ред.*

линии стабильных радикалов. Интенсивность тех из них, на которые не налагалась «линия окрашенных центров», увеличивалась при обесцвечивании. В случае дейтерированных соединений линия окрашенных центров была менее широка, и распределение относительных интенсивностей в спектре не следовало соотношению 1 : 4 : 6 : 4 : 1, предсказываемому для четырех одинаково взаимодействующих протонов. На основании наблюдаемого

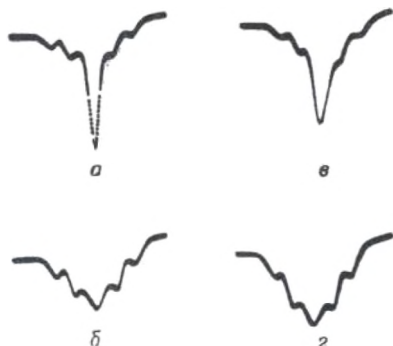


Рис. 31. Спектры ЭПР в этаноле, облученном γ -лучами в стеклообразном состоянии в темноте при 77° K [243]. Измерения производились при $\sim 64^\circ$ K.

а — C_2H_5OD до обесцвечивания; б — C_2H_5OD после обесцвечивания; в — C_2H_5OH до обесцвечивания; г — C_2H_5OH после обесцвечивания. Можно сравнивать интенсивности спектров а и б, в и г.

соотношения эта полоса была приписана радикалу $CH_3\dot{C}HOH$; это считалось оправданным еще потому, что большая ширина полос в спектре дейтерированного соединения может быть связана с сверхтонким взаимодействием (неразрешенным) с протоном гидроксила.

Однако Зельдес и Ливингстон обнаружили большие изменения распределения интенсивностей в спектре при изменении начальной температуры и в связи с этим отметили, что приведенное выше объяснение нельзя признать правильным,

пока оно не подтвердится другими данными. При повышении температуры до 90° K и для C_2H_5OH и для C_2H_5OD совпадение с теоретическим соотношением было лучшим, и спектры обоих веществ были идентичными. Поэтому было сделано предположение о наличии межмолекулярных взаимодействий, которыми обусловлена большая неэквивалентность протонов при низких температурах. При разогреве повышение скорости движения частиц матрицы (или фазовый переход в ней) может привести к снижению эффективности межмолекулярных взаимодействий. Этот вывод аналогичен выводу

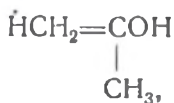
Инграма и др. (см. ниже). Общее заключение о том, что первичный акт состоит в отрыве атома водорода в α -положении и что межмолекулярные взаимодействия сильно влияют на вид спектров ЭПР, подтверждено опытами с другими дейтерированными этанолами. Поэтому нельзя решить, какими из возможных радикалов обусловлен спектр. Результаты опытов с метанолом и дейтерометанолом не позволили сделать выбор между CH_2^+ и CH_2OH .

Интерпретация результатов облегчается, если использовать более селективный метод получения радикалов из спиртов. К этому выводу пришли Саймонс и Таунсенд [211], которые пытались стабилизировать первичные продукты фотолиза перекиси водорода (10^{-1} — 10^{-2} М) ультрафиолетовым светом в жестких матрицах при 90°K . В этих условиях, как отмечали также Соуден и Дэйвидсон [208], квантовые выходы весьма малы по сравнению с выходами в газовой фазе. Однако если матрица содержала слабо связанные атомы Н, то они реагировали с возникающими радикалами ОН с образованием воды и стабилизированных алкильных радикалов, спектр ЭПР которых мог быть зарегистрирован и в некоторых случаях интерпретирован. При этих исследованиях не получено никаких доказательств присутствия свободных радикалов ОН.

Б. Фотолиз в стеклах, содержащих H_2O_2

Для некоторых спиртов методом фотолиза были получены весьма интересные результаты [80]. Первым из спиртов был исследован изопропанол, спектр которого после облучения при 110°K содержал семь довольно резких линий, обусловленных взаимодействием шести эквивалентных протонов. Поэтому было сделано заключение об образовании свободного радикала $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}-\text{OH}$. Предполагалось, что этот радикал имеет плоскую структуру и что взаимодействие с водородом группы ОН либо мало, либо вовсе не имеет места. В этом радикале, очевидно, имеет место сверхсопряжение, дающее

конфигурации типа



причем их вклад составляет приблизительно 25%, поскольку расщепление было равно 120 эрстед вместо 500; последняя величина соответствует случаю, когда такая структура является единственной.

При 77° К наблюдалось лишь шесть линий [73], видимо, из-за прекращения вращения метильной и гидроксильной групп. Результаты расчета возможных расщеплений хорошо согласовались с наблюдаемыми величинами (см. работу Фудзимото и Инграма). Этот вопрос будет подробнее рассмотрен ниже.

Аллиловый спирт [103]. В этом случае в спектре образующихся радикалов обнаруживается сверхтонкое расщепление только из-за конфигурационного взаимодействия, поэтому расщепление много меньше и ближе к расщеплению в ароматических ионах (рис. 32).

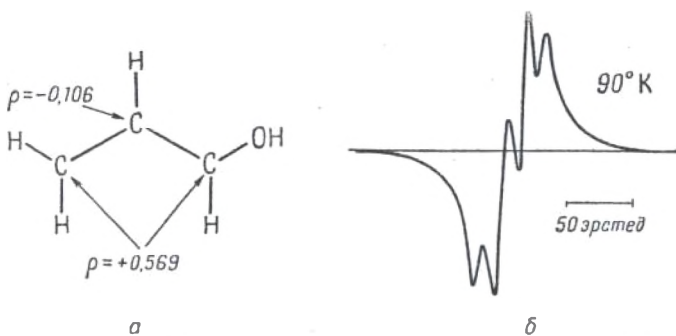


Рис. 32. Спектр радикала, образованного в аллиловом спирте [101].

а — структурная формула с предсказываемыми спиновыми плотностями;
б — производная полученного спектра.

После удаления α -водорода остается ненасыщенная система с π -связями между тремя атомами С, и сверхтонкое взаимодействие теперь происходит с протонами, присоединенными к двум конечным атомам углерода.

При проведенных недавно подробных расчетах Мак-Коннелл нашел для спиновой плотности у концевых атомов углерода аллильного радикала значение $+0,569$, а у центрального атома значение $-0,106$. Если принять параметр расщепления равным 23 эрстедам, то величина расщепления равна $23 \cdot 0,569 = 13$, т. е. близка к наблюдаемой (12 ± 2).

Другие спирты дают обычно более сложные спектры [73, 80]; это указывает на присутствие не одного, а нескольких типов радикалов и на возможное образование водородных связей. Однако основным процессом является, по-видимому, отрыв α -водорода первичным радикалом OH . Например, если спектр ЭПР в случае метанола представляет собой плохо разрешенный триплет, то он может быть обусловлен радикалом CH_2OH , а если синглет в совокупности с дублетом, то радикалами $\text{CH}_3\dot{\text{O}}$ или $\dot{\text{O}}\text{H}$. На возможность первого случая указывает сходство со спектрами других спиртов, облученных при 90°K , для которых можно ожидать возникновения радикалов, содержащих концевые метиленовые группы ($-\dot{\text{C}}\text{H}_2$). Это относится к третичному бутанолу $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ и третичному амилловому спирту $\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{COH}$; для них расщепление, как и в случае CH_3OH , равно 17 эрстед.

