

УДК 541.124

КИНЕТИКА РЕКОМБИНАЦИИ РАДИКАЛОВ И ИОН-РАДИКАЛОВ
В ЖИДКОЙ ФАЗЕ*Багдасарьян Х. С.*

Дано изложение современного состояния теории рекомбинации радикалов и ион-радикалов на основе метода диффузионного градиента и в приближении гомогенной химической кинетики. В рамках указанных методов обсуждены экспериментальные данные по эффекту клетки и по кинетике геминальной и объемной рекомбинации радикалов и ион-радикалов. Особое внимание уделено влиянию вязкости среды на эти процессы. Рассмотрены спиновые эффекты в радикальных и ион-радикальных парах и их влияние на кинетику рекомбинации в отсутствие и в присутствии внешнего магнитного поля.

Библиография — 61 ссылка.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1073
II. Радикальные пары	1075
III. Ион-радикальные пары	1093

I. ВВЕДЕНИЕ

Рекомбинация радикалов (ион-радикалов) в жидкой фазе — сложная реакция особого типа. Скорость рекомбинации и состав ее продуктов определяются конкуренцией нескольких элементарных процессов. Сложность этой реакции непосредственно следует из существенного отличия реакций в газовой и жидкой фазах. В газах реакция происходит при столкновении молекул; после каждого столкновения молекулы или вступают в реакцию, или разлетаются на расстояния, значительно превосходящие диаметры молекул, после чего столкновения происходят уже с другими молекулами. В жидкой среде химические реакции происходят при встрече молекул, приводящей к образованию «пары», окруженной со всех сторон молекулами жидкости. Пара характеризуется собственным временем жизни или константой скорости диссоциации. Если отсутствует специфическое взаимодействие между молекулами пары, то время ее жизни определяется только молекулярным движением и представляет величину порядка R^2/D , где R — сумма радиусов молекул, D — сумма коэффициентов диффузии. Для обычных жидкостей ($D \approx 2 \cdot 10^{-5}$ см²/с и $R \approx 5 \cdot 10^{-8}$ см) время жизни пары составляет $\approx 10^{-10}$ с. В вязких средах или при специфическом взаимодействии молекул пары время ее жизни может быть значительно больше.

Если для реакции существует потенциальный барьер обычной величины (≥ 25 кДж/моль) и отсутствует специфическое взаимодействие между партнерами пары, то за время жизни пары вероятность протекания реакции очень мала. В этом случае кинетику жидкофазных реакций можно рассматривать, пользуясь обычными методами гомогенной хими-

ческой кинетики, и представление о парах становится излишним. Если для реакции не существует потенциального барьера или он очень мал, то скорость такой реакции в жидкой среде можно представить как произведение скорости образования пар на вероятность реакции в паре. Рекомбинация радикалов (ион-радикалов) принадлежит к этому классу реакций, который и будет предметом настоящего обзора.

Радикальные пары образуются не только при встрече радикалов, они возникают также и в первичном химическом акте. Термическое или фотохимическое разложение молекул на атомы или радикалы приводит к образованию первичной, или геминальной радикальной пары. Перенос электрона от одной молекулы к другой приводит к образованию геминальной ион-радикальной пары. Фотоионизация молекулы с выбросом электрона в жидкую среду приводит к образованию геминальной пары катион-радикал — электрон. Геминальные пары или рекомбинируют (геминальная рекомбинация) или диссоциируют с выходом партнеров в объем. Конкуренция этих процессов получила название «эффекта клетки». Вышедшие в объем радикалы вступают в реакции с акцепторами радикалов или с молекулами растворителя, образуя вторичные радикалы. В конечном счете все радикалы рекомбинируют через образование пар при встречах.

Важной характеристикой радикальных пар является их спиновое состояние. Радикальная пара претерпевает периодическую эволюцию спинового состояния. В простейшем случае происходит переход из чисто синглетного состояния (спины непарных электронов радикальной пары антипараллельны) в чисто триплетное состояние (спины непарных электронов параллельны) и обратно через непрерывную последовательность смешанных состояний¹. Радикальная пара может рекомбинировать только в синглетном состоянии, тогда как ион-радикальная пара может рекомбинировать (обратный перенос электрона) и в триплетном состоянии с образованием молекулы донора или акцептора электрона в триплетном состоянии. Спиновая эволюция может происходить под действием внешнего магнитного поля, но также и без внешнего поля, в результате взаимодействия непарного электрона с парамагнитными ядрами радикала, например, с протонами. Спиновая эволюция и факторы, оказывающие на нее влияние, приводят к таким интересным явлениям как химическая поляризация ядер, влияние магнитного поля на химические реакции, магнитный изотопный эффект и химическое радиоизлучение. Все эти явления, а также макроскопическая кинетика рекомбинации, состав продуктов рекомбинации, эффективность инициирования цепных радикальных реакций и эффективность фотохимических систем для преобразования световой (солнечной) энергии, определяются элементарными процессами, происходящими с радикальной (ион-радикальной) парой, т. е. рекомбинацией, диссоциацией и спиновыми превращениями пары.

Трудность теоретического анализа безбарьерных химических реакций в жидкой среде связана с необходимостью детального знания закономерностей молекулярного движения в жидкостях и растворах. Простейшим вариантом этого подхода является метод молекулярных пар (Нойес [1]), согласно которому молекулы (радикалы) пары вследствие молекулярного движения совершают серию последовательных встреч. Время между встречами определяется полуэмпирической формулой, предложенной Нойесом [1]. При каждой встрече с некоторой вероятностью происходит реакция. Широкое распространение получил метод, основанный на известной связи между беспорядочным характером молекулярного движения и диффузией — макроскопическим проявлением этого движения. Такой подход получил название метода диффузионного градиента или диффузионной кинетики. В дальнейшем мы будем пользоваться простейшими вариантами метода диффузионной кинетики. Заметим также, что метод Нойеса не обладает какими-либо преимуществами

¹ Представление о параллельном и антипараллельном выстраивании спинов в триплетном и синглетном состояниях является упрощенным. Строго говоря, в триплетном состоянии электронные спины складываются, а в синглетном — вычитаются.

ми перед методом диффузионного градиента, как это видно из их сопоставления [1, 2], и, кроме того, неудобен для рассмотрения сложной кинетики. В этом случае метод диффузионного градиента может применяться в приближении химической кинетики, о чем будет сказано в настоящем обзоре.

II. РАДИКАЛЬНЫЕ ПАРЫ

1. Кинетика образования и диссоциации радикальных пар

Радикальная пара — промежуточная, короткоживущая частица в радикальных реакциях, ее поведение определяет как кинетику, так и химизм радикальных реакций. Рассмотрим кинетику образования радикальных пар при встрече радикалов.

В 1918 г. Смолуховский [3] рассмотрел кинетику быстрой коагуляции на основе следующей модели. На большую частицу радиуса R налипают малые частицы, размер которых пренебрежимо мал по сравнению с размером большой частицы. Малые частицы друг с другом не взаимодействуют, но исчезают при каждом контакте с большой частицей. Скорость исчезновения (прилипания) малых частиц определяется потоком диффузии Φ малых частиц к поверхности большой частицы

$$\Phi = 4\pi R^2 D \left| \frac{dc}{dx} \right|_R \quad (1)$$

где D — коэффициент диффузии малых частиц, $|dc/dx|_R$ — градиент концентрации малых частиц у поверхности большой частицы. Градиент концентрации находится решением уравнения диффузии

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D}{x} \frac{\partial^2 (cx)}{\partial x^2} \quad (2)$$

при начальном условии $c(0, x) = c_\infty$ (равномерное распределение малых частиц во всем объеме в начальный момент) и граничных условиях: $c(t, R) = 0$ (прилипание при каждом контакте, следовательно, c на поверхности частицы радиуса R равно нулю) и $c(t, \infty) = c_\infty$ (постоянная концентрация вдали от поверхности). Из решения уравнения диффузии следуют выражения для градиента концентрации на границе большой частицы

$$\left| \frac{dc}{dx} \right|_R = \frac{c_\infty}{R} [1 + R(\pi Dt)^{-1/2}] \quad (3)$$

и для величины потока диффузии

$$\Phi = 4\pi RD [1 + R(\pi Dt)^{-1/2}] c_\infty \quad (4)$$

который определяет скорость прилипания малых частиц к большой. Из уравнения (3) следует, что градиент концентрации малых частиц непрерывно уменьшается по мере прилипания ближайших к поверхности частиц и через время порядка R^2/D достигает постоянного значения c_∞/R . Соответственно и поток диффузии постепенно достигает постоянного значения:

$$\Phi = 4\pi RD c_\infty \quad (5)$$

В работах Вавилова и сотрудников [4], начиная с 1928 г. диффузионная кинетика была впервые использована для описания молекулярного процесса — тушения флуоресценции. Применение метода диффузионной кинетики к молекулярным процессам возможно на основе следующей наглядной модели, соответствующей теории Смолуховского для коагуляции коллоидов [5]. Рассматривается диффузия не взаимодействующих друг с другом точечных частиц по направлению к сфере (или от сферы) радиуса R (сумма радиусов молекул). Для коэффициента диффузии точечных частиц принимается сумма коэффициентов диффузии реальных молекул. В зависимости от характера задачи устанавливают

ся начальные и краевые условия для точечных частиц. Поток диффузии Φ точечных частиц к сфере радиуса R при указанных выше граничных условиях отождествляется с числом встреч в единицу времени реальных молекул A с одной молекулой B , причем уравнения (4) и (5) соответствуют нестационарному и стационарному случаям². Величина Φ/c_∞ имеет размерность бимолекулярной константы скорости и получила название «константа скорости, зависящая от времени». При установлении стационарного режима эта величина представляет бимолекулярную константу скорости образования пар. Если оба радикала одинаковы, то в (5) следует ввести множитель $1/2$.

Аналогичным образом можно получить выражение для константы скорости диссоциации контактной радикальной пары [6]. Для этого необходимо решить уравнение диффузии при начальном условии $c(0, x) = 0$ (в начальный момент времени точечные частицы отсутствуют в объеме) и граничном условии $c(t, R) = c_0$ (на границе сферы радиуса R поддерживается постоянная концентрация точечных частиц). Решение имеет вид

$$k_d = \frac{\Phi}{c_0} = \frac{D}{R^2} [1 + R(\pi Dt)^{-1/2}] \quad (6)$$

где Φ — поток диффузии точечных частиц от поверхности сферы радиуса R в объем. Через время порядка R^2/D устанавливается постоянный поток со стационарным значением константы скорости диссоциации пар $k_d = D/R^2$.

Стационарные выражения для константы скорости образования пар, $4\pi RD$ и константы скорости диссоциации пар, D/R^2 , приводят к кинетическому условию диффузионного равновесия:

$$4\pi RD [A][B] = \frac{D}{R^2} [AB]_{\text{равн}} \quad (7)$$

Равновесная концентрация пар $[AB]_{\text{равн}}$ определяется вероятностью для молекулы B попасть в шаровой слой объема $4\pi R_A^2 R_B$. Полагая радиусы молекул A и B одинаковыми, получим

$$[AB]_{\text{равн}} = 4\pi R^3 [A][B] \quad (8)$$

что согласуется с кинетическим выражением (7) для диффузионного равновесия.

2. Кинетика рекомбинации в объеме

В настоящем разделе будет рассмотрена кинетика рекомбинации радикалов без учета в явной форме спинового состояния радикальной пары, возникшей при встрече радикалов в объеме. Кинетические следствия спинового состояния радикальной пары будут рассмотрены ниже.

Если реакция происходит при каждой встрече молекул A и B , то скорость реакции равна скорости образования пар. Разделив (5) на c_∞ , получим выражение для бимолекулярной константы стационарной скорости реакции:

$$k_{\text{дифф}} = 4\pi RD \quad (9)$$

Формула Стокса — Эйнштейна позволяет выразить RD через T/η , где T — температура, η — коэффициент вязкости среды; отношение T/η называют текучестью среды. Если радиусы молекул равны, то

$$RD = \frac{4kT}{6\pi f\eta} \quad (10)$$

где k — константа Больцмана, f — поправочный множитель порядка

² В теоретических работах по методу диффузионного градиента пользуются термином «плотность вероятности» обнаружения молекулы в данном месте в данный момент времени. Концентрация точечных частиц — это наглядное выражение «плотности вероятности».

единицы³. Подставив (10) в (9), получим выражение для $k_{\text{дифф}}$, известное в литературе под названием формулы Смолуховского — Дебая [7]:

$$k_{\text{дифф}} = \frac{8kT}{3f\eta} \quad (11)$$

Ранее формула (11) была получена Вавиловым [8].

Рассмотрим теперь более общий случай диффузионной кинетики, когда не каждая встреча радикалов приводит к реакции. В этом случае концентрация точечных частиц на поверхности сферы радиуса R равна не нулю, а некоторой конечной величине, которая изменяется по ходу реакции, стремясь к постоянному значению. Решение уравнения диффузии (2) в этом случае приводит к выражению (см. например, [1])

$$\Phi = \frac{4\pi RDc_\infty}{1 + 4\pi RD/k_2} \left(1 + \frac{k_2}{4\pi RD} e^{z^2} \operatorname{erfc} z \right) \quad (12)$$

где k_2 — бимолекулярная константа рекомбинации, не лимитированная диффузией (см. ниже);

$$z = \frac{(Dt)^{1/2}}{R} \left(1 + \frac{k_2}{4\pi RD} \right); \quad \operatorname{erfc} z = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_z^\infty e^{-u^2} du.$$

Из уравнения (12) можно получить различные частные решения. Если скорость реакции лимитируется диффузией, т. е. $k_2 \gg 4\pi RD$, то $z \rightarrow \frac{(Dt)^{1/2}}{R} \frac{k_2}{4\pi RD} \gg 1$ и $e^{z^2} \operatorname{erfc} z \simeq 1/\pi^{1/2} z$ (первый член разложения выражения $e^{z^2} \operatorname{erfc} z$ в ряд при больших z). В результате приходим к уравнению (4). Из (12) следует, что через время, большее R^2/D , устанавливается стационарный поток и стационарная скорость реакции. В этом случае ($t \rightarrow \infty$, $z \rightarrow \infty$ и выражение в скобках (12) стремится к единице) для экспериментальной бимолекулярной константы скорости $k_{\text{эксп}}$ получаем:

$$k_{\text{эксп}} = \frac{\Phi}{c_\infty} = \frac{4\pi RDk_2}{k_2 + 4\pi RD} \quad (13)$$

Это важное уравнение можно сразу получить, написав уравнение для потока диффузии Φ точечных частиц через любую сферическую поверхность $4\pi x^2$. Этот стационарный поток не зависит от x , т. е. Φ — постоянная величина, которая находится решением уравнения (14):

$$\Phi = 4\pi x^2 D \frac{dc}{dx} \quad (14)$$

(Граничные условия: $x \rightarrow \infty$, $c \rightarrow c_\infty$; $x \rightarrow R$, $c \rightarrow c_0$, где c_0 — стационарная концентрация точечных частиц у поверхности сферы радиуса R). Интегрирование уравнения (14) дает для потока диффузии на границе сферы радиуса R выражение:

$$\Phi = 4\pi RD(c_\infty - c_0) \quad (15)$$

Этот поток представляет скорость реакции всех частиц А с одной частицей В; следовательно, $\Phi = k_2 c_0$. Таким образом, можно исключить c_0 из уравнения (15) и получить уравнение (13).

Из уравнения (13) следуют два крайних случая.

1. Диффузионный поток лимитирует скорость реакции, т. е. $4\pi RD \ll k_2$; тогда $k_{\text{эксп}} = 4\pi RD = k_{\text{дифф}}$, что совпадает с (9). Для обычных жидкостей $k_{\text{дифф}}$ представляет величину порядка 10^{10} л/моль·с.

2. Диффузионный поток не лимитирует скорости реакции, т. е. $4\pi RD \gg k_2$. Тогда k_2 совпадает с экспериментальной константой $k_{\text{эксп}}$.

³ В дальнейшем ради простоты мы будем применять уравнение (10). Если радиусы молекул не равны, то в (10) войдет дополнительный множитель. Например, если радиусы молекул различаются в 2 раза, то этот множитель равен 1,125; он войдет в поправочный множитель f , который в основном характеризует отклонение поведения реальных молекул от формулы Стокса — Эйнштейна.

Иногда константу k_2 отождествляют с бимолекулярной константой скорости реакции тех же радикалов в газовой фазе (см. ниже с. 1081).

Следует подчеркнуть, что независимо от того, по какой причине не каждая встреча радикалов приводит к реакции (стерические затруднения, спиновые ограничения или другие причины), метод диффузионного градиента приводит к уравнению (13), причем все факторы, затрудняющие реакцию, определяют величину константы k_2 . Заметим также, что уравнение (9) имеет ограниченную область применения (см. раздел 6). Однако вследствие некоторой неопределенности понятия «сумма радиусов», а также вследствие применения уравнения (11) вместо (9) часто на основании экспериментальных данных нельзя решить, какое уравнение справедливо — (13) или (9). Если измерять бимолекулярную константу скорости рекомбинации в широкой области значений текучести среды, то уравнение (13) позволяет получить важные сведения об элементарных процессах, определяющих диффузионную кинетику рекомбинации (см. ниже, с. 1089).

При выводе уравнения (13) не было использовано представление о парах. Экспериментальную константу рекомбинации $k_{\text{эксп}}$ можно представить как произведение константы скорости образования пар и вероятности ϕ реакции пары:

$$k_{\text{эксп}} = 4\pi RD\phi \quad (16)$$

Следует иметь в виду, что ϕ не просто число, меньшее единицы, а безразмерная функция ряда кинетических параметров. Из (13) и (16) следует $\phi = k_2 / (k_2 + 4\pi RD)$. С другой стороны, ϕ можно выразить через мономолекулярные константы рекомбинации пары k_1 и диссоциации пары k_d . Таким образом, получим выражение:

$$\phi = k_2 / (k_2 + 4\pi RD) = k_1 / (k_1 + k_d) \quad (17)$$

Стационарная константа скорости диссоциации пары равна D/R^2 , что приводит к связи между бимолекулярной константой k_2 и мономолекулярной константой рекомбинации пары k_1 :

$$k_2 = 4\pi R^2 k_1 \quad (18)$$

Константа k_1 в общем случае имеет более простой физический смысл, чем константа k_2 .

3. Эффект «клетки» (стационарная рекомбинация геминальных пар)

Одним из проявлений диффузионной кинетики рекомбинации радикалов является эффект «клетки». Франк и Рабинович [9] обнаружили, что квантовый выход диссоциации молекулы на атомы или радикалы в жидкой среде меньше, чем в газовой. Этот факт был объяснен тем, что образующиеся при диссоциации радикалы окружены молекулами растворителя, что затрудняет их выход в объем и облегчает обратную реакцию. Эта обратная реакция получила название геминальной рекомбинации. Предложенное объяснение подтверждается многими экспериментами, в частности, уменьшением квантового выхода диссоциации молекул при увеличении вязкости среды [1]. Согласно современной терминологии, эффект клетки — это рекомбинация геминальных пар в конкуренции с выходом радикалов в объем.

Эффект клетки экспериментально исследуют путем фотолиза или термолиза в жидкой среде соединений, легко распадающихся на радикалы (перекиси, азосоединения и др.). Реакцию проводят в присутствии эффективных акцепторов радикалов. Вышедшие в объем радикалы реагируют с акцептором, образуя продукт, отличный от продуктов реакции радикалов в клетке. Так, при фотолизе азоэтана в *n*-гептане в присутствии больших количеств стирола часть образующихся этильных радикалов выходит из клетки и присоединяется к стирулу. В клетке этильные радикалы или соединяются с образованием бутана, или диспропорционируют с образованием этилена и этана. Отношение $(C_4H_{10} + C_2H_4)/N_2$

даст долю радикалов, вступивших в реакцию в клетке. Эта величина увеличивается от 46 до 84% при понижении температуры от +99 до —75°С. Понижение температуры увеличивает вязкость среды, что затрудняет выход радикалов из клетки. Были исследованы фотолиз и термоллиз многих соединений в различных растворителях, при различных температурах и вязкостях среды; варьировались также размеры образующихся радикалов [10, 11].

Эффект клетки определяет также эффективность инициаторов цепных радикальных процессов. Особенно подробно исследована эффективность инициаторов полимеризации виниловых мономеров, которая определяется долей радикалов, выходящих в объем при распаде инициатора. Так, для динитрила азонизомасляной кислоты эффективность иницирования равна 0,5—0,7, для перекиси бензоила она равна 0,7—1,0 [12].

Многочисленные эксперименты говорят о том, что даже активные акцепторы радикалов, реагируя со всеми радикалами, вышедшими в объем, не могут конкурировать с рекомбинацией в клетке. Возможно, исключением является распад динитрила азонизомасляной кислоты в жидком броме; в этом случае не обнаружено продуктов рекомбинации в клетке [13]. Неясно, можно ли сделать однозначный вывод из этого не совсем обычного эксперимента.

Количественная теория эффекта клетки была сформулирована на основе метода диффузионного градиента [5], а также метода молекулярных пар Нойеса [1]. Оба метода дают одинаковые выражения для эффекта клетки, но используют различные параметры. Рассмотрим метод диффузионного градиента, который позволяет точно сформулировать задачу. Пусть расстояние между радикалами в момент рождения пары равно l . В условиях рассмотренных выше экспериментов происходит непрерывное возникновение и гибель радикальных пар. В результате через время порядка R^2/D (значительно меньшее, чем время проведения эксперимента) в системе устанавливается стационарная концентрация пар. Согласно принятой нами наглядной модели метода диффузионного градиента, на поверхности сферы радиуса l непрерывно возникают точечные частицы, которые диффундируют как «наружу» (диссоциация пары), так и «внутрь», где с некоторой вероятностью гибнут на внутренней поверхности сферы радиуса R (геминальная рекомбинация). Доля рекомбинации Φ определяется отношением потоков диффузии

$$\Phi = \frac{4\pi R^2 D \left| \frac{\overleftarrow{dc}}{dx} \right|_R}{4\pi l^2 D \left(\left| \frac{\overleftarrow{dc}}{dx} \right|_l + \left| \frac{\overrightarrow{dc}}{dx} \right|_l \right)} \quad (19)$$

где c — концентрация точечных частиц, стрелки \leftarrow и \rightarrow указывают направление потоков диффузии соответственно «внутрь» и «вне» сферы радиуса l . Градиенты концентрации, входящие в (19), находятся решением стационарного уравнения диффузии для случая сферической симметрии с учетом реакции радикалов с акцептором⁴

$$\frac{D}{x} \frac{d^2(cx)}{dx^2} - k_a c [\text{Ак}] = 0 \quad (20)$$

где $[\text{Ак}]$ — концентрация акцептора, k_a — константа скорости реакции акцептора с радикалами; граничные условия: $x \rightarrow \infty, c \rightarrow 0$; $x = R, c = c_0$. Скорость рекомбинации определяется потоком диффузии через поверхность $4\pi R^2$. Скорость рекомбинации можно представить также в форме $k_2 c_0$ (см. выше, с. 1077). Таким образом, получим выражение

$$\Phi = 4\pi R^2 D \left| \frac{dc}{dx} \right|_R = k_2 c_0 \quad (21)$$

⁴ В обзоре [10] этот метод анализа эффекта клетки ошибочно назван методом «одномерной поступательной диффузии».

Это равенство позволяет исключить неизвестную величину c_0 . В результате для φ получается выражение

$$\varphi = \frac{R \exp[-b(l-R)]}{l[1 + 4\pi RD(1 + bR)/k_2]} \quad (22)$$

где $b \equiv (k_a[\text{Ак}]/D)^{1/2}$. Следует прежде всего оценить величину bR . Константа скорости присоединения таких реакционных радикалов, как метильный или полимерный радикал винилацетата, к типичному акцептору радикалов — стиролу — при 60°C имеет порядок 10^5 л/моль·с [12] или $0,17 \cdot 10^{-15}$ см³/с. При обычных значениях $D = 2 \cdot 10^{-5}$ см²/с и $R = 5 \cdot 10^{-8}$ см и при $[\text{Ак}] = 10$ моль/л, получим $k_a[\text{Ак}] = 10^6$ с⁻¹ и $bR \leq 0,01$. Тогда (22) переходит в выражение:

$$\varphi = \frac{R}{l} \frac{k_2}{k_2 + 4\pi RD} \quad (23)$$

Было найдено, что квантовый выход γ фотодиссоциации иода уменьшается при увеличении длины волны света от 0,83 при $\lambda = 4047$ Å до 0,11 при $\lambda = 7350$ Å [14]. Эта зависимость объясняется тем, что при уменьшении энергии кванта уменьшается кинетическая энергия поступательного движения разлетающихся атомов иода, равная $h\nu - E_{\text{дисс}}$, что приводит к уменьшению l , а следовательно и γ , так как $\gamma = 1 - \varphi$. Подобной зависимости не было обнаружено при фотодиссоциации азосоединений, приводящей к образованию радикалов CH_3 или CF_3 [15]. Очевидно, в этих случаях избыток энергии $h\nu - E_{\text{дисс}}$ превращается в колебательную энергию образовавшихся радикалов и не приводит к их разлету, т. е. возникают контактные или «почти» контактные пары. С этим выводом согласуются и результаты работы [16], в которой показано, что эффект клетки одинаков при термоллизе и фотоллизе азосоединений. Так как при термоллизе образовавшиеся радикалы не имеют избытка поступательной кинетической энергии, то очевидно, что и фотоллиз не приводит к разлету радикалов.

Если выразить RD через T/η по формуле Стокса — Эйнштейна, то получим из (23):

$$\frac{1}{\varphi} = \frac{l}{R} + \frac{l}{R} \frac{8kT}{3k_2f\eta} \quad (24)$$

На рис. 1 и 2 представлены зависимости $1/\varphi$ от T/η согласно уравнению (24) (см. также [15, 18]). Из этих данных можно сделать ряд выводов.

1. Отношение $l/R \simeq 1$, когда радикалы образуются одновременно с выбросом молекулы N_2 (пример — фотолиз $\text{CH}_3\text{—N=N—CH}_3$), или $l/R \simeq 2$, когда образование радикалов сопровождается выбросом двух

молекул CO_2 (пример — фотолиз $(\text{CH}_3)_3\text{COOC—COO}(\text{CH}_3)_3$). Очевидно, в первом случае образуется контактная радикальная пара, что согласуется с высказанными выше соображениями, тогда как во втором случае одна молекула CO_2 разъединяет радикалы $(\text{CH}_3)_3\text{CO}$ в момент образования пары, поэтому $l/R \simeq 2$.

2. Наклон прямых в координатах $1/\varphi - T/\eta$ позволяет вычислить величину k_2f . Этот пункт нуждается в более подробном обсуждении. Геминальная рекомбинация радикалов $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ и $\dot{\text{C}}\text{F}_3$ мало зависит от природы растворителя и величина φ определяется только величиной T/η , а для рекомбинации трет-бутоксирадикалов наблюдается определенная зависимость от растворителя [17]. Прямая на рис. 2 соответствует алифатическим растворителям. Для олефинов и ароматических растворителей при одинаковых значениях текучести среды величины $1/\varphi$ значительно больше, что указывает на меньшие значения константы k_2 . Для спиртов k_2 еще меньше, так как в них обнаружены лишь следы продуктов геминальной рекомбинации. Отклонение от прямой следует объяснить специфическим взаимодействием бутоксирадикалов с указанными рас-

Рис. 1. Зависимость $1/\varphi$ от T/η ; φ — вероятность образования C_2H_6 — продукта геминальной рекомбинации при фотораспаде азометана при температурах от $+98$ до $-72^\circ C$; 1 — этилацетат, 2 — гексан [5]

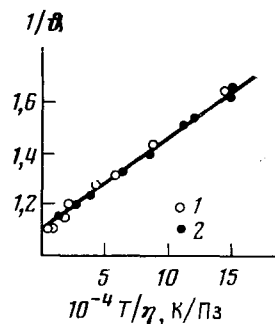


Рис. 1

Рис. 2. Зависимость $1/\varphi$ от T/η ; φ — вероятность геминальной рекомбинации трет-бутоксирадикалов в различных средах: 1 — жидкий парафин, 2 — гексадекан, 3 — додекан, 4 — декан, 5 — диметилфталат, 6 — тетралин, 7 — *o*-дихлорбензол, 8 — ацетофенон, 9 — кумол, 10 — α -метилстирол, 11 — этилбензол, 12 — циклогексан, 13 — толуол, 14 — бензол, 15 — 1-октен. График построен по данным работы [17]

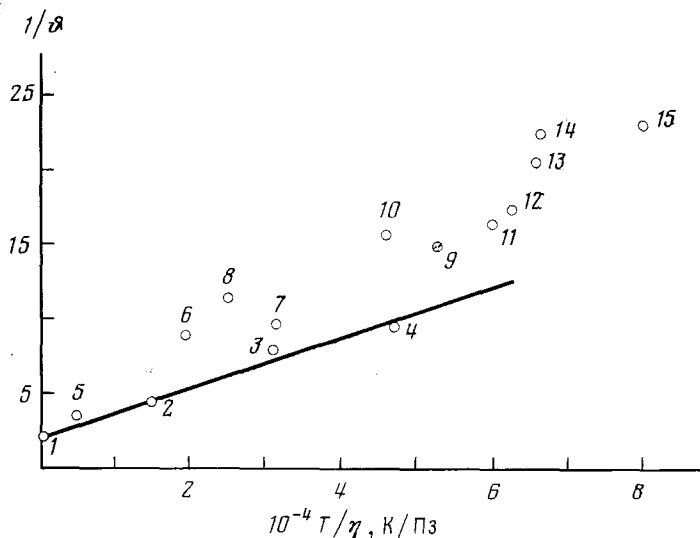


Рис. 2

творителями, что затрудняет рекомбинацию и облегчает выход радикалов в объем [17].

В табл. 1 константы k_2 , определенные из наклона графиков зависимости $1/\varphi$ от T/η (для множителя f принята величина 0,65), сопоставлены с экспериментальными константами рекомбинации тех же радикалов в газовой фазе $k_{\text{газ}}$ и с вычисленным числом столкновений Z в газах. Константы рекомбинации в газовой фазе для метильного и трифторметильного радикалов составляют $\sim 1/4$ от числа столкновений. Это отношение соответствует вероятности того, что при столкновении радикалов их спины окажутся антипараллельными. Для бутокси-радикалов константа рекомбинации в газовой фазе значительно меньше числа столкновений. Для метильного и бутокси-радикалов константа k_2 в 3—4 раза больше константы рекомбинации в газовой фазе. Это можно объяснить тем, что геминальная пара радикалов, образующаяся при фотолизе, находится в синглетном состоянии [5]. Для трифторметильного радикала различие констант не обнаружено. Следует, однако, относиться с осторожностью ко всем этим выводам, учитывая точность экспериментов. Единственный надежный вывод: константы k_2 отличаются от констант рекомбинации в газах $k_{\text{газ}}$ не более чем в 2—3 раза.

Если образуется контактная радикальная пара, т. е. $R=l$, то вероятность рекомбинации можно представить в виде выражения (17):

$$\varphi = k_1 / (k_1 + k_d)$$

Как как время жизни радикальной пары, образовавшейся при фотолизе

Константы, л/моль·с	$\dot{\text{C}}\text{H}_3 + \dot{\text{C}}\text{H}_3$	$\dot{\text{C}}\text{F}_3 + \dot{\text{C}}\text{F}_3$	$(\text{CH}_3)_3\dot{\text{C}}\text{O} + \text{O}\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$
$10^{-10} k_2$	6,0 [5]; 11,7 [15]	1,4 [18]	0,41 [17]
$10^{-10} k_{\text{газ}}$	2,0 [19]	2,3 [19]	$0,13 \pm 0,05$ [20]
$10^{-10} Z$	8,2	6,8	6,6

или термоллизе, есть величина порядка R^2/D , то можно предположить, что для k_d следует принять нестационарное значение, отвечающее уравнению (6). Если, однако, время фотолиза (термоллиза) значительно превосходит время жизни пары, то в уравнение (17) войдет стационарное значение D/R^2 . В этом можно убедиться путем следующего расчета. Пусть пары образуются со скоростью I , тогда за время dt образуется $I dt$ пар. Число рекомбинировавших пар $\Delta(RR)$ за время t определяется выражением:

$$\Delta(RR) = k_1 I \int_0^t \left\{ k_1 + \frac{D}{R^2} \left[1 + \left(\frac{R^2}{\pi D(t-\tau)} \right)^{1/2} \right] \right\}^{-1} d\tau \quad (25)$$

После интегрирования можно убедиться, что при $t \gg R^2/D$ доля рекомбинировавших пар определяется выражением:

$$\varphi = \frac{\Delta(RR)}{It} = \frac{k_1}{k_1 + D/R^2} \quad (26)$$

При импульсном лазерном фотолизе, когда $t_{\text{имп}} \simeq R^2/D$, следует использовать нестационарное выражение для k_d (см. ниже).

Если допустить существование очень эффективных акцепторов радикалов, для которых $k_a[\text{Ак}] > 10^6 \text{ с}^{-1}$, то в этом случае возможна конкуренция акцепторов с геминальной рекомбинацией. Положив $l=R$, уравнение (22) можно представить в виде

$$\varphi = \frac{\varphi_0}{1 + (1 - \varphi_0)(k_a[\text{Ак}] R^2/D)^{1/2}} \simeq \varphi_0 \{ 1 - (1 - \varphi_0)(k_a[\text{Ак}] R^2/D)^{1/2} \} \quad (27)$$

где $\varphi_0 = k_2/(k_2 + 4\pi RD) = k_1/(k_1 + D/R^2)$ — доля геминальной рекомбинации в отсутствие акцепторов радикалов. Из уравнения (27) следует, что в присутствии эффективных акцепторов значение φ должно уменьшаться как линейная функция от $[\text{Ак}]^{1/2}$. В работах [1, 21] влияние акцепторов на рекомбинацию в клетке представлено в других формах, но линейная зависимость φ от $[\text{Ак}]^{1/2}$ сохраняется.

4. Кинетика рекомбинации геминальных радикальных пар

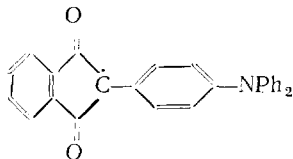
Кинетику геминальной рекомбинации можно исследовать только импульсными методами. В первой работе этого типа [22] методом пикосекундного фотолиза была прослежена диссоциация молекулы иода на атомы и их последующая рекомбинация в гексадекане и в CCl_4 . Через 300—500 пс геминальная рекомбинация заканчивается, и заметная доля атомов иода выходит в объем. Аналогичное исследование было проведено в жидком ксеноне [23]. Кинетика геминальной рекомбинации в этих работах обсуждается на основе метода молекулярных пар Нойеса [1]. В этом методе используется функция $h(t)$, которая выражает вероятность того, что после первой встречи молекул (радикалов) произойдет вторая встреча в момент времени между t и $t+dt$. Для функции $h(t)$ Нойес предложил приближенное выражение

$$[h(t) = p t^{-3/2} e^{-qt} \quad (28)$$

где p и q — постоянные. В данном случае первая встреча — это образование геминальной пары, вторая встреча с некоторой вероятностью при-

водит к реакции. (Точное выражение для функции $h(t)$, полученное методом диффузионного градиента в работе [2], сильно отличается от (28)). В [22] отмечается лишь приблизительное согласие уравнения (28) с опытом. В работе [23] согласие с опытом достигается при подборе трех параметров. Есть основания считать, что пикосекундная диссоциация I_2 осложняется явлениями, не имеющими отношения к геминальной рекомбинации [24].

В работах [25, 26] исследована кинетика геминальной рекомбинации индандионильных радикалов, возникающих при наносекундном фотолизе соответствующего димера:



Геминальная рекомбинация обнаружена только в вязких средах (смеси гексана с вазелиновым маслом) в области текучестей меньше 500 К/Пз.

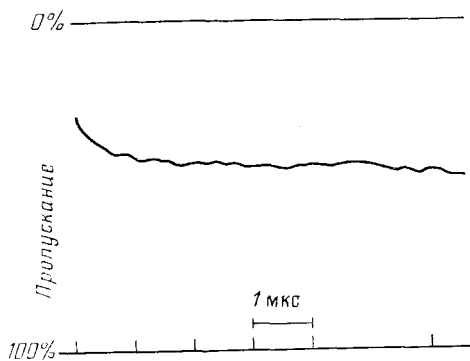


Рис. 3

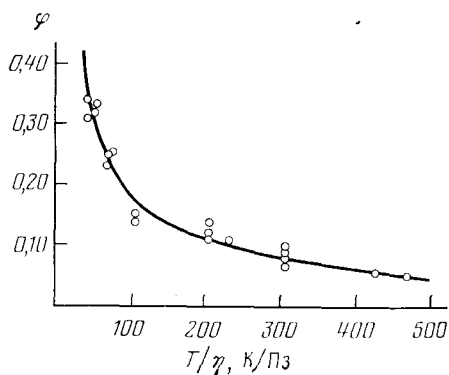


Рис. 4

Рис. 3. Кинетика геминальной рекомбинации индандионильных радикалов в вазелиновом масле при 0° С; $T/\eta = 40$ К/Пз [26]. Пояснение см. текст

Рис. 4. Доля геминальной рекомбинации ϕ индандионильных радикалов в зависимости от текучести среды [25]

На рис. 3 показана типичная кинетика геминальной рекомбинации. Начальное пропускание зондирующего луча определяется радикальными парами, а плато — радикалами, вышедшими в объем. На рис. 4 показана зависимость доли геминальной рекомбинации ϕ от T/η . Анализ данных по эффекту клетки приводит к заключению, что при фотолизе и термоллизе, как правило, образуются контактные (или «почти» контактные) радикальные пары, даже в подвижной среде. Лишь при фотодиссоциации I_2 атомы I разлетаются на расстояния, превышающие сумму их радиусов [14].

Рассмотрим кинетику геминальной рекомбинации контактных радикальных пар в «приближении химической кинетики» [6, 26, 27]. Сущность этого приближения заключается в том, что скорость гибели данной частицы записывается в форме кинетических уравнений гомогенной химической кинетики, т. е. как сумма скоростей образования и гибели данной частицы по различным путям, включающим как химические, так и диффузионные процессы. Константа скорости диффузионных процессов, в общем случае зависящих от времени, находится решением соответствующего диффузионного уравнения для точечных частиц. Например, константы скоростей образования и диссоциации пар определяются выражениями (4) и (6). В этом приближении гибель контактных радикальных пар, возникших после конца импульса, определяется уравне-

нием:

$$-\frac{dn}{dt} = k_1 n + \frac{D}{R^2} [1 + R(\pi D t)^{-1/2}] n \quad (29)$$

Первый член представляет гибель пар в результате геминальной рекомбинации, второй — в результате диффузионной диссоциации пар, см. выражение (6). Интегрирование уравнения (29) дает

$$\frac{n}{n_0} = \exp \{ - [(1 + a^2) k_1 t + 2a(\pi k_1 t)^{1/2}] \} \quad (30)$$

где $a^2 = D/R^2 k_1$ есть отношение стационарной константы скорости диссоциации пары к константе геминальной рекомбинации, n_0 — начальная концентрация пар. Доля рекомбинировавших за время t пар равна:

$$\Phi(t) = k_1 \int_0^t \frac{n}{n_0} dt = [1 - \exp(A^2 - z^2) - \sqrt{\pi} A e^{A^2} (\operatorname{erf} z - \operatorname{erf} A)] / (1 + a^2) \quad (31)$$

Здесь $A = a / [\pi(1 + a^2)]^{1/2}$ и $z = A + [(1 + a^2) k_1 t]^{1/2}$. При $t \rightarrow \infty$ выражение (31) переходит в выражение:

$$\Phi = [1 - \sqrt{\pi} A e^{A^2} \operatorname{erfc} A] / (1 + a^2) \quad (32)$$

Выражение (32) представляет долю рекомбинировавших радикальных пар в условиях нестационарной кинетики рекомбинации. В приближении химической кинетики эта величина меньше доли рекомбинировавших радикальных пар в стационарных условиях, равной $(1 + a^2)^{-1}$.

5. Мультиплетность радикальной пары

Для более строгого описания кинетики рекомбинации радикальной пары необходимо принять во внимание ее мультиплетность. Радикальная пара может находиться в двух крайних спиновых состояниях: синглетном или триплетном. Из квантовой теории следует, что мультиплетность пары непрерывно изменяется через последовательность смешанных состояний (см., например, [28]). Это явление получило название спиновой эволюции. Вероятность рекомбинации радикальной пары тем больше, чем больше вклад синглетного состояния в мультиплетность пары. Радикальная пара, находящаяся в чисто триплетном состоянии, рекомбинировать не может.

Существуют различные механизмы изменения мультиплетности радикальных пар. Реальное значение имеют следующие механизмы.

1. Δg -Механизм. Этот механизм проявляется при наложении внешнего магнитного поля. По этому механизму скорость спиновой эволюции определяется разностью магнитных энергий непарных электронов радикальной пары. Энергия электрона в магнитном поле напряженностью H равна $\frac{1}{2} g \beta H$, где β — магнетон Бора ($0,927 \cdot 10^{-20}$ эрг/Гс), g — коэффициент пропорциональности, так называемый g -фактор, величина которого определяется из спектра ЭПР. Для свободного электрона $g = 2,0023$; для непарного электрона в радикале вследствие спин-орбитального взаимодействия g -фактор отличается от этой величины и зависит от типа радикала. В магнитном поле триплетное состояние радикальной пары расщепляется на три подуровня T_- , T_0 и T_+ , из которых только подуровень T_0 совпадает с энергией пары в синглетном состоянии (при условии, что обменное взаимодействие в паре отсутствует). Поэтому в магнитном поле происходят только переходы $T_0 \rightarrow S$, вероятность которых изменяется во времени как $\sin^2 \left(\frac{1}{2} \Delta g \beta H t / \hbar \right)$ [29], где $\hbar = h/2\pi$

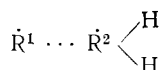
(h — постоянная Планка). В этом выражении $\left(\frac{1}{2} \right) \Delta g \beta H / \hbar = \left(\frac{1}{2} \right) 2\pi \Delta g \beta H / h$ представляет разность магнитных энергий непарных электронов, выраженную в единицах рад/с. (Эта единица измерения энергии получается

делением магнитной энергии электрона $\frac{1}{2} g\beta H$ (эрг) на \hbar (эрг·с), что дает энергию в с^{-1} , и умножением на 2π , что дает энергию в единицах рад/с).

Если в начальный момент времени пара находилась в чисто синглетном состоянии, что через время t_s , когда $\left(\frac{1}{2}\right)2\pi\Delta g\beta H t_s/\hbar = \pi/2$, пара перейдет в чисто триплетное состояние. Величину $k_s = 1/t_s$ можно в некотором приближении принять за константу T_0 — S -перехода, т. е. $k_s = 2\Delta g\beta H/\hbar$. Так как величины Δg обычно заключены в пределах 10^{-2} — 10^{-3} , то при $H = 10^4$ Гс получим для k_s значения $2,8 \cdot 10^8$ — $2,8 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$.

2. СТВ-Механизм. Другой механизм, приводящий к спиновой эволюции, является следствием магнитного взаимодействия непарного электрона с парамагнитными ядрами (обычно с протонами, но также и с ядрами ^{13}C , ^{17}O , ^{19}F , ^{31}P и др.). Так как это взаимодействие приводит к расщеплению линии ЭПР на ряд компонентов, т. е. к сверхтонкой структуре спектра, то оно получило название сверхтонкого взаимодействия (СТВ). Количественно СТВ-взаимодействие характеризуется константой СТВ, которая определяется из спектра ЭПР и обычно выражается в Гс. СТВ-механизм спиновой эволюции также зависит от внешнего магнитного поля, однако эта зависимость иного типа, чем в случае Δg -механизма. В отсутствие магнитного поля все три подуровня триплетного состояния пары вырождены, и их энергии совпадают с энергией синглетного состояния. В этих условиях переход из синглетного состояния происходит во все три подуровня триплетного состояния. При наложении внешнего магнитного поля вследствие расщепления триплетного уровня происходит только переход T_0 — S , что обычно приводит к уменьшению вероятности перехода. Заметим, что необходимое расщепление триплетного уровня достигается при магнитных полях в нескольких десятках или сотен Гс.

Количественный анализ СТВ-механизма провести трудно, в частности, вследствие того, что в радикальной паре содержится обычно несколько парамагнитных ядер, например протонов, которые в общем случае характеризуются различными значениями констант СТВ, и это приводит к сложной картине спиновой эволюции. В работе [29] приведены выражения для вероятности S — T -переходов для некоторых простых модельных радикальных пар. Так, например, для радикальной пары



при отсутствии внешнего поля вероятность S — T -перехода изменяется во времени как $\frac{2}{3} \sin^2\left(\frac{3}{4} A t\right)$. Параметр A (рад/с) связан с энергией СТВ, равной $a\beta$, выражением: $A = 2\pi a\beta/\hbar$, где a — константа СТВ (Гс), β — магнетон Бора (эрг/Гс). Для времени t_s изменения мультиплетности пары, как и в случае Δg -механизма, примем условие $\frac{3}{4} A t_s = \pi/2$, откуда следует, что $1/t_s = k_s = 3a\beta/\hbar$. Если $a = 100$ Гс, то $k_s = 0,4 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$. Для других радикальных пар следует ожидать значений k_s того же порядка при тех же значениях a . Если в одном радикале содержится m протонов, в другом n , то СТВ пары можно приближенно вычислить с одной эффективной константой СТВ, $a_{\text{эфф}}$ которая определяется формулой:

$$a_{\text{эфф}} = \left(\sum_m a_m^2 + \sum_n a_n^2 \right)^{1/2} \quad (33)$$

В работе [30] впервые удалось экспериментально наблюдать периодическую эволюцию спинового состояния пары. Удобным объектом исследования оказался раствор тетраметилэтилена (D) и пердейтеропара-терфенила (A) в неполярном растворителе. Ионизация растворителя

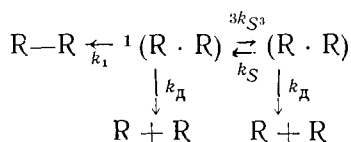
под действием излучения ^{90}Sr создает пары ион-радикалов ($\text{D}^+ \cdot \text{A}^-$) в результате захвата электрона молекулой А и переноса электрона от D к катион-радикалу растворителя. В ион-радикале D^+ все протоны эквивалентны, а в A^- константы СТВ малы. В этом случае картина спиновой эволюции упрощается, и ее можно наблюдать по периодическим максимумам рекомбинационной флуоресценции, возникающей при рекомбинации пары (перенос электрона от A^- к D^+) с образованием флуоресцирующей молекулы A^* . Особенно четко эти максимумы наблюдались при наложении магнитного поля (3300 Гс), которое приводит к дальнейшему упрощению картины спиновой эволюции вследствие «отключения» состояний T_+ и T_- . Максимумы рекомбинационной флуоресценции следовали через 22 нс, что, согласно теоретическому расчету [31], соответствовало максимумам вклада синглетного состояния пары.

Важной особенностью механизма СТВ является то, что изменение мультиплетности радикальной пары сопровождается отбором по ориентациям или переориентацией спинов парамагнитных ядер. Так как релаксация ядерных спинов происходит медленно (минуты), то в продуктах рекомбинации радикальной пары отношение молекул с ориентацией ядерного спина по магнитному полю и против поля отличается от бальмановского. Это явление, получившее название химической поляризации ядер, подробно изложено в монографии [28] и в обзоре [32]. С поляризацией ядерных спинов при рекомбинации радикальных пар связано и явление химически индуцированного радиоизлучения [33]. Если радикальная пара содержит парамагнитный изотоп, например ^{13}C , то вследствие влияния парамагнитного ядра на спиновую эволюцию некоторые продукты рекомбинации оказываются обогащенными парамагнитным изотопом — магнитный изотопный эффект [32, 34, 35]. Для всех этих явлений величина наблюдаемого эффекта определяется конкуренцией процессов спиновой эволюции, рекомбинации и диффузионного разделения пары. Обсуждение этих интересных явлений выходит за рамки настоящего обзора.

Необходимо еще рассмотреть влияние на спиновую эволюцию обменного взаимодействия непарных электронов. Если это взаимодействие велико, то спиновая эволюция сильно затрудняется вследствие возникновения разности энергий между состояниями T_0 и S . Обычно считают, следуя теории Нойеса, что радикалы пары вследствие молекулярного движения совершают серию повторяющихся встреч. В промежутках между этими встречами обменная энергия мала и совершается спиновая эволюция. Однако спиновая эволюция может совершаться и в контактных (или «почти» контактных) парах. Диффузионное вращение радикалов пары приводит к тому, что волновые функции непарных электронов значительную часть времени жизни пары не перекрываются и, следовательно, обменное взаимодействие мало. Характерное время вращательной диффузии — величина того же порядка, что и характерное время поступательной диффузии [36], поэтому спиновая эволюция может конкурировать с диффузионным разделением пары, а также с рекомбинацией радикалов пары.

6. Вероятность рекомбинации радикальной пары при учете спиновой эволюции

Теоретическое рассмотрение рекомбинации радикальных пар с учетом спиновой эволюции и влияния магнитного поля представляет сложную задачу. В предыдущем разделе было показано, что спиновую эволюцию можно приближенно характеризовать как мономолекулярные переходы $T \rightarrow S$. Тогда в приближении метода химической кинетики поведение радикальных пар можно описать следующей схемой элементарных процессов [26], различные варианты которой используются во многих экспериментальных работах:



Проведем кинетический анализ этой схемы [26]. Константа скорости перехода из триплетного состояния в синглетное обозначена через k_s , тогда константа скорости обратного перехода (в отсутствие магнитного поля) будет равна $3k_s$ вследствие трехкратного вырождения триплетного состояния пары. Пусть в некоторый момент времени имеется $[P]$ пар, причем $[S]$ синглетных и $[T]$ триплетных. Доля рекомбинировавших пар за время t равна

$$\varphi(t) = \frac{k_1}{[P]} \int_0^t [S] dt \quad (34)$$

Концентрация синглетных пар в приближении химической кинетики находится решением системы кинетических уравнений для синглетных и триплетных пар

$$\frac{d[S]}{dt} = k_s[T] - k_1[S] - k_d[S] - 3k_s[S] \quad (35)$$

$$\frac{d[T]}{dt} = -k_s[T] - k_d[T] + 3k_s[S] \quad (36)$$

Константа k_d в общем случае зависит от времени согласно уравнению (6). Рассмотрим применение уравнений (34)–(36) для описания геминальной и объемной рекомбинации.

Геминальная рекомбинация. Геминальные пары возникают или в синглетном, или в триплетном состоянии в зависимости от того, в каком спиновом состоянии находилась исходная молекула в момент диссоциации. Характерное время геминальной рекомбинации в общем случае величина того же порядка, что и время жизни пары. Следовательно, для k_d следует принять нестационарную величину:

$$k_d = \frac{D}{R^2} [1 + R(\pi Dt)^{-1/2}]$$

Рассмотрим частные случаи.

а) Пары возникают в триплетном состоянии, время превращения в синглетное состояние значительно больше времени диссоциации пары, т. е. $k_d \gg k_s$. В этом случае геминальная рекомбинация не будет происходить и все пары будут диссоциировать.

б) Пары возникают в триплетном состоянии, переход в синглетное состояние происходит медленно, а рекомбинация в синглетном состоянии — быстро, т. е. $k_1 \gg k_s$. Тогда скорость рекомбинации будет определяться скоростью процесса $T \rightarrow S$, которая равна $k_s[T]$. Так как в этом случае $[T] \gg [S]$, то пренебрегая в уравнении (36) членом $3k_s[S]$, мы придем к уравнениям (29) и (32), в которых вместо k_1 войдет k_s , т. е. вероятность рекомбинации определяется скоростью перехода пары в синглетное состояние в конкуренции с диффузионным разделением пары.

в) Пары возникают в синглетном состоянии, переход в триплетное состояние происходит медленно, т. е. $k_d \gg k_s$. Тогда в уравнении (35) можно отбросить первые два члена, что приведет к уравнениям (29) и (32). В этом случае вероятность рекомбинации не зависит от скорости спиновой эволюции.

г) Если спиновая эволюция происходит очень быстро, т. е. $k_s \gg k_d$ и $k_s \gg k_1$, то независимо от исходного спинового состояния пары устанавливается спиновое равновесие, при котором $[T] = 3[S]$. Сложив уравнения (35) и (36), мы опять придем к уравнению (29), в котором вместо

k_1 будет $k_1/4$. Этот случай может реализоваться в вязкой среде при очень большой скорости спиновой эволюции.

Таким образом, для всех рассмотренных частных случаев кинетика геминальной рекомбинации описывается уравнением (29), а для вероятности рекомбинации получаем выражение (32), в котором константа k_1 модифицируется для различных частных случаев, как указано выше.

Чтобы получить общее выражение для кинетики геминальной рекомбинации, необходимо решить систему уравнений (35) и (36). Приближенное решение может быть получено, если для k_d взять среднее значение за время жизни пары τ

$$\bar{k}_d = \frac{D}{R^2\tau} \int_0^\tau [1 + R(\pi D t)^{-1/2}] dt \simeq 2,13D/R^2 \quad (37)$$

Коэффициент 2,13 получается, если положить $\tau = R^2/D$. Тогда для вероятности геминальной рекомбинации получим те же уравнения, что и для объемной рекомбинации (см. ниже), в которые вместо k_d следует подставить среднее значение \bar{k}_d .

Объемная рекомбинация. Геминальные пары, которые диссоциировали с выходом радикалов в объем, создают объемную концентрацию радикалов. Рекомбинация происходит в объеме при встрече радикалов, вышедших из различных пар и образующих вторичные пары. Так как характерное время объемной рекомбинации значительно превосходит время жизни пары и время установления стационарного значения k_d , то $k_d = D/R^2$ (ср. с. 1076). В этом случае система уравнений (35) и (36) легко решается при заданных начальных условиях, и получаются выражения для $[S]$ и $[T]$ как функций времени. Интегрирование (34), проведенное от 0 до ∞ дает выражения для φ для пар, возникших в синглетном состоянии

$$\varphi_S = \frac{k_S k_1 + k_d k_1}{k_S k_1 + 4k_S k_d + k_1 k_d + k_d^2} \quad (38)$$

и для пар, возникших в триплетном состоянии:

$$\varphi_T = \frac{k_S k_1}{k_S k_1 + 4k_S k_d + k_1 k_d + k_d^2} \quad (39)$$

Так как при встрече радикалов в объеме $1/4$ пар образуется в синглетном состоянии и $3/4$ пар в триплетном, то суммарная вероятность рекомбинации определяется выражением

$$\varphi = \frac{1}{4} \varphi_S + \frac{3}{4} \varphi_T \quad (40)$$

или

$$\varphi = \frac{k_S k_1 + \frac{1}{4} k_1 k_d}{k_S k_1 + 4k_S k_d + k_1 k_d + k_d^2} \quad (41)$$

Представляют интерес некоторые частные случаи.

1. За время жизни пары не успевает произойти спиновая эволюция, т. е. $k_d \gg k_S$. Тогда из (41) следует:

$$\varphi = \frac{1}{4} k_1 / (k_1 + k_d) \quad (42)$$

Если при этом еще $k_1 \gg k_d$, то $\varphi = 1/4$. В этом случае бимолекулярная константа рекомбинации $k_{\text{эсп}} = 4\pi R D / 4$. Этот случай может реализоваться в подвижной среде и при малой скорости спиновой эволюции.

2. Времена спиновых превращений значительно меньше времени жизни пары, т. е. $k_S \gg k_d$. Тогда имеем:

$$\varphi = k_1 / (k_1 + 4k_d) \quad (43)$$

Если, кроме того, $k_1 \gg k_d$, то $\varphi = 1$ и $k_{\text{эксп}} = 4\pi RD = k_{\text{дифф}}$. Этот случай может реализоваться в вязких средах и при больших скоростях спиновой эволюции.

Как видно из этого анализа, выражения для константы скорости рекомбинации радикалов в форме $k_{\text{эксп}} = 4\pi RD/4$ или $k_{\text{эксп}} = 4\pi RD$, которые часто встречаются в литературе, в действительности реализуются лишь в специальных случаях, тогда как выражение (41) и его частные случаи (42) и (43) соответствуют более реальным условиям и являются обобщением уравнения (17), полученного без учета спиновых превращений.

7. Определение кинетических констант радикальных пар из экспериментальных данных

В работе [26] предложен метод определения кинетических констант k_1 и k_s из экспериментальных данных по кинетике объемной и геминальной рекомбинации в широкой области текучестей среды T/η .

Объемная рекомбинация. Экспериментально вероятность рекомбинации пары $\varphi_{\text{эксп}}$, образовавшейся при встрече радикалов, можно определить из равенства

$$\varphi_{\text{эксп}} = \frac{k_{\text{эксп}}}{4\pi RD} \quad (44)$$

где $k_{\text{эксп}}$ — экспериментальная бимолекулярная константа рекомбинации. Выразив RD через T/η по формуле Стокса — Эйнштейна (10), получим:

$$\varphi_{\text{эксп}} = \frac{3k_{\text{эксп}}f\eta}{8kT} \quad (45)$$

Приравняв $\varphi_{\text{эксп}}$ теоретической величине φ (см. выше). Тогда из опытных данных можно определить константы k_1 и k_s ; для этого необходимо измерить $k_{\text{эксп}}$ в широкой области текучестей среды. Поясним метод определения кинетических констант на примере рекