

УДК 541.141.541.15

ФОТО- И РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ МОЛЕКУЛ. РЕАКЦИИ МОНОМОЛЕКУЛЯРНОГО ОТЩЕПЛЕНИЯ АТОМА ВОДОРОДА

В. Г. Плотников, А. А. Овчинников

Рассмотрены пути дезактивации электронно-возбужденных молекулярных систем. Изложена теория неадиабатического и предиссоциативного механизмов распада молекулярных систем с отщеплением атома H; обсужден изотопический эффект этой реакции и проведено сопоставление с экспериментальными данными. На основе теоретических результатов объяснена фотохимическая устойчивость молекул различных классов, катион-радикалов и радикалов. Выход атомарного водорода (выход радикалов) в низкотемпературных радиационно-химических экспериментах связан с положением нижних триплетных состояний молекул, значением их потенциала ионизации, полярностью среды и энергией связи C—H в катион-радикалах.

Библиография — 93 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	444
II. Электронные термы молекулярных систем	446
III. Процессы дезактивации возбужденных молекулярных состояний	448
IV. Распределение колебательной энергии в начальном состоянии	450
V. Неадиабатический распад	452
VI. Предиссоциативный распад	456
VII. Изотопический эффект	461
VIII. Фотохимическая устойчивость молекулярных систем	463
IX. Радиационно-химическая устойчивость молекулярных систем	468
X. Заключение	473
XI. Приложение	473

I. ВВЕДЕНИЕ

Одной из основных в фото- и радиационной химии является проблема связи между строением молекул и их устойчивостью к воздействию излучения. Ниже будут рассмотрены теоретические аспекты этой проблемы для случая реакций мономолекулярного отщепления атома водорода. Реакции такого типа являются одними из наиболее распространенных фото- и радиационно-химических реакций водородосодержащих соединений¹⁻³.

Впервые правильные представления о связи между структурой молекул и их устойчивостью были высказаны в работе⁴, где устойчивость молекул связывалась с энергией нижнего возбужденного состояния молекулы. В соответствии с гипотезой авторов⁴, молекулы, в которых энергия первого синглетного возбужденного состояния превышает энергию разрыва связи, являются неустойчивыми; при обратном соотношении устойчивость молекул резко увеличивается. В работах^{5,6} показано, что распад электронно-возбужденных сложных молекул с отщеплением атома водорода с заметной вероятностью может протекать по предиссоциационному механизму только в триплетных состояниях и поэтому устойчивость молекул следует связывать с положением нижнего триплетного

состояния. Подходы, на которых основаны работы⁴ и^{5,6}, близки, различие заключается лишь в природе состояний, через которые протекает распад молекул. Отсюда, однако, не следует, что выводы работ⁴ и^{5,6} приводят к одинаковым результатам, поскольку существуют молекулы (например, молекула бензола), у которых энергия нижнего триплетного состояния меньше, а энергия нижнего синглетного состояния больше энергии разрываемой связи.

Объяснение радиационно-химической устойчивости молекул по отношению к отщеплению атомов водорода только с учетом реакций распада электронно-возбужденных молекул^{2,4,7,8} не может быть полным, поскольку атомы Н могут образовываться и при распаде электронно-возбужденных катион-радикалов. Механизм неадиабатической реакции распада молекулярных катион-радикалов, радикалов и молекул с отщеплением атома Н рассматривался в работе⁹; показано, что вероятность реакции определяется главным образом энергией разрываемой связи, величина которой велика в случае молекул, но может быть малой для радикалов и катион-радикалов.

Во всех названных работах предполагалось, что распад с отщеплением атома Н происходит в электронно-возбужденных состояниях. В принципе возможен другой механизм распада, сводящийся к процессу перехода электронной энергии в колебательную энергию системы с последующим флуктуативным сосредоточением ее на разрываемой связи. Скорость такого процесса ($\sim 10^8 \text{ сек}^{-1}$ для малоатомных молекул) экспоненциально падает с ростом числа колебательных степеней свободы системы^{10,11}. Отсюда следовало бы сделать вывод о том, что устойчивость молекул будет возрастать по мере их усложнения и полимерные молекулы будут устойчивыми; это находится в противоречии с экспериментальными данными¹⁻³. Независимость квантового выхода атомов Н от давления^{12,13} также указывает на малость вклада флуктуативного механизма распада, поскольку в противном случае при повышении давления, приводящем к возрастанию скорости колебательной релаксации, выход должен был бы уменьшаться. В случае конденсированной фазы квазиравновесный механизм распада многоатомных систем^{10,11} еще менее вероятен, так как время жизни колебательно-возбужденных состояний крайне мало (10^{-11} — 10^{-12} сек) вследствие интенсивных процессов колебательной релаксации, которые подавляют процесс распада. (В случае малоатомных систем (CH_4 , H_2O) время колебательной релаксации велико — вплоть до 10^{-2} сек , и флуктуативный механизм распада из основного электронного состояния (!) для них исключить полностью нельзя¹⁴⁻¹⁶.)

Попытки описания фотохимических реакций отщепления атома Н по механизму перераспределения колебательной энергии не могут быть признаны удовлетворительными, так как в них либо не учитывается колебательная релаксация¹⁷, либо рассматриваются $\sigma\sigma^*$ - и $n\sigma^*$ -состояния малоатомных молекул¹⁸, для которых потенциальная поверхность не имеет связывающего характера и рассмотрение процесса перераспределения колебательной энергии в значительной степени лишено смысла. Из сказанного следует вывод о том, что распад многоатомных электронно-возбужденных систем происходит, минуя стадию флуктуативного перераспределения колебательной энергии. Далее будут приведены прямые экспериментальные и теоретические доказательства этого вывода.

Ниже рассмотрены пути превращения электронно-возбужденных молекулярных систем, механизм отщепления атома водорода и на этой основе дано объяснение фото- и радиационно-химической устойчивости молекулярных систем. Так как экспериментальные данные по рассматри-

ваемому вопросу систематизированы в ряде монографий^{1-3, 19-21} и обзоров^{22, 23}, мы сочли возможным ограничиться ссылками на эти источники, используя данные оригинальных работ только при необходимости.

II. ЭЛЕКТРОННЫЕ ТЕРМЫ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ

В этой главе приведены необходимые для дальнейшего рассмотрения сведения о природе электронно-возбужденных состояний молекулярных систем. Гамильтониан молекулярной системы H может быть записан в виде суммы гамильтониана адиабатического приближения H_0 , оператора неадиабатичности V и оператора спин-орбитального взаимодействия H_{so} . Собственные функции гамильтониана H_0 представляют собой произведения электронных, колебательных и вращательных функций. В случае конденсированной фазы вращательные движения многоатомных систем невозможны, и имеет смысл говорить только об электронных и колебательных функциях и соответствующих состояниях.

Состояния системы с гамильтонианом H_0 характеризуются определенным значением электронного спина и могут быть классифицированы по мультиплетности. В большинстве молекул основное состояние синглетно (S_0), а электронно-возбужденные состояния могут быть как синглетными (S_1, S_2, \dots), так и триплетными (T_0, T_1, \dots). Возбужденным состоянием, имеющим минимальную энергию, в молекулах является триплетное состояние T_0 . Первое возбужденное S_1 -состояние расположено несколько выше (на 10^3 — 10^4 см⁻¹) триплетного состояния T_0 . Между состоянием T_0 и S_1 нередко расположены другие триплетные состояния²⁴. В однозарядных ион-радикалах и радикалах органических молекул основное и первое электронно-возбужденное состояния являются дублетными. Сведений о расположении квартетных состояний в этих системах очень мало и, по-видимому, чаще всего они расположены выше первого возбужденного состояния. (В качестве примера здесь можно привести аллильный радикал, для которого установлено с помощью расчетов с полным учетом конфигурационного взаимодействия в π -электронном приближении²⁵, что квартетный терм лежит выше первого возбужденного дублета.)

Другой важной характеристикой электронных состояний молекулярных систем служит их орбитальная природа, определяемая природой электронного перехода, в результате которого возникает данное состояние. В молекулах органических соединений можно выделить три типа электронов: π , σ , n . Волновые функции π - и σ -электронов делокализованы по молекуле. (В молекулах, содержащих гетероатомы, существуют, конечно, π - и σ -орбитали, имеющие максимальное значение в месте расположения гетероатома. Чаще всего этот максимум выражен слабо. Волновая функция делокализована по всей молекуле.) Значение волновой функции n -электронов отлично от нуля только в ограниченной области молекулярной системы. Орбитали π - и σ -электронов могут быть как связывающими, так и разрыхляющими, и обозначаются в последнем случае как π^* и σ^* ; n -орбитали являются несвязывающими.

В соответствии со сказанным в молекулярных системах возможны электронные состояния следующих типов: $\pi\pi^*$, $\sigma\sigma^*$, $n\sigma^*$, $\sigma\pi^*$, $\pi\sigma^*$, $n\pi^*$, которые возникают в результате электронного перехода между указанными орбиталями. Все эти состояния характеризуются определенной мультиплетностью. В молекулярной спектроскопии и фотохимии приняты обозначения для электронных состояний, показывающие их мультиплетность и электронную природу: $S_{\pi\pi^*}$, $T_{\pi\pi^*}$, $S_{n\pi^*}$, $T_{n\pi^*}$ и т. д. (Отметим, что всем этим состояниям соответствуют собственные значения гамильтониана H_0 , и они смешиваются под действием операторов V и H_{so} . Такая

классификация возможна, если расстояние между состояниями существенно больше матричных элементов операторов V и H_{so} , величина которых во всяком случае не превышает $\sim 100 \text{ см}^{-1}$). Для дальнейшего важно отметить, что во всех состояниях, кроме $\pi\pi^*$ и $n\sigma^*$, электроны делокализованы по молекулярной системе. Электроны в состояниях $\pi\pi^*$ и $n\sigma^*$ локализованы вблизи гетероатома, содержащего n -электроны.

Особое место среди молекулярных систем занимают катион-радикалы длинных молекул парафинового ряда²⁶. Несмотря на то, что их основное состояние имеет σ -характер, оно локализовано в достаточно малой области большой молекулы. Причина этого заключается в том, что при локализации дырки в средней части молекулы происходит понижение энергии за счет изменения длин C—C-связей, которое составляет $\sim 0,5 \text{ эв}$. Область локализации при этом равна 4—5 длинам связей (6—7 Å).

Электронное возбуждение молекулярной системы влечет за собой изменение длин связей (в общем случае и углов между ними), а также частот колебаний. Скорость неадиабатических переходов, в том числе и переходов с распадом молекулярной системы на фрагменты, зависит от этих параметров, а также от того, насколько ангармоничны соответствующие колебания. Об изменении длин связей и частот колебаний при электронном возбуждении позволяют судить электронно-колебательные спектры поглощения и люминесценции молекулярных систем. Они же наряду с колебательными спектрами дают возможность определить и ангармоничность колебаний. Для большого числа соединений, особенно для ароматических соединений и их производных, такие спектры исследованы^{24, 27–29} и найдено, что: 1) изменение частот колебаний многоатомных молекул при электронном возбуждении в большинстве случаев составляет малую величину по сравнению с частотами колебаний*; 2) изменения длин связей также малы и, что особенно важно для дальнейшего, не наблюдается существенного изменения длин связей C—H независимо от природы состояния; 3) большинство колебаний молекул может быть описано в гармоническом приближении, но валентные колебания C—H-связей (и вообще R—H-связей) обладают заметным ангармонизмом. Последний вывод справедлив для любых систем, содержащих атом водорода, поскольку ангармоничность колебаний возрастает с уменьшением приведенной массы осциллятора.

Спектры поглощения алифатических соединений, как правило, бесструктурны¹, и поэтому из них трудно определить изменение геометрических параметров молекулы при электронном возбуждении. Однако может быть сделано общее утверждение^{5, 30} о малости изменения их в молекулах, содержащих большое число идентичных связей, при электронных переходах $\pi \rightarrow \pi^*$, $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\sigma \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \sigma^*$, если иметь в виду состояния со сравнительно низкой энергией, не превышающей 10 эв (см. главу VII). Поскольку электронные переходы в указанной области энергий обусловлены делокализованными электронами C—C-связей и связей атомов углерода с гетероатомом^{31, 32}, при электронном возбуждении изменяется длина только этих связей; длина C—H- (и вообще R—H)-связей изменяется незначительно. То же самое относится и к случаю $\pi\pi^*$ - и $n\sigma^*$ -состояний. В настоящее время имеется очень мало данных по электронным спектрам катион-радикалов (см.^{19, 22} и литературу, указанную в них). Однако по причинам, указанным выше, можно считать, что и для этих систем изменения длин связей при электронном возбуждении

* Заметное изменение частот колебаний C—O-группы наблюдается при $n \rightarrow \pi^*$ -переходах в карбонильных соединениях²⁷, что связано с локальным характером перехода.

невелики и, что самое главное, они чаще всего не затрагивают C—H- (R—H)-связей.

Изложенные выводы из экспериментальных данных и теоретических соображений составляют основу теоретических моделей реакций отщепления атома водорода. Некоторые отклонения от этой модели будут указаны ниже (глава VIII).

III. ПРОЦЕССЫ ДЕЗАКТИВАЦИИ ВОЗБУЖДЕННЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СОСТОЯНИЙ

При оптическом возбуждении или возбуждении электронным ударом молекулярная система переводится из основного электронного состояния в некоторое возбужденное (в общем случае электронно-колебательное) состояние, которое соответствует собственному значению гамильтониана H_0 . Долгое время это положение принималось без доказательств, и лишь сравнительно недавно установлены условия, при выполнении которых оно справедливо^{33, 34}. Эти условия сводятся к следующему: 1) в области энергии возбуждения расположено одно состояние системы с гамильтонианом H_0 , в которое разрешен переход из основного состояния; 2) возбуждение производится источником, спектральная ширина линии которого превышает ширину возбужденного состояния³⁵. В классической (нелазерной) фото- и радиационной химии указанные условия выполняются.