Когда температуру облучения повышают до 110°K , в спектрах всех трех спиртов становится интенсивной квинтетная структура, которая, по-видимому, присутствует и при 90°K . Она появляется также при длительном облучении, что позволяет предположить медленную перегруппировку в твердом веществе. Эти пять линий показывают, что в значительной степени может происходить образование бирадикала из двух соседних групп $-\dot{\text{C}}\text{H}_2$.

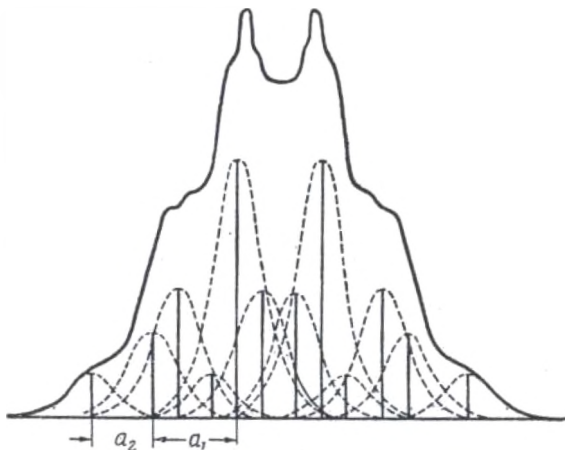
При долгом облучении аллилового спирта при 90°K был также обнаружен этот дополнительный квинтет, что служит указанием на одновременное протекание какого-то неизвестного процесса.

Влияние температуры на спектры спиртовых радикалов может быть связано и с другими факторами. На это указывают опыты с *n*-пропанолом и изопропанолом.

Спирты с прямой цепью (n -C₃, C₄, C₅, C₆) при температурах, близких к 77° K, дают спектр из шести линий, причем каждая линия имеет некоторую структуру. Это свидетельствует о том, что неспаренный электрон взаимодействует с пятью почти эквивалентными протонами и что радикал, по-видимому, имеет структуру $\text{CH}_3-\dot{\text{C}}\text{H}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$. Такое сверхтонкое расщепление, вероятно, обусловлено сверхсопряжением, и для гамильтониана можно написать уравнение:

$$\mathcal{H} = g\beta H_0 S_z + \left[\sum_k^{\text{CH}_3} a_1 I_{kz} + \sum_k^{\text{CH}_2} a_2 I_{kz} + a_3 I_{kz} \right] S_z.$$

Отсюда легко определить энергию сверхтонкого взаимодействия. Если принять для констант значения $a_1 = 29$,

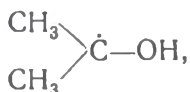


Р и с. 33. Вычисленная кривая поглощения и предполагаемый спектр радикалов, образованных в n -пропанол [73].

$a_2 = 20$, $a_3 < 14$ эрстед и считать, что каждая компонента имеет гауссову форму с шириной на полувысоте линии, равной 14,5 эрстед, получается интегральный спектр, который хорошо совпадает с наблюдаемым (рис. 33). При 110° K в спектре оставалась лишь одна очень интенсивная линия.

Для вторичного спирта (изопропанол) наблюдались иные изменения (рис. 34). Приведенный спектр из семи линий получался лишь при более высокой температуре (110°K), а шесть линий возникали только при 77°K .

Спектр из семи линий при 110°K отвечает радикалу



шесть протонов которого считаются эквивалентными. Чтобы объяснить уменьшение числа линий, следует предположить, что при более низких температурах движения метильных групп замораживаются таким образом, что один из шести атомов водорода больше не участвует в сверхтонком взаимодействии. Это может произойти, например, в случае, если вращение метильных групп прекращается и протоны просто перескакивают, занимая различные положения равновесия. В одной из этих метильных групп будут поэтому иметься два протона, находящиеся выше и ниже плоскости, в которой происходит сверхсопряжение с $2p\pi$ -орбитой углерода, а третий протон находится на самой узловой плоскости и поэтому не эффективен [101]. В другой метильной группе протоны, находясь в равновесном положении, слегка повернуты относительно первой метильной группы (в этом положении они находятся дальше от протонов первой метильной группы) и ни один из этих протонов не располагается в узловой плоскости. Поэтому взаимодействовать с $2p\pi$ -орбитой углерода будут пять протонов. Каждая

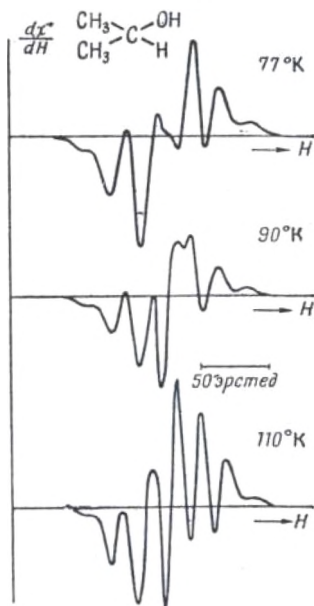


Рис. 34. Спектры ЭПР радикалов, образованных в изопропанол, при различных температурах [73].

из шести линий, образующихся при этом, может расщепляться на две вследствие какого-либо дополнительного взаимодействия с оставшимся протоном.

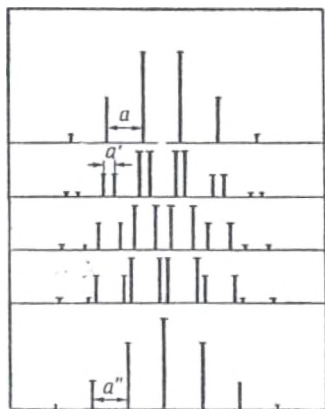


Рис. 35. Изменение спектра радикала, образованного в изопропанолe, с температурой; спектр изменяется по мере изменения взаимодействия с дополнительным протоном [101].

Обозначим расстояние между возникающими при расщеплении линиями через a' . Оно будет меняться от нуля до величины, равной расстоянию для других пяти протонов (a). При постепенном изменении температуры спектр усложняется, пока при некотором значении не возникает семь линий, как показано на рис. 35. Из расстояний между 7 линиями спектра (a'') при 110°K найдено, что $5a + a' = 6a''$; это указывает на постоянство плотности неспаренного спина, проникающего в эти две метильные группы.

Спектр продуктов облучения этанола с достаточной точностью совпадал со спектрами, полученными Зельдесом и

Ливингстоном, особенно в тех случаях, когда исследовалось влияние температуры. Однако до настоящего времени эти спектры не удалось точно интерпретировать.

III. ПОЛИМЕРЫ

Полимеризация виниловых мономеров может проводиться в условиях, при которых происходит осаждение образующегося полимера. Обнаружено, что радикалы, ответственные за полимеризацию, частично стабилизируются в этом твердом веществе, и из-за замедленной здесь диффузии затрудняется их рекомбинация [14]. Это обстоятельство можно использовать, чтобы исследовать природу этих радикалов, а также детально изучить кинетические процессы, связанные с полимеризацией в химических и в биологических системах.

