

УДК 535.371

## МЕХАНИЗМЫ ВОЗБУЖДЕНИЯ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

*Р. Ф. Васильев*

В обзоре систематизированы современные представления о том, какие факторы способствуют эффективному образованию сверхравновесно возбужденных продуктов химической реакции — электронно-возбужденных для реакций в растворах, электронно- и колебательно-возбужденных для газофазных реакций. В последнем случае удается выявить тонкие детали и связать особенности возбуждения с электронным строением реагентов (атомов и простых молекул). В случае сложных молекул, типичных для жидкофазных превращений, возможна лишь качественная или полуколичественная интерпретация. В качестве примеров рассмотрены только те реакции, в понимании хемилюминесценции которых имеется достаточная ясность. Хотя механизм возбуждения специфичен и должен быть разным в реакциях разных типов, эффективному возбуждению способствует участие в реакции ионов, нон-радикалов и состояний с переносом заряда, и это благоприятствует удержанию энергии реакции в виде внутренней энергии продуктов.

Библиография — 119 наименований.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1130
II. Общие вопросы хемилюминесценции	1130
III. Механизм химического возбуждения	1135

## I. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы непрерывно возрастало количество статей по хемилюминесценции и увеличивалось число вновь открываемых хемилюминесцентных реакций и примеров применения хемилюминесценции. Скорость роста числа работ по хемилюминесценции удваивалась за 5—6 лет, что в 2—3 раза превышает среднюю скорость увеличения объема информации по науке в целом (удвоение за 10—15 лет<sup>1, 2</sup>).

Опубликованные к настоящему времени статьи по хемилюминесценции можно разделить на несколько категорий — соответственно тому, с какой степенью детальности исследована данная хемилюминесцентная система: 1) первые наблюдения и грубое описание явления; 2) идентификация эмиттера хемилюминесценции и тех химических стадий, которые приводят к возбуждению; 3) количественное изучение стадий возбуждения и испускания.

Данный обзор посвящен элементарным механизмам превращения химической энергии в свет и в нем обсуждаются главным образом работы третьего типа.

## II. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

## А. Определение хемилюминесценции

Хемилюминесценцией обычно называют сверхравновесное испускание излучения частицами, возбуждаемыми в химической реакции. Если реакцию разделить на две стадии — а) образование возбужденных частиц

и б) испускание или конкурирующее с ним тушение, то это позволяет сразу же написать простое соотношение между абсолютной интенсивностью хемилюминесценции  $I$  (в квантах из единицы объема за единицу времени) и абсолютной скоростью образования возбужденных частиц (в единице объема за единицу времени)  $\omega_{P^*}$ :

$$I = \eta_P \omega_{P^*} \quad (1)$$

где  $\eta_P$  — относительная вероятность или квантовый выход испускания света возбужденным продуктом  $P^*$ .

Приведенное выше определение является слишком кратким, а формула слишком простой и неудивительно, что в реальных случаях их применение встречает трудности и неясности. Обсудим эти трудности.

1. В соответствии с установившимися в учении о люминесценции традициями и терминологией приставка «хеми» указывает на способ подвода энергии возбуждения (ср. термины фотолюминесценция, радиолюминесценция, катодолюминесценция и т. п.). При узком подходе хемилюминесценцией следовало бы называть свечение при смешивании реакционноспособных веществ. Однако зачастую смесь веществ химически инертна и чтобы сделать ее реакционноспособной, необходимо специальное воздействие — нагревание, электроразряд или электролиз, облучение светом. Тем не менее, в этих случаях следует говорить не о термолюминесценции\*, электролюминесценции или фотолюминесценции, а все-таки о хемилюминесценции, потому что элементарным актом, в котором получается возбужденная частица, является химическая реакция между реагентами. В частности, в результате специального воздействия могут получиться электронно-возбужденные частицы, реакции которых дадут электронно-возбужденный продукт (пример: реакции возбужденных атомов  $O(^1D)$  и  $N(^2D)$ , получаемых при электроразряде в газе); здесь испускание продукта также следует отнести к хемилюминесценции, испускание же первично полученных частиц, очевидно, не является хемилюминесценцией. В последнее время в названии той или иной разновидности хемилюминесценции часто указывают способ активации или получения реакционноспособных частиц — например, термохемилюминесценция, электрохемилюминесценция, фотохемилюминесценция.

2. Существуют процессы, которые одни исследователи называют физическими, в то время как другие считают их химическими, например, перенос электрона от одной частицы к другой. Если при этом происходит возбуждение, а затем испускание, то мы назовем или не назовем его хемилюминесценцией в зависимости от того, какой точки зрения придерживаемся. Физическим иногда называют такой процесс, в ходе которого не меняются координаты ядер; при таком подходе перенос электрона — физический процесс. Но, с другой точки зрения, в результате переноса электрона получаются частицы с совершенно иными химическими свойствами, чем у исходных частиц (ионы и нейтральные молекулы или атомы) и есть основания назвать этот процесс химическим. Мы будем считать хемилюминесценцией свечение, возникающее, например, при переносе электрона от анион-радикала к катион-радикалу.

\* Кстати, название «термолюминесценция» вряд ли можно признать удачным. Буквально — это люминесценция, вызываемая нагреванием, и действительно, иногда можно встретить такое определение. Это бессмысленно, ибо нагревание, т. е. термическое возбуждение, само по себе не может приводить к люминесценции, т. е. к сверхравновесному испусканию. Термолюминесценцией или термовысвечиванием называют совсем другое явление — испускание света при нагревании твердых веществ, предвительно облученных ионизирующим излучением.

3. В некоторых системах свет испускают не продукты, а третьи частицы, возбуждаемые за счет переноса энергии от возбужденного продукта. В данном случае элементарный акт возбуждения эмиттера — чисто физический процесс, однако первично возбужденная частица образуется химическим путем и такие свойства излучения, как интенсивность,

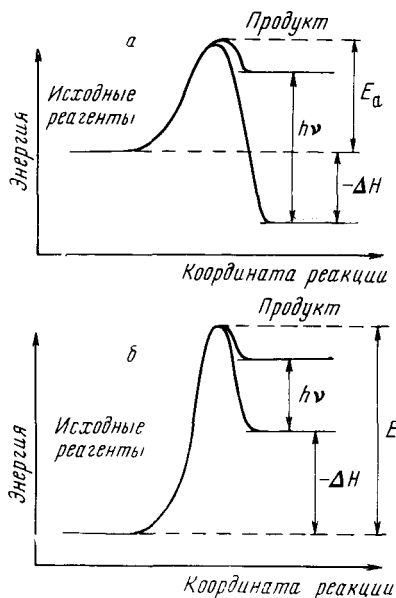


Рис. 1. Схема возникновения хемилюминесценции в экзотермической (а) и в эндотермической (б) реакции

временная ее зависимость, а иногда и спектральный состав, тесно связаны с химическим механизмом. Поэтому данный вид свечения нужно считать хемилюминесценцией.

4. Хемилюминесценция может наблюдаться не только в экзотермических реакциях. В энергию возбуждения продукта может перейти энергия, численно равная или не большая суммы энергии активации  $E_a$  и теплоты реакции  $-\Delta H$  (рис. 1). В первый момент после реакции продукты имеют избыток энергии по сравнению с равновесной (химически активированы) даже в эндотермических процессах. Если потеря избытка энергии происходит радиационным путем, то это не что иное, как хемилюминесценция. Естественно, что в эндотермических реакциях более вероятно возбуждение колебательных и вращательных уровней, а не электронных, и свечение должно лежать в длинноволновой (инфракрасной) области спектра.

5. Выход испускания  $\eta_r$  представляет собой отношение скорости испускания (излучательной дезактивации)  $P^*$  к сумме скоростей всех путей дезактивации  $P^*$ . Величина  $\eta_r$  не отличается от выхода испускания при любом другом способе возбуждения (например, при поглощении фотона), осуществляемом в тех же условиях (состав системы, температура и другие параметры, влияющие на выход испускания), что и химическое возбуждение. Поэтому иногда эта величина известна еще до проведения хемилюминесцентного опыта из данных по фотолюминесценции вещества Р. Нужно иметь в виду, однако, что выход испускания  $\eta_r$  равен квантовому выходу фотолюминесценции только тогда, когда и при химическом возбуждении и при поглощении фотона достигается одно и то же возбужденное состояние частицы Р. Рис. 2 иллюстрирует сказанное на примере гипотетической органической молекулы. При фотовозбуждении заселяется синглетное состояние  $S_1$ . Если хемилюминесценция — переход из синглетного состояния, то выход испускания равен квантовому выходу фотофлуоресценции. Если же в хемилюминесцентной реакции заселяется триплетное состояние и испускание происходит из него, то выход испускания будет равен квантовому выходу фотофосфоресценции (т. е. числу квантов фосфоресценции на один поглощенный квант), деленному на выход интеркомбинационной конверсии из синглетного состояния  $S_1$  в триплетное состояние  $T_1$  (т. е. на отношение скорости перехода из  $S_1$  в  $T_1$  к суммарной скорости всех путей дезактивации  $S_1$ ).

Учитывая вышеизложенное, можно дать следующее определение хемилюминесценции: испускание излучения называется хемилюминесцен-

цией, если элементарным актом образования эмиттера является химическая реакция или перенос энергии с химически возбуждаемого продукта реакции, протекающей как самопроизвольно, так и под влиянием специального энергетического воздействия.

Хемилюминесценция будет наблюдаться в данной спектральной области, если будут выполнены следующие условия:

1. Энергия фотона не меньше суммы энергии активации и теплоты реакции:

$$h\nu \leq E_a - \Delta H$$

или

$$\lambda \leq 28,6 / (E_a - \Delta H)$$

если длина волны выражена в мк, а энергия — в ккал/моль. (Об исключениях из этого правила см. ниже, раздел III. А. 5).

2. Время жизни возбужденного состояния эмиттера по отношению к испусканию достаточно мало по сравнению с характеристическим временем релаксации для рассеяния избытка энергии или, иначе говоря, скорость испускания достаточно велика по сравнению, со скоростями процессов безызлучательной дезактивации, или, наконец, достаточно велик выход испускания  $\eta_p$ .

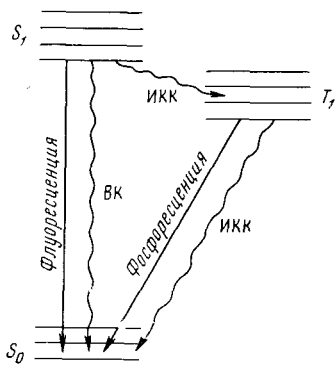


Рис. 2. Возбужденные состояния типичной органической молекулы и фотофизические переходы между ними. ВК — внутренняя конверсия; ИКК — интеркомбинационная конверсия; S и T — синглетные и триплетные состояния

ТАБЛИЦА 1

Схема хемилюминесценции

Стадии	Частицы	Скорость
Энергетическое воздействие	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Нереакционноспособные реагенты</li> <li>→ Реакционноспособные реагенты</li> </ul>	
Химические реакции	<ul style="list-style-type: none"> <li>→ Невозбужденный продукт Р</li> <li>→ Возбужденный продукт Р*</li> </ul>	$(1 - \eta_p^{\text{возб}}) \omega$ $\eta_p^{\text{возб}} \omega$
Физические процессы:		
Безызлучательная дезактивация	→ Невозбужденный продукт Р	
Испускание (хемилюминесценция)	→ Невозбужденный продукт и фотон $P + h\nu_p$	$\eta_p \eta_p^{\text{возб}} \omega = I_p$
Перенос энергии возбуждения	→ Невозбужденный продукт и возбужденный акцептор $P + A^*$	$\eta_{pA} \eta_p^{\text{возб}} \omega$
Испускание в молекуле акцептора	→ Невозбужденный акцептор и фотон $A + h\nu_A$	$\eta_A \eta_{pA} \eta_p^{\text{возб}} \omega = I_p$
Дезактивация акцептора, перенос энергии с $A^*$ на другой акцептор и т. п.	→ Невозбужденный акцептор и другие продукты	

В табл. 1 приведена общая схема хемилюминесценции. Символом  $\omega$  на ней обозначена суммарная скорость образования продукта Р; величина  $\eta_{\text{Р}}^{\text{возб}}$  — эффективность или выход возбуждения, т. е. отношение числа возбужденных частиц к общему числу частиц данного сорта, получающихся в реакции;  $\eta_{\text{РА}}$  — эффективность переноса энергии, т. е. относительный вклад скорости переноса в суммарную скорость дезактивации возбужденного продукта Р\*;  $\eta_{\text{А}}$  — выход испускания акцептора А;  $I_{\text{Р}}$  и  $I_{\text{А}}$  — квантовые интенсивности испускания продукта и акцептора.