Сказанное относится не только к свободной молекуле, но и к молекуле в растворителе. В этом случае в первый момент после возбуждения система также оказывается в состоянии, которое является собственным состоянием гамильтониана H_0 . (Для этого необходимо лишь, чтобы взаимодействие колебаний молекул растворителя с электронными возбуждениями в молекуле было слабым.) Если начальное состояние является колебательно-возбужденным, оно будет релаксировать за счет взаимодействия колебаний молекулы соединения с колебаниями молекул растворителя. В случае многоатомных систем скорость колебательной релаксации чрезвычайно высока — $10^{11} \div 10^{13} \text{ сек}^{-1}$ ²⁴. В случае малоатомных молекулярных кристаллов (H_2 , N_2 , CH_4 и т. п.) скорость колебательной релаксации, как уже указывалось, может быть значительно меньше (вплоть до 10^{-2} сек^{-1}) и очень сильно зависит от запаса колебательной энергии¹⁴. Этот эффект обусловлен относительно малым числом колебательных мод в таких системах и ангармонизмом колебаний.

Состояния гамильтониана H_0 не являются собственными состояниями гамильтониана системы H и поэтому спонтанно безызлучательно распадаются под действием операторов V и $H_{\text{в.о.}}$. Необратимый безызлучательный распад может реализоваться только в том случае, когда система в конечном состоянии имеет непрерывный (квазинепрерывный) энергетический спектр^{33, 34, 36, 37}. Многоатомные молекулы имеют квазинепрерывный спектр колебательных уровней при энергиях колебательного возбуждения более 1 эв. В случае малоатомных молекул энергетические уровни расположены недостаточно плотно, и в изолированных малоатомных молекулах безызлучательные переходы не происходят. В примесных молекулах безызлучательные переходы возможны всегда, поскольку общий спектр состояний системы квазинепрерывен за счет колебательных состояний молекул растворителя. Скорость безызлучательных переходов в конденсированной фазе может зависеть от интенсивности взаимодействия колебаний молекул примеси и растворителя, т. е. от скорости колебательной релаксации³⁸⁻⁴¹. Другая причина существования непрерывного спектра состояний системы связана с возможными

фотохимическими реакциями. Эту возможность мы будем рассматривать ниже, а здесь остановимся на безызлучательных переходах с участием большого числа плотно расположенных дискретных состояний. Такого типа процессы, по определению, не приводят (на первом этапе) к химическим превращениям системы и носят название процессов конверсии.

Различают следующие случаи конверсии. Если переход происходит между электронно-возбужденными состояниями, имеющими одинаковую мультиплетность, то соответствующий процесс называют процессом внутренней конверсии. В случае, когда расстояние между электронно-возбужденными состояниями не превышает ~ 1 эв, скорость внутренней конверсии очень велика и составляет $10^{11} \div 10^{12}$ сек $^{-1}$ ^{24, 27, 42}. В подавляющем большинстве молекул расстояние между соседними электронно-возбужденными состояниями ≤ 1 эв, и поэтому процессы внутренней конверсии в них протекают очень быстро. Известное исключение составляет молекула азулена ²⁴, у которой расстояние между состояниями S_1 и S_2 составляет $\sim 1,7$ эв. Процесс с изменением мультиплетности состояний в результате перехода носит название интеркомбинационной конверсии (синглет-триплетной, $S \rightarrow T$ -конверсии). Скорость такой конверсии очень сильно зависит от величины спин-орбитальной связи состояний системы и от других ее характеристик ^{24, 43, 44}. В случае ароматических молекул скорость $S \rightarrow T$ -конверсии между $\pi\pi^*$ -состояниями составляет $10^6 \div 10^8$ сек $^{-1}$ ⁴⁵. Скорость $S \rightarrow T$ -конверсии между $\pi\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ -состояниями очень высока ($\sim 10^{10} \div 10^{11}$ сек $^{-1}$) вследствие большой величины спин-орбитальной связи этих состояний ^{24, 43}. Также высокой должна быть скорость $S \rightarrow T$ -конверсии в алифатических углеводородах ⁴⁴. Если в результате безызлучательного перехода система оказывается в основном электронном состоянии, процесс носит название деградации электронной энергии. Следует при этом различать два вида: процесс внутренней деградации (например, $S_1 \rightarrow S_0$ -переход, при котором не изменяется мультиплетность состояний) и процесс интеркомбинационной деградации (с изменением мультиплетности, например, $T_0 \rightarrow S_0$).

В большинстве молекул состояние S_1 расположено на значительном расстоянии от S_0 ($\geq 2,5$ эв). Процесс внутренней деградации в таких системах имеет малую вероятность (его скорость $\sim 10^5$ сек $^{-1}$) и не может конкурировать с излучательным распадом S_1 -состояния и $S \rightarrow T$ -конверсией ^{42, 45} *. С уменьшением энергии первого возбужденного состояния системы роль процесса внутренней деградации возрастает, и для систем, имеющих энергию первого возбужденного состояния меньше $\sim 1,5$ эв, он может стать главным процессом дезактивации возбужденного состояния ⁴². Скорость интеркомбинационной ($T_0 \rightarrow S_0$)-деградации также очень сильно зависит от энергии возбужденного состояния. Характерное значение скорости этого процесса при низких температурах для ароматических углеводородов составляет $\sim 10^{-1}$ сек $^{-1}$. Для молекул с нижним $T_{\pi\pi^*}$ -состоянием вероятность этого процесса значительно больше и его скорость составляет $\sim 10^2 \div 10^4$ сек $^{-1}$ ^{24, 27}. Электронно-возбужденные состояния могут распадаться, конечно, и по излучательным (радиационным) каналам. В случае разрешенных электронных переходов скорость радиационного распада составляет $10^8 \div 10^9$ сек $^{-1}$. В случае запрещенных по симметрии электронных переходов ($\pi \rightarrow \pi^*$ -электронный переход в бензоле, $n \rightarrow \pi^*$ -переходы в карбонилсодержащих соединениях) скорость радиационного распада несколько меньше и составляет

* Это также показывает, что распад большинства молекул не может протекать по механизму флукувативного сосредоточения колебательной энергии.

$10^5 \div 10^6 \text{ сек}^{-1}$. Вероятность излучательных переходов, запрещенных по мультиплетности, значительно меньше и их скорость составляет $10^{-3} \div 10^3 \text{ сек}^{-1}$ ^{24, 27}.

IV. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ В НАЧАЛЬНОМ СОСТОЯНИИ

Скорость и направление распада электронно-возбужденной системы существенно зависят от запаса колебательной энергии и в особенности от характера ее распределения по колебательным степеням свободы. Нас в первую очередь здесь интересует возможность неравновесного возбуждения валентных колебаний R—H-связей. Степень возбуждения этих колебаний зависит от способа «приготовления» электронного состояния.

При оптическом возбуждении или возбуждении с помощью электронного удара вероятность возбуждения колебательных состояний определяется значением соответствующего фактора Франка — Кондона *. При низких температурах могут возбуждаться только те колебания, характеристики которых (частота и/или равновесное значение нормальной координаты) изменяются при электронном переходе. В большинстве молекул углеводородов и их замещенных валентные колебания C—H-связей не являются таковыми (см. главу II) и, следовательно, нельзя ожидать существенного их возбуждения. Колебательная энергия в таких системах в первый момент после электронного перехода сосредоточена на валентных колебаниях C—C-связей или на колебаниях связи углерод-гетероатом.

По-иному распределяется колебательная энергия при образовании электронного состояния $|f\rangle$ в результате внутренней конверсии из более высокого возбужденного состояния $|i\rangle$. Вследствие большой ангармоничности колебаний R—H-связей следует ожидать их существенное возбуждение в таком процессе. Продемонстрируем это утверждение на простой модели. Пусть система имеет две колебательные степени свободы, одна из которых относится к ангармоническому осциллятору R—H-связи, а вторая — к некоторому колебанию, описываемому в гармоническом приближении. (В ароматических углеводородах таким колебанием можно с очень большой точностью считать колебание C—C-связи). Гармоническое колебание характеризуется некоторым различием (Δ) в значениях равновесной координаты в состояниях $|i\rangle$ и $|f\rangle$. Для простоты полагаем, что характеристики колебаний R—H-связи в состояниях $|i\rangle$ и $|f\rangle$ не отличаются. Скорость внутренней конверсии из нулевого колебательного состояния терма i с возбуждением n -го колебания R—H-связи и m -го гармонического колебания терма f пропорциональна квадрату матричного элемента:

$$\frac{1}{\mu} \left\langle i \left| \frac{\partial}{\partial x} \right| f \right\rangle \left\langle 0 \left| \frac{\partial}{\partial x} \right| n \right\rangle \langle 0 | m \rangle. \quad (1)$$

Здесь μ и x — приведенная масса и внутренняя координата R—H-колебания, отсчитываемая от равновесного значения x_0 ; $|i\rangle$ и $|f\rangle$ — электронные, а $|0\rangle$, $|n\rangle$ и $|m\rangle$ — колебательные волновые функции. Для вычисления (1) можно воспользоваться функциями Морзе для R—H-связи и функциями гармонического осциллятора для второго колебания. Потенциал Морзе имеет вид:

$$U(x) = D(e^{-2ax} - 2e^{-ax}), \quad (2)$$

* Предполагается, что соответствующий электронный переход разрешен по симметрии.

где D — энергия диссоциации связи, $\alpha = \omega(\mu/2D)^{1/2}$, ω — частота нулевых колебаний осциллятора. Волновые функции дискретного спектра имеют вид ⁴⁶:

$$|n\rangle = \left[\frac{\alpha \Gamma(2s_0 - n + 1)}{n! \Gamma(2s_0 - 2n + 1) \Gamma(2s_0 - 2n)} \right]^{1/2} y^{s_0 - n} e^{-y/2} \cdot F(-n, 2s_0 + 1 - 2n, y), \quad (3)$$

где $s_0 = 2D/\omega - 1/2$, $0 \leq n < s_0$, $y = (2s_0 + 1)e^{\alpha x}$, $\Gamma(z)$ — гамма-функция, а $F(\alpha, \gamma, z)$ — вырожденная гипергеометрическая функция. Используя (3), нетрудно получить ⁴⁷ выражение для колебательного фактора R—H-связи в (1):

$$\left| \langle 0 \left| \frac{\partial}{\partial x} \right| n \rangle \right|^2 = \frac{\alpha^2}{4} n! \frac{\Gamma(2s_0 + 1 - n) \Gamma(2s_0 - 2n)}{\Gamma(2s_0)}. \quad (4)$$

Вычисление фактора Франка-Кондона $\langle 0|m \rangle$ с функциями гармонического осциллятора не представляет труда ⁴⁸:

$$|\langle 0|m \rangle|^2 = \frac{e^{-\eta}}{m!} \eta^m, \quad \eta = \frac{\Delta^2 \mu' \omega'}{2}, \quad (5)$$

где ω' и μ' — частота и масса гармонического осциллятора. Ниже приведены средние значения квантового числа n в зависимости от величины разности электронных энергий ΔE_{if} термов i и f и параметра s_0 :

ΔE_{if} , эв	0,5 эв	1 эв	1,5 эв	2 эв
$s_0=15$	0,1	0,8	3,6	4,6
$s_0=30$	0,06	0,5	0,96	2,1

Значения параметров при этом были взяты следующими: $\omega = 3000 \text{ см}^{-1}$, $\omega' = 1500 \text{ см}^{-1}$, $\eta = 1$. Видно, что вероятность возбуждения колебаний R—H-связи при неадиабатическом переходе возрастает с ростом ангармоничности колебаний (с уменьшением энергии связи) и с ростом величины ΔE_{if} . При типичных значениях $\Delta E_{if} \sim 1 \div 2 \text{ эв}$ происходит существенное возбуждение колебаний R—H-связи. Этот результат может быть получен только при учете ангармоничности R—H-колебаний, поскольку в гармоническом приближении в нашей модели R—H-колебания с $n > 1$ вообще не будут возбуждаться.

Следует отметить, что указанный результат является сравнительно новым, поскольку ранее принималось, что при внутренней конверсии энергия передается более или менее равномерно всем колебательным модам системы. Средняя энергия ν -моды при этом определяется (в гармоническом приближении) параметром Δ_ν , частотой колебаний ω_ν и величиной конвертируемой энергии ΔE_{if} ⁴⁹. При больших значениях ΔE_{if} преимущественно возбуждаются высокочастотные колебания, при меньших — низкочастотные. В любом случае колебательная энергия в гармоническом приближении делокализована по молекуле. Учет ангармонизма колебаний, как показано выше, приводит к возможности локализации колебательной энергии на отдельной связи.

Возбужденное состояние может возникать также в результате интеркомбинационной конверсии, которая происходит под действием спин-орбитального взаимодействия и (во втором порядке теории возмущений) неадиабатического взаимодействия. В случае большой ($\sim 10 \text{ см}^{-1}$) величины спин-орбитального взаимодействия, которое мало зависит от межъядерных расстояний, при интерконверсии не происходит существенного возбуждения колебаний C—H-связей. Примером могут служить переходы между $\pi\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ -состояниями различной мультиплетности.

Если спин-орбитальная связь слаба ($\sim 0,1 \text{ см}^{-1}$ для молекул ароматических углеводородов), существенный вклад в вероятность перехода могут давать члены, описывающие вклад неадиабатического взаимодействия. В таком случае возбуждение C—H-колебаний при безызлучательном переходе более вероятно.

V. НЕАДИАБАТИЧЕСКИЙ РАСПАД

Молекулярная система, находящаяся в адиабатическом электронно-колебательном состоянии $|i\{n\}\rangle$, имеет конечную вероятность перейти под действием оператора неадиабатичности в континуум состояний $|f\{s\}\rangle$, если мультиплетность этих состояний совпадает. Под $\{n\}$ и $\{s\}$ понимается набор индексов, характеризующих волновые функции ядер $| \{n\} \rangle$ и $| \{s\} \rangle$. Возможность существования непрерывного спектра состояний $|f\{s\}\rangle$ в любом электронном состоянии обусловлена конечностью величины энергии связи атомов в системе. В области энергий, превышающих энергию разрыва какой-либо из связей системы, энергетический спектр непрерывен, и соответствующие волновые функции описывают движение продуктов распада, расходящихся на бесконечное расстояние. Переходы системы в такие состояния и будут здесь рассмотрены.

Под состоянием $|i\{n\}\rangle$ будем понимать возбужденное электронно-колебательное состояние системы R—H. Состояния $|f\{s\}\rangle$ соответствуют непрерывному энергетическому спектру системы $R' + H$. Энергия состояния $|i\{n\}\rangle$ должна, естественно, превышать энергию разрыва связи R—H в состоянии $|f\rangle$. Вычисление электронных волновых функций $|i\rangle$ и $|f\rangle$ для молекул может быть проведено одним из методов квантовой химии; мы воспользуемся волновыми функциями, найденными методом МО ЛКАО. Несколько сложнее обстоит дело с волновыми функциями, описывающими движение ядер.

Колебательные волновые функции $| \{n\} \rangle$ представляют собой произведение функций нормальных осцилляторов системы. Волновая функция $| \{s\} \rangle$ также может быть представлена в виде произведения функции, описывающей относительное движение фрагментов R и H, и колебательных волновых функций фрагмента R. Вид нормальных координат в состояниях $|i\rangle$ и $|f\rangle$, очевидно, не совпадает, и такое представление функций $| \{n\} \rangle$ и $| \{s\} \rangle$ неудобно для вычисления скоростей переходов. Можно видеть, что при пренебрежении дисперсией частот колебаний R—H-связей функции $| \{n\} \rangle$ и $| \{s\} \rangle$ представляют собой произведения колебательных функций отдельных R—H-связей и функций нормальных осцилляторов остальной части молекулы. Дисперсия частот валентных колебаний C—H(R—H)-связей мала ($\sim 100 \text{ см}^{-1}$) по сравнению с частотой колебаний ($\sim 3000 \text{ см}^{-1}$) и тем более по сравнению с энергией разрыва связи; поэтому пренебрежение ею приводит к очень малым изменениям в значениях вероятности распада. Это еще более справедливо в случае ангармонических осцилляторов, поскольку учет ангармоничности приводит к эффективному уменьшению их взаимодействия⁵⁰.

В качестве колебательных волновых функций R—H-связей будем использовать функции Морзе. Волновая функция $| \{n\} \rangle$ является произведением волновых функций $| n_v \rangle$, дискретных состояний потенциала Морзе для отдельных R—H-связей и функций нормальных осцилляторов остальной части молекулы. Волновая функция конечного состояния представляет собой произведение волновой функции $| s \rangle$ непрерывного спектра потенциала Морзе, которая описывает движение отщепившегося атома водорода, и волновых функций $| n_v' \rangle$ остальной части системы,

в том числе и остальных связей R—H. Колебательные квантовые числа n_v' могут отличаться от своих начальных значений n_v . Скорость перехода $|i\{n\}\rangle \rightsquigarrow |f\{s\}\rangle$ под действием оператора неадиабатичности в первом порядке теории возмущений дается выражением^{9*}:

$$k = 2\pi \left| \frac{1}{\mu} \left\langle i \left| \frac{\partial}{\partial x} \right| f \right\rangle_{x=0} \left\langle \{n\} \left| \frac{\partial}{\partial x} \right| \{s\} \right\rangle \right|^2, \quad (\hbar = 1), \quad (6)$$

Колебательный фактор (6) равен:

$$\left\langle \{n\} \left| \frac{\partial}{\partial x} \right| \{s\} \right\rangle = \left\langle n \left| \frac{\partial}{\partial x} \right| s \right\rangle \prod_v \langle n_v | n_v' \rangle, \quad (7)$$

где произведение факторов Франка — Кондона $\langle n_v | n_v' \rangle$ берется по всем нормальным осцилляторам и связям, за исключением разрываемой связи. Для получения полной вероятности отрыва любого атома водорода (в единицу времени) выражение для k должно быть просуммировано по конечным колебательным состояниям фрагмента R и по всем связям R—H. Кроме того, выражение (6) следует усреднить по начальному колебательному распределению.

Волновые функции непрерывного спектра потенциала Морзе имеют вид:

$$|s\rangle = \frac{|\Gamma(-s_0 + is)|}{|\Gamma(2is)| (2\pi\nu)^{1/2}} y^{-1/2} W_{s_0+1/2, is}(y). \quad (8)$$

Здесь $\nu = (2E/\mu)^{1/2} = \alpha s/\mu$, $s = (2\mu E)^{1/2}/\alpha$, $W_{s_0+1/2, is}(y)$ — функция Уиттекера. Функция (8) нормирована на дельта-функцию от энергии E , которая отсчитывается от энергии диссоциации D .

Величина факторов Франка — Кондона при малом изменении равновесного значения координаты осциллятора (Δ_v) достигает максимального значения при $n_v \cong n_v'$. При $n_v = 0$ и для $n_v' \ll s_{0v}$, когда применимо гармоническое приближение, имеем^{42, 48}

$$|\langle 0 | n_v' \rangle|^2 = e^{-\eta_v} \eta_v^{n_v'} (n_v!)^{-1}, \quad \eta_v = \Delta_v^2 \mu_v \omega_v / 2. \quad (9)$$

Вычисление интеграла $\left\langle n \left| \frac{\partial}{\partial x} \right| s \right\rangle$ при неизменной длине ($\Delta = 0$) и частоте колебаний R—H-связи^{**} в состояниях $|i\rangle$ и $|f\rangle$ дает⁴⁷:

$$\left| \left\langle n \left| \frac{\partial}{\partial x} \right| s \right\rangle \right| = S_{ns} = \frac{\mu (2s_0 - 2n)}{8\pi n! s} \frac{|\Gamma(-s_0 + is)|^2 \cdot |\Gamma(s_0 + 1 + is)|^4}{\Gamma(2s_0 + 1 - n) \cdot |\Gamma(2is)|^2}. \quad (10)$$

Вычисление интеграла $\left\langle n \left| \frac{\partial}{\partial x} \right| s \right\rangle$ при $\Delta \neq 0$ также может быть прове-

* Следует отметить, что некоторый вклад в k дают также члены, содержащие производные по другим координатам молекулы. Так как разница длин связей в состояниях $|i\rangle$ и $|f\rangle$ мала (см. II) и, следовательно, значение интеграла $\langle n | s \rangle$ при малых n близко к нулю, этими членами можно пренебречь. То же относится и к члену неадиабатического взаимодействия, содержащему вторые производные электронных функций по межъядерным координатам. Приведено выражение для k в атомных единицах.

** Отметим, что значение $\left\langle n \left| \frac{\partial}{\partial x} \right| s \right\rangle$ при $n \ll s_0$ (именно такой случай мы рассматриваем) не зависит от значения энергии диссоциации связи в возбужденном состоянии, поскольку при $n \ll s_0$, функции $|n\rangle$ переходят в функции гармонического осциллятора.

дено в аналитическом виде. Для случая $n=0$ имеем:

$$\left| \left\langle 0 \left| \frac{\partial}{\partial x} \right| s \right\rangle \right|^2 = S_{0s} \left[\xi^{s_0+1} F \left(s_0 + 1 + is, s_0 + 1 - is; 1; \frac{1-\xi}{2} \right) + s_0 (\xi - 1) \xi^{s_0} F \left(s_0 + 1 + is, s_0 + 1 - is; 2; \frac{1-\xi}{2} \right) \right]^2, \quad (11)$$

где $\xi = e^{\alpha\Delta}$, $F(\alpha, \beta; \gamma; z)$ — гипергеометрическая функция. Выражения для величин $\left\langle n \left| \frac{\partial}{\partial x} \right| s \right\rangle$ при $n \neq 0$ также могут быть представлены в виде произведения S_{ns} на некоторую функцию $\Phi(s_0, s, n, \Delta)$, которая вследствие громоздкого вида здесь не приводится. Основная зависимость фактора $\left| \left\langle n \left| \frac{\partial}{\partial x} \right| s \right\rangle \right|^2$ от n содержится в сомножителе S_{ns} .

Выражение для S_{ns} при $s_0 \gg 1$, $n \ll s_0$, $s \gg 1$ может быть значительно упрощено, если воспользоваться асимптотическим выражением для гамма-функции⁴⁷:

$$S_{ns} \cong \frac{\pi^{1/2} \mu}{n! 2^{2s_0}} s_0^{s/2} (2s_0)^n (1 + s^2/s_0^2)^{s_0+1/2} \exp \left(-2s \operatorname{arctg} \frac{s}{s_0} \right). \quad (12)$$

Если распад происходит из n -ого колебательного состояния разрываемой связи, а все остальные числа $n_v = 0$, для k можно записать:

$$k = \frac{2\pi^{1/2}}{\mu} |\beta|^2 F \prod_v \eta_v^{n_v} e^{-n_v} (n'_v!)^{-1}, \quad (13)$$

где $\beta = \left\langle i \left| \frac{\partial}{\partial x} \right| f \right\rangle_{x=0}$ и функция $F = \pi^{-1/2} \mu^{-1} \left| \left\langle n \left| \frac{\partial}{\partial x} \right| s \right\rangle \right|^2$.

Для большинства молекул значение параметра η_v отлично от нуля только для нескольких осцилляторов; при этом его характерное значение близко к единице^{48, 51}. Максимальный вклад в (13) в таком случае

дают сомножители с $n'_v \leq 1$. Отсюда следует, что $\prod_v \eta_v^{n_v} e^{-n_v} (n'_v!)^{-1} \sim 0,1$

и фрагмент R может приобретать в процессе распада небольшую колебательную энергию, если это возможно по энергетическим соображениям. Основная зависимость k от параметров молекулы содержится в сомножителе F .

На рис. 1 представлена зависимость F от величины s_0 при $n=\Delta=0$; видно, что величина F резко уменьшается с ростом s_0 . Зависимость F от параметра s приведена на рис. 2. При $s=0$ значение $F=0$, но уже при значениях $s \sim 0,5$ ($E \sim 10^2$ см⁻¹) значение F достигает максимума и затем медленно уменьшается. На рис. 3 приведена зависимость F от изменения длины разрываемой связи в возбужденном состоянии; видно, что с уменьшением длины связи вероятность распада возрастает. При увеличении длины связи величина F вначале несколько уменьшается, а затем принимает значение, практически равное значению при $\Delta=0$.

Из выражения (12) следует, что фактор F очень быстро возрастает с увеличением колебательного квантового числа R — H -осциллятора в начальном состоянии. Поскольку $2s_0 \gg 10$, возбуждение колебаний R — H -связи приводит к возрастанию вероятности разрыва более чем на порядок на каждый колебательный квант.

Рис. 1. Зависимость фактора F от параметра s_0 ($\Delta=0$, $n=0$); значения s равны: 1—10, 2—5, 3—1

Рис. 2. Зависимость фактора F от параметра s ($\Delta=0$, $n=0$); значения s_0 равны: 1—10, 2—20

Рис. 3. Зависимость фактора F от параметра Δ ($s=1$, $n=0$); значения s_0 равны: 1—25, 2—20, 3—15, 4—10

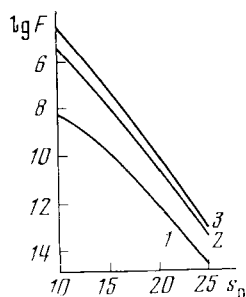


Рис. 1

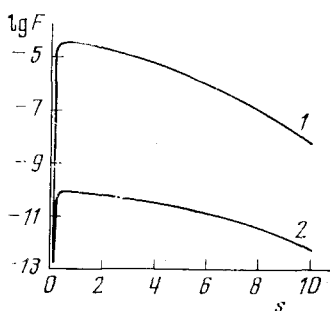


Рис. 2

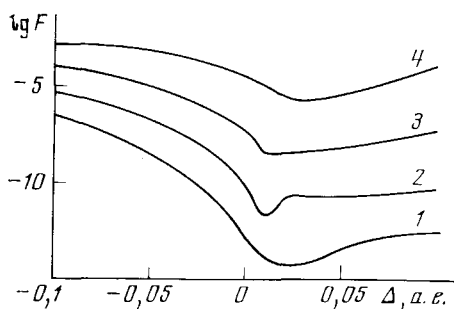


Рис. 3

В приложении к данному обзору показано, что для многих интересных случаев $|\beta|^2 \sim 2$ а.е. Тогда для константы скорости отщепления атома водорода имеем

$$k \approx 10^{14} \cdot F \text{ (сек}^{-1}\text{)}. \quad (14)$$

Ниже представлены результаты вычисления константы скорости распада молекулярных систем с отрывом атома водорода при различных значениях энергии связи R—H с использованием формулы (14):

D , эв	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5
s_0	7,6	10,3	13,0	15,7	18,4	21,1	23,8
$\lg k$, [сек $^{-1}$]	10,7	9,3	7,8	6,3	4,8	3,3	1,7

Во всех случаях полагалось: $\omega=3000$ см $^{-1}$, $s=1$, $\Delta=0$ и $n=0$. Из приведенных данных следует несколько важных выводов. 1) Вероятность отщепления по неадиабатическому механизму атома водорода от электронно-возбужденных молекулярных систем, в которых $D \approx 4 \div 4,5$ эв (большинство молекул углеводородов) при $n \approx 0$ очень мала, и квантовый выход разрыва R—H-связей не может превышать $\sim 10^{-3}$. 2) При уменьшении энергии связи до $2,5 \div 3,5$ эв значения k становятся сравнимыми со скоростями распада нижних синглетных состояний большинства молекул, и квантовый выход распада в таких системах может иметь заметную величину. 3) Если энергия связи становится ≤ 2 эв (катион-радикалы парафинов), значения k превышают значения константы скорости излучательного распада и даже значения скоростей внутренней конверсии и колебательной релаксации. В такой ситуации квантовый выход отщепления атома H приближается к единице.

Оценка $|\beta|^2 \sim 2$ а.е. получена для случая, когда R—H-связь расположена в той области молекулы, где локализовано возбуждение (напри-

мер, С—Н-связь бензола). При возрастании расстояния R между разрываемой связью и областью, где заметно отлична от нуля волновая функция возбужденного состояния, матричный элемент уменьшается как R^{-2} . Поэтому, например, для молекулы толуола значение k следует оценивать по формуле $k \sim 10^{12}$ F. Это обстоятельство необходимо учитывать при рассмотрении конкретных систем.

Из приведенных результатов следует, что при прочих равных условиях преимущественно будет разрываться наиболее слабая R—H-связь молекулы. В большинстве случаев это наблюдается экспериментально, и в дальнейшем рассмотрении мы будем основное внимание (без дополнительных замечаний) уделять описанию разрыва наиболее слабых R—H-связей. Следует иметь в виду, что энергия R—H-связей в возбужденных электронных состояниях чаще всего меньше, чем в основном. Отсюда следует, что вероятность распада из высших электронно-возбужденных состояний с образованием фрагмента R в электронно-возбужденном состоянии может иметь значительно большую величину, чем вероятность процесса с образованием фрагмента R в основном состоянии. Этот канал распада ($M^* \rightarrow R^* + H$) может иметь существенное значение в газовой фазе, но не в конденсированной, так как время жизни высоковозбужденных состояний молекулярных систем в конденсированной фазе очень мало.

VI. ПРЕДИССОЦИАТИВНЫЙ РАСПАД

Выше (см. II) мы отмечали, что вследствие делокализации электронного возбуждения по молекулярной системе не происходит существенного изменения длин связей, если их число велико. Делокализация, однако, может быть нарушена, если длина одной или нескольких из эквивалентных связей будет изменяться. В такой ситуации в системе может возникнуть уровень с локализацией энергии возбуждения на отдельной связи^{30, 52}, что приведет к ее разрыву. Рассмотрим условия появления такого уровня на простой модели N эквивалентных двухэлектронных связей, слабо взаимодействующих между собой. Именно такими являются С—Н-связи большинства молекул.

Волновую функцию основного состояния системы в нулевом приближении можно записать в виде:

$$\Psi_0 = \hat{A} \prod_{n=1}^N \varphi_n^0(R_n, r_{1n}, r_{2n}), \quad (15)$$

где \hat{A} — оператор антисимметризации; $\varphi_n^0(R_n, r_{1n}, r_{2n})$ — волновая функция основного состояния n -ной связи, зависящая от ее длины R_n и координат электронов r_{1n} и r_{2n} . Зависимость энергии каждой из связей от R_n имеет вид кривой Морзе $E^0(R_n)$, а энергия всей системы равна

$$\sum_{n=1}^N E^0(R_n)$$

и достигает минимума при равновесных значениях $R_n = R_n^0$.

Волновую функцию возбужденного состояния системы можно представить в виде разложения по волновым функциям $\varphi^1(R_n, r_{1n}, r_{2n})$ возбужденных состояний отдельных связей (приближение сильной связи):

$$\Psi_j = \sum_{n=1}^N c_{jn} \hat{A} \varphi_n^1(R_n, r_{1n}, r_{2n}) \prod_{\substack{n' \neq n \\ n'=1}}^N \varphi_{n'}^0(R_{n'}, r_{1n'}, r_{2n'}). \quad (16)$$

Зависимость энергии $E^1(R_n)$ отдельной связи в возбужденном состоянии от ее длины отличается, конечно, от функции $E^0(R_n)$, что и делает возможной локализацию энергии возбуждения на отдельной связи. Используя вариационный принцип для энергии, получим систему уравнений, определяющую значения E_j и c_{nj} :

$$\left[\sum_{\substack{n'=1 \\ n' \neq n}}^N E^0(R_{n'}) + E^1(R_n) \right] c_{nj} + \beta (c_{n+1,j} + c_{n-1,j}) = E_j c_{nj}, \quad (17)$$

где β — резонансный интеграл взаимодействия соседних связей.

Рассмотрим зависимость волновых функций (16) от длины одной из связей. Если все R_n равны своим равновесным значениям R_n^0 , то значения E_j и c_{nj} определяются выражениями:

$$E_j = (N-1)E^0(R_n^0) + E^1(R_n^0) + 2\beta \cos \frac{j\pi}{N+1}, \quad (18)$$

$$c_{nj} = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sin \frac{jn\pi}{N+1}, \quad 1 \leq j \leq N.$$

В этом случае каждому значению j соответствует возбуждение, делокализованное по всей системе. Изменение порядка связи при возбуждении составляет $\sim N^{-1}$, что при $N \gg 1$ обуславливает малое изменение зависимости $E_j(R_n)$ в окрестности R_n^0 по сравнению с зависимостью $E^0(R_n)$.

Изменение длины одной из связей приводит к тому, что изменяется соответствующий этой связи матричный элемент в (17). Значения остальных матричных элементов при этом можно считать неизменяющимися. Решение такого типа систем уравнений рассматривалось в работе⁵³, где показано, что $N-1$ решение по-прежнему соответствуют делокализации возбуждения по системе и имеют вид (18). Один же из уровней имеет (при $N \rightarrow \infty$) волновую функцию, экспоненциально уменьшающуюся по мере увеличения расстояния от выбранной связи n_0 :

$$c_n = \exp[-|n_0 - n| \kappa(R_{n_0})], \quad (19)$$

$$\text{sh } \kappa(R_{n_0}) = [E^0(R_{n_0}) + E^1(R_{n_0}^0) - E^0(R_{n_0}^0) - E^1(R_{n_0})]/2\beta.$$

Из (19) видно, что локализация возбуждения может произойти, если $\kappa(R_{n_0}) \neq 0$. Такая ситуация наблюдается при уменьшении энергии возбуждения с ростом длины связи. Это означает, что локализация возбуждения может происходить тогда, когда терм возбужденного состояния изолированной связи имеет отталкивательный характер. Энергия системы в состоянии (19) имеет вид кривой с активационным барьером (рис. 4), и процесс отщепления атома Н при малых энергиях возбуждения соответствует процессу подбарьерного прохождения.

В области энергий возбуждения молекул углеводородов и их замещенных, не превышающих ~ 10 эв, отталкивательным термом С—Н-связи является триплетный терм⁵. Соответствующие этому терму функции описывают относительное движение расходящихся на бесконечное расстояние атома водорода и радикала в основных электронных состояниях.

Задача вычисления скорости распада молекулярных систем по механизму, включающему локализацию энергии электронного возбуждения на разрываемой связи (который мы будем называть преддиссоциативным механизмом), рассматривалась в работах^{5, 6}. Показано, что разрыв связи соответствует переходу атома водорода с терма связывающего

(делокализованного) состояния на отталкивательный терм такого состояния, когда электронное возбуждение локализовано на отдельной связи. На рис. 4 приведено сечение потенциальных поверхностей этих двух состояний в зависимости от координаты валентных колебаний R—H-связи.

Если начальное (делокализованное) состояние является триплетным, то за локализацию энергии на отдельной связи ответственно электрон-электронное (обменное) взаимодействие. В случае синглетного начального состояния переход на отталкивательный терм может происходить только под действием относительно слабого (см. ниже) спин-орбитального взаимодействия. Отсюда сразу следует важный вывод о том, что распад с отщеплением атома H может происходить с большой вероятностью только в триплетных состояниях.

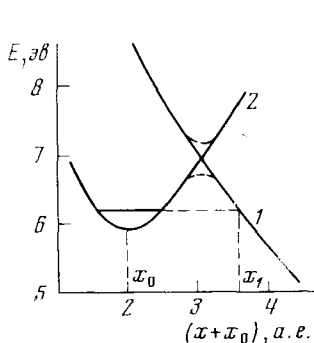


Рис. 4

Рис. 4. Темы локализованного (триплетного) (1) и делокализованного (2) состояний в зависимости от длины C—H-связи

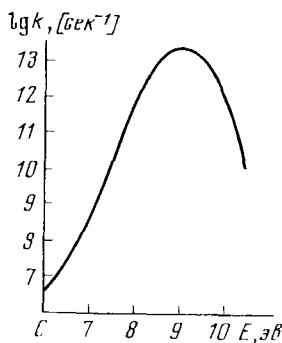


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость константы скорости преддиссоциативного отщепления атома H от энергии возбуждения

Очевидно, что вероятность распада будет зависеть от относительного расположения термов начального и конечного состояний. Положение терма начального состояния для достаточно сложных молекул, как показано в главе II, определяется только энергией электронного возбуждения. Положение отталкивательного терма зависит от энергии разрыва связи и энергии обменного отталкивания электрона водорода от неспаренного электрона радикала. (Остальные взаимодействия, конечно, тоже отражаются на положении отталкивательного терма, но их величина мало изменяется при переходе от молекулы к молекуле.) Энергия разрыва C—H-связи понижена в тех случаях, когда в образующемся радикале неспаренный *p*-электрон делокализуется. При этом чем более делокализован неспаренный электрон, тем меньшую величину имеет энергия обменного отталкивания водорода и радикала. Таким образом, уменьшение энергии связи приводит к тому, что отталкивательный терм будет понижаться, а вероятность разрыва будет максимальной для наиболее слабой из R—H-связей. Этот вывод, таким образом, является общим для неадиабатического и преддиссоциативного механизмов.

Применение формулы первого порядка теории возмущений для вычисления константы скорости преддиссоциации с разрывом R—H-связи дает выражение:

$$k = 2\pi |\beta|^2 |\langle n | \{s\} \rangle|^2, \quad (20)$$

где β — матричный элемент электрон-электронного (спин-орбитального)

взаимодействия между начальным и конечным состояниями, $|\{n\}\rangle$ и $|\{s\}\rangle$, как и ранее, обозначают волновые функции ядер в начальном и конечном состояниях. Вследствие слабой зависимости (при малых смещениях ядер) операторов электрон-электронного и спин-орбитального взаимодействий в выражение (20) входит фактор перекрывания ядерных функций начального и конечного состояний. Следует отметить, что формула (20) применима в области, где потенциальные кривые локализованного и делокализованного состояний мало отличаются от истинной кривой, построенной с учетом их взаимодействия. В области пересечения потенциальных кривых (20) дает только приблизительную оценку, несколько меньшую точного значения. Эта область уменьшается с ростом числа связей в молекуле.

Волновые функции $|\{n\}\rangle$ выбираются в таком же виде, как и при описании неадиабатического распада. Поскольку распад протекает, как правило, из колебательных состояний с небольшими квантовыми числами ($n \leq 3$), в качестве волновых колебательных функций можно взять функцию гармонического осциллятора. Это позволяет без потери точности получить выражение для k в виде, удобном для вычислений.

Волновые функции $|\{s\}\rangle$ имеют более сложный вид, чем в главе V. Дело в том, что потенциальная поверхность конечного состояния имеет отталкивательный характер не только в направлении валентных колебаний разрываемой связи, но и в направлении ее деформационных колебаний. В зависимости от координаты валентных колебаний x потенциальная поверхность аппроксимируется линейной функцией — Ax , где A — тангенс угла наклона графика отталкивательного терма. Зависимость отталкивательного терма от деформационных смещений атома Н аппроксимируется параболой Bu^2 , где $B < 0$. В соответствии с этим в качестве функций конечного состояния разрываемой связи используется произведение функции Эйри ⁴⁶ и двух функций Уиттекера ⁴⁷. Для остальных связей используются функции гармонического осциллятора.

Вычисления ⁶ дают выражение для k :

$$k = \frac{\sqrt{3}\pi |\beta|^2}{2} \prod_v \frac{n_v' e^{-n_v'}}{n_v!} \int_{-\infty}^{+\infty} \text{ch}^{-1}\left(\frac{z\pi}{2}\right) e^{\frac{\pi z}{2} S^2} \left(\delta - \frac{\omega_2}{A} + \frac{z\omega_2}{\sqrt{3}A}\right) dz, \quad (21)$$

где $\delta = x_1 - x_0 = (E_0 - E)/A$, где E_0 — энергия отталкивательного триплетного терма в точке равновесия (в основном состоянии) R—H-связи; E — энергия начального состояния за вычетом энергии, превращающейся в энергию колебательного возбуждения фрагмента R; ω_2 — частота деформационных колебаний R—H-связи. Значение E_0 в большинстве случаев существенно (на 2—4 эв) превышает энергию связи R—H. Остальные обозначения такие же, как и в формуле (9). Функция $S(y)$ определяется выражением:

$$S(y) = \left(\frac{2^{10}\mu}{A^2\pi^3\omega_1^3} \right)^{1/12} (2^n n!)^{-1/2} \left[\frac{\partial^n}{\partial t^n} S(t) \right]_{t=0}, \quad (22)$$

$$S(t) = \exp \left(t^2 - \frac{c^3}{\alpha^3} t + \frac{a}{2} y + \frac{b}{2} \right) \Phi \left(yc + d - \frac{2c}{\alpha} t \right),$$

здесь μ — приведенная масса, а ω_1 — частота валентных колебаний R—H-связи, n — колебательное квантовое число, характеризующее возбуждение валентных колебаний R—H-связи в начальном электронном состоянии, $\alpha = \sqrt{\mu\omega_1}$, $c = (2\mu A)^{1/2}$, $a = c^3/\alpha^2$, $b = c^6/6\alpha^6$, $d = c^4/4\alpha^4$, $\Phi(z)$ — функция Эйри. Для получения полной скорости отщепления

атомов водорода выражение (21) необходимо усреднить по начальным колебательным (электронным) состояниям и просуммировать по возможным конечным состояниям.

Для грубых оценок при вычислении k можно воспользоваться формулой^{5, 54}:

$$k = \frac{2\pi}{A} |\beta|^2 \prod_v \frac{\eta_v^{n'_v} e^{-\eta_v}}{n'_v!} \Omega_n^2(\delta), \quad (23)$$

где $\Omega_n(\delta)$ — функция гармонического (ангармонического) осциллятора валентного колебания R—H-связи. Волновая функция $\Omega_0(\delta)$ имеет вид:

$$\Omega_0(\delta) = \left(\frac{\mu\omega_1}{\pi}\right)^{1/4} \exp(-\mu\omega_1\delta^2/2). \quad (24)$$

Отсюда видно, что при изменении параметра δ (т. е. энергии возбуждения) значение k проходит через максимум при $E=E_0$, $\delta=0$. Аналогичная зависимость k получается и при использовании формулы (22).

Значение параметра β оценивалось в работах^{5, 55, 56}. В случае распада из триплетных $\pi\pi^*$ -состояний ароматических (незамещенных) углеводородов значение β определяется выражением $\beta \sim 10^{-2} N^{-1}$ а. е., где N — число атомов углерода молекулы. Отсюда видно, что вероятность отщепления атома водорода уменьшается как N^{-1} . В случае нижних триплетных состояний алифатических углеводородов значение β определяется выражением $\beta \sim 10^{-2} N^{-1/2}$ а. е., так что вероятность распада молекулы с отщеплением атома H для алифатических углеводородов не зависит от размеров молекулы. Аналогичная ситуация имеет место и для $\pi\sigma^*$ состояний замещенных алифатических углеводородов.

Учитывая, что значение $\text{Пехр}(-\eta_v) \eta_v^{n'_v} (n'_v!)^{-1}$, как и в главе V, составляет $\sim 0,1$, и используя для β величину 10^{-2} а. е., получаем для k :

$$k, \text{сек}^{-1} \sim 10^{12} \int_{-\infty}^{\infty} \text{ch}^{-1}\left(\frac{\pi z}{2}\right) \exp\left(\frac{\pi z}{6}\right) S_n^2\left(\delta - \frac{\omega^2}{A} + \frac{\omega_2 z}{V^3 A}\right) dz. \quad (25)$$

Вычисление интеграла в (25) не представляет в большинстве случаев труда⁶. Поскольку значения $n'_v \leq 1$, колебательная энергия фрагмента R не может быть большой. На рис. 5 приведена зависимость k от параметра E , вычисленная по формуле (25) при следующих параметрах: $\omega_1 = 3000 \text{ см}^{-1}$, $\omega_2 = 1100 \text{ см}^{-1}$, $A = 0,1$ а. е., $E_0 = 9 \text{ эв}$, $n = 0$.

Зависимость $k(E)$ для случая распада из синглетных возбужденных состояний имеют такой же характер. Поскольку величина β для разрыва R—H-связей в этом случае не превышает нескольких см^{-1} ⁴⁴, значения k уменьшены по сравнению со случаем распада из триплетных состояний на 6—7 порядков. Это означает, что скорость распада из синглетных состояний не может быть сколько-нибудь существенной даже при больших энергиях возбуждения.

Несколько слов о температурной зависимости скорости распада. Как уже отмечалось в начале этой главы, при энергиях возбуждения, не превышающих E_0 , процесс отщепления атома водорода является процессом проникновения через активационный барьер. Значение k не зависит от температуры при низких температурах, в данном случае при $T < \omega k_B^{-1}$, где k_B — постоянная Больцмана, а ω — частота колебаний C—H-связи. Поскольку $\omega \geq 1000 \text{ см}^{-1}$, k принимает свое низкотемпературное (квантовое) значение уже при 300—400°C. При более высоких температурах значение k возрастает с ростом T .

Если нижнее триплетное состояние молекулы расположено в области максимума кривой $k(E)$, молекула с большой вероятностью будет распадаться из этого состояния с отщеплением атома Н. (Мы здесь не учитываем других возможных фотореакций.) При уменьшении энергии нижнего триплетного состояния вероятность распада будет уменьшаться. В том случае, когда энергия нижнего триплетного состояния будет меньше энергии разрыва связи, отщепление атома Н будет возможно только из верхних возбужденных триплетных состояний. С этим процессом будет конкурировать процесс внутренней конверсии, который в большинстве случаев имеет очень большую скорость и подавляет процесс предиссоциации. В некоторых молекулах скорость внутренней конверсии может быть понижена вследствие особенностей их строения (см. главу IX).

Следует иметь в виду, что для молекул, имеющих небольшое (меньшее, чем E_0) значение потенциала ионизации, максимум функции $k(E)$ расположен в области ионизированных состояний молекулы. Возбужденные (сверхвозбужденные или автоионизационные) состояния в такой ситуации с большой скоростью (10^{13} — 10^{15} сек $^{-1}$) ионизируются. Этот путь распада молекул, сам по себе не приводящий к химическим изменениям молекулы, является дополнительным фактором, повышающим стабильность молекул по отношению к отщеплению атома Н. Отметим, что в конденсированной фазе потенциал ионизации уменьшается по сравнению с его значением в газовой фазе^{57, 58}.

Устойчивость молекул (относительно процесса отщепления атома Н), таким образом, связана с положением их триплетных состояний, величиной потенциала ионизации и вероятностью процессов дезактивации*. При рассмотрении конкретных систем следует, конечно, иметь в виду и эффективность образования триплетных состояний. Все сказанное выше применимо (с точностью до изменения названий состояний) и для радикалов и катион-радикалов. Поэтому, а также потому, что энергия возбужденных состояний этих систем обычно мала^{3, 22, 59, 60} и, следовательно, предиссоциативный механизм не может давать большого вклада, для этих систем мы здесь его подробно обсуждать не будем.

VII. ИЗОТОПИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ

Изотопический эффект реакции отщепления, под которым понимается отношение констант скоростей отщепления атомов Н и D, может быть использован для проверки теоретических представлений о механизме процесса. Основной экспериментальной характеристикой фотохимических реакций является квантовый выход, поэтому остановимся кратко на условиях, выполнение которых необходимо для наблюдения влияния изотопического эффекта на выход реакции⁵⁶.

Обозначим константу скорости разрыва С—Н-связи k_H , а С—D-связи — k_D . Пусть скорость дезактивации возбужденного состояния по всем путям кроме распада для случаев легкой и дейтерированной молекул характеризуется соответственно константами k и k' . Тогда для квантового выхода разрыва С—Н- и С—D-связей можно написать

$$Q_H = \frac{k_H}{k_H + k}, \quad Q_D = \frac{k_D}{k_D + k'}.$$

При малых временах облучения скорость накопления продуктов (выход) пропорциональна квантовому выходу распада, и для отношения

* В последнее время в печати появились работы^{94, 95}, в которых показано, что распад молекул углеводов из T -состояний происходит с отщеплением атома Н по предиссоциативному механизму.

скоростей накопления при фотолизе легкой и дейтерированной молекул имеем:

$$\frac{u_H}{u_D} = \frac{k_H}{k_D} \cdot \frac{k_D + k'}{k_H + k}. \quad (26)$$

Если $k = k'$ и $k' \gg k_D$, $k \gg k_H$, то $u_H/u_D = k_H/k_D$, и, следовательно, только в этом случае отношение скоростей накопления продуктов, которое определяется экспериментально, равно отношению констант разрыва связей. Поскольку всегда выполняется неравенство $k_D + k' < k_H + k$, отношение u_H/u_D дает нижнюю границу истинной величины изотопического эффекта.

Из результатов, приведенных в главах V и VI, следует, что изотопический эффект и его зависимость от энергии возбуждения различаются в случае неадиабатического и преддиссоциативного механизмов распада. Рассмотрим вначале преддиссоциативный механизм распада. Замена атома водорода на атом дейтерия приводит к возрастанию значения μ в ~ 2 раза и уменьшению ω_1 в $\sim \sqrt{2}$ раз. Легко видеть, что при всех значениях параметра E при вычислении k_H/k_D можно пренебречь изменением энергии переходов молекулы при дейтерировании, не допуская заметной ошибки. Из формулы (24) имеем тогда

$$\frac{k_H}{k_D} = 2^{-1/4} \exp [\mu \omega_1 \delta^2 (\sqrt{2} - 1)] = 2^{-1/4} \exp \left[\frac{\mu \omega_1}{A^2} (E - E_0)^2 (\sqrt{2} - 1) \right]. \quad (27)$$

Отсюда видно, что изотопический эффект имеет характерную зависимость от энергии возбуждения. При малых энергиях возбуждения

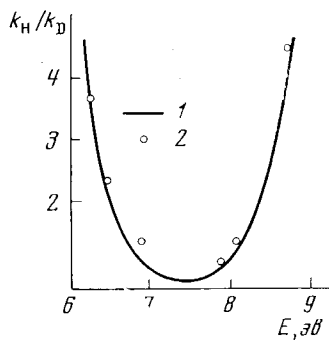


Рис. 6. Изотопический эффект реакции преддиссоциативного отщепления атома H: 1 — теория, 2 — эксперимент⁶¹

($E < E_0$) изотопический эффект имеет большую величину. С ростом энергии возбуждения он уменьшается, проходит через минимум при значениях $E = E_0$ и затем вновь достигает больших значений. Выражение (27) относится к случаю распада из нулевого колебательного состояния. Близкая, хотя и более сложная, зависимость получается и в случае распада из колебательно-возбужденных состояний.

Экспериментальное исследование зависимости изотопического эффекта от энергии возбуждения выполнено в работе⁶¹ на примере двухквантовой реакции распада трифенилметана с разрывом центральной C—H-связи. Молекула трифенилметана удовлетворяет требованиям, указанным в начале этой главы, и измеренное отношение u_H/u_D равно k_H/k_D ⁵⁶.

На рис. 6 приведена зависимость k_H/k_D от E , вычисленная с использованием формулы (21), и экспериментально полученные значения⁶¹. Единственным параметром, который при этом варьировался для достижения наилучшего согласия с экспериментом, было значение энергии

вертикального перехода на отталкивательный терм E_0 . Таким образом, было найдено значение E_0 , равное 7,4 эв. Видно, что наблюдается не только качественное, но и количественное согласие теоретической и экспериментальной зависимостей k_H/k_D от E . Этот результат является убедительным доказательством преддиссоциационного механизма распада электронно-возбужденных многоатомных молекул с отщеплением атома Н. Ниже (см. VIII) мы приведем еще один экспериментальный результат такого рода.

Изотопический эффект неадиабатической реакции отщепления очень сильно зависит от энергии связи. Замена атома Н на атом D приводит к возрастанию параметра s_0 в формуле (10) в $\sim\sqrt{2}$ раз. Из данных главы V можно видеть, что скорость отщепления уменьшается при этом почти на порядок при энергиях связи ≤ 2 эв и более чем на порядок при больших энергиях связи. К сожалению, экспериментальных данных по изотопическому эффекту неадиабатической реакции отщепления в настоящее время не имеется.

VIII. ФОТОХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ

В этой главе мы на конкретных примерах покажем, как, используя приведенные выше результаты теоретического рассмотрения, можно связать фотохимическую устойчивость молекул с их структурой. В соответствии с первоначальной задачей мы будем рассматривать только фотохимические реакции расщепления R—H-связей. Прежде чем переходить к рассмотрению конкретных систем, еще раз обозначим область применимости изложенных представлений. Наиболее существенным из использованных выше является предположение о малости изменения потенциальной поверхности молекулы в возбужденном состоянии по сравнению с основным. Очевидное исключение из этого случая представляют малоатомные молекулы (типа H_2O), в которых вследствие небольшого числа связей при электронном возбуждении происходит существенное изменение геометрических характеристик системы. Менее очевидное исключение составляют молекулы, содержащие слабую R—H-связь, возбужденные орбитали которой имеют наименьшую энергию. Нижнее возбужденное состояние такой системы будет соответствовать локальному возбуждению этой связи с существенным изменением характера зависимости потенциальной кривой от ее длины. Характерным примером этого случая являются молекулы, содержащие S—H-связь (меркаптаны). В этом легко убедиться, сравнивая спектры поглощения меркаптанов и алифатических сульфидов. Спектр поглощения меркаптанов расположен в более длинноволновой области, чем спектр сульфидов⁶². В кислород- и азотзамещенных алифатических соединениях наблюдается обратная зависимость при замене связей O—H (N—H) на O—C (N—C)¹. Поэтому алифатические соединения, содержащие связи C—C, C—H, C—N, C—O, C—S, N—H, O—H (но не S—H), являются объектом нашего рассмотрения.

В современной фотохимии существует два направления, отличающихся способом получения возбужденных состояний. При малых интенсивностях возбуждающего света система, находящаяся в возбужденном состоянии, не успевает поглотить второй квант. Эволюция электронных состояний системы в такой ситуации описывается простой кинетической схемой, в которой (при низких температурах) возможны переходы только в нижние электронные состояния. При больших интенсивностях света система, оказавшись в триплетном состоянии, имеет заметную вероятность поглотить второй квант света с переходом в высо-

ковозбужденные триплетные состояния*. Фотохимия молекул в таком случае носит название двухквантовой фотохимии²³ и отличается от классической одноквантовой фотохимии. Как видно из уже изложенного, и при теоретическом рассмотрении следует различать эти два случая. Рассмотрим сначала одноквантовый случай.

1. Ароматические углеводороды

Энергия связи С—Н в молекулах ароматических углеводородов составляет более 4,5 эв⁶³. Скорость отщепления атомов в таких системах не может, следовательно, превышать 10^2 сек^{-1} , если распад происходит из нулевого колебательного состояния. Время жизни нижнего синглетного состояния молекулы бензола, энергия которого достаточна для разрыва С—Н-связи, составляет 10^{-7} сек ²⁴. Из этого следует, что квантовый выход отщепления атомов Н при возбуждении в первой полосе поглощения не может превышать 10^{-5} . Это значение согласуется с многочисленными экспериментальными данными¹.

При возбуждении молекулы бензола в высокие синглетные состояния ($\lambda \leq 1849 \text{ \AA}$) квантовый выход расщепления С—Н-связи в газовой фазе возрастает⁶⁵, что можно объяснить несколькими причинами. 1) В результате синглет-триплетной конверсии могут возникать высоковозбужденные триплетные состояния, из которых происходит распад по преддиссоциативному механизму. 2) В результате внутренней конверсии может возникнуть сильно колебательно-возбужденная молекула бензола в первом синглетном состоянии, вероятность разрыва связи С—Н которой в соответствии с формулой (12) может достичь заметной величины. 3) Определенный вклад может давать также неадиабатический распад с образованием радикала C_6H_5 в электронно-возбужденном состоянии. Все эти механизмы маловероятны в конденсированной фазе, где велика скорость внутренней конверсии и колебательной релаксации.

Введение в молекулу бензола алкильных заместителей несколько уменьшает фотохимическую устойчивость молекул при тех же условиях возбуждения. Этого следует ожидать в соответствии с результатами главы V, поскольку в этих молекулах имеется С—Н-связь в алкильном заместителе, энергия диссоциации которой составляет $\sim 3,6 \text{ эв}$. Несмотря на то что эта связь удалена от π -электронной системы молекулы, в которой локализуется возбуждение, вычисления (см. стр. 456) показывают, что скорость ее разрыва более чем на порядок превышает скорость разрыва связей в бензольном кольце. Квантовый выход разрыва С—Н-связей в алкильных замещенных бензола (толуол, этилбензол, трет-бутилбензол, мезитилен и др.¹) превышает 10^{-4} , что на порядок больше соответствующего значения для бензола и хорошо согласуется с приведенной оценкой k .

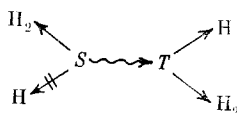
Ароматические соединения, имеющие более развитую, чем бензол, цепь сопряженных связей (нафталин, антрацен и пр.) и их замещенные еще более устойчивы. Это связано с тем, что энергия их нижних синглетных (а тем более триплетных) состояний недостаточна для разрыва С—Н-связей.

* При еще больших интенсивностях возбуждения существенными становятся также переходы из нижнего возбужденного S_1 состояния в верхние синглетные⁶⁴, но такого типа переходы не вносят существенно нового в фотохимическое поведение молекул, поскольку такая ситуация соответствует малым интенсивностям поля возбуждения с большей частотой.

2. Алифатические углеводороды

В алифатических углеводородах энергия диссоциации С—Н-связей составляет ~ 4 эв⁶³. Распад по неадиабатическому механизму, следовательно, не может давать заметного вклада в образование при фотоллизе парафинов атомарного водорода, квантовый выход которого составляет $\sim 0,1$ ^{1, 12, 13}. Распад по механизму преддиссоциации из возникающего при фотовозбуждении синглетного состояния, как было показано в главе VI, запрещен. В связи с этим единственным реальным механизмом распада молекул парафинов с отщеплением атома Н является преддиссоциативный распад из триплетных состояний, энергия которых ($\sim 6-7$ эв^{44, 66}) более чем достаточна для протекания этой реакции. Согласно оценкам работы⁴⁴, скорость синглет-триплетной конверсии в парафинах должна быть высокой ($\sim 10^9-10^{10}$ сек⁻¹). Такого же порядка величину можно получить и для скорости отщепления атома водорода в триплетных состояниях. С процессом синглет-триплетной конверсии конкурирует молекулярное отщепление Н₂⁶⁷ и некоторые другие процессы. Только та часть молекул, которая переходит в триплетные состояния, претерпевает распад с отщеплением атома Н. Этим и объясняется тот факт, что, несмотря на большую скорость отщепления атома Н, квантовый выход его при фотовозбуждении молекул парафинов заметно меньше единицы. Образующийся атом должен обладать большой (≥ 1 эв) кинетической энергией.

Исходя из совокупности экспериментальных и теоретических результатов, можно предложить схему фоторазложения парафинов из нижних возбужденных состояний с образованием водорода:



3. Альдегиды и кетоны

Нижним синглетным состоянием алифатических альдегидов и кетонов является $\pi\pi^*$ -состояние, энергия которого составляет $\sim 3,4-3,7$ эв^{1, 24}. В экспериментальных данных об энергии диссоциации связи Н—СОР альдегидов существует значительный разброс, но общая тенденция состоит в том, что энергия этой связи несколько возрастает с увеличением размера алкильного радикала R. Так, нижнее значение энергии С—Н-связи в формальдегиде оценивается в 3,02 эв, а в молекуле $\text{CH}_3\text{CO}-\text{H}$ в 3,69 эв⁶⁸. Если это так, то распад по неадиабатическому механизму С—Н-связи в формальдегиде должен протекать значительно быстрее, чем в молекулах более сложных альдегидов. Экспериментальные данные¹ подтверждают этот вывод: реакция отщепления атомарного водорода существенна только в фотохимии формальдегида и не наблюдается для более сложных альдегидов.

Энергия диссоциации связи С—Н в кетонах составляет ~ 4 эв⁶³, так что ее значение превышает энергию нижнего возбужденного синглетного состояния. Этим объясняется тот экспериментальный факт, что отщепления атома Н при возбуждении кетонов в области первой полосы поглощения не наблюдается. Только при очень больших энергиях возбуждения ($\sim 6-7$ эв), когда становится возможным преддиссоциативный распад через триплетные состояния, заметен вклад реакций отщепления атома водорода (ацетон в газовой фазе)¹.

4. Замещенные алифатические соединения

Энергия нижнего синглетного возбужденного состояния алифатических спиртов, эфиров и аминов $n\sigma^*$ -типа составляет ~ 6 эв^{1, 69}; энергия разрыва С—Н-связи в этих молекулах ~ 4 эв⁶³. Из этих данных видно, что, хотя диссоциация С—Н-связей по неадиабатическому механизму в состояниях $S_{n\sigma^*}$ возможна, вклад ее мал. Гораздо более эффективным является преддиссоциативный распад из триплетных состояний, которые расположены вблизи нижнего синглета. Поскольку с процессом интеркомбинационной конверсии, который предшествует распаду, так же как и в алифатических углеводородах конкурирует отщепление молекулы H_2 , отрыв атома Н является не единственной (и, быть может, не определяющей) реакцией. Введение в молекулу атомов О, N, S и т. д. с зарядом ядра, большим, чем заряд ядра атома С, приводит к увеличению скорости синглет-триплетной конверсии⁴⁴, что должно приводить к возрастанию роли реакции отщепления атома Н в этих молекулах по сравнению с молекулами углеводородов. При этом следует, конечно, учитывать изменение положения нижнего триплетного состояния при замещении. Может оказаться, что замещение приводит к резкому понижению энергии T -состояния, что увеличивает устойчивость молекулы. (Именно это и происходит при введении атома S в молекулу в случае алифатических сульфидов.) Имеющиеся к настоящему времени экспериментальные данные¹ подтверждают эту тенденцию, поскольку выход атомарного водорода при фотолизе спиртов, эфиров и аминов во всяком случае выше, чем в молекулах парафинов. К сожалению, механизм фотолиза алифатических молекул с заместителями исследован значительно менее тщательно, чем молекул алифатических углеводородов. Это обстоятельство не позволяет провести количественного сравнения теоретических результатов с экспериментальными.

Ароматические спирты, эфиры и амины значительно более устойчивы, чем их алифатические аналоги. Это объясняется малым значением энергии триплетных состояний ароматических соединений.

5. Некоторые радикалы

Энергия связи (D) атома водорода во многих радикалах сильно понижена по сравнению с ее значением в исходных молекулах⁶³:

R	H—CO	C ₂ H ₅	C ₂ H ₃	H—CHON
D , эв	$\sim 0,8$	$\sim 1,7$	$\sim 1,7$	$\sim 1,2$

Сопоставление приведенных данных с результатами главы V показывает, что радикалы, как правило, менее устойчивы, чем материнские молекулы. Действительно, при энергиях связи ≤ 2 эв скорость отщепления атома водорода превышает 10^9 сек⁻¹, т. е. больше скорости излучательных переходов. При энергиях связи меньше ~ 1 эв распад протекает с квантовым выходом ~ 1 , если энергия возбуждения превышает энергетический порог реакции, независимо от расположения нижнего возбужденного состояния. Имеющиеся экспериментальные данные по фотохимическим превращениям радикалов²² подтверждают этот вывод.

6. Катион-радикалы органических молекул

Энергия связи R—Н катион-радикалов органических молекул очень сильно зависит от их строения. Ее значение (D^+) может быть выражено через значение энергии связи R—Н в исходной молекуле (D) и раз-

ность потенциалов ионизации (ΔI) молекулы и радикала: $D^+ = D - \Delta I$. В большинстве случаев $\Delta I > 0$ и $D^+ < D$. Отсюда следует, что катион-радикалы, как правило, менее устойчивы, чем исходные молекулы. (Имеются и исключения. Так, для молекулы анилина $\Delta I < 0$.)

Для алифатических соединений величина ΔI составляет 2—3 эв⁶³. В случае ароматических молекул значение ΔI заметно меньше. Так, для молекулы толуола оно $\sim 1,4$ эв⁶³. Эти данные показывают, что энергия связи C—H (R—H) в катион-радикалах алифатических молекул составляет 1—2 эв; в случае ароматических молекул ее значение выше и близко к ~ 3 эв. Отметим, что энергия связи C—H в CH_2 -группах катион-радикалов алифатических углеводородов на 0,5 эв меньше соответствующего значения для CH_3 -групп.

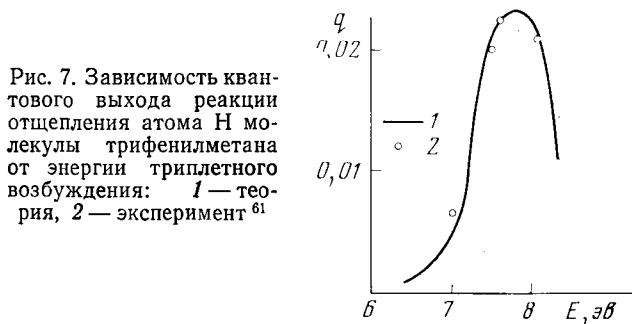


Рис. 7. Зависимость квантового выхода реакции отщепления атома Н молекулы трифенилметана от энергии триплетного возбуждения: 1 — теория, 2 — эксперимент⁶¹

Сопоставление приведенных данных с результатами главы V показывает, что катион-радикалы алифатических соединений значительно менее устойчивы, чем ароматических. Этот вывод подтверждается экспериментально^{70, 71}. Тот факт, что энергия первого возбужденного дублетного состояния катион-радикалов чаще всего невелика (~ 1 —2 эв)^{26, 59, 60}, делает указанный вывод еще более обоснованным. Если в случае алифатических соединений константа скорости реакции отщепления атома Н велика, и процесс отщепления может конкурировать с внутренней конверсией, то для ароматических соединений он практически полностью подавляется. С наибольшей вероятностью атом Н должен отщепляться от центральной части катион-радикалов молекул парафинов.

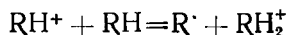
Остановимся теперь кратко на случае двухквантового возбуждения органических молекул. При таком возбуждении возникают высоковозбужденные триплетные состояния, для которых может протекать разрыв C—H-связей по преддиссоциативному механизму⁷². (Этот процесс является, конечно, не единственно возможным. Очень часто, особенно при использовании полярных растворителей, высоковозбужденные триплетные состояния претерпевают не преддиссоциацию, а ионизацию или преионизацию^{23, 73}.) Двухквантовый случай возбуждения молекул представляет особый интерес, так как благодаря ему имеется возможность сопоставить теоретический результат о зависимости вероятности преддиссоциации от энергии возбужденного состояния (см. главу VI) с экспериментом.

Экспериментальное исследование зависимости $k(E)$ осуществлено в работе⁶¹. На рис. 7 приведена теоретическая зависимость, вычисленная по формуле (25) с характерными для C—H-связи параметрами, и экспериментальные результаты. Видно, что наблюдается не только качественное, но и количественное согласие теоретических и экспериментальных данных.

Приведенные примеры показывают, каким образом, используя теоретические выводы, можно понять причины различной фотохимической устойчивости молекулярных систем с различным строением.

IX. РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ МОЛЕКУЛ

В качестве количественного критерия стабильности молекул в радиационной химии конденсированных сред при низких температурах используется значение выхода стабилизированных радикалов, поскольку атомы водорода в большинстве случаев не регистрируются. Возможность использования этих данных при сравнении теоретических выводов глав V и VI с экспериментом не очевидна. Строго говоря, изложенная теория применима к описанию выхода атомарного водорода и ее использование для описания выхода радикалов может носить в той или иной степени качественный характер. Дело в том, что мономолекулярные реакции не являются единственно возможным путем образования радикалов. Радикалы, структура которых совпадает со структурой радикалов, получающихся из материнских молекул при отщеплении атома H, могут возникать в результате ионно-молекулярной реакции



и других. Относительный вклад мономолекулярного и других процессов образования радикалов в настоящее время с достаточной точностью не известен²¹, но выход радикалов чаще всего заметно (вдвое или более) выше выхода стабилизированных электронов и, следовательно, катион-радикалов¹⁹. Отсюда следует вывод о том, что мономолекулярный путь образования радикалов является одним из наиболее важных. Кроме указанных еще одна причина препятствует количественному сравнению теоретических выводов с экспериментом: регистрируемое количество радикалов может не совпадать с его первоначальным значением, поскольку исходные радикалы могут исчезать в многочисленных реакциях (диспропорционирование, рекомбинация, изомеризация и т. п.). Поэтому, а также по другим причинам (см. ниже) при сравнении выводов глав V и VI с экспериментом необходимо использовать данные, полученные при возможно более низких температурах.

При описании мономолекулярных процессов отщепления атома водорода в радиационной химии необходимо иметь в виду два следующих обстоятельства. Воздействие ионизирующего излучения на молекулярные среды приводит к образованию не только нейтральных возбужденных молекул, но и электронно-возбужденных катион-радикалов. Выход ионизированных и электронно-возбужденных молекул, согласно оценкам⁷⁴, примерно одинаков. Распад катион-радикалов с отщеплением атома H и последующей рекомбинацией катиона R^+ с электроном является дополнительным путем (мономолекулярным в смысле образования атомов H) образования радикалов при радиолизе по сравнению с фотолизом. Природа первичных возбужденных состояний молекул, образующихся при радиолизе и при возбуждении молекул светом, различна. В условиях радиолиза возбуждение осуществляется при столкновении электронов с молекулами. Оптически запрещенные синглет-триплетные переходы становятся при этом разрешенными (особенно при резонансных энергиях электронов), и появляется возможность возбуждения триплетных состояний, минуя синглетные.

Имеется еще одна возможность непосредственного возбуждения триплетных состояний, связанная с процессами рекомбинации катион-радикалов и электронов. Отношение количества образующихся при этом

триплетных состояний к количеству синглетных равно трем при условии независимости ориентации спина неспаренного электрона катион-радикала и электрона, с которым он рекомбинирует⁷⁵. В реальных условиях это отношение зависит еще от ряда факторов (времени спиновой релаксации, распределения катион-радикалов и электронов (см., например,⁷⁶ и приведенную там литературу *)).

Непосредственное образование при радиолизе триплетно-возбужденных молекул должно приводить к возрастанию выхода атомарного водорода по сравнению с его выходом при фотолизе. Экспериментальные данные подтверждают этот вывод. Так, при радиолизе алифатических углеводородов отношение выхода атомарного водорода к выходу молекулярного близко к единице³. При фотолизе это отношение $\sim 0,1$ (см. VIII).

Перейдем к рассмотрению конкретных систем. Для того чтобы продемонстрировать общность подхода, мы будем разделять молекулы на группы не по химическим классам, а по их радиационно-химической устойчивости. Условно все органические соединения можно разделить на три группы: соединения, в которых выход радикалов на 100 эв поглощенной энергии $G > 1$; соединения, для которых $G \sim 1$, и соединения, для которых $G \ll 1$. Основания для такого деления будут понятны из дальнейшего.

1. К первой группе соединений относятся алифатические углеводороды, спирты, простые эфиры, амины и многие полимеры. В табл. 1 приведены экспериментальные значения G для этих соединений. Там же указаны энергии нижнего триплетного состояния (E_T) и энергии разрыва связи C—H в нейтральной молекуле (D)⁶³. Значения E_T для большинства молекул определялись как разность энергии нижнего синглетного состояния^{1,68} и величины синглет-триплетного расщепления. Последняя принималась равной 1 эв для алифатических углеводородов ($\sigma\sigma^*$ -состояния) и 0,5 эв — для остальных соединений ($n\sigma^*$ -состояния)⁴⁴. Полученные при этом значения E_T , по-видимому, несколько превышают истинные⁶⁶, но для наших целей уточнение величины E_T несущественно. Отметим еще, что все эти соединения, за исключением аминов, имеют большой потенциал ионизации (≥ 9 эв). Для аминов его значение в зависимости от структуры молекулы изменяется от 7,6 эв до 9 эв⁶³. Из данных табл. 1 можно сделать вывод о том, что в случае соединений первой группы с большой вероятностью реализуется преддиссоциативный механизм отщепления атомов водорода от молекул в триплетном возбужденном состоянии.

В соответствии с тем, что значения потенциалов ионизации указанных в табл. 1 молекул велики, следует ожидать образования большого числа высоковозбужденных триплетных состояний при рекомбинации зарядов. Атом водорода, образующийся в этой реакции, имеет большую кинетическую энергию и при первом же столкновении может оторвать атом H от соседней молекулы. Этим можно объяснить стереоспецифичность образования радикальных пар в твердых парафинах⁶⁰. Энергия связей C—H (O—H, N—H) в катион-радикалах молекул первой группы составляет ~ 1 эв^{21,71}. Это в соответствии с результатами главы V приводит к большим значениям константы скорости отщепления атома H от электронно-возбужденных катион-радикалов.

* Кроме факторов, указанных в⁷⁶, на отношение выхода триплетов к синглетам будут также влиять процессы поляризации среды, величины электронного матричного элемента перехода и фактора Франка — Кондона колебаний молекулы и среды. Теоретически эти вопросы еще не исследованы.




ТАБЛИЦА 1

Значения G , E_T и D для соединений первой группы

Соединение	G	Ссылка	E_T , эв	D , эв
Циклогексан	4	77	7	4,08
<i>n</i> -Гексан	4,7	20	7	4,1
<i>n</i> -Гептан	4,4	20	7	4,1
<i>n</i> -Декан	3,6	20	7	4,1
Метилловый спирт	5,2	78	6,4	3,96
Этиловый спирт	6,4	78	6,4	3,9
Алифатические амины	3—5	79	5,1	4,05
Простые эфиры	2—4	79	6	3,9
Полиэтилен	5,8	8	7	4
Полипропилен	4,8	8	7	3,9
Поливиниловый спирт	2,8	8	6	3,9
Поливинилформаль	5	8	6,4	3,9
Полиамиды	2,4—3,1	8	5,3	3,9
Полиэтиленгликоль	4—4,8	8	6	3,9

ТАБЛИЦА 2

Значения G , E_T и D для соединений второй группы

Соединение	G	Ссылка	E_T , эв	D , эв
Ph—C ₁₇ H ₃₅	0,8	81	3,5	3,7
Ph—C ₉ H ₁₉	0,59	81	3,5	3,7
Ph—C ₇ H ₁₅	0,46	81	3,5	3,7
Ph—C ₈ H ₁₁	0,55	82	3,5	3,7
Ph—C ₄ H ₉	0,24	81	3,5	3,7
Ph—C ₂ H ₅	0,19	81	3,5	3,7
 —C ₄ H ₉	0,8	79	<4	~4
 —C ₂ H ₅	0,2	79	<4	~4
C ₁₄ H ₂₉ —S—S—C ₁₄ H ₂₉	1,1	79	<4	~4
C ₁₂ H ₂₅ —S—S—C ₁₂ H ₂₅	1	79	<4	~4
C ₈ H ₁₇ —S—S—C ₈ H ₁₇	0,35	79	<4	~4
C ₄ H ₉ —S—S—C ₄ H ₉	0,2	79	<4	~4
 —(CH ₂) _{<i>n</i>} —COOH, (<i>n</i> = 4÷12)	1	79	<4	~4

Таким образом, в соединениях первой группы с большой вероятностью реализуются оба из рассматриваемых путей образования радикалов. Оценить относительный вклад их пока трудно.

2. Ко второй группе относятся соединения с $G \sim 1$. В табл. 2 приведены примеры некоторых из этих соединений. Из данных табл. 2 видно, что энергия E_T в большинстве случаев (когда точно известно ее значение) меньше энергии связи C—H. В соответствии с результатами главы VI, вероятность отщепления атома H от возбужденных молекул будет определяться соотношением величин констант скорости отщепления и внутренней конверсии. Значение последней, как легко видеть, в дан-

ном случае зависит от строения молекулы. В высоковозбужденных реакционно-способных $\sigma\sigma^*$ - и $\pi\sigma^*$ -($\sigma\pi^*$ -) состояниях возбуждение делокализовано по всей молекуле. Нижнее триплетное состояние локализовано на сравнительно небольшой части молекулы (на бензольном кольце, двойной или S—S-связи). Пространственное разделение возбужденных состояний приводит к тому, что скорость внутренней конверсии между высоковозбужденными состояниями и состоянием $\pi\pi^*$ ($n\sigma^*$) уменьшается с ростом числа CH_2 -групп (N), как $\sim N^{-1}$. При $N \gg 1$ процессы конверсии не могут подавить процессов распада. Все сказанное относится и к случаю возбужденных состояний катион-радикалов молекул второй группы.

ТАБЛИЦА 3

Значения G , E_T и D для соединений третьей группы

Соединение	G	Ссылка	E_T , эв	D , эв
Толуол	0,3	2	3,55	3,7
Бензол	0,2	2	3,66	4,7
Фенилацетилен	0,08	83	3,1	4,7
Дифенилацетилен	0,04	83	3,1	4,7
Дифенил	0,05	82	2,8	4,7
Дифенилдисульфид	0,06	79	3,5	4,7
Тиофен	0,18	79	< 4	4,7
Бензойная кислота	0,05	2	3,35	4,7
Полистирол	0,2	8	3,5	3,7
Полифтилентерефталат	0,4	8	3,5	3,7

Ко второй группе, таким образом, относятся соединения, в которых один или оба из рассматриваемых путей образования радикалов подавлены не полностью. Некоторые из соединений второй группы должны быть отнесены к третьей группе. Мы поместили их в табл. 2, чтобы продемонстрировать непрерывность перехода от второй группы к третьей.

В радиационной химии вместо термина внутреннего конверсия употребляется термин внутримолекулярный перенос энергии. В остальном вышесказанное совпадает с представлениями, развитыми в работах Воеводского с сотр.²

3. В третью группу включены наиболее радиационно-химически устойчивые соединения (табл. 3). Из приведенных в табл. 3 данных видно, что энергия нижнего триплетного состояния^{24, 27} этих соединений меньше энергии разрыва C—H-связи. Для них не следует ожидать аномально больших времен внутренней конверсии высших триплетных состояний, так как возбужденные состояния в этих соединениях пространственно не разделены. Процесс отщепления атома H от молекул в верхних триплетных состояниях подавляется процессом внутренней конверсии. Рост числа π -электронов приводит к уменьшению константы скорости отщепления атома H (см. VI) и к возрастанию константы внутренней конверсии вследствие увеличения плотности электронных состояний. Этим объясняется уменьшение значения G с ростом числа сопряженных связей молекулы.

Величина энергии связи атома водорода в катион-радикалах большинства соединений, указанных в табл. 3, велика (~ 3 эв^{63, 71}). Поэтому неадиабатическая реакция отщепления атома H от катион-радикалов не может конкурировать с процессами распада возбужденных состояний. Значение потенциалов ионизации всех соединений третьей

группы не превышает 9 эв^{63} и резко понижается при переходе к конденсированной фазе^{57, 58}. Это означает, что вероятность образования высоковозбужденных триплетных состояний при рекомбинации зарядов невелика, а время жизни их мало вследствие процессов ионизации. С ростом полярности среды вероятность образования и время жизни высших триплетных состояний уменьшаются, чем можно объяснить уменьшение значения G с ростом полярности среды (сравните, например, бензол и бензойную кислоту).

Приведенные результаты показывают продуктивность попытки объяснения низкотемпературной радиационно-химической устойчивости молекул (в рассматриваемом узком смысле) с учетом лишь мономолекулярных реакций образования радикалов. Отсутствие противоречий между теоретическими и экспериментальными данными позволяет высказать некоторые предположения о возможной роли остальных процессов образования радикалов, в первую очередь, о роли ионно-молекулярных реакций: либо роль этих процессов при низких температурах невелика, либо вероятность их протекания коррелирует с вероятностью мономолекулярных реакций. Обсуждение этого вопроса выходит за рамки первоначальной цели обзора, поэтому мы ограничимся несколькими общими замечаниями.

Распространенное в радиационной химии мнение о том, что ионно-молекулярные реакции в конденсированной фазе дают заметный (а по мнению некоторых авторов¹⁹, определяющий) вклад в образование радикалов при низкотемпературном радиоллизе, основано на больших значениях сечений этих реакций в газовой фазе^{84, 85, 71}. Перенесение этих результатов на случай конденсированной фазы однако некорректно.

Из общей теории реакций с изменением распределения заряда в конденсированной фазе⁸⁶⁻⁸⁸ следует, что скорость таких реакций зависит от энергии реорганизации (переполаризации) среды, экспоненциально уменьшаясь с ее ростом. Это приводит к отличному от нуля значению энергии активации ионно-молекулярных реакций в конденсированной фазе. Наличие энергии активации отмечается для ионно-молекулярных реакций даже такого слабополяризуемого соединения, как водород⁸⁹. При низких температурах ($k_B T \ll E_a$, где E_a — энергия активации) ионно-молекулярные реакции будут, следовательно, вносить малый вклад в образование радикалов (если, конечно, $E_a \neq 0$). В настоящее время значения E_a неизвестны, и поэтому трудно указать значение температуры, ниже которой ионно-молекулярные реакции несут незначительный вклад в образование радикалов. Первостепенное значение здесь могут иметь экспериментальные исследования зависимости выхода радикалов от температуры при $T < 77 \text{ К}$. Поскольку скорость мономолекулярных реакций отщепления H не зависит от температуры, такие данные позволят оценить вклад различных путей образования радикалов при низких температурах. Отметим, что при радиоллизе метана при $4,2 \text{ К}$ выход радикалов CH_3 совпадает с выходом атомарного водорода⁹⁰).

Другое важное отличие конденсированной фазы от газовой, которое следует учитывать при рассмотрении ионно-молекулярных реакций, состоит в том, что время жизни разделенных зарядов в неполярных средах крайне мало ($\leq 10^{-10} \text{ сек}$)^{3, 91}. Процессы рекомбинации таким образом будут конкурировать с ионно-молекулярными реакциями, увеличивая вклад мономолекулярного процесса образования радикалов.

К сожалению, пока нет какой-либо общей точки зрения на проблему связи вероятности ионно-молекулярных реакций с электронной структурой участвующих в ней партнеров. Можно лишь утверждать, что алифатические молекулы и катионы более склонны к таким реак-

циям, чем ароматические, поскольку в ароматических молекулах ионизация не затрагивает R—H (C—H)-связей. Особенно велика вероятность ионно-молекулярных реакций в алифатических спиртах и аминах, так как ионизация этих молекул обусловлена удалением *n*-электрона с атомом кислорода или азота с существенным ослаблением энергии отщепления протона.

Таким образом, следует ожидать, что вероятность ионно-молекулярных реакций образования радикалов коррелирует с вероятностью мономолекулярных реакций, и вклад последних при низких температурах является определяющим, хотя возможны и исключения.

Содержание этой главы является составной частью общей теории радиационно-химического поведения молекул. Создание такой теории — дело будущего.

Х. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные результаты показывают продуктивность применения теоретических соображений для интерпретации фото- и радиационно-химических свойств молекулярных систем. Несомненно, что и в дальнейшем на этом пути следует ожидать интересных результатов. Нам представляется, что развитие теории пойдет по двум путям: уточнение уже рассмотренных моделей и разработка моделей еще не исследованных процессов. При уточнении моделей в первую очередь следует иметь в виду возможность протекания реакций отщепления атома H с образованием радикалов в электронно-возбужденных состояниях. Этот путь является актуальным при вакуумном фотолизе молекул в газовой фазе. Среди еще не исследованных процессов важное значение имеет разработка теории неадиабатического и преддиссоциационного отщепления молекулярного водорода, теории диссоциативного присоединения электронов и рекомбинационного образования возбужденных состояний. Особый интерес представляет проблема теоретического описания ионно-молекулярных реакций в конденсированной фазе. Для успешного решения этих вопросов необходимы дальнейшие экспериментальные исследования спектров радикалов, катион-радикалов и температурной зависимости выхода радикалов при радиолизе.

ХІ. ПРИЛОЖЕНИЕ

Здесь мы приведем оценку электронной части матричного элемента оператора неадиабатичности. Выражение для β можно преобразовать к виду:

$$\beta = \left\langle i \left| \frac{\partial U}{\partial x} \right| f \right\rangle_{x=0} [\Delta E_{fi}(0)]^{-1}, \quad (\text{П.1})$$

где U — оператор кулоновского взаимодействия электронов и ядер системы, а $\Delta E_{fi}(0)$ — разность электронных термов f и i в точке равновесной конфигурации. Выбирая систему так, чтобы ось x совпадала с направлением R—H-связи, для производной $\partial U/\partial x$ можно получить:

$$\frac{\partial U}{\partial x} = \sum_i \left[\frac{z_1 e^2 m_2 (X_1 - x_i)}{(m_1 + m_2) |R_1 - r_i|^3} - \frac{z_2 e^2 m_1 (X_2 - x_i)}{(m_1 + m_2) |R_1 - r_i|^3} \right], \quad (\text{П.2})$$

где m_1 и m_2 — массы, z_1 и z_2 — эффективные заряды, R_1 и R_2 — радиус-векторы, а X_1 и X_2 — их x -компоненты ядра атома водорода и атома, с которым он связан, r_i и x_i — радиус-вектор и его x -компонента i -того электрона. Оператор (П.2) является одноэлектронным, и общее выражение для его матричных элементов между произвольными конфи-

гурациями можно найти в ⁹². Если $|i\rangle$ — возбужденное состояние, а $|f\rangle$ — основное, то

$$\left\langle i \left| \frac{\partial U}{\partial x} \right| f \right\rangle = \sqrt{2} \left\langle \varphi_i \left| \frac{\partial U}{\partial x} \right| \varphi_f \right\rangle, \quad (\text{П.3})$$

где φ_i и φ_f — молекулярные орбитали, между которыми происходит электронный переход. В других случаях выражение для числителя (П. 1) отличается от (П. 3) несущественным численным множителем. При аппроксимации φ_i и φ_f в виде линейной комбинации атомных орбиталей (П. 3) выражается в виде суммы одно-, двух- и трехцентровых интегралов. Основной вклад в β в большинстве случаев дают двухцентровые интегралы взаимодействия электронов атома, с которым был связан атом Н, с ядром атома Н. Вычисление их не представляет труда, поскольку они выражаются через производную по межъядерному расстоянию (R) от двухцентровых квантовохимических интегралов ⁹³. В случае, например, π — π^* -переходов ароматических молекул этот интеграл равен

$$\gamma = \left[2p_z 2p_z \left| \frac{X_1 - x}{|R - r|^3} \right| \right] = \frac{1}{R^3} - \frac{18}{\alpha^2 R^4} + \left(\frac{18}{\alpha^2 R^4} + \frac{18}{\alpha R^3} + \frac{8}{R^2} + \frac{2\alpha}{R} + \frac{\alpha^2}{4} \right) e^{-\alpha R}, \quad (\text{П.4})$$

где α — слэйтеровский заряд атома С для $2p_z$ -функций. Полагая $R = 2$ а. е. и $\alpha = 3$, получим $\gamma \approx 0,15$ а. е. Близкие к этому значения имеют интегралы с другими функциями валентной оболочки атома углерода и других атомов второго периода. Для оценок можно использовать выражение $\gamma = R^{-2}$, если $R > 3$ а. е.

Учитывая только двухцентровые интегралы взаимодействия атомов с ближайшим атомом углерода, для β в случае распада ароматических углеводородов из π — π^* -состояний имеем:

$$\beta = C_{ni} C_{nf} \gamma (\Delta E_{if}(0))^{-1},$$

где C_{ni} и C_{nf} — коэффициенты разложения φ_i и φ_f по атомным орбиталам того атома углерода, от которого отрывается атом Н. Если молекула содержит N атомов углерода, то $C_{ni} \sim C_{nf} \sim N^{-1/2}$ и $\beta \sim N^{-1} \gamma (\Delta E_{if}(0))^{-1}$. После суммирования по всем атомам Н получим, что $k \sim N^{-1}$. Таким образом, с ростом числа сопряженных связей устойчивость молекул возрастает. Реальный интерес представляют значения $N \leq 6$. Учитывая, что $\Delta E_{if} \sim 0,1$ а. е., получим $|\beta|^2 \sim 2$ а. е. Для молекул, содержащих большое число связей, $|\beta|^2$ значительно меньше этой величины.

В случае распада молекул из $\sigma\sigma^*$ -состояний, которые могут быть описаны в приближении сильной связи, k не зависит от N , и для $|\beta|^2$ можно использовать то же значение ~ 2 а. е. Если распад происходит из $\pi\pi^*$ - и $\pi\sigma^*$ -состояний молекул или $\sigma\sigma^*$ -состояний катион-радикалов, то вследствие локализации состояний значение k не зависит от размеров молекулы, а для $|\beta|^2$ можно использовать значение ~ 2 а. е.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. Калверт, Дж. Питтс, Фотохимия, «Мир», М., 1958, стр. 293—451.
2. В. В. Воеводский, Физика и химия элементарных химических процессов, «Наука», М., 1969.
3. Углеводороды. Аспекты радиолиза, ред. Ю. Уанье, Т. Гейман, «Мир», М., 1971.
4. V. V. Voevodskii, Yu. N. Molin, Radiation Res., 17, 366 (1962).
5. В. Г. Плотников, Оптика и спектроскоп., 27, 593 (1969).

6. В. Г. Плотников, Там же, 29, 852 (1970).
7. В. Т. Козлов, В. И. Пашинин, Н. Г. Кашевская, С. Н. Лапин, Химия высоких энергий, 7, 85 (1973).
8. В. П. Кирюшин, В. К. Милинчук, Высокомолекул. соед., 16A, 816 (1974).
9. А. А. Овчинников, V. G. Plotnikov, Chem. Phys. 21, 349 (1977).
10. L. S. Kassel, Proc. Nat. Acad. Sci., 16, 358 (1930).
11. N. B. Slater, Theory of Unimolecular Reactions, N. Y., 1959.
12. M. D. Scheer, J. McNesby, R. Klein, J. Chem. Phys., 36, 3504 (1962).
13. В. Н. Махан, R. Mandel, Там же, 37, 207 (1962).
14. А. А. Овчинников, Ж. эксперим. и теор. физики, 57, 263 (1969).
15. А. А. Овчинников, Н. С. Эрихман, Там же, 61, 2391 (1971).
16. А. А. Овчинников, Н. С. Эрихман, Физика тв. тела, 14, 2825 (1972).
17. Б. И. Степанов, О. Б. Запольский, ДАН СССР, 199, 814 (1971).
18. K. Ohi, Y. Ogata, I. Tanaka, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 3190 (1971).
19. С. Я. Пшежецкий, А. Г. Котов, В. К. Милинчук, В. А. Рогинский, В. И. Тупиков, ЭПР свободных радикалов в радиационной химии, «Химия», М., 1972.
20. Радиолиз углеводов, ред. А. В. Топчиев, Л. С. Полак, Изд-во АН СССР, М., 1962.
21. Э. Хенли, Э. Джонсон, Радиационная химия, Атомиздат, М., 1974.
22. А. Н. Богатырева, А. Л. Бучаченко, Успехи химии, 44, 2171 (1975).
23. X. С. Багдасарян, ЖВХО им. Менделеева, 11, 216 (1967).
24. С. Мак-Глинн, Т. Адзуми, М. Киносита, Молекулярная спектроскопия триплетного состояния, «Мир», М., 1972.
25. И. А. Мисуркин, А. А. Овчинников, Оптика и спектроск., 24, 849 (1968).
26. А. А. Овчинников, Ж. структ. химии, 6, 291 (1965).
27. Р. Н. Нурмухаметов, Поглощение и люминесценция ароматических соединений, «Химия», М., 1971.
28. В. R. Henry, M. Kasha, Ann. Rev. Phys., Chem., 19, 161 (1968).
29. Д. Н. Шигорин, Н. А. Щеглова, Н. С. Докунин, ДАН СССР, 137, 1416 (1961).
30. А. А. Овчинников, Теор. и эксперим. химия, 5, 336 (1969).
31. S. Katagiri, C. Sandorfi, Theor. Chim. Acta, 4, 203 (1966).
32. J. W. Raymunda, W. T. Simpson, J. Chem. Phys., 47, 430 (1967).
33. W. Rhodes, B. R. Henry, M. Kasha, Proc. Nat. Acad. Sci., 63, 31 (1969).
34. M. Bixon, J. Jortner, J. Chem. Phys., 48, 715 (1968).
35. В. Г. Плотников, Г. Г. Коноплев, Ж. эксперим. и теор. физики, 65, 960 (1973).
36. Г. Г. Коноплев, В. Г. Плотников, Оптика и спектроскоп., 33, 1051 (1972).
37. Г. Г. Коноплев, А. А. Овчинников, В. Г. Плотников, Ж. эксперим. и теор. физики, 66, 1956 (1974).
38. G. W. Robinson, R. P. Froch, J. Chem. Phys., 37, 1962 (1962); 38, 1187 (1963).
39. В. Я. Гамурарь, Ю. Е. Перлин, Б. С. Цукерблат, Физика тв. тела, 11, 1193 (1969).
40. Е. Д. Трифионов, В. Л. Шехтман, Там же, 11, 2985 (1969).
41. В. Г. Плотников, Г. Г. Коноплев, Там же, 15, 680 (1973).
42. Р. Н. Нурмухаметов, В. Г. Плотников, Изв. АН СССР, сер. физ., 39, 2259 (1975).
43. В. Г. Плотников, Оптика и спектроск., 22, 735 (1967).
44. В. Г. Плотников, Там же, 26, 928 (1969).
45. V. L. Ermolaev, E. B. Svecznikova, Acta Phys. Polon., 34, 771 (1968).
46. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Квантовая механика, «Наука», М., 1974.
47. И. С. Градштейн, И. М. Рыжик, Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений, Физматгиз, М., 1963.
48. М. Д. Франк-Каменецкий, А. В. Лукашин, Успехи физ. наук, 116, 193 (1975).
49. R. Kubo, Y. Toyozawa, Progr. Theor. Phys., 13, 160 (1955).
50. А. А. Овчинников, Н. С. Эрихман, Оптика и спектроск., 34, 690, 887 (1973).
51. В. П. Клочков, В. Л. Богданов, Там же, 34, 46 (1973).
52. J. L. Magee, R. Funabashi, J. Chem. Phys., 34, 1715 (1961).
53. G. F. Koster, J. C. Slater, Phys. Rev., 95, 1167 (1954).
54. T. F. O'Malley, Там же, 150, 14 (1966).
55. И. Г. Каплан, В. Г. Плотников, Химия высоких энергий, 1, 507 (1967).
56. В. Г. Плотников, Ю. И. Козлов, В. А. Смирнов, М. В. Алфимов, В. М. Гебель, Оптика и спектроск., 32, 694 (1972).
57. Ф. И. Вилесов, А. А. Заглубный, Д. А. Сухов, Физика тв. тела, 11, 3410 (1969).
58. Ф. Гутман, Л. Лайонс, Органические полупроводники, «Мир», М., 1970, стр. 580.
59. J. P. Guarino, W. H. Hamill, J. Am. Chem. Soc., 86, 777 (1964).
60. M. Kondo, M. Rapaune, J. P. Guarino, W. H. Hamill, Там же, 86, 1297 (1964).
61. В. А. Смирнов, В. Г. Плотников, Ю. А. Завьялов, М. В. Алфимов, Оптика и спектроск., 33, 230 (1972).
62. G. Walling, M. Gibian, J. Am. Chem. Soc., 87, 3361 (1965).
63. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону, ред. В. Н. Кондратьев, «Наука», М., 1974.
64. А. П. Симонов, Р. В. Хохлов, Химия высоких энергий, 6, 316 (1972).

65. K. Shindo, S. Lipsky, J. Chem. Phys., 45, 2292 (1966).
66. V. A. Smirnov, V. B. Nasarov, V. I. Gerco, M. W. Alfimov, Chem. Phys. Letters, 34, 500 (1975).
67. В. Г. Плотников, Тезисы I Всесоюзн. совещ. по фотохимии, «Наукова думка», Киев, 1969, стр. 10.
68. Г. Герцберг, Электронные спектры и строение многоатомных молекул, «Мир», М., 1969, стр. 625.
69. E. Tannenbaum, E. M. Coffin, A. J. Harrison, J. Chem. Phys., 21, 311 (1953).
70. М. Е. Акопян, в сб. Успехи фотоники, вып. 1, Изд-во ЛГУ, 1969, стр. 46.
71. В. К. Потапов, Докт. дисс., НИФТИ им. Л. Я. Карпова, М., 1972.
72. Ю. И. Козлов, Д. Н. Шигорин, ДАН СССР, 161, 871 (1965).
73. Д. Н. Шигорин, Ж. физ. химии, 44, 268 (1970).
74. И. Г. Каплан, ДАН СССР, 164, 842 (1965).
75. И. Г. Каплан, в сб. Элементарные процессы химии высоких энергий, «Наука», М., 1965, стр. 253.
76. J. L. Magee, J.-T. Huang, J. Chem. Phys., 76, 3801 (1972).
77. В. К. Ермолаев, Ю. Н. Молин, Н. Я. Бубен, Кинетика и катализ, 3, 58 (1962).
78. В. А. Рогинский, А. Г. Котов, С. Я. Пшежецкий, Теор. и эксперим. химия, 2, 479 (1966).
79. В. И. Трофимов, И. И. Чхеидзе, Л. И. Бельский, Н. Я. Бубен, Там же, 4, 90 (1968).
80. M. Iwasaki, T. Ichikawa, T. Ohmori, J. Chem. Phys., 50, 1991 (1969).
81. A. Zeman, H. Heusinger, Radiochim. Acta, 8, 149 (1967).
82. Ю. Н. Молин, И. И. Чхеидзе, Н. Я. Бубен, В. В. Воеводский, Кинетика и катализ, 2, 192 (1961).
83. Н. Я. Бубен, И. И. Чхеидзе, ЖВХО им. Менделеева, 11, 228 (1966).
84. В. Л. Тальрозе, А. К. Любимова, ДАН СССР, 86, 909 (1952).
85. V. L. Tal'rose, Pure Appl. Chem., 5, 455 (1962).
86. R. A. Marcus, J. Chem. Phys., 24, 966 (1956); 26, 867 (1957).
87. Р. Р. Догондзе, А. М. Кузнецов, А. А. Черненко, Успехи химии, 34, 1779 (1965).
88. А. А. Овчинников, М. Я. Овчинникова, Ж. эксперим. и теор. физики, 56, 1278 (1969).
89. В. Л. Тальрозе, Е. Л. Франкевич, сб. XI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Рефераты докладов и сообщений № 3, «Наука», М., 1975, стр. 99.
90. R. G. Alger, T. H. Anderson, J. Chem. Phys., 30, 695 (1959).
91. G. R. Freeman, J. M. Fayadh, Там же, 43, 86 (1965).
92. И. Г. Каплан, Симметрия многоэлектронных систем, «Наука», М., 1969.
93. C. C. J. Roothaan, J. Chem. Phys., 19, 1445 (1951).
94. G. C. Marconi, G. Orlandi, G. Poggi, Chem. Phys. Letters, 40, 88 (1976).
95. И. Г. Городецкий, Э. А. Григорян, В. Е. Скурат, В. А. Тальрозе, ДАН СССР, 232, 1104 (1977).

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова,
Москва