1. Химические исследования

Специфические особенности процесса проиллюстрируем на примере полимеризации смесей стирола с малеиновым ангидридом А (инициированной динитрилом азодиизомасляной кислоты) в отсутствие растворителя [9]. При увеличении содержания малеинового ангидрида наступал момент выпадения сополимера в осадок из жидкой фазы. Этот момент отмечался по значительному ускорению реакции, скорость которой до этого медленно увеличивалась. Кривая, иллюстрирующая данный эффект, приведена на рис. 36.

Ускорение наблюдалось также в других условиях, но его нельзя было связать с образованием геля. Например, для случая акрилонитрила при 60°С автокатализ прекращался, когда степень превращения достигала 20%. Так как рекомбинация радикалов, находящихся на концах цепей, постепенно замедляется, такое ускорение формально объяснимо.

Другой характерной особенностью является эффект последствия, который при реакциях гомогенной фотополимеризации не зависит от длительности облучения (за исключением случаев, когда облучение производится в течение весьма непродолжительного времени). Однако в опытах с акрилонитрилом величина последствия

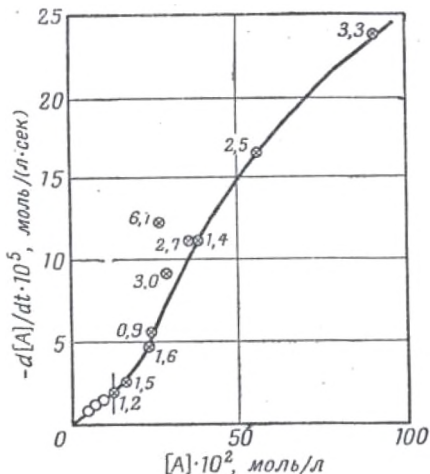


Рис. 36. Зависимость скорости реакции малеинового ангидрида (А) от его концентрации в случае неразбавленного стирола.

Инициатор — 0,025% динитрила азодиизомасляной кислоты при 60°С. Кружки относятся к гомогенной реакции. Перечеркнутые кружки соответствуют выпадению полимера в осадок в ходе реакции. Вертикальной чертой отмечен переход от гомогенной к гетерогенной системе [9].

увеличивалась со временем облучения, причем последующие облучения постоянной длительности вызывали обычно все большие пост-эффекты. По-видимому, осаждающийся полимер сохраняет способность к иницированию, которая медленно уменьшается со временем. Эту способность можно продемонстрировать, нагревая смесь мономера с выпавшим в осадок полимером и оставшимся инициатором до 60°C . В этом случае сначала наблюдалось резкое увеличение степени полимеризации (на 10%), после чего скорость реакции уменьшалась до значения, характерного для 60°C .

В окклюзионной теории гетерогенной полимеризации, предложенной Бемфордом и Дженкинсом [10], предполагается, что большинство полимерных радикалов выпадает в осадок в процессе своего роста в виде плотных клубков. Средняя реакционная способность таких радикалов уменьшена как из-за того, что концевые группы некоторых радикалов попадают внутрь клубка, так и вследствие присоединения радикала к неактивному полимеру.

Степень окклюзии при полимеризации связана с количеством и средним размером полимерных частиц; она возрастает при увеличении обоих этих параметров, и при этом происходит уменьшение коэффициента обрыва. Влияние ее на другие кинетические параметры гораздо меньше (оно проявляется лишь в связи с тем, что окклюзия приводит к замедлению диффузии мономера к радикалу). Концентрация инициатора также влияет на степень окклюзии, и с увеличением ее скорость реакции возрастает быстрее, чем в том случае, когда изменение ее следует обычному закону квадратного корня. Это было подтверждено на опыте.

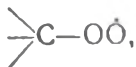
Концентрация стабилизированных радикалов при полимеризации акрилонитрила оценивалась химическим методом. Бемфорд и Дженкинс [13] проводили эти измерения, используя стабильные радикалы α , α -дифенил- β -пикрилгидразила (ДФПГ), концентрация которых определялась колориметрически. Это вещество смешивали в вакууме с твердым полимером, смесь нагревали до 60°C и через некоторое время измеряли уменьшение интенсивности окраски. Таким путем определяли коли-

чество радикалов ДФПГ, присоединившихся к полимерным радикалам. Согласно полученным результатам, количество захваченных радикалов составляло приблизительно 1% от полного их количества. Эта величина, очевидно, является нижним пределом.

2. Исследования с помощью метода ЭПР

Результаты Бемфорда и Дженкинса были подтверждены в исследованиях методом ЭПР, применение которого особенно целесообразно при разрешении проблем такого рода. Реакция полимеризации акрилонитрила проводилась обычно до тех пор, пока степень превращения не достигала 20%. Затем отгоняли не вступивший в реакцию мономер и катализатор, а оставшийся полимер запаивали под вакуумом в ампуле. Спектр ЭПР регистрировали как при комнатной температуре и длине волны 3 см, так и при 90° К и 20° К при длине волны 1,25 см. Наблюдалась линия поглощения с фактором расщепления $2,00 \pm 0,01$ и шириной 20 эрстед, интенсивность которой свидетельствовала о том, что было стабилизировано по крайней мере 1—2% образовавшихся радикалов. Результаты более поздней работы показали, что может быть стабилизировано до 10—12% радикалов. Эти данные находятся в соответствии с результатами, полученными кинетическим методом.

Когда в прибор, где находился образец, вводился воздух, линия постепенно слабела и наконец исчезала. По-видимому, молекулы O_2 могут диффундировать в полимерные клубки и образовывать промежуточные перекисные радикалы

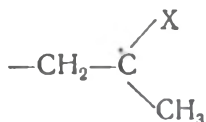


от которых отщепляются радикалы $HO_2\cdot$, взаимодействующие затем с образованием нерадикальных продуктов.

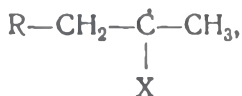
Пригодность метода ЭПР была продемонстрирована ранее Френкелем, Хиршоном и Уоллингом [68] в исследованиях трехмерной полимеризации гликольдиметакрилата. Наблюдалась система линий шириной 100 эрстед,

которая не зависела от природы инициатора. Такой же спектр был обнаружен при полимеризации метилметакрилата. О нем еще ранее сообщали Шнейдер, Дэй и Штейн [202], которые облучали полиметилметакрилат рентгеновскими лучами.

Систематические исследования проводили Инграм, Саймонс и Таунсенд (в некоторых из них принимали участие Бемфорд и Дженкинс) и Мельвиль, Уиффен и др. Наиболее важным результатом было обнаружение сложных спектров, являющихся суперпозицией спектров из четырех и пяти линий, при исследовании полимеризации метилметакрилата и некоторых его производных [1]. Хотя эти спектры указывают на присутствие двух типов радикалов, такой вывод не согласуется с наблюдением аналогичных спектров при облучении полимеров. Поэтому обе группы исследователей приписывают этот спектр одному радикалу



Эта интерпретация является наиболее приемлемой из всех возможных, и она была подтверждена в работах Инграма и др. [104]. Эти авторы наблюдали спектр из шести линий для радикалов, образующихся из мономера при низкотемпературном фотолизе его смеси с небольшим количеством H_2O_2 . Предполагаемый радикал имеет строение



где пять атомов водорода в α - и β -положениях почти эквивалентны. Они дают в спектре 6 линий. Так как структура такого же типа ожидается для окклюдированных полимерных радикалов (и, возможно, также для радикалов, образующихся в полимере при γ -облучении), то интересно выяснить причину различия между спектром мономера (из шести линий) и спектрами полимерного радикала (из четырех или пяти линий). Это разли-

чие можно объяснить, предположив, что в полимерном радикале один или два из пяти атомов водорода, находящихся в β -положении, не могут вступать во взаимодействие с неспаренным электроном.

Окончательных заключений о структуре радикала пока еще сделать нельзя. Весьма вероятно [1], что атом

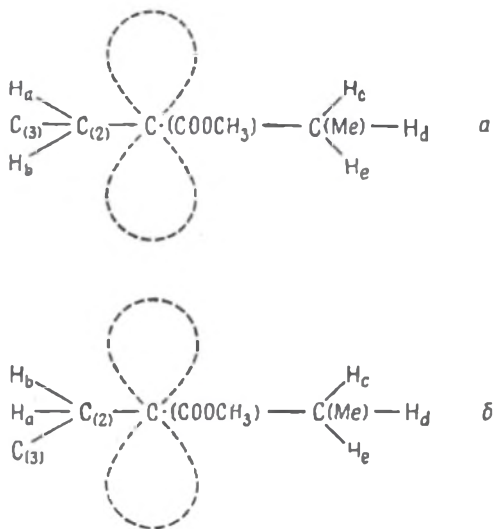
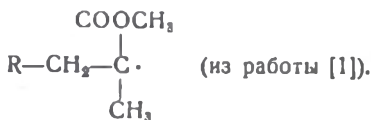


Рис. 37. Возможные конфигурации связей для радикала



углерода, обладающий неспаренным электроном, соединяется с соседними атомами углерода гибридными sp^2 -связями, причем p -орбита неспаренного электрона перпендикулярна этим связям. Эта структура изображена на рис. 37 в плоскости sp^2 (в молекуле содержится также группа COOCH_3).

Атомы водорода H_a , H_b , H_c и H_e одинаково взаимодействуют с $2p$ -орбитой атома C. Атом же H_d расположен

в узловой плоскости, и его взаимодействие является очень слабым. Таким путем можно объяснить пять линий спектра. Можно предположить другую конфигурацию, при которой С не находится в плоскости sp^2 , и потому атом Н₃ способен только к слабому взаимодействию; это приводит к спектру из четырех линий. Понимается, что частота вращения метильной группы мала по сравнению с шириной линии.

Инграм [104], однако, предполагает, что при 90° К вращение СН₃ происходит быстро. Но для плотных полимерных клубков возможны лишь определенные конфигурации. Одно из требований состоит в том, что один или два атома Н должны находиться в положениях, в которых они не могут сильно взаимодействовать, и поэтому возникают спектры из четырех или пяти линий. В настоящее время оба объяснения кажутся приемлемыми.

Современные исследования включают работы по определению концентрации стабилизированных радикалов в процессе полимеризации [5] и некоторые опыты, в которых полимеры подвергались облучению [2]. В работе [2] собраны ссылки на более ранние исследования. Вопросы, относящиеся к этой области, а также связанные с изучением условий образования и обнаружением радикалов при пиролизе и в биологических системах, подробно рассмотрены в книге Инграма [101], а также в статьях Бемфорда и Дженкинса [14] и Коммонера [43].

ЛИТЕРАТУРА

1. Abraham R. J., Melville H. W., Ovenall D. W., Whiffen D. H., *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 1133 (1958).
2. Abraham R. J., Whiffen D. H., *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 1291 (1958).
3. Alger R. S., Drahmann J. B., Anderson T. H., *Bull. Amer. Phys. Soc. (II)*, **1**, 379 (1956).
4. Anderson T. H., Alger R. S., *Bull. Amer. Phys. Soc. (II)*, **1**, 379 (1956).
5. Atherton N. M., Melville H. W., Whiffen D. H., *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 1300 (1958).
6. Badin E. J., *J. Amer. chem. Soc.*, **70**, 3651 (1948).
7. Badin E. J., *Third Symposium on Combustion*. Baltimore, Williams and Wilkins; p. 382, 1949. См. перевод в сб. Вопросы горения, ч. 2, стр. 147, Издательство (1953).
8. Baldwin R. R., Simmons R. F., *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 955, 964 (1957).
9. Bamford C. H., Barb W. G., *Disc. Faraday Soc.*, **14**, 208 (1953).
10. Bamford C. H., Barb W. G., Jenkins A. D., Onyon P. F., *The Kinetics of Vinyl Polymerization by Radical Mechanisms*, London, Butterworths; Ch. 4, 1958. См. перевод: Бамфорд К., Барб У., Дженкинс А., Онъон П., *Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений*, Издательство (1961).
11. Bamford C. H., Ingram D. J. E., Jenkins A. D., Symons M. C. R., *Nature*, London, **175**, 894 (1955).
12. Bamford C. H., Jenkins A. D., *Proc. Roy. Soc.*, **A 216**, 515 (1953).
13. Bamford C. H., Jenkins A. D., *Proc. Roy. Soc.*, **A 228**, 220 (1955).
14. Bamford C. H., Jenkins A. D., *Disc. Faraday Soc.*, Sheffield, 1958.
15. Bass A. M., Broida H. P., *Phys. Rev.*, **101**, 1740 (1956).
16. Bass A. M., Broida H. P., *J. Molecular Spectr.*, **2**, 42 (1958).
17. Baulch D. L., Duncan J. F., *Quart. Rev. chem. Soc.*, London, **12**, 133 (1958).
18. Becker E. D., Pimentel G. C., *J. chem. Phys.*, **25**, 224 (1956).
19. Becker E. D., Pimentel G. C., Van Thiel M., *J. chem. Phys.*, **26**, 145 (1957).

20. Bijl D., Kainer H., Rose-Innes A. C., *Nature, London*, 174, 830 (1954).
21. Blades H., Winkler C. A., *Canad. J. Chem.*, 29, 1022 (1951).
22. Blanchard L. P., LeGoff P., *Mass Spectrometry*, 1958, London; Institute of Petroleum.
23. Broida H. P., *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 67, 530 (1957).
24. Broida H. P., *Endeavour*, 17, 208 (1958).
25. Broida H. P., Lutes O. S., *J. chem. Phys.*, 24, 484 (1956).
26. Broida H. P., Pellam J. R., *Phys. Rev.*, 95, 845 (1954).
27. Broida H. P., Pellam J. R., *J. chem. Phys.*, 23, 409 (1955).
28. Broida H. P., Peyron M., *J. Phys. Radium*, 18, 593 (1957).
29. Broida H. P., Peyron M., *J. Phys. Radium*, 19, 480 (1958).
30. Broida H. P., Peyron M., *J. chem. Phys.*, 28, 725 (1958).
31. Bridge N. K., Porter G., *Proc. Roy. Soc., A* 244, 259; 276 (1958).
32. Broom R. F., Rose-Innes A. C., *J. sci. Instrum.* 33, 420 (1956).
33. Brown H. W., *Disc. Faraday Soc.*, Sheffield, 1958.
34. Brown H. W., Pimentel G. C., *J. chem. Phys.*, 29, 883 (1958).
35. Campbell R. W., Rodebush W. H., *J. chem. Phys.*, 4, 293 (1936).
36. Catalano E., Milligan D. E., *J. chem. Phys.*, 30, 45 (1959).
37. Chestnut D. B., *J. chem. Phys.*, 29, 43 (1958).
38. Chilton H. T. J., Porter G., Strachan E. E., *Disc. Faraday Soc.*, Sheffield, 1958.
39. Clement J. R., Quinnett E. H., *Rev. sci. Instrum.*, 23, 213 (1952).
40. Cole T., Harding J. T., *J. chem. Phys.*, 28, 993 (1958).
41. Cole T., Harding J. T., Pellam J. R., Yost D. M., *J. chem. Phys.*, 27, 593 (1957).
42. Cole T., McConnell H. M., *J. chem. Phys.*, 29, 451 (1958).
43. Commoner B., Townsend J., Pake G. E., *Nature, London*, 174, 689 (1954).
44. Cooper C. D., Lichtenstein M., *Phys. Rev.*, 109, 2026 (1958).
45. Debeau D. E., *Phys. Rev.*, 62, 302A (1942).
46. Dewar J., *Proc. roy. Instn. G. B.*, 14, 398, 665 (1894—5).
47. Dewar J., *Proc. Roy. Soc., A* 68, 360 (1901).
48. Dewar J., Jones H. O., *Proc. Roy. Soc., A* 83, 526 (1910).
49. Dewar J., Jones H. O., *Proc. Roy. Soc., A* 85, 574 (1911).
50. Dixon J. K., Steiner W., Z., *phys. Chem.*, B 17, 327 (1932).
51. Donn B., Urey H. C., *Mém. Soc. Sci. Liège*, 18, 124 (1957).
52. Dows D. A., Pimentel G. C., Whittle E., *J. chem. Phys.*, 23, 1606 (1955).
53. Duerig W. H., Mador I. L., *Rev. sci. Instrum.*, 23, 421 (1952).
54. Dushman S., *Scientific Foundations of Vacuum Technique*, New York; Wiley (1940). См. перевод: Дешман С., *Научные основы вакуумной техники*, Издатинлит (1950).
55. Dyne P. J., Ramsay D. A., *J. chem. Phys.*, 20, 1055 (1952).

56. Edwards J. W., Hashman J. S., J. Amer. chem. Soc., In press.
57. Egerton A. C., Minkoff G. J., Proc. Roy. Soc., A **191**, 145 (1947).
58. Everett A. J., Minkoff G. J., Trans. Faraday Soc., **52**, 971, 980, 986 (1956).
59. Evans D. F., Nature, London, **176**, 777 (1955).
60. Ferguson R. E., Broida H. P., Fifth Symposium on Combustion, p. 754, 1955, New York; Reinhold.
61. Field F. H., Franklin J. L., Electron Impact Phenomena, 1957, New York; Academic Press.
62. Foner S. N., Cochran E. L., Bowers V. A., Jen C. K., Phys. Rev. Litrs., **1**, 91 (1958).
63. Foner S. N., Hudson R. L., J. chem. Phys., **28**, 719 (1958).
64. Foner S. N., Hudson R. L., J. chem. Phys., **29**, 442 (1958).
65. Foner S. N., Jen C. K., Cochran E. L., Bowers V. A., J. chem. Phys., **28**, 351 (1958).
66. Fontana B. J., J. appl. Phys., **29**, 1668 (1958).
67. Fraenkel G. K., Ann. N. Y. Acad. Sci., **67**, 546 (1957).
68. Fraenkel G. K., Hirshon J. M., Walling C., J. Amer. chem. Soc., **76**, 3606 (1954).
69. Franck J., Rabinowitch E., Trans. Faraday Soc., **30**, 120 (1934).
70. Franklin J. L., Herron J. T., Brandt P., Dibeler V., J. Amer. chem. Soc., **80**, 6188 (1958).
71. Fisk J. B., Hagstrum H. D., Hartman C. D., Bell. Syst. Tech. J., **25**, 167 (1946).
72. Frost A. A., Oldenberg O., J. chem. Phys., **4**, 642 (1936).
73. Fujimoto M., Ingram D. J., E. Trans. Faraday Soc., **54**, 1304 (1958).
74. Gager W., Rice F. O., J. chem. Phys., **31**, 564 (1959).
75. Geib K. H., J. chem. Phys., **4**, 391 (1936).
76. Geib K. H., Harteck P., Ber. dtsh. chem. Ges., **B65**, 1551 (1932).
77. Geib K. H., Harteck P., Ber. dtsh. chem. Ges., **B66**, 1815 (1933).
78. Geib K. H., Harteck P. Z., phys. Chem., **A170**, 1 (1934).
79. Ghosh D. K., Whiffen D. H., Disc. Faraday Soc., Sheffield, 1958.
80. Gibson J. F., Ingram D. J. E., Symons M. C. R., Townsend M. G., Trans. Faraday Soc., **53**, 914 (1957).
81. Giguère P. A., J. chem. Phys., **22**, 2085 (1954).
82. Giguère P. A., Harvey K. B., J. chem. Phys., **25**, 373 (1956).
83. Giguère P. A., Secco E. A., Eaton R. S., Disc. Faraday Soc., **14**, 104 (1953).
84. Giguère P. A., Secco E. A., J. Phys. Radium **15**, 508 (1954).
- 84a. Gilmore E. H., Gibson G. E., McClure D. S., J. Chem. Phys., **20**, 829 (1952); **23**, 399 (1955).
85. Glocker G., Lind S. C., The Electrochemistry of Gases and Other Dielectrics, 1939, New York; Wiley.

86. Golden S., J. chem. Phys., 29, 61 (1958).
87. Gomberg M., Ber. Dtsch. Chem. Ges., 33, 3150 (1900).
88. Горбанев А. И., Кайтмазов С. Д., Прохоров А. М., Ценципер А. Б., ЖФХ, 31, 515 (1957).
89. Gordy W., McCormick G. G., J. Amer. chem. Soc., 78, 3243 (1956).
90. Harvey K. B., Bass A. M., J. Molecular Spectr., 2, 405 (1958).
91. Harvey K. B., Brown H. W., J. Chim. phys., 56, 745 (1959).
92. Haser L., C. R. Acad. Sci., Paris 241, 742 (1955).
93. Herron J. T., Franklin J. L., Brandt P., Dibeler V. H., J. chem. Phys., 29, 230 (1958).
94. Herzberg G., Shoosmith, J., Canad. J. Phys., 34, 523 (1956).
95. Herzfeld C. M., Phys. Rev., 107, 1239 (1957).
96. Herzfeld C. M., Broida H. P., Phys. Rev., 101, 606 (1956).
97. Hogg M. A. P., Spice J. E., J. chem. Soc. 3971 (1957).
98. Hogg M. A. P., Spice J. E., J. chem. Soc. 4197 (1958).
99. Hörl E. M., Disc. Faraday Soc., Sheffield, 1958.
100. Houtman J. P. M., van den Berg K., Heertjes P. M., Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 62, 672 (1943).
101. Ingram D. J. E., Free Radicals as Studied by Electron Spin Resonance, 1958, London; Butterworths. См. перевод: Инграм Д., Электронный парамагнитный резонанс в свободных радикалах, Издательство (1961).
102. Ingram D. J. E., Hodgson W. G., Parker C. A., Rees W. T., Nature, London, 176, 1227 (1955).
103. Ingram D. J. E., Symons M. C. R., Disc. Faraday Soc., Sheffield, 1958.
104. Ingram D. J. E., Symons M. C. R., Townsend M. G., Trans. Faraday Soc., 54, 409 (1958).
105. Ingold C. K., King G. W., J. chem. Soc., 2708 (1953).
106. Jablónski A., Z. Phys., 94, 38 (1955).
107. Jackson J. L., Advanced Propulsion Systems Symp., Los Angeles, 1957.
108. Jackson J. L., J. Chim. phys., 56, 771 (1959).
109. Jackson J. L., Montroll E. W., J. chem. Phys., 28, 1101 (1958).
110. Jackson W. F., J. Amer. chem. Soc., 57, 82 (1935).
111. Jarret H. S., Sloan G. J., Vaughan W. R., J. chem. Phys., 25, 697 (1956).
112. Jen C. K., Foner S. N., Cochran E. L., Bowers V. A., Phys. Rev., 104, 846 (1956).
113. Jen C. K., Foner S. N., Cochran E. L., Bowers V. A., Phys. Rev., 112, 1169 (1958).
114. Jennings K. R., Linnett J. W., Quart. Rev. chem. Soc. London, 12, 116 (1958).
115. Jones R. A., Winkler C. A., Canad. J. Chem., 29, 1010 (1951).
116. Kasha M., Chem. Rev., 41, 401 (1947).

117. Kistiakowsky G. B., Volpi G. G., J. chem. Phys., 27, 1141 (1957).
118. Klein R., Scheer M. D., Disc. Faraday Soc., Sheffield 1958.
119. Klein R., Scheer M. D., J. Amer. chem. Soc., 80, 1007 (1958).
120. Klein R., Scheer M. D., J. phys. Chem., 62, 1011 (1958).
121. Laidler K. J., Chemical Kinetics of Excited States, 1955, Oxford; University Press.
122. Lavin G. I., Bates J. R., Proc. Nat. Acad. Sci., Wash., 16, 804 (1930).
123. Lavin G. I., Stewart F. B., Proc. Nat. Acad. Sci., 15, 829 (1929).
124. Leach S., Migirdicyan E., Grajcar L., J. Chim. phys., 56, 749 (1959).
125. LeGoff P., Blanchard L. P., Disc. Faraday Soc., Sheffield, 1958.
126. Lewis G. N., Bigeleisen J., J. Amer. chem. Soc., 65, 520 (1943).
127. Lewis G. N., Bigeleisen J., J. Amer. chem. Soc., 65, 2419, 2424 (1943).
128. Lewis G. N., Kasha M., J. Amer. chem. Soc., 66, 2100 (1944).
129. Lewis G. N., Lipkin D., J. Amer. chem. Soc., 64, 2801 (1942).
130. Lewis G. N., Lipkin D., Magel T., J. Amer. chem. Soc., 63, 3005 (1941).
131. Lewis P., Astrophys J., 12, 8 (1900).
132. Linnett J. W., Marsden D. G. H., Proc. Roy. Soc., A 234, 489, 504 (1956).
133. Linschitz H., Disc. Faraday Soc., Sheffield, 1958.
134. Linschitz H., Berri M. G., Schweitzer D., J. Amer. chem. Soc., 76, 5833 (1954).
135. Linschitz H., Rennert J., Korn T. M., J. Amer. chem. Soc., 76, 5839 (1954).
136. Liveing G. D., Dewar J., Phil. Mag., 38, 235 (1894).
137. Livingston R., Ghormley J., Zeldes H., J. chem. Phys., 24, 483 (1956).
138. Livingston R., Zeldes H., Taylor E. H., Phys. Rev., 94, 725 (1954).
139. Livingston R., Zeldes H., Taylor E. H., Disc. Faraday Soc., 19, 166 (1955).
140. Loeb L. B., Basic Processes of Gaseous Electronics, 1955, Berkeley, University of California Press. См. перевод предыдущего издания: Леб Л. Основные процессы электрических разрядов в газах, Гостехтеоретиздат (1950).
141. Lossing F. P., Ann., N. Y. Acad. Sci., 67, 499 (1957).
142. Luck C. F., Gordi W., J. Amer. chem. Soc., 78, 3240 (1956).
143. Lunt R. W., Mills J. E., Trans. Faraday Soc., 31, 786 (1935).
144. McCarthy R. L., J. chem. Phys., 22, 1360 (1954).
145. McConnell H. M., J. chem. Phys., 29, 1422 (1958).
146. McConnell H. M., Chestnut D. B., J. chem. Phys., 27, 984 (1957).
147. McGee H. A., Wharton W. W., Chem. Engng. News 36, № 52, p. 26 (1958).

148. McLennan J. C., Proc. Roy. Soc., A 120, 327 (1928).
149. McLennan J. C., Ireton H. J. C., Samson E. W., Proc. Roy. Soc., A 120, 303 (1928).
150. McLennan J. C., Ireton H. J. C., Thomson K., Proc. Roy. Soc., A 116, 1 (1927).
151. McLennan J. C., McLeod J. H., Proc. Roy. Soc., A 115, 515 (1927).
152. McLennan J. C., Samson E. W., Ireton H. J. C., Trans. Roy. Soc. Can., 23, 25 (1929).
153. McLennan J. C., Shrum G. M., Proc. Roy. Soc., A 106, 138 (1924).
154. McLennan J. C., Shrum G. M., Proc. Roy. Soc., A 108, 501 (1925).
155. Mador I. L., J. chem. Phys., 22, 1617 (1954).
156. Mador I. L., Williams M. C., J. chem. Phys., 22, 1627 (1954).
157. Matheson M. S., Disc. Faraday Soc., Sheffield, 1958.
158. Matheson M. S., Smaller B. J., chem. Phys. 23, 521 (1955).
159. Milligan D. E., Brown H. W., Pimentel G. C., J. chem. Phys., 25, 1080 (1956).
160. Milligan D. E., Pimentel G. C., J. chem. Phys., 29, 1405 (1958).
161. Minkoff G. J., Disc. Faraday Soc., 2, 151 (1947).
162. Minkoff G. J., Disc. Faraday Soc., 14, 141 (1953).
163. Minkoff G. J., Canad. J. Chem., 36, 131 (1958).
164. Minkoff G. J., Scherber F. I., J. chem. Phys., 28, 992 (1958).
165. Minkoff G. J., Scherber F. I., Gallagher J. S., J. chem. Phys., 30, 753 (1959).
166. Norman I., Porter G., Nature, London, 174, 508 (1954).
167. Norman I., Porter G., Proc. Roy. Soc., A 230, 399 (1955).
168. Norrish R. W. G., Thrush B. A., Quart. Rev. chem. Soc., London, 10, 149 (1956).
169. Oldenberg O., J. chem. Phys., 17, 1059 (1949).
170. Papazian H. A., J. chem. Phys., 27, 813 (1957).
171. Peiser H. S., Disc. Faraday Soc., Sheffield, 1958.
172. Peyron M., Broida H. P., J. chem. Phys., 30, 139 (1959).
173. Peyron M., Hörl E. M., Brown H. W., Broida H. P., J. Chim. phys., 56, 736 (1959).
174. Pimentel G. C., J. Amer. chem. Soc., 80, 62 (1958).
175. Поляков М., Лифанов Е., Носенко Д., Acta phys.-chem. URSS, 10, 441 (1939) и серия следующих статей.
176. Porter G., Molecular Spectroscopy, London; Institute of Petroleum In press. See also Porter G., Strachan E., Spectrochim. Acta, 12, 299 (1958).
177. Porter G., Strachan E., Trans. Faraday Soc., 54, 1595 (1958).
178. Porter G., Wright F. J., Trans. Faraday Soc., 51, 1469 (1955).
179. Ramsay D. A., Ann. N. Y. Acad. Sci., 67, 485 (1957).

180. Reid C., *Excited States in Chemistry and Biology*, 1957, London; Butterworths. См. перевод: Рид С., *Возбужденные электронные состояния в химии и биологии*, Издательство (1960).
181. Reid C., *Quart. Rev. chem. Soc.*, London, 12, 205 (1958).
182. Reitz D. C., Weissman S. I., *J. chem. Phys.*, 27, 968 (1957).
183. Rice F. O., *J. chem. Phys.*, 24, 1259 (1956).
184. Rice F. O., Ditter J., *J. Amer. chem. Soc.*, 75, 6066 (1953).
185. Rice F. O., Freamo M., *J. Amer. chem. Soc.*, 73, 5529 (1951).
186. Rice F. O., Freamo M., *J. Amer. chem. Soc.*, 75, 548 (1943).
187. Rice F. O., Grelecki C., *J. Amer. chem. Soc.*, 79, 1880 (1957).
188. Rice F. O., Potocki R., Gosselin K., *J. Amer. chem. Soc.*, 75, 2003 (1953).
189. Rice F. O., Scherber F. I., *J. Amer. chem. Soc.*, 77, 291 (1955).
190. Rice F. O., Sparrow C., *J. Amer. chem. Soc.*, 75, 848 (1953).
191. Robertson A. J. B., *Mass Spectrometry*, 1954, London; Methuen.
192. Robinson G. W., McCarty M., Jr., *J. chem. Phys.*, 28, 349 (1958).
193. Robinson G. W., McCarty M., Jr., *J. chem. Phys.*, 28, 350 (1958).
194. Robinson G. W., McCarty M., Jr., *Disc. Faraday Soc.*, Sheffield, 1958.
196. Rodebush W. H., Keizer C. R., McKee F. S., Quagliano J. V., *J. Amer. chem. Soc.*, 69, 538 (1947).
196. Rodebush W. H., Wende C. W., Campbell R. W., *J. Amer. chem. Soc.*, 59, 1924 (1937).
197. Ruehrwein R. A., Hashman J. S., *J. chem. Phys.*, 64, 1317 (1960).
198. Ruehrwein R. A., Hashman J. S., Edwards J. W., *J. phys. Chem.*, 30, 823 (1959).
199. Sanders T. M., Schawlow A. L., Dousmanis G. C., Townes C. H., *J. chem. Phys.*, 22, 245 (1954).
200. Schiff H. I., *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 67, 518 (1957).
201. Schmidt G. C., *Ann. Phys. Lpz.*, 58, 103 (1936).
202. Schneider E. E., Day M. J., Stein G., *Nature*, London, 168, 645 (1951).
203. Schoen L. J., Kuentzel L. E., Broida H. P., *Rev. sci. Inst.*, 29, 633 (1958).
204. Shuler K. E., Laidler K. J., *J. chem. Phys.*, 17, 1356 (1949).
205. Smaller B., Matheson M. S., *J. chem. Phys.*, 28, 1169 (1958).
206. Smaller B., Matheson M. S., Yasaitis E. L., *Phys. Rev.*, 94, 202 (1954).
207. Smith W. V., *J. chem. Phys.*, 11, 110 (1943).
208. Sowden R. G., Davidson N., *J. Amer. chem. Soc.*, 78, 1291 (1956).
209. Steacie E. W. R., *Atomic and Free Radical Reactions*, 2nd ed., 1954, New York; Reinhold.
210. Strutt R., *J. Proc. Roy. Soc.*, A 85, 219 (1911).

211. Symons M. C. R., Townsend M., J. chem. Phys., 25, 1299 (1956).
212. Szego G. C. (a) IXth Ann. Congr. Internat. Astronautical Fed., Amsstn., 1958; (b) Disc. Faraday Soc., Sheffield, 1958.
213. Tinkham M., Strandberg M. P. W., Phys. Rev., 99, 537 (1955).
214. Tollefson E. J., LeRoy D. J., J. chem. Phys., 18, 1057 (1948).
215. Uebersfeld J., J. Chem. phys., 56, 805 (1959).
216. Uebersfeld J., Erb E., C. R., Acad. Sci., Paris, 242, 478 (1956).
217. Van Thiel M., Becker E. D., Pimentel G. C., J. chem. Phys., 27, 95 (1957).
218. Van Thiel M., Becker E. D., Pimentel G. C., J. chem. Phys., 27, 95 (1957).
219. Vegard L., Nature, London, 113, 716 (1924).
220. Vegard L., Nature, London, 114, 357 (1924).
221. Vegard L., Commun. phys. Lab. Univ. Leiden, No. 175 (1924).
222. Vegard L., Ann. Phys. Lpz., 79, 377 (1926).
223. Vegard L., Ann. Phys. Lpz., 6, 487 (1930).
224. Vegard L., Z. Phys., 79, 471 (1932).
225. Vegard L., Keesom W. H., Commun. phys. Lab. Univ. Leiden, No. 186 (1927).
226. Vegard L., Keesom W. H., Verh. Akad. Wet. Amst., 33, 10 (1930).
227. Vegard L., Keesom W. H., Commun. phys. Lab. Univ. Leiden, No. 205b (1930).
228. Vegard L., Onnes H. K., Keesom W. H., C. R. Acad. Sci., Paris, 180, 1084 (1925).
229. Vegard L., Onnes H. K., Keesom W. H., Commun. phys. Lab. Univ. Leiden, No. 183 (1926).
230. Vegard L., Stensholt S., Lkr. norske Vidensk Akad., № 9 (1935).
231. Боеводский В. В., Disc. Faraday Soc., Sheffield, 1958.
232. Wagner E. L., Hornig D. F., J. chem. Phys., 18, 296 (1950).
233. Wall L. A., Brown D. W., Florin R. E., Disc. Faraday Soc., Sheffield, 1958.
234. Walsh A. D., Fuel, London, 33, 247 (1954).
235. Walsh A. D., 7th Symposion on Combustion, p. 183, 1959, London; Butterworths.
236. Warren D. R., Trans. Faraday Soc., 53, 199, 206 (1957).
237. Weissman S. I., J. chem. Phys., 25, 890 (1956).
238. Wexler A. J., J. appl. Phys., 22, 1463 (1951).
239. Whiffen D. H., Quart. Rev. chem. Soc., London, 12, 250 (1958).
240. Whittle E., Dows D. A., Pimentel G. C., J. chem. Phys., 22, 1943 (1954).
241. Wise H., Ablow C. M., J. chem. Phys., 29, 634 (1958).
242. Yarwood J., High Vacuum Technique, 2nd ed., 1948, London; Chapman and Hall. См. перевод: Ярвуд Дж., Техника высокого вакуума, ГЭИ (1960).
243. Zeldes H., Livingston R., J. chem. Phys., 30, 40 (1959).

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
Предисловие к американскому изданию	9
ГЛАВА 1. ВВЕДЕНИЕ	11
I. Краткий исторический обзор	12
II. Цели и области исследований	14
1. Горение	15
2. Химические процессы при низких температурах	15
3. Фотохимия	15
4. Полимеризация и биологические реакции	15
5. Спектроскопия	16
6. Теория твердого состояния	16
7. Вопросы астронавтики и астрофизики	16
А. Высококалорийные топлива	16
Б. Окраска Юпитера	18
В. Реакции в хвостах комет	19
ГЛАВА 2. РАННИЕ РАБОТЫ	20
I. Работы Дьюара и Стратта	20
II. Работы Вегарда и Мак-Леннана	23
III. Реакции в ловушках при низких температурах	33
1. Соединения, содержащие водород и кислород	34
А. Продукты разряда (ранние работы)	34
Б. Вымороженные продукты взрывов при низком давлении (ранние работы)	37
В. Современные проблемы	38
2. Соединения, содержащие азот (NH и NH_2)	45
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА	47
I. Получение радикалов	47
1. Равновесные методы	47
2. Пиролиз	49
3. Фотолиз	50
4. Электрические разряды	52
5. Излучения с высокой энергией (в том числе электронная бомбардировка)	53
II. Аппаратура для исследования низкотемпературных процессов	54
1. Система напуска и откачки газа	54

2. Измерение низких температур	56
3. Конструкция и устройство сосудов Дьюара	59
А. Тепловые свойства металлических сосудов, содержащих хладагент	59
Б. Устройство низкотемпературных ячеек для оптических исследований	60
4. Проведение опытов при низких температурах	71
А. Заливка жидкого гелия	71
Б. Другие вопросы	72
III. Методы определения свободных радикалов	73
1. Общие методы	74
А. Инфракрасная спектроскопия	74
Б. Спектроскопия в ультрафиолетовой и видимой областях	75
В. Масс-спектрометрия	75
Г. Исследования структуры поверхности	78
2. Методы регистрации радикалов	78
А. Прибор Вреде — Гартека	78
Б. Изучение продуктов реакции	79
В. Выделение тепла	80
Г. Магнитные методы	82
ГЛАВА 4. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ И УСЛОВИЯ СТАБИЛИЗАЦИИ	87
I. Общий обзор	87
1. Задачи опытов по стабилизации	88
2. Место образования и клеточный эффект	89
3. Судьба радикалов	91
4. Требуемые свойства матрицы	92
5. Экспериментальная проверка изолирующих свойств матриц	94
II. Статистическое рассмотрение стабилизации	97
1. Линейная модель	97
2. Объемные модели	100
А. Конденсация в плотно упакованный объем	101
Б. Конденсация в неплотно упакованный объем	101
В. Поверхностная конденсация	102
Г. Неидеальная конденсация	102
Д. Образование кластеров	102
3. Влияние цепных процессов	103
ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЯ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ АТОМОВ	106
I. Атомы водорода	106
1. Данные, полученные методом ЭПР	107
2. Химические исследования	109
II. Атомы кислорода	109
III. Инертные газы	111
1. Аргон и криптон	111
2. Гелий	112
IV. Атомы йода	112
V. Атомы азота	114
1. Концентрация атомов	114

2. Ультрафиолетовые спектры светящихся осадков . . .	117
А. Основные особенности спектров	117
Б. Влияние примесей	118
В. Структура «атомных» полос	120
Г. Инертные газы (основные эффекты)	122
Д. Влияние температуры стабилизации	124
3. Интерпретация ультрафиолетовых спектров	124
А. Влияние матрицы на переход ${}^2D \rightarrow {}^4S$	128
Б. Идентификация носителей α -, β -, μ - и δ -систем	130
В. Носитель А-полос	132
Г. Механизм процесса излучения	133
4. ЭПР	133
А. Обзор	133
Б. Теория наблюдаемого спектра	134
В. Влияние матрицы на ЭПР в стабилизированных атомах Н, N и радикале CH_3	135
ГЛАВА 6. ДВУХАТОМНЫЕ И ТРЕХАТОМНЫЕ РАДИКАЛЫ	138
Радикалы, содержащие атомы Н и О	138
1. Поглощение ОН в ультрафиолетовой области	138
2. Общие данные по изолированию ОН и HO_2	138
3. Влияние покрытия льдом	141
II. Радикалы, содержащие углерод	142
1. C_2	142
2. CH	143
3. CH_2	143
4. CHO	144
III. Радикалы, содержащие атомы N и Н	144
1. NH	144
А. Электронные спектры	144
Б. Химические данные	145
В. Инфракрасные спектры поглощения	147
2. NH_2	150
А. Ультрафиолетовые спектры поглощения	150
Б. Химические исследования	151
В. ЭПР	153
IV. Радикалы, содержащие другие атомы	153
1. Модификации серы, имеющие пурпурную и зеле- ную окраску	153
2. Коричневый фосфор	154
3. CS	154
4. HNO	156
ГЛАВА 7. МНОГОАТОМНЫЕ РАДИКАЛЫ, СОДЕРЖАЩИЕ АТОМЫ УГЛЕРОДА	158
I. Ароматические радикалы	158
1. Радикалы, бирадикалы и триплетные состояния	158
А. ЭПР в бирадикалах и триплетных состояниях	162
2. Первичные процессы в фотохимии	165
А. При отсутствии реакции	165
Б. При наличии химической реакции	168

II. Алифатические радикалы	181
1. Алкильные радикалы	181
А. Обнаружение методом ЭПР	182
Б. Образование радикалов при присоединении атомов Н к олефинам	189
2. Радикалы, образующиеся из спиртов	192
А. Облучение твердых замороженных спиртов	192
Б. Фотолиз в стеклах, содержащих H_2O_2	195
III. Полимеры	200
1. Химические исследования	201
2. Исследования с помощью метода ЭПР	203
Литература	207

Г. Минков

**ЗАМОРОЖЕННЫЕ СВОБОДНЫЕ
РАДИКАЛЫ**

Редакторы *А. Нейдинг* и *Н. Оганджанова*

Художественный редактор *Е. Подмарькова*

Технический редактор *В. Доценко*

Корректор *Т. П. Пашковская*

Сдано в производство 13/XI 1961 г.

Подписано к печати 8/V 1962 г.

Бумага 84×108¹/₈—3,5 бум. л.

11,3 печ. л., в т/ч 1 вкл.

Уч.-изд. л. 10,8. Изд. № 3/0453.

Цена 96 коп. Зак. 2978.

**ИЗДАТЕЛЬСТВО
ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ**
Москва, 1-й Рижский пер., 2

Типография № 2 им. Евг. Соколовой
УПП Лепсовнаркоза
Ленинград, Измайловский пр., 29