Из схемы получается следующее выражение для суммарной квантовой интенсивности хемилюминесценции  $I$ :

$$I = I_{\text{Р}} + I_{\text{А}} = (\eta_{\text{Р}} \eta_{\text{Р}}^{\text{возб}} + \eta_{\text{А}} \eta_{\text{РА}} \eta_{\text{Р}}^{\text{возб}}) \omega \quad (2)$$

Если перенос энергии несуществен, то схема становится проще, а уравнение (2) превращается в уравнение (1). Однако может понадобиться ввести в схему дополнительные процессы, например: параллельные реакции, в которых получаются другие, отличные от Р\*, возбужденные продукты; химические реакции возбужденных состояний, в результате которых получаются новые эмиттеры хемилюминесценции; вторичный перенос энергии с акцептора А\* на другой акцептор и люминесценцию последнего и т. п. Формула для интенсивности сохранит структуру уравнения (2), но будет более сложной.

### Б. Выход хемилюминесценции

Важнейшей количественной характеристикой хемилюминесценции является ее выход  $\eta_{\text{хл}}$ , т. е. отношение абсолютной интенсивности хемилюминесценции к скорости той реакции, в которой происходит образование возбужденных продуктов\*:

$$\eta_{\text{хл}} = I/\omega \quad (3)$$

В рамках вышеприведенной схемы выход хемилюминесценции — не что иное, как выражение, стоящее в скобках в уравнении (2):

$$\eta_{\text{хл}} = (\eta_{\text{Р}} + \eta_{\text{А}} \eta_{\text{РА}}) \eta_{\text{Р}}^{\text{возб}} \quad (4)$$

Если схема осложнена дополнительными процессами, выражение для выхода получается более сложным, однако в нем всегда можно выделить два сомножителя, один из которых — выход возбуждения. Эти сомножители имеют совершенно разный физический смысл, поскольку соответствуют двум совершенно различным стадиям хемилюминесценции — химической стадии возбуждения и физической стадии переноса энергии и испускания.

\* Некоторые авторы называют эту величину квантовым выходом хемилюминесценции, заимствуя этот термин из фотохимии и учения о люминесценции, где им обозначают выход продукта реакции или света в расчете на один поглощенный квант. При хемилюминесценции же речь идет о выходе квантов в расчете на одну превратившуюся молекулу. Поэтому лучше избегать термина «квантовый выход хемилюминесценции».

В следующих разделах мы не будем специально касаться стадии испускания, поскольку в настоящее время вопросы испускания света атомами и молекулами разработаны достаточно хорошо\* — главным образом в результате исследований фотолюминесценции — а специфика химического способа возбуждения почти не сказывается на стадии испускания. Стадии же возбуждения стоит уделить особое внимание, поскольку количественная информация о ней представляет исключительный интерес для теории элементарного химического акта. Такая информация, правда, пока еще весьма скудная, начала появляться лишь в самые последние годы.

Для любой разновидности люминесценции ее выход отражает эффективность преобразования подводимой энергии в свет. Зачастую понятие выхода является отнюдь не простым и требует специального обсуждения (см. <sup>6</sup>), и это тем более верно по отношению к такому пока еще мало исследованному виду люминесценции, как хемилюминесценция.

Казалось бы, способ определения выхода  $\eta_{\text{хл}}$  указывает формула (3); для этого нужно измерить абсолютную интенсивность и абсолютную скорость реакции. Экспериментальное определение интенсивности встречается только технические трудности (хотя зачастую и весьма серьезные!). Однако гораздо большие затруднения возникают при определении скорости реакции — ведь нужно знать скорость именно той стадии, в которой происходит возбуждение; затруднения тем большие, чем сложнее реакция. Вообще говоря, для этого нужно знать механизм реакции — без этого сама постановка задачи измерения скорости определенно: стадии является бессмысленной. Очень часто, особенно в сложных и в «ловких» хемилюминесцентных реакциях, механизм неизвестен и в этих системах для того, чтобы хоть как-то количественно характеризовать явление, используют иные определения выхода хемилюминесценции. Например, относят интенсивность свечения к скорости расходования одного из реагентов или же светосумму хемилюминесценции к начальной его концентрации. Трудности экспериментального определения выходов и их теоретического истолкования, как правило, возрастают при переходе от газовых реакций к реакциям в конденсированной фазе, от легких частиц к многоатомным, от колебательного возбуждения к электронному.

### III. МЕХАНИЗМ ХИМИЧЕСКОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ

#### А. Простые газовые реакции

В газовой фазе нет влияния среды на отдельные элементарные акты и поэтому возможно получить более надежную и однозначную информацию о механизме химической реакции. Тем не менее, даже в самых простых системах теоретическая трактовка акта возбуждения встречает большие трудности.

Трудно рассчитать скорость реакции. Трудно определить, какая энергия и в какой форме будет сосредоточена на продуктах.

##### 1. Скорость реакции

Рассмотрим простую реакцию обмена (рис. 3):



где А, В и С — атомы. Молекула ВС на рис. 3 считается неподвижной и представляет собой мишень для налетающего на нее атома А.

\* См., например, недавние монографии <sup>3, 4, 5</sup>.

Простое выражение для скорости реакции  $\omega$  можно написать, если предположить, что

а) молекула ВС — шар радиуса  $b_0$ ; реакция происходит с вероятностью  $p=1$ , если атом А (рассматриваемый как точка) ударяет в сферу или касается нее; если он не задевает сферу, то  $p=0$ ;

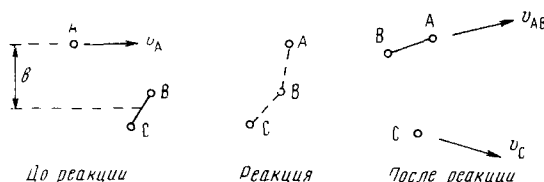
б) скорость всех атомов А одинакова.

Тогда

$$\omega = \frac{d[AB]}{dt} = \pi b_0^2 v_A [A][BC] = k [A][BC] \quad (5)$$

где  $k = \pi b_0^2 v_A$  — константа скорости реакции, а  $v_A$  — скорость атома А.

На самом деле силы взаимодействия между частицами ВС и А зависят от расстояния  $b$  (прицельного параметра) плавно, а вероятность реакции  $p$  в расчете на одну встречу А и ВС зависит от  $b$ ,  $v_A$  и состояния внутреннего движения реагентов и продуктов. Поэтому вместо сечения  $\pi b_0^2$  следует писать



сечение реакции из состояния  $n_i$  реагентов в состояние  $n_j$  продуктов:

$$\int_0^\infty p(v_A, b, n_i, n_j) 2\pi b db = \sigma_{ij}(v_A, n_i, n_j) \quad (6)$$

### 3. Реакция обмена $A + BC \rightarrow AB + C$

где  $n_i$  символизирует квантовые числа, соответствующие внутреннему движению (электронному, колебательному, вращательному) исходных реагентов, а  $n_j$  — то же для продуктов.

Далее, поскольку  $v_A$  (по сути дела — относительная скорость А и ВС) не одинакова — так же, как и состояние внутреннего движения в реагентах, то следует ввести функцию распределения числа частиц по этим параметрам  $F(v_A, n_i)$ . Для скорости получения продукта в определенном квантовом состоянии  $n_j$  (именно это должно интересовать исследователя хемилюминесценции) получим следующее выражение:

$$\frac{d[AB(n_j)]}{dt} = \sum_{n_i} \int_0^\infty \sigma_{ij} v_A F(v_A, n_i) dv_A = \omega_j \quad (7)$$

Функция распределения  $F$  содержит концентрации исходных реагентов в виде сомножителей, строго говоря, только в равновесном состоянии и только в этом случае можно написать

$$F(v_A, n_i) = f(v_A, n_i) [A][BC] \quad (8)$$

Равновесие означает отсутствие реакции и этот случай нас интересовать не должен. Часто принимают, однако, что реакция идет, но нарушения равновесия малы. В этом случае, подставив выражение (8) в формулу (7), можно прийти к привычной форме закона скорости бимолекулярной реакции:

$$\omega_j = k_j [A][BC] \quad (9)$$

где

$$k_j = \sum_{n_i} \int_0^{\infty} \sigma_{ij} v_A f(v_A, n_i) dv_A \quad (10)$$

Из этого рассмотрения следует, что константа скорости — величина, получение которой является целью большинства количественных химико-кинетических работ — не более чем усредненный параметр, лишь косвенно связанный с реальными вероятностями взаимодействия частиц и с механизмом этого взаимодействия.

Очевидно, введенный выше выход возбуждения равен в первом приближении \* отношению

$$\Sigma_2 k_j / \Sigma_1 k_j = \eta_p^{\text{возб}} \quad (11)$$

где сумма 1 берется по всем состояниям АВ, а сумма 2 — только по тем состояниям, из которых происходит экспериментально наблюдаемое испускание хемилюминесценции.

Точный расчет вероятности  $p$  (формула 6) представляет собой квантовомеханическую задачу: результат взаимодействия А и ВС зависит от свойств соответствующей поверхности (точнее, гиперповерхности в многомерном пространстве) потенциальной энергии взаимодействия. Форма поверхности должна быть получена квантовомеханическим расчетом. Удовлетворительные расчеты были выполнены<sup>7</sup> лишь для простейшей реакции  $\text{H} + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}$ .

Ясно, что даже в тех простых случаях и с теми приближениями, о которых шла речь выше, полное решение задачи едва ли будет возможно в ближайшее время. Тем не менее, уже сейчас есть интересные примеры частных решений для некоторых простых систем, которые помогают качественно интерпретировать экспериментальные данные в системах более сложных.

## 2. Колебательное возбуждение в реакциях обмена

В последнее время подробно исследовано колебательное возбуждение в реакциях обмена. Реакции типа



где  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$  или  $\text{I}$ , изучали по инфракрасной хемилюминесценции<sup>8-13</sup>, а реакции типа



где  $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$  — в скрещенных молекулярных пучках<sup>14-17</sup>. В этих реакциях энергетический эффект недостаточен для возбуждения электронных уровней продукта и его внутренняя энергия — это энергия колебания и вращений. Константы скорости  $k_v$  соответствуют заселению вращательных состояний  $v$ -го колебательного уровня.

\* Мы пренебрегаем скоростями заселения данного состояния продукта путем внутренней конверсии из других его состояний. Строго говоря, в правую часть уравнения (9) следовало бы ввести дополнительные члены вида

$$\sum_i k_{li} [\text{AB}(n_i)] - \sum_i k_{il} [\text{AB}(n_j)]$$

и решать получившуюся систему уравнений.

Экспериментальные результаты и их теоретическая трактовка позволили сделать ряд важных заключений о характере сил взаимодействия между реагентами, которые в конечном счете и приводят к реакции.

Было найдено, что в реакции (II) вероятность образования  $\text{HX}$  в высоких колебательных состояниях мала. Например, для  $\text{HCl}$  были получены следующие оценки для относительных констант скорости заселения колебательных состояний:  $k_6=0,004$ ,  $k_5=0,04$ ,  $k_4=0,3$ ,  $k_3=1 \approx k_2 \approx k_1$ . Иначе говоря, из всей энергии реакции (2 эв) лишь небольшая доля превращается во внутреннюю энергию, большая же часть выделяющейся энергии переходит в энергию поступательного движения.

В реакции (III), напротив, большая часть энергии (тоже  $\sim 2$  эв) превращается в колебания и константа  $k_0$  максимальна при наибольшем из возможных квантовом числе  $\nu$ . Кроме того, сечения \* реакции (III) значительно больше газокинетических, а молекула  $\text{MX}$  летит после реакции преимущественно в том же направлении, что и атом  $\text{M}$  до встречи.

Эти особенности удалось связать с природой гиперповерхностей потенциальной энергии. Поляни и сотр.<sup>10</sup> не стали рассчитывать формулу гиперповерхности, а взяли для расчета несколько «готовых» поверхностей, и, оставаясь в рамках классической механики, проинтегрировали уравнения движения атомов  $\text{A}$ ,  $\text{B}$  и  $\text{C}$  с учетом законов сохранения энергии и момента импульса для различных комбинаций масс атомов и для представительного набора траекторий (метод Монте-Карло). От формы поверхности зависело то, когда происходит основное выделение энергии: при уменьшении расстояния между  $\text{A}$  и  $\text{B}$  (т. е. в стадии сближения, случай притяжения реагентов), при увеличении расстояния между  $\text{B}$  и  $\text{C}$  (т. е. в стадии разлета, случай отталкивания) или в промежуточной фазе процесса.

Было показано, что когда  $\text{A}$  — легкий атом, а  $\text{B}$  и  $\text{C}$  — тяжелые [это и есть случай реакции (II)], то в колебания переходит тем меньшая доля энергии, чем меньшая ее часть выделяется при сближении  $\text{A}$  и  $\text{B}$ , т. е. чем более «отталкивательный» характер имеет потенциал взаимодействия.

Для реакции (III) более характерно притяжение между реагентами: еще при больших расстояниях между  $\text{M}$  и  $\text{X}_2$  происходит перескок электрона от  $\text{M}$  к  $\text{X}_2$ , и сильное кулоновское притяжение между  $\text{M}^+$  и  $\text{X}^-$  обеспечивает выделение энергии реакции на начальной стадии процесса и переход ее в энергию колебаний. Такой «гарпунный» механизм хорошо согласуется с ионным характером связи  $\text{M}-\text{X}$  и большим сечением реакции; при определенных значениях параметров системы теоретическое угловое распределение разлетающихся продуктов совпадает с экспериментальным.

Методика молекулярных пучков безусловно даст много важной информации об элементарном химическом акте, в частности и о реакциях, интересных с точки зрения их хемилюминесценции. К сожалению, вероятность испускания при чисто колебательных переходах очень мала, а чувствительность приемников ИК излучения пока еще слишком низка для того, чтобы наблюдать в молекулярных пучках хемилюминесценцию продуктов реакций (II) и (III).

Даже в опытах по ИК хемилюминесценции, где число возбужденных молекул гораздо выше, чем в молекулярных пучках, для уверенных из-

\* Сильной стороной методики молекулярных пучков является то, что определяют сечения (а не константы скорости) и угловое распределение движения продуктов, т. е. реакция характеризуется более детально, чем при помощи обычных кинетических методов.

мерений применяются большие реакционные сосуды с многократным прохождением лучей.

Колебательная хемилюминесценция в реакциях обмена не исчерпывается приведенными выше примерами. Она наблюдалась также в системах  $\text{H} + \text{O}_3$ ,  $\text{H} + \text{O}_2$ ,  $\text{H} + \text{NOCl}$ ,  $\text{H} + \text{NO}$  и др. В реакции



(она считается источником полос гидроксила в свечении ночного неба<sup>17</sup>) высокие колебательные уровни  $\text{OH}$  (вплоть до  $v=9$ ) заселяются с большей вероятностью, чем низкие, что рассматривается как указание на преобладание притяжения в потенциале взаимодействия реагентов<sup>18</sup>; во взаимодействии же  $\text{N}$  с  $\text{NO}_2$  (продукты —  $\text{N}_2\text{O}$  и  $\text{O}$ ) преобладает отталкивание<sup>19</sup>.

В результате реакции некоторые подуровни заселяются сильнее, чем подуровни, расположенные ниже, т. е. создается инверсная заселенность, благоприятствующая возникновению лазерного эффекта. Действительно, Касперу и Пиментелу<sup>20</sup> удалось впервые создать химический лазер на смеси  $\text{Cl}_2 + \text{H}_2$ , цепная реакция в которой запускалась им-

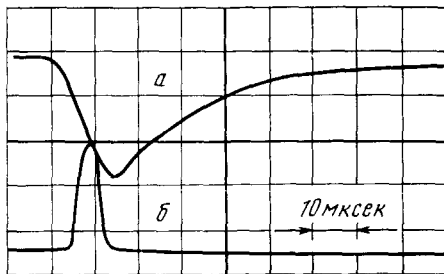
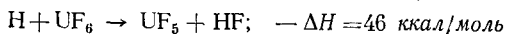
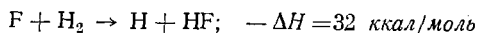
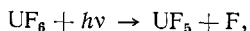
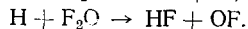
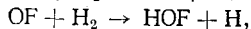
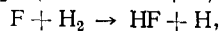
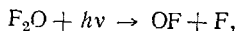


Рис. 4. Форма фотохимического (а) и лазерного (б) импульса в химическом лазере на смеси  $\text{F}_2\text{O} + \text{H}_2$

пульсом фотохимического света, разлагавшего молекулу хлора на атомы. Спектр лазерной вспышки состоял из нескольких узких линий колебательно-вращательных переходов в молекуле  $\text{HCl}$  (в области 3,6—3,8  $\mu\text{к}$ ), которые появлялись одна за другой с интервалом несколько микросекунд. Другие примеры химических лазеров — испускание  $\text{HF}$  (в области 2,7—3,9  $\mu\text{к}$ ) — продукта вторичных реакций импульсного фотоллиза смесей  $\text{UF}_6$  с  $\text{H}_2$  и углеводородами<sup>21, 22</sup> и  $\text{F}_2\text{O}$  с водородом<sup>23</sup>. В системе с  $\text{UF}_6$  идет последовательность реакций:



Преимуществом системы с  $\text{F}_2\text{O}$  является то, что в ней идет цепная реакция и поэтому один фотохимический фотон может привести к образованию многих колебательно-возбужденных молекул фтористого водорода:



Во второй из написанных реакций возможно возбуждение третьего колебательного уровня, а в последней — шестого. Лазерный эффект наблюдается в виде короткого импульса излучения (рис. 4), который значительно короче импульса фотохимического света.

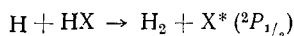
### 3. Электронное возбуждение атомов в реакциях обмена

Как правило, при реакциях обмена возбуждение сосредоточено на той частице, в которой в результате реакции образовалась новая связь. Недавно Поляни и сотр.<sup>12, 24</sup> сообщили об исключении из этого правила:

образовании электронно-возбужденного атома галогена X в реакции типа (II):



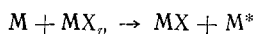
(X=Br и I) и — с еще большей вероятностью — в реакции



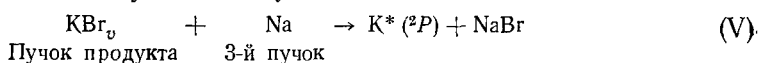
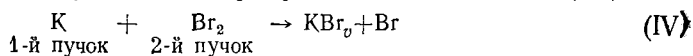
Атомы  $\text{X}^*$  обнаруживаются по их испусканию при запрещенном переходе  $^2P_{1/2} \rightarrow ^2P_{3/2}$  (10,5 ккал/моль, область 2,7 мк для атома брома).

Теоретическая трактовка этих процессов гораздо труднее, чем интерпретация колебательно-вращательного возбуждения: здесь нужно рассматривать две гиперповерхности потенциальной энергии — для электронно-возбужденных и невозбужденных продуктов — на которые расщепляется поверхность, единая на больших расстояниях между реагентами. Нужно оценить вероятности движения системы по одной и по другой поверхности.

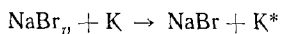
Формально аналогичные реакции, но с участием колебательно-возбужденных молекул, были исследованы Моултоном и Хершбахом<sup>25</sup> в молекулярных пучках. Еще в начале 30-х годов классические работы Поляни (см.<sup>26</sup>) показали, что в хемилюминесцентных реакциях щелочных атомов с молекулами галогенов атомы металла возбуждаются в элементарном акте взаимодействия металла с колебательно-возбужденной молекулой:



Большие сечения процесса указывали на то, что это скорее химическое взаимодействие («реакционный перенос энергии»), а не просто колебательно-электронный перенос энергии от  $\text{MX}$  к  $\text{M}$ . Моултон и Хершбах, используя методику «трех пучков», показали это прямым экспериментом. Они наблюдали хемилюминесценцию калия, электронные уровни которого возбуждались за счет реакционного переноса энергии (V) от колебательно-возбужденного продукта реакции обмена (IV):



Пучок продукта пересекался пучком атомов натрия над фотокатодом фотоумножителя с фильтром, пропускающим линии 766,5/769,9 нм излучательного перехода  $^2P \rightarrow ^2S$  в атоме калия. Тепловой эффект реакции (IV) составляет 45 ккал/моль. Примерно половина молекул  $\text{KBr}$  обладала энергией, большей, чем энергия 41 ккал/моль, необходимая для возбуждения атома K в реакции (V) (энергия уровня  $^2P$  калия плюс разность энергий связей  $\text{K}-\text{Br}$  и  $\text{Na}-\text{Br}$ ); из них примерно 40% действительно реагировали по пути (V). Благодаря большой вероятности испускания атомы  $\text{K}^*$  излучали до выхода из зоны реакции. Таким образом, на каждые пять молекул  $\text{KBr}$ , вошедших в зону реакции (атомы Na были в  $10^7$ -кратном избытке), испускался один фотон. Из этих данных Моултон и Хершбах оценили сечение реакции (V)  $\sim 150 \text{ \AA}^2$  (или по крайней мере значительно больше  $10 \text{ \AA}^2$ ), что сильно превышает газокинетическое сечение. Это сечение на порядок больше сечения «нереакционного» переноса, например,



также исследованного авторами<sup>25</sup>. Большие сечения хорошо согласуются с «гарпунным» механизмом процесса.

#### 4. Электронное возбуждение молекул

Известно много случаев видимой и УФ хемилюминесценции молекул в пламенах, холодных пламенах и предпламенных реакциях (см. обзоры<sup>26-29</sup>).

Механизм некоторых из этих реакций исследован достаточно подробно: получены константы скорости (не сечения) отдельных стадий, их температурные зависимости, многое известно об электронных состояниях реагентов и продуктов — их природа (мультиплетность, тип симметрии), колебательно-вращательная структура, форма потенциальных поверхностей (точнее, их сечений), области пересечения разных поверхностей. Экспериментально сравнительно нетрудно получить хорошо разрешенные спектры хемилюминесценции, дающие важную информацию о процессе.

Для образования электронно-возбужденных молекул большое значение имеет правило адиабатической корреляции (см.<sup>5</sup>, стр. 130 и<sup>26</sup>, стр. 185); оно резко ограничивает число и тип электронных состояний продуктов, которые могут получиться из состояний исходных реагентов и которые коррелируют с этими состояниями. Образование возбужденных продуктов часто происходит путем перехода на «запрещенную» потенциальную поверхность в месте ее пересечения с «дозволенной»; такой неадиабатический переход идет с малой вероятностью.

##### а. Реакции обмена

Для реакций обмена наиболее характерно колебательно-вращательное возбуждение. Однако, если сумма энергии активации и теплового эффекта превышает энергию электронного возбуждения продукта, то последний может получаться в электронно-возбужденном состоянии. Естественно, это наиболее вероятно при реакциях химически активных реагентов.

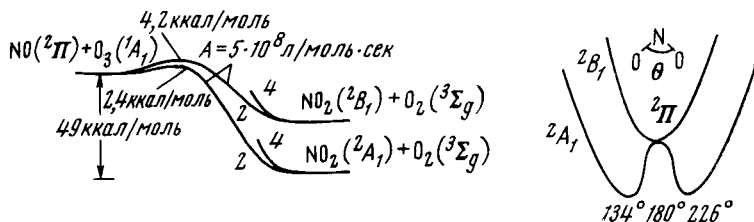


Рис. 5. Диаграмма потенциальной энергии для реакции  $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$ . С исходным состоянием коррелируют дублетные, но не коррелируют квинтетные конечные состояния

На рис. 5, 6 показаны пути реакции в двух бимолекулярных реакциях  $\text{NO} + \text{O}_3 = \text{NO}_2 + \text{O}_2$  и  $\text{SO} + \text{O}_3 = \text{SO}_2 + \text{O}_2$ ; приведены предэкспоненты и энергии активации<sup>28</sup>. Несмотря на формальное сходство эти реакции имеют интересные различия. Предэкспоненты одинаковы для заселения основного  $^2A_1$  и возбужденного  $^2B_1$  состояний молекулы  $\text{NO}_2$  в реакции  $\text{NO} + \text{O}_3 - 5 \cdot 10^8$  л/моль·сек. Однако в реакции  $\text{SO} + \text{O}_3$  основное состояние  $^1A_1$  молекулы  $\text{SO}_2$  заселяется с предэкспонентом  $1,5 \cdot 10^9$  л/моль·сек, а возбужденные —  $^3B_1$  и  $^1B_1$  — с предэкспонентами  $4 \cdot 10^7$  и  $10^8$  л/моль·сек, соответственно. Траш<sup>28</sup> объясняет эти особенности, исходя из правила адиабатической корреляции, природой поверхностей потенциальной энергии исходных реагентов и продуктов. Для  $\text{SO} + \text{O}_3$  одна триплетная поверхность исходных реагентов *гладко переходит* в триплетную

поверхность невозбужденных продуктов, имеющую ту же симметрию, но *пересекается* двумя поверхностями возбужденных продуктов, имеющими иную симметрию. Вероятность реакции в возбужденное состояние меньше из-за малой вероятности требующегося пересечения. Для  $\text{NO} + \text{O}_3$  из-за орбитального вырождения (состояние  $\Pi$ ) имеются две дублетные поверхности исходных реагентов, *гладко переходящие* в две дублетные поверхности продуктов.

Пока не было сообщений о заселении в обсуждаемых реакциях электронных состояний молекулы кислорода  ${}^1\Delta_g$  (22 ккал/моль) и  ${}^1\Sigma_g^+$

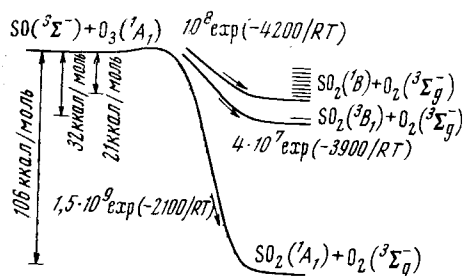


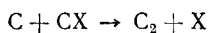
Рис 6. Диаграмма потенциальной энергии для реакции  $\text{SO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{O}_2$

(38 ккал/моль), хотя правило Вигнера в этих случаях нарушалось бы только для тех путей, которые приводят к  $\text{SO}_2$  в состояниях  ${}^1A_1$  и  ${}^1B_1$ . Возможно, что и в этих реакциях проявляется закономерность, что возбуждение сосредоточено на тех продуктах, в которых возникает новая связь.

Отметим, что возбужденные состояния заселяются с высокой эффективностью: несмотря на то, что в электронное возбуждение переходит 70—80% энергии реакции (энергия возбуждения  $\text{NO}_2$   ${}^2B_1$  точно не

известна, но близка к 40 ккал/моль), константы скорости лишь на один-три порядка ниже, чем константы скорости образования невозбужденных молекул.

При электронном возбуждении в реакциях обмена, как и при чисто колебательном возбуждении, получается существенно небольцмановское распределение молекул продуктов по колебательным уровням верхнего электронного состояния. Оно обнаружено, например, в диффузных пламенах при реакции паров щелочных металлов с галогидметанами <sup>30-32</sup>. Эмиттер хемилюминесценции этих реакций,  $\text{C}_2$  в состоянии  $\text{A}^3\Pi_g$  (55,4 ккал/моль над основным состоянием  ${}^3\Pi_u$ ), возбуждается в элементарном акте



В ранних работах <sup>30, 31</sup> сообщалось об определенной корреляции между экзотермичностью элементарного акта, т. е. энергией связи  $\text{C}-\text{X}$ , и энергией колебательного уровня, заселяемого с наибольшей вероятностью. Однако недавние опыты <sup>32</sup>, проведенные с высоким спектральным разрешением при низком давлении, не подтвердили этот вывод. Следовательно, максимумы в распределении продукта по колебательным уровням нельзя прямо связывать с экзотермичностью реакции (табл. 2), а резкое различие в поведении систем  $\text{K} + \text{CHCl}_3$  и  $\text{K} + \text{CCl}_4$  показывает, что представление об одинаковом для всех реакций данного типа пути образования эмиттера является слишком упрощенным.

## 6. Реакции соединения

Практически все известные хемилюминесцентные реакции соединения — это тримолекулярные реакции



Третье тело  $\text{M}$  отводит некоторое количество энергии и тем самым предотвращает немедленный распад только что получившейся молекулы  $\text{AB}$ . Реакция (VI) может идти по нескольким путям и приводить к

ТАБЛИЦА 2

Колебательные уровни  $v'$ , заселенность которых  $N(v')$  максимальна, и относительная заселенность  $N(v')/N(0)$  колебательных уровней электронно-возбужденного состояния  $A^3\Pi$  радикала  $C_2$  — продукта реакции паров калия с галоидметанами<sup>32</sup>

Галондметан	$CHCl_3$	$CCl_4$	$CBr_4$	$CI_4$
Энергия связи $C-X^*$ , ккал/моль	77	77	66	50
$v'$	2	6	1	3
$N(v')/N(0)$	2	55	2	17

\* Оценены в работе<sup>31</sup> с точностью 4 ккал/моль. Возможно, что эти значения даже более неопределены, так как исходные данные<sup>31</sup> были позднее<sup>32</sup> подвергнуты сомнению. Можно полагать, однако, что они правильно указывают направление изменения энергии связи.

разным состояниям продукта АВ. Если А и В — свободные атомы, то из-за высокой степени вырождения исходное состояние может коррелировать с несколькими устойчивыми состояниями продуктов (см. например, рис. 7). При этом испускание хемилюминесценции не обязательно происходит из этих состояний: соответствующим им поверхности могут пересекаться другими поверхностями и система может переходить в новые состояния.

Пример хемилюминесценции этого типа — желтое «послесвечение азота», подвергнутого электроразряду — испускание электронно-возбужденной молекулы  $N_2$ , продукта рекомбинации атомов N. Испускание происходит после того, как молекула азота перейдет из состояний  $A^3\Sigma_u^+$  и  $5\Sigma_g^+$  в состояние  $B^3\Pi_g$ , коррелирующее с тем состоянием свободных атомов, в котором один из них возбужден<sup>32</sup>.

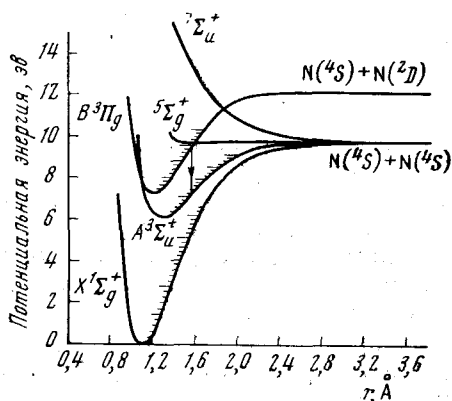
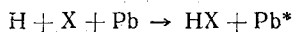
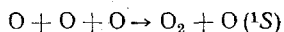


Рис. 7. Кривые потенциальной энергии молекулы азота

Эмиттером хемилюминесценции в реакциях типа (VI) может быть и третье тело М, особенно если это — атом металла с низким потенциалом возбуждения, например<sup>33-35</sup>:



(X — атом галогена). В процессе



роль третьего тела играет атом кислорода, который отбирает энергию реакции (5,1 эВ) и переходит в возбужденное состояние  $^1S$  (4,17 эВ). Такой процесс может идти только при очень низких давлениях и он доказан для верхней атмосферы. Известная «зеленая линия атмосферы» 557,7 нм это — переход атома O с уровня  $^1S$  на другой, тоже возбужден-

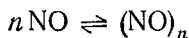
ный уровень  $^1D$ , расположенный на 1,96 эв выше основного состояния  $^3P$  <sup>17, 36, 37</sup>.

Другими примерами хемилюминесцентных реакций соединения являются процессы:  $NO + O + M$  («послесвечение воздуха»),  $N + O + M$ ,  $H + NO + M$ ,  $O + SO + M$ ,  $O + CO + M$ ,  $O + H + M$  и др.

Вероятно, ни одна из газофазных хемилюминесцентных реакций не была предметом столь многочисленных исследований, как реакция послесвечения воздуха. Она и сейчас пока еще не интерпретирована полностью, но ясно, по крайней мере, что реакция имеет сложный характер. Основная трудность — объяснить с единой точки зрения влияние на интенсивность хемилюминесценции природы третьих частиц  $M$  и отсутствие зависимости интенсивности от концентрации  $M$  в широком диапазоне давлений.

В ряде работ <sup>38–40</sup> реакция  $NO$  с  $O$  рассматривалась как бимолекулярная радиационная ассоциация, однако сейчас большинство авторов считает ее тримолекулярной (см. обсуждение в обзоре <sup>41</sup>); предлагается также включить в схему колебательную релаксацию <sup>42, 43</sup> (перераспределение энергии) и ударную редиссоциацию <sup>43</sup> электронно-возбужденной двуокиси азота.

При некоторых условиях эксперимента может проявиться известная способность  $NO$  к ассоциации. При адиабатическом выпуске в камеру низкого давления равновесие



сдвигается вправо вследствие охлаждения струи <sup>44</sup>. Большая часть ассоциатов — димеры, но масс-спектроскопически обнаруживаются «гроздь» (clusters) с массовым числом до 600 <sup>45</sup>. Возбуждение в процессе  $(NO)_n + O \rightarrow NO_2^* + (NO)_{n-1}$  вероятнее, чем при реакции с мономером; в случае димера для образования электронно-возбужденной молекулы  $NO_2^*$  нужно от 1 до 10 столкновений димера с атомом кислорода <sup>45</sup>. Именно этим объясняется аномально высокая интенсивность хемилюминесценции, превышающая ожидавшуюся на 3—4 порядка, при выпуске окиси азота в верхней атмосфере <sup>46, 47</sup>. В обычных (неадиабатических) условиях вероятность возбуждения мала — порядка  $10^{-5}$  возбужденных молекул на одно столкновение  $NO$  и  $O$  <sup>41</sup>, но тот же порядок имеет и вероятность суммарной реакции  $NO + O \rightarrow NO_2$ , следовательно, не менее половины молекул продукта образуются через электронно-возбужденное состояние <sup>48</sup>, а большинство столкновений вообще не приводит к реакции.

Важное значение хемилюминесцентных реакций определяется тем, что они сопровождают как искусственные, так и естественные процессы, играющие большую роль. Многие реакционноспособные частицы являются компонентами верхней атмосферы, образующимися под действием УФ излучения Солнца. По их хемилюминесценции можно получать данные о составе атмосферы, о движении в ней масс воздуха, о солнечной активности. Перспективная методика — постепенный выпуск активного вещества по мере подъема и спуска ракеты и наблюдение за яркой хемилюминесценцией, возникающей при реакции этого вещества (окись азота, триэтилбор, триметилалюминий, пары натрия и алюминия и т. д.) с атомами — компонентами атмосферы <sup>46, 47, 49</sup>. «Послесвечение воздуха» наблюдается позади тел, движущихся со сверхзвуковой скоростью; атомы и радикалы получают при этом в результате термической диссоциации кислорода при сжатии передних слоев воздуха; наблюдения хемилюминесценции позволяют исследовать обтекание тел, переход от ламинарности к турбулентности и др. <sup>50, 51</sup>. Наконец, с помощью хемилюминес-

ценции можно получить значения энергии связей, константы скорости реакций, спектроскопическую информацию о строении молекул и радикалов<sup>27</sup>.

### 5. Возбуждение синглетного кислорода

Химическое возбуждение молекулярного кислорода стоит рассмотреть особо, поскольку в последнее время была доказана его большая роль как в газовой фазе, так и в некоторых жидкофазных хемилюминесцентных реакциях.

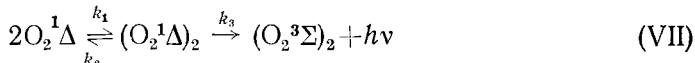
Атомы О можно получить при электроразряде в  $O_2$ . В благоприятных условиях при их рекомбинации получается до 10% молекул  $O_2$  в состоянии  $^1\Delta_g$  и до 0,1%  $O_2$  в состоянии  $^1\Sigma_g^+$ <sup>52</sup>. Испускание из синглетных состояний запрещено и по спину и по четности, и имеет очень низкую вероятность, например, излучательное время жизни  $\tau_0$  для магнитно-дипольного перехода  $^1\Delta \rightarrow ^3\Sigma$  (полоса 1270 нм) составляет  $5,3 \cdot 10^3$  сек.

В последние годы было показано<sup>52-54</sup>, что кроме изолированных синглетных молекул свет испускают двойные молекулы, находящиеся в состоянии столкновения (но не комплекса). Тщательное исследование спектра испускания выявило полосы, отвечающие переходам между колебательными подуровнями электронных состояний молекул  $O_2$  и димеров  $O_4$  (рис. 8).

Интенсивность испускания при 634 нм, соответствующего переходу  $^1\Delta^1\Delta \rightarrow ^3\Sigma^3\Sigma$  пропорциональна квадрату концентрации синглетных молекул:

$$I_{634} = k [O_2^1\Delta]^2$$

причем  $k = 0,28$  л/моль·сек<sup>54</sup> (по данным Фалика и Махана<sup>56</sup> 0,03 л/моль·сек). Из схемы



нетрудно получить формулу (11), причем  $k = k_1 k_3 / k_2$ . Отсюда, приняв, что  $k_1 = 10^{11}$  л/моль·сек и  $k_2 = 10^{13}$  сек<sup>-1</sup>, легко получить, что  $k_3 = 28$  сек<sup>-1</sup>, или, для излучательного времени жизни  $1/k_3 = 3,6 \cdot 10^{-2}$  сек., что на 5 порядков величины короче, чем для перехода в изолированной молекуле. Поскольку пара  $O_2^*O_2^*$  существует лишь в состоянии столкновения, то  $1/k_2 \approx 10^{-13}$  сек, и к испусканию приводит лишь одно столкновение возбужденных молекул кислорода из  $k_2/k_3 \sim 10^{11}$ . Молекула  $O^1\Delta$  довольно устойчива: ударная дезактивация молекулами кислорода и азота идет с константами скорости порядка  $10^3$  и  $10^1$  л/моль·сек соответственно<sup>57</sup>. Поэтому к дезактивации  $O_2^1\Delta$  приводит лишь одно столкновение из  $10^8$  столкновений между синглетными и невозбужденными молекулами  $O_2$  и это способствует накоплению значительных концентраций синглетного кислорода. Из отношения интенсивностей испускания димерных и мономерных молекул  $O_2$

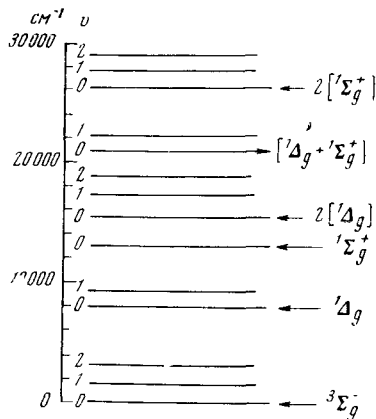


Рис. 8. Электронные состояния молекул и димеров кислорода<sup>55</sup>. Показаны некоторые колебательные подуровни

$$\frac{I_{634}}{I_{1270}} = \frac{k [\text{O}_2^1\Delta]^2}{\tau_0^{-1} [\text{O}_2^1\Delta]} = k\tau_0 [\text{O}_2^1\Delta] \quad (12)$$

и приведенных выше констант  $k$  и  $\tau_0$  следует, что это отношение превысит единицу, если давление синглетного кислорода превысит несколько десятков *торр*. В опытах, проводимых при низких давлениях, квантовая интенсивность испускания при 634 всегда меньше, чем квантовая интенсивность при 1270 *нм*, однако зарегистрировать его проще, так как фотоэлектрические приемники в видимой области во много раз чувствительнее, чем в инфракрасной.

Очевидно, что при таком механизме испускания энергия фотона может значительно превышать энергию, выделяющуюся в элементарном химическом процессе. Это исключение из правила, обсуждавшегося в начале статьи.

### Б. Реакции в жидкой фазе (электронное возбуждение)

Количественное исследование элементарных актов возбуждения в растворах несравненно труднее, чем изучение хемилюминесценции газофазных реакций.

Жидкофазные реакции в большинстве своем являются реакциями между многоатомными молекулами. При квантовомеханическом описании многоатомных молекул используются приближенные расчетные методы, в которых тем или иным способом делается переход от описываемой точно простейшей одноэлектронной системы к системе более сложной. Нет строгих теорий элементарного акта в конденсированной фазе. Ни теория переходного состояния, ни тем более теория столкновений практически не способны предсказать скорости реакций, исходя из строения реагирующих частиц. Прямой расчет движения точки, изображающей состояние системы, по поверхности потенциальной энергии (как это сделано для реакции  $\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$ ) невозможен. То же самое можно сказать о строгом учете влияния растворителя.

Большинство хемилюминесцентных жидкофазных реакций в растворах — это сложные процессы, идущие через многие промежуточные стадии, механизм которых далек от ясности. И сами реакции, и их хемилюминесценция характеризуются весьма сложной кинетикой. Это серьезно затрудняет получение количественных данных о выходах хемилюминесценции и возбуждения.

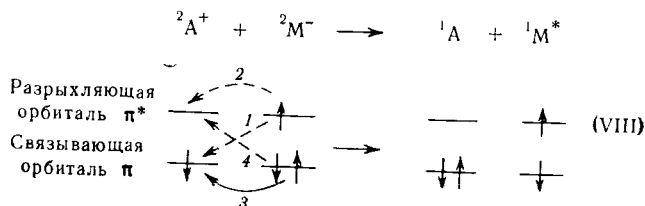
Поэтому стандарты, критерии качества при изучении жидкофазной хемилюминесценции совсем иные, чем для газофазных систем. При изучении простых газовых реакций исследователи стремятся понять детали — и это часто вполне реальная, хотя и трудоемкая задача. В случае же сложных молекул, типичных для жидкофазных превращений, приходится довольствоваться простой, качественной интерпретацией. Большую роль при этом играют аналогии — с одной стороны, с более простыми газовыми системами, с другой, — с фотохимическими и фотофизическими процессами (хемилюминесценция — «фотохимия наоборот»).

Среди большого и все возрастающего количества работ по жидкофазной хемилюминесценции сравнительно немного работ посвящено количественному исследованию явления в реакциях с известным механизмом. Тем не менее, в последние годы был изучен ряд удачно выбранных модельных систем и установлено несколько типов механизмов возбуждения, имеющих, по-видимому, довольно общий характер. Мы рассмотрим

примеры, иллюстрирующие эти механизмы. Более подробное изложение особенностей хемилюминесценции в растворах можно найти в обзорах <sup>57-66</sup> и в книге Гундерманна <sup>67</sup>.

### 1. Перенос электрона

Рассмотрим переход электрона от анион-радикала  $M^-$  (или  $^2M^-$ , где левый индекс обозначает мультиплетность) к катион-радикалу  $A^+$  (или  $^2A^+$ ). У  $A^+$  недостает по сравнению с молекулой  $A$  одного электрона, а у  $M^-$  один электрон лишний; последняя связывающая и первая разрыхляющая орбитали заполнены, как показано ниже



Переход может произойти несколькими путями. При переходе 1 получают только невозбужденные продукты (на схеме не показано). Однако, если потенциал возбуждения молекулы по крайней мере одного из продуктов меньше разности потенциала ионизации и сродства к электрону (или, при равных для  $M^-$  и  $A^+$  энергиях сольватации, меньше разности потенциалов окисления и восстановления), то могут получаться возбужденная и невозбужденная молекулы (путь 2 и показанный на схеме путь 3) или даже две электронно-возбужденные молекулы (путь 4)\*.

Возбуждение по механизму аннигиляции катион- и анион-радикалов впервые продемонстрировали Чандросс и Зоннтаг <sup>68</sup>. Эти авторы наблюдали синглет-синглетное испускание 9,10-дифенилантрацена (ДФА), при реакции калий дифенилантрацена (источник ДФА<sup>-</sup>) с 9,10-дихлоридом ДФА (источник ДФА<sup>2+</sup>). Веллер и Захариасс <sup>69</sup> обнаружили хемилюминесценцию при реакции анион-радикалов ( $M^-$ ) хризена, пирена, пирена, 1,2-бензантрацена, антрацена, перилена и тетрацена с катионом голубого Вюрстера ( $D^+$ ). Возможность хемилюминесценции в этой системе авторы предсказали до опыта: поскольку тушение флуоресцентного состояния ароматических углеводородов  $M^*$ , донорами электрона  $D$  идет через образование комплекса с переносом заряда  $M-D^+$ , то авторы предположили, что обратный процесс — взаимодействие  $M^-$  и  $D^+$  — может приводить к химическому возбуждению.

Эффективный путь изучения хемилюминесценции при переносе электрона — электрохимическое получение ион-радикалов. Хемилюминесценция при электролизе наблюдалась неоднократно (см. обзор <sup>65</sup>), но в последние годы за работой Херкулеса <sup>70</sup> по хемилюминесцентной аннигиляции ароматических ион-радикалов последовало лавинообразное нарастание числа исследований по электрохемилюминесценции. Особенно перспективна методика электрохимического возбуждения на переменном токе, поскольку в течение полупериода в одной и той же геометрической области раствора (в приэлектродном слое) получают как катионы, так и анионы — в процессах  $M + e^- \rightarrow M^-$ ,  $M \rightarrow M^+ + e^-$  и  $M^- \rightarrow M^+ + 2e^-$ . Электрохемилюминесценция весьма интенсивна, если напряжение на электродах таково, что образуются оба типа ион-радикалов. Однако обнаруживается испускание на несколько порядков менее интенсивное,

\* Примеры см. ниже рис. 9.

когда получается лишь один тип. Механизм такой «преаннигиляционной»<sup>71</sup> электрохемилюминесценции пока еще не ясен (см. дискуссию<sup>72</sup>), как, впрочем, и многие другие детали явления — роль растворителя, примесей, продуктов и др. (см. дискуссию по докладу Хойтинка на конференции в Фарадеевском обществе<sup>73</sup>).

Хойтинк<sup>73</sup> суммировал представления о термодинамике и кинетике электрохемилюминесценции на примере аннигиляции ион-радикалов ароматических углеводородов (М). Тепловой эффект реакции  $\Delta H$  практически мало отличается от разности потенциалов окисления и восстановления М, которые, в свою очередь, близки к потенциалам полуволны окисления и восстановления. Из данных табл. 3 следует, что экзотермичность

ТАБЛИЦА 3

Баланс энергий при катион-анионной аннигиляции<sup>73</sup>

Углеводород	Потенциал полуволны, в		$-\Delta H$ , эв	Энергия, эв	
	окисления	восстановления		синглета	триплета
Бензол	2,26	(-3,16)	5,4	4,7	3,6
Нафталин	1,57	-2,60	4,2	3,9	2,6
Фенантрен	1,49	-2,48	4,0	3,6	2,7
Пирен	1,14	-2,10	3,2	3,3	2,1
Антрацен	1,10	-1,98	3,1	3,3	1,8
Перилен	(0,77)	-1,67	2,4	2,9	—
Тетрацен	0,80	-1,58	2,4	2,6	1,3

достаточна для заселения триплетных состояний, а для многих углеводородов и для заселения синглет-возбужденных состояний. Образование в реакции того или иного состояния определяется относительными скоростями, заключения о которых можно сделать, рассматривая точку пересечения потенциальных поверхностей, в которой исходное и конечное состояния имеют одинаковые ядерные конформации. Изменение энергии при переходе электрона зависит главным образом от изменения ориентации растворителя и по теории Маркуса<sup>74</sup> его можно характеризовать средним распределением электрона ( $m$ ) между партнерами реакции. Например, для исходного состояния  $M^+ + M^-$  минимуму энергии соответствует  $m=0$ , а для конечного состояния  $M + M - m=1$ . Изменение энергии пропорционально  $m^2$ , т. е. имеет вид парабол — разных для различных сочетаний состояний продуктов (синглеты, триплеты, эксимеры). Характер расположения парабол (рис. 9) для сильно экзотермических реакций таков, что энергетические барьеры, отделяющие исходное состояние  $M^+ + M^-$  от электронно-возбужденных продуктов (кривые 3 и, особенно, 4), гораздо ниже барьера между исходными реагентами и невозбужденными продуктами (кривая 2). Поэтому возбуждение осуществляется в точках пересечения со стопроцентной вероятностью (с точностью до спинового статистического множителя). Скорость же образования невозбужденного продукта мала, поскольку для этого нужен туннельный переход (точка пересечения практически не достигается) примерно того же типа, что и при внутренней конверсии из состояния  $S_1$  в состояние  $S_0$  (см. обсуждение в <sup>4</sup>, стр. 82—84).

Этой особенности можно придать ясный физический смысл. Элементарный акт переноса электрона не включает изменение координат ядер; поэтому он протекает быстро и медленные процессы диссипации энергии

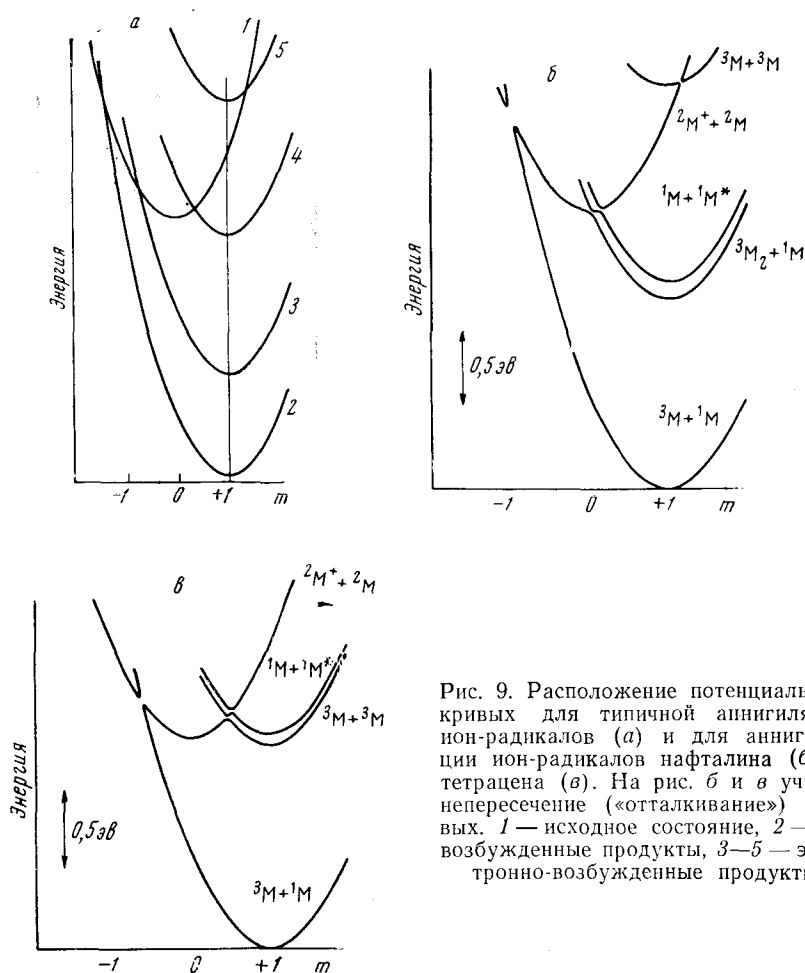
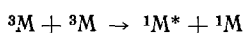


Рис. 9. Расположение потенциальных кривых для типичной аннигиляции ион-радикалов (а) и для аннигиляции ион-радикалов нафталина (б) и тетрацена (в). На рис. б и в учтено непересечение («отталкивание») кривых. 1 — исходное состояние, 2 — невозбужденные продукты, 3—5 — электронно-возбужденные продукты

по связям неспособны конкурировать с быстрым высвобождением энергии реакции в виде энергии электронного возбуждения<sup>68</sup>. Можно сказать и несколько иначе<sup>75</sup>: при образовании продукта в основном состоянии всю энергию (электронную!) реакции нужно превратить в колебательную энергию. Это маловероятный процесс, о чем свидетельствует низкое значение константы скорости внутренней конверсии, показанной на рис. 2, — порядка  $10^5 \text{ сек}^{-1}$ . При заселении же электронно-возбужденного состояния подавляющая доля электронной энергии реакции превращается в электронную энергию продукта.

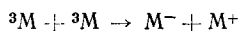
Относительно стадии испускания можно сказать следующее. Время жизни триплетов  $^3M$  по отношению к испусканию велико и в жидкостях они эффективно тушатся. Поэтому их вклад в электрохемилюминесценцию идет через триплет-триплетную аннигиляцию, приводящую к синглет-возбужденной молекуле  $^1M^*$ .



Прямое же испускание из триплетного состояния малоинтенсивно в растворе, хотя в принципе оно может усиливаться за счет обменного взаимодействия триплетной молекулы с ион-радикалами или другими

триплетными молекулами. Основной вклад в электрохемилюминесценцию вносят непосредственно возбуждаемые синглеты  $^1M^*$  и синглетные эксимеры  $^1M_2^*$ . Спектр электрохемилюминесценции качественно соответствует спектру фотофлуоресценции<sup>76</sup>, однако относительный вклад мономеров и эксимеров неодинаков для этих двух различных видов возбуждения.

Из рис. 9 видно, что в некоторых случаях барьер для обратных процессов типа



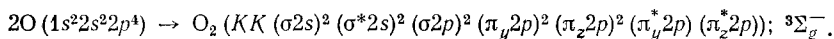
может быть невысок. Действительно, процессы этого типа наблюдались при фотовозбуждении флуоресценции<sup>77</sup>, эозина<sup>78</sup> и метиленового голубого<sup>79</sup>.

Успехи в изучении электрохемилюминесценции в значительной мере определяются преимуществами методики: удается получать с известной и хорошо контролируемой скоростью как раз те частицы, реакция между которыми и является элементарным актом возбуждения.

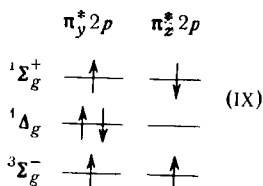
Электрохемилюминесценцию можно характеризовать выходом, определенным как среднее число фотонов, испускаемых в расчете на один электрон, который переносится между электродами<sup>71</sup>. Эта величина вычисляется из абсолютной интенсивности свечения и тока электролиза. Например, при электролизе N-метил-1,3-ди-*p*-анизил-4,7-дифенилизондола в растворителе диметилформамиде испускается  $3 \cdot 10^{-3}$  фотона на электрон; с учетом выхода флуоресценции это соответствует превращению в возбуждение 0,6% электрической энергии.

## 2. Возбуждение молекулярного кислорода

В последние годы показано, что синглетные молекулы кислорода получают не только в газофазных, но и в жидкофазных реакциях. Например, при пропускании струи молекулярного хлора через щелочной водный раствор перекиси водорода кислород в состоянии  $^1\Delta$  образуется по крайней мере с 10%-ным выходом<sup>80</sup>. Успехи в изучении хемилюминесценции реакций этого рода обусловлены главным образом тем, что эмиттер — простая молекула, природа и энергетика возбужденных состояний которой хорошо известны. Электронная конфигурация молекулы  $O_2$  получается при комбинации атомных орбиталей атомов O:



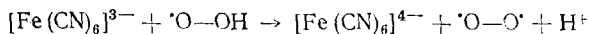
Таким образом, имеется восемь связывающих и четыре разрыхляющих орбитали и порядок связи равен двум. Природа состояний  $^3\Sigma$ ,  $^1\Delta$  и  $^1\Sigma$  определяется характером заполнения высших разрыхляющих орбиталей<sup>81</sup>:



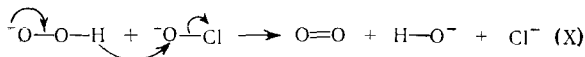
В состоянии  $^1\Sigma$  неспаренные электроны принадлежат разным орбиталам, пространственно разделены и можно полагать, что оно, так же как и основное состояние  $^3\Sigma$ , обладает свойствами бирадикала ( $\cdot O-O \cdot$ ). Напротив, в состоянии  $^1\Delta$  оба электрона заполняют одну и ту же раз-

рыхляющую орбиталь, а другая свободна, и оно напоминает по структуре этилен ( $O=O$ )<sup>82</sup>. Эти различия, с одной стороны, определяют разную реакционную способность трех состояний кислорода — их участие в реакциях разных типов<sup>83</sup>. Состояние  $^1\Delta$ , например, не реагирует с  $NO$ ,  $NO_2$  и  $H_2O$ <sup>84</sup>, а состояние  $^1\Sigma$  эффективно тушится водой<sup>53</sup>. С другой стороны, можно предполагать, что разные состояния  $O_2$  получаются в реакциях разных типов<sup>82</sup>.

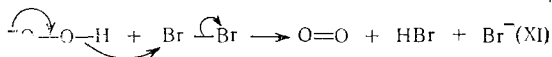
По Мак-Кеону и Уотерсу<sup>82</sup> получение «бирадикального» кислорода вероятно в одноэлектронных элементарных актах с участием свободных радикалов, например:



Образование же «этиленоподобного» синглетного кислорода более вероятно в гетеролитических реакциях, т. е. в элементарных актах с участием пары электронов, например, при реакциях  $H_2O_2$  с гипохлоритами в щелочных растворах:



или при реакциях  $H_2O_2$  с галогенами:



Так же как и в газе, в спектре испускания жидкофазных реакций наблюдаются полосы и отдельных молекул и димеров кислорода.

Из формулы (12) следует, что при записи спектра хемилюминесценции отношение фототоков при 634 и 1270 нм пропорционально концентрации синглетного кислорода:

$$i_{634}/i_{1270} = a[O_2^1\Delta] \quad (13)$$

где  $a$  — коэффициент, зависящий от спектральной чувствительности детектора, но не зависящей от геометрии установки и тушения при столкновениях. Его можно получить путем калибровки по испусканию излучения 1270 и 634 нм при электроразряде в газообразном  $O_2$ . Следовательно, можно экспериментально определять концентрацию синглетного кислорода и значение 10% для выхода  $O_2^1\Delta$  в реакции перекиси водорода с хлором<sup>80</sup> было получено именно этим способом. Следует отметить, что в упомянутой жидкофазной реакции испускание происходит из пузырьков газа (хлора), продуваемого через раствор. В этом случае судьба синглетных молекул  $O_2$  характеризуется теми же константами скорости, что и в газе (раздел III. 5). Константы скорости процессов с участием синглетного кислорода, растворенного в жидкости, пока не измерены.

Именно обнаружение хемилюминесценции возродило интерес к проблеме синглетного кислорода, его участию в физических, химических и биологических процессах\*.

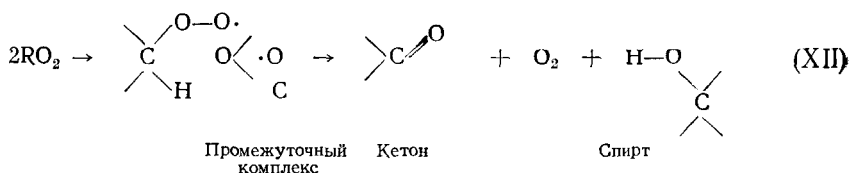
«Двойная» энергия димеров (от 45 ккал/моль для  $^1\Delta$   $^1\Delta$  до 75 ккал/моль для  $^1\Sigma$   $^1\Sigma$ ) может облегчить протекание процессов с большой

\* Эта проблема оживленно обсуждалась в литературе в 1930—1940 гг.; см. § 79 и др. в книге<sup>3</sup>. О современном состоянии проблемы см.<sup>85—87</sup>.

энергией активации. Хан и Каша<sup>55</sup> предприняли попытку создать общую теорию хемилюминесценции в реакциях, идущих с выделением синглетного  $O_2$ . Они предполагают, что эмиттером может быть либо пара  $O_2O_2$ , либо акцептор, отбирающий энергию от возбужденного димера. Количественных доказательств этих представлений, однако, не получено, что несомненно связано со сложной кинетикой и сложным механизмом суммарной реакции и невозможностью изучить элементарный акт возбуждения в изолированном виде.

### 3. Возбуждение карбонильных соединений при окислении органических веществ

Окисление органических веществ молекулярным кислородом в растворах сопровождается во многих случаях слабой хемилюминесценцией<sup>60, 61, 88</sup>. Возбуждение происходит в одной из элементарных стадий этой сложной цепной реакции — в акте диспропорционирования перекисных радикалов  $RO_2$ :



Эмиттер хемилюминесценции в видимой области — кетон в триплетном состоянии.

Реакция удобна для изучения тем, что ее скорость  $w$  и, следовательно, интенсивность хемилюминесценции  $I$  (ср. уравнение 2) можно легко контролировать, иницируя цепное окисление легко распадающимися инициаторами (перекисями или азосоединениями). В присутствии хорошо люминесцирующих акцепторов энергии  $A$  строго выполняется формула (2) и, изменяя концентрацию  $A$  (при этом меняется эффективность переноса энергии  $\eta_{pA}$ ), можно определить выход испускания  $\eta_p$  кетона. Малое значение  $\eta_p$  —  $10^{-5}$  —  $10^{-3}$  — объясняется малой вероятностью триплет-синглетного испускания и эффективной дезактивацией при столкновениях с молекулами среды. Измерив абсолютную интенсивность хемилюминесценции  $I$  и зная  $w$  и  $\eta_p$ , по формуле (2) можно оценить выходы возбуждения. В реакции окисления углеводородов этилбензола, циклогексана, дифенилметана, метилэтилкетона значения  $10^{-3}$  —  $10^{-2}$  были получены<sup>89, 90</sup> для выходов возбуждения кетонов — ацетофенона, циклогексанона, бензофенона и диацетила соответственно. Выходы возбуждения, следовательно, довольно велики, если учесть, что для возбуждения кетона, т. е. *одного из трех продуктов*, необходимо сосредоточить на нем энергию, составляющую в зависимости от строения от 55 до 75 ккал/моль, или 60—70 % теплоты реакции (XII). Величину  $\eta_p^{\text{возб}}$  можно представить<sup>88, 90</sup> в виде отношения скоростей заселения состояний  $S_0$  и  $T_1$  кетона (рис. 10):

$$\eta_p^{\text{возб}} = \left( \sum_{v'=0}^{\infty} k_{v'} N_{v'} \right) / \sum_{v=0}^{\infty} k_v N_v$$

где  $k_{v'}$  и  $k_v$  — константы скорости заселения колебательных уровней состояний  $T_1$  и  $S_0$ , соответственно, а  $N_v$  — число тех конфигураций промежуточного комплекса, при которых молекула кетона получит энергию, равную

энергии данного колебательного уровня  $v$  (или  $v'$ ). Если перейти к средним (по числу конфигураций) константам скорости, то можно получить:

$$\eta_P^{\text{возб}} = (\bar{k}_{v'}/\bar{k}_v) \left( \sum_{v'=0}^{\infty} N_{v'} \right) / \left( \sum_{v=0}^{\infty} N_v \right) = \frac{k_{v'}}{\bar{k}_v} n_T$$

где  $n_T$  имеет смысл доли тех состояний промежуточного комплекса, в которых на кетоне сосредоточивается энергия, не меньшая энергии его триплетного уровня. Эта доля, по-видимому, чрезвычайно мала, поскольку для электронного возбуждения кетона нужно значительно больше половины энергии реакции (XII). Очевидно, малая величина  $n_T$  компенсируется отношением  $\bar{k}_{v'}/\bar{k}_v$  и можно высказать ряд доводов в пользу того, что это отношение много больше единицы:

1. Энергия реакции по сути дела является электронной энергией, так как при перестройке промежуточного комплекса в конечные продукты изменяется электронная структура данной комбинации атомов. Из исследований безызлучательной дезактивации электронно-возбужденных органических молекул известно, что большую роль в превращении электронной энергии в колебательную играют франк-кондоновские факторы, которые действуют так, что превращение затруднено тем сильнее, чем больше порция энергии (см., например, раздел 4—3 книги<sup>4</sup>). Константы скорости  $k_{v'}$  и  $k_v$  как раз и относятся в среднем к процессам, в которых в колебания переходят, соответственно, небольшая и большая порции энергии реакции (рис. 10).

2. Если позволить аналогии с газовыми реакциями обмена (раздел III.A.2) и учесть, что в реакции (XII) не образуются ионные связи и они ближе по природе к реакции (II), а не к реакции (III), то и с этой точки зрения превращение в реакции (XII) больших порций энергии в колебательную маловероятно, с относительно низкой константой скорости.

3. Наконец, как мы видели выше (раздел III. Б. 1), высокие выходы электрохемилюминесценции объясняются именно тем, что при переносе электрона не требуется превращать в колебания значительные порции электронной энергии.

Низкие вероятности заселения высоких колебательных уровней основного электронного состояния означают, что в подавляющем большинстве элементарных актов типа (XII) (когда энергии, получаемой кетоном, недостаточно для электронного возбуждения) реакция просто не осуществляется и перекисные радикалы, встретившись, расходятся. Возможно, что это одна из причин, в силу которых абсолютное значение констант скорости диспропорционирования перекисных радикалов значительно меньше константы скорости диффузии, хотя при каждой встрече

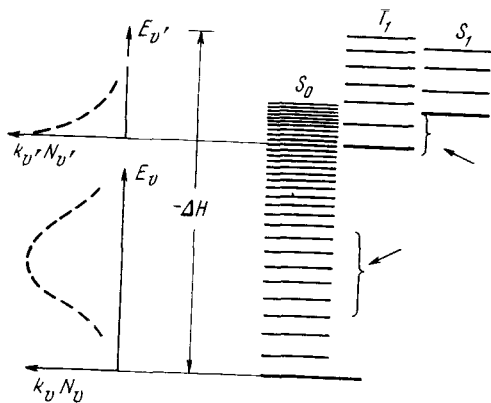
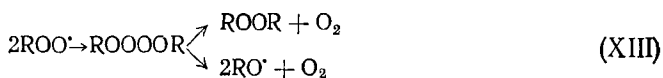


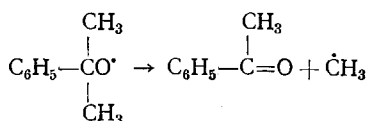
Рис. 10. Схема заселения энергетических состояний кетона в реакции диспропорционирования перекисных радикалов. В левой части показано вероятное относительное распределение по энергиям скорости заселения колебательных уровней электронных состояний  $S_0$  и  $T_1$ . Стрелками показаны колебательные уровни, заселяемые с наибольшей вероятностью

че радикалы испытывают десятки и сотни соударений, а энергия активации диспропорционирования совпадает с энергией активации диффузии.

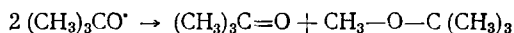
Следует подчеркнуть, что подробно исследована хемилюминесценция только тех углеводородов, окисление которых идет через вторичные перекисные радикалы, когда диспропорционирование протекает в шестичленном комплексе (процесс XII). В случае третичных радикалов такой комплекс получиться не может и обрыв цепей осуществляется в процессах:



Окси-радикал может распадаться, например, в случае окисления кумола:

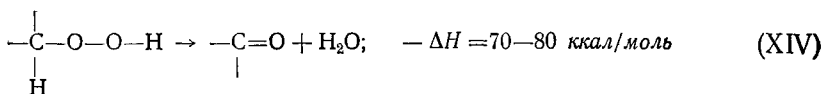


Эта реакция экзотермична примерно на 10 ккал/моль, и представление о том, что она — источник возбуждения ацетофенона при 150°<sup>91</sup>, явно несостоятельно. В этом температурном диапазоне в продуктах распада третичных перекисей обнаруживают эфиры, что объясняют диспропорционированием окси-радикалов<sup>92</sup>, например:

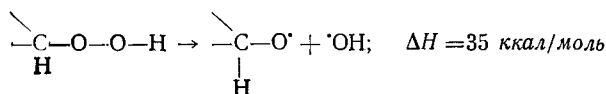


Если подобная же реакция возможна и для кумильных окси-радикалов, то возбуждение ацетофенона может происходить именно в ней, поскольку ее тепловой эффект не меньше 80 ккал/моль.

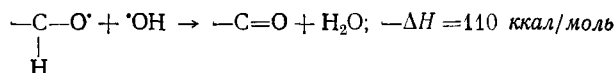
В текущей литературе можно встретить и другие механизмы возбуждения хемилюминесценции окислительных реакций. Боуен и Ллойд<sup>93-95</sup> и Рейх и Стивала<sup>96</sup> полагают, что кетон возбуждается при молекулярном распаде гидроперекиси — продукта реакции:



Реакция (XIV) требует значительной энергии активации и, вероятно, может идти при высоких температурах. Нужно заметить, однако, что нет прямых доказательств того, что реакция (XIV) протекает в один элементарный акт<sup>97</sup>. Многие гидроперекиси распадаются не по молекулярному механизму (XIV), а по радикальному:



Диспропорционирование радикалов — продуктов этой реакции — дает те же продукты, что и реакция (XIV):



Радикалы могут, кроме того, инициировать окисление и наблюдаемая хемилюминесценция может оказаться просто результатом диспропорционирования перекисных радикалов.

Упомянем еще два механизма. Штауфф и сстр.<sup>98</sup> написали реакцию



а Ллойд<sup>95</sup> постулировал реакцию



в качестве путей образования синглетного кислорода. К сожалению, авторы не приводят каких-либо доказательств существования этих процессов. Очень трудно представить себе, как глубоководные соединения могут потерять весь кислород в элементарных процессах типа (XV) или (XVI). Можно допустить, что реакция (XVI) возможна при высокой температуре на сильном катализаторе, но не на стеклянной стенке при 80°!

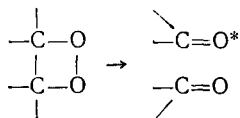
Частичное возбуждение молекулярного кислорода было предположено<sup>60, 61</sup> в реакции типа (XII) и недавно Говард и Ингольд<sup>99</sup> привели химические подтверждения этого. Исходное спиновое состояние в реакциях (XII) и (XIII) — синглетное или триплетное (комбинация двух дублетных состояний свободных радикалов) и правило сохранения спина предсказывает образование продуктов и в синглетном и в триплетном состояниях, хотя большое влияние оказывает также и фактор распределения продуктов по энергиям.

\*       \*

\*

Хотя многие проблемы хемилюминесценции далеко не ясны (особенно для жидкофазных реакций), можно ожидать, что продолжающиеся настойчивые исследования уже в ближайшие годы позволят понять, сколь общими или, наоборот, специфичными являются факторы, способствующие эффективному возбуждению в разных реакциях. Можно предположить, что одним из этих факторов может быть участие ионов, ион-радикалов или состояний с переносом заряда. Из данных обзора следует, что это способствует удержанию энергии реакции в виде внутренней энергии продуктов.

За время подготовки статьи к набору опубликованы новые расчеты распределения продуктов реакции обмена по энергиям<sup>100–101</sup>, обзор<sup>102</sup> и новые работы по химическим лазерам, в том числе сообщения о чисто химических лазерах<sup>103, 104</sup> и о первых химических лазерах непрерывного действия<sup>105, 106</sup>. Наблюдалась люминесценция двуокиси азота в скрещенных молекулярных пучках<sup>107</sup>. Наряду с хорошо документированным электронным и колебательным возбуждением в химических реакциях может происходить и неравновесное заселение ядерно-спиновых состояний; исследования химической накачки этого типа в жидкофазных реакциях, начатые в 1967 г.<sup>108</sup>, интенсивно развиваются (см. <sup>109</sup>). Результаты ряда работ позволяют считать распространенным элементарным актом возбуждения жидкофазной хемилюминесценции распад циклической перекисной группировки, например:



Процесс этого типа характерен для хемилюминесценции при окислении люциферина светляка и его аналогов (например, лофина)<sup>110–114</sup>, органических ангидридов и амидов<sup>115</sup> (в этом случае «катализатором» и эмиттером служит хорошо флуоресцирующая молекула, отбирающая электронную энергию от неспособных возбуждаться продуктов) и других реакций. Высокая эффективность возбуждения при распаде перекисного цикла

следует из правила сохранения орбитальной симметрии<sup>116</sup>. Различные точки зрения на механизм хемилюминесценции при окислении органических веществ сопоставлены в работе<sup>117</sup>, а автор работы<sup>118</sup> приходит к неожиданному и странному выводу о 100%-ном выходе возбуждения кетона и о его тушении кислородом в клетке. Новые интересные данные содержатся в обзоре по физическим аспектам хемилюминесценции<sup>119</sup>.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Прайс, Малая наука, большая наука. В сб. Наука о науке, «Прогресс», М., 1966.
2. В. В. Налимов, З. М. Мульченко, Наукметрия. Изучение науки как информационного процесса, «Наука», М., 1969.
3. А. Н. Теренин, Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений, «Наука», М.-Л., 1967.
4. Н. Турро, Молекулярная фотохимия, «Мир», М., 1967.
5. Дж. Калверт, Дж. Питтс, Фотохимия, «Мир», М., 1968.
6. В. Л. Левшин, Оптика и спектроск., **11**, 362 (1961).
7. Н. Сонгоу, В. L. Bruner, J. Chem. Phys., **42**, 4047 (1965).
8. J. C. Polanyi, Chem. in Britain, **2**, 151 (1966).
9. J. C. Polanyi, J. Quant. Spectr. Rad. Transfer, **3**, 471 (1963).
10. P. J. Kuntz, E. M. Nemeth, J. C. Polanyi, S. D. Rosner, C. E. Young, J. Chem. Phys., **44**, 1168 (1966).
11. J. R. Airey, P. D. Pacey, J. C. Polanyi, 11-th Symposium (Internat.) Combust., Pittsburgh, Combust. Institute, 1967, стр. 85.
12. K. G. Anlauf, P. J. Kuntz, D. H. Maylotte, P. D. Pacey, J. C. Polanyi, Disc. Faraday Soc., **44**, 183 (1967).
13. J. C. Polanyi, Там же, **44**, 293 (1967).
14. W. B. Miller, S. A. Safran, D. R. Herschbach, Там же, **1967**, 108.
15. D. R. Herschbach, Adv. Chem. Phys., **10**, 319 (1966).
16. В. Б. Леонас, Усп. химии, **35**, 2107 (1966).
17. R. A. Young, Can. J. Chem., **47**, 1927 (1969).
18. K. G. Anlauf, R. G. MacDonald, J. C. Polanyi, Chem. Phys. Letters, **1**, 619 (1968).
19. P. N. Clough, B. A. Thrush, Disc. Faraday Soc., **44**, 205 (1967).
20. J. V. V. Kasper, G. C. Pimentel, Phys. Rev. Letters, **14**, 352 (1965).
21. K. L. Kompa, G. C. Pimentel, J. Chem. Phys., **47**, 857 (1967).
22. J. N. Parker, G. C. Pimentel, Там же, **48**, 5273 (1968).
23. R. W. F. Gross, N. Cohen, T. A. Jacobs, Там же, **48**, 3821 (1968).
24. P. Cadman, J. C. Polanyi, J. Phys. Chem., **72**, 3715 (1968).
25. M. C. Moulton, D. R. Herschbach, J. Chem. Phys., **44**, 3040 (1966).
26. В. Н. Кондратьев, Кинетика химических газовых реакций, Изд. АН СССР, М., 1958.
27. А. Гейдон, Спектроскопия пламен, ИЛ, М., 1959.
28. B. A. Thrush, C. J. Halstead, A. McKenzie, J. Phys. Chem., **72**, 3711 (1968).
29. B. Brocklehurst, K. R. Jennings, Progr. Reaction Kinetics, **4**, 1 (1967).
30. H. B. Palmer, W. J. Miller, J. Chem. Phys., **38**, 278 (1963).
31. W. J. Miller, H. B. Palmer, Там же, **40**, 3701 (1964).
32. D. W. Naegeli, H. B. Palmer, Там же, **48**, 2372 (1968).
33. P. J. Padley, T. M. Sugden, Proc. Roy. Soc., **A248**, 248 (1958).
34. A. G. Gaydon, H. G. Wolfhard, Там же, **A205**, 118 (1951).
35. L. F. Phillips, T. M. Sugden, Trans. Faraday Soc., **57**, 2188 (1961).
36. S. Chapman, Proc. Roy. Soc., **A132**, 353 (1931).
37. R. A. Young, G. Black, J. Chem. Phys., **44**, 3741 (1966).
38. D. Applebaum, P. Hartek, R. R. Reeves, Photochem. Photobiol., **4**, 1003 (1965).
39. G. Doherty, N. Jonathan, Disc. Faraday Soc., **37**, 73 (1964).
40. P. Hartek, Ber. Buns. Phys. Chem., **72**, 158 (1968).
41. J. Hecklen, N. Cohen, Adv. Photochem., **5**, 157 (1968).
42. L. F. Keyser, F. Kaufman, E. C. Zipf, Chem. Phys. Letters, **2**, 523 (1968).
43. A. McKenzie, B. A. Thrush, Там же, **1**, 681 (1968).
44. A. Fontijn, D. E. Rosner, J. Chem. Phys., **46**, 3275 (1967).
45. D. Golomb, R. E. Good, Там же, **49**, 4176 (1968).
46. D. Golomb, N. W. Rosenberg, C. Aharonian, J. A. Hill, H. L. Aiden, J. Geophys. Res., **70**, 1155 (1965).
47. G. B. Spindler, Planet. Space Sci., **14**, 53 (1966).
48. N. Jonathan, R. Petty, Trans. Faraday Soc., **64**, 1240 (1968).

49. J. M. Hoffman, L. S. Nelson, L. B. Smith, *Nature*, **214**, 158 (1967).
50. V. H. Reis, *AIAA Journal*, **5**, 1928 (1967).
51. R. L. Schapker, M. Camac, *AIAA Paper*, **1968**, № 702.
52. S. J. Arnold, E. A. Ogryzlo, H. Witzke, *J. Chem. Phys.*, **40**, 1769 (1964).
53. L. W. Bader, E. A. Ogryzlo, *Disc. Faraday Soc.*, **37**, 46 (1964).
54. S. J. Arnold, R. J. Browne, E. A. Ogryzlo, *Photochem. Photobiol.*, **4**, 963 (1965).
55. A. U. Khan, M. Kasha, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 1574 (1966).
56. A. M. Falick, B. H. Mahan, *J. Chem. Phys.*, **47**, 4778 (1967).
57. I. D. Clark, R. P. Wayne, *Chem. Phys. Letters*, **3**, 93 (1969).
58. K.-D. Gundermann, *Angew. Chemie*, **77**, 572 (1965).
59. F. McCapra, *Quart. Rev.*, **20**, 485 (1966).
60. Р. Ф. Васильев, *Усп. физ. наук*, **89**, 409 (1966).
61. R. F. Vassilev, *Progr. Reaction Kinetics*, **4**, 305 (1967).
62. J. W. Haas, *J. Chem. Educ.*, **44**, 396 (1967).
63. D. Slawinska, J. Slawinski, *Wiadom. Chem.*, **22**, 165, 267 (1968).
64. K.-D. Gundermann, *Naturwissenschaften*, **56**, 62 (1969).
65. T. Kuwana, в книге *Electroanalytical Chemistry*, Ed. A. J. Bard, Vol. 1, Chapt. 3, Marcel Dekker, N. Y., 1966.
66. L. Matisova, *Chem. Listy*, **62**, 1417 (1968).
67. K.-D. Gundermann, *Chemilumineszenz organischer Verbindungen*, Springer Verlag, Berlin — Heidelberg — N. Y., 1968.
68. E. A. Chandross, F. I. Sonntag, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3179 (1964).
69. A. Weller, K. Zachariasse, *J. Chem. Phys.*, **46**, 4984 (1967).
70. D. M. Hercules, *Science*, **145**, 808 (1964).
71. A. Zweig, A. K. Hoffmann, D. L. Maricle, A. H. Maurer, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 261 (1968).
72. A. Zweig, D. L. Maricle; E. A. Chandross, R. E. Visco, *J. Phys. Chem.*, **72**, 377 (1968).
73. G. J. Hoytink, *Disc. Faraday Soc.*, **45**, 14 (1968).
74. R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, **43**, 2654 (1965).
75. D. M. Hercules, R. C. Lansbury, D. K. Roe, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 4578 (1966).
76. C. A. Parker, G. D. Short, *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 2618 (1967).
77. L. Lindqvist, *Ark. Kemi*, **16**, 79 (1960).
78. V. Kasha, L. Lindqvist, *Photochem. Photobiol.*, **4**, 923 (1965).
79. S. Kato, M. Morita, M. Koizumi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **37**, 117 (1964).
80. R. J. Browne, E. A. Ogryzlo, *Canad. J. Chem.*, **43**, 2915 (1965).
81. C. S. Foote, S. Wexler, W. Ando, R. Higgins, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 975 (1968).
82. E. McKeown, W. A. Waters, *J. Chem. Soc., Sect. B*, **1966**, 1040.
83. D. R. Kearns, R. A. Hollins, A. U. Khan, R. W. Chambers, P. Radlick, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5455, 5456 (1967).
84. A. M. Falick, B. H. Mahan, R. J. Myers, *J. Chem. Phys.*, **42**, 1837 (1965).
85. C. S. Foote, *Accounts Chem. Res.*, **1**, 104 (1968).
86. D. R. Kearns, A. U. Khan, *Photochem. Photobiol.*, **10**, 193 (1969).
87. K. Gollnick, *Adv. Photochem.*, **6**, 1 (1968).
88. V. A. Belyakov, R. F. Vassilev, *Photochem. Photobiol.*, **11**, 179 (1970).
89. Р. Ф. Васильев, Г. Ф. Федорова, *Оптика и спектроск.*, **24**, 419 (1968).
90. В. А. Беляков, Р. Ф. Васильев, Г. Ф. Федорова, *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, **32**, 1325 (1968).
91. R. J. de Kock, P. A. H. M. Hol, *Rec. trav. chim.*, **85**, 102 (1966).
92. Ю. А. Александрова, Хуан Юй-ли, А. Н. Праведников, С. С. Медведев, *ДАН*, **123**, 1029 (1958).
93. E. J. Bowen, R. A. Lloyd, *Proc. Roy. Soc.*, **A275**, 465 (1963).
94. R. A. Lloyd, *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 2173 (1965).
95. R. A. Lloyd, Там же, **61**, 2182 (1965).
96. L. Reich, S. S. Stivala, *Makromolek. Chem.*, **103**, 74 (1967).
97. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, *Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе*, «Наука», М., 1965.
98. J. Stauff, H. Schmidkunz, G. Hartmann, *Nature*, **198**, 281 (1963).
99. J. A. Howard, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1056 (1968).
100. P. J. Kuntz, E. M. Nemeth, J. C. Polanyi, *J. Chem. Phys.*, **50**, 4607 (1969).
101. P. J. Kuntz, M. H. Mok, J. C. Polanyi, Там же, **50**, 4623 (1969).
102. М. С. Джиджоев, В. Г. Платоненко, Р. В. Хохлов, *Усп. физ. наук*, **100**, 641 (1970).
103. О. М. Батовский, Г. К. Васильев, Е. Ф. Макаров, В. Л. Тальрозе, *Письма ЖЭТФ*, **9**, 341 (1969).

104. Н. Г. Басов, Л. В. Кулаков, Е. П. Маркин, А. И. Никитин, А. Н. Оравский, Там же, **9**, 613 (1969).
105. D. J. Spencer, T. A. Jacobs, H. Mirels, R. W. F. Gross, Intern. J. Chem. Kinetics, **1**, 493 (1969).
106. T. A. Cool, R. R. Stephens, T. J. Falk, Там же, **1**, 495 (1969).
107. M. Ackerman, Bull. Cl. Sci., Acad. Roy. Belg., **53**, 1311 (1967); цит. по С. А., **70**, 23410 (1969).
108. J. Bargon, H. Fischer, U. Johnsen, Naturforsch., 22-a, 1551 (1967).
109. А. Л. Бучаченко, С. В. Рыков, А. В. Кессених, Ж. физ. хим., **44**, 876 (1970).
110. W. D. McElroy, H. H. Seliger, E. H. White, Photochem. Photobiol., **10**, 153 (1969).
111. H. H. Seliger, W. D. McElroy, в книге Bioluminescence in Progress, Princeton University Press, 1966, стр. 405.
112. N. Sugiyama, M. Akutagawa, H. Yamamoto, Bull. Chem. Soc. Japan, **41**, 936 (1968).
113. A. M. Berger, J. N. Driscoll, J. S. Driscoll, J. A. Pirog, H. Linschitz, Photochem. Photobiol., **7**, 415 (1968).
114. T. A. Hopkins, H. H. Seliger, E. H. White, M. W. Cass, J. Am. Chem. Soc., **89**, 7148 (1967).
115. M. M. Rauhut, Accounts Chem. Res., **2**, 80 (1969).
116. F. McCapra, Chem. Commun., **1968**, 155.
117. R. F. Vassiliev, Makromolek. Chemie, **126**, 231 (1969).
118. R. E. Kellogg, J. Am. Chem. Soc., **91**, 5433 (1969).
119. D. M. Hercules, в книге Current Status of Liquid Scintillation Counting, ed. E. D. Bransome, Grune and Stratton, N. Y., 1970.

Институт химической физики  
АН СССР, Москва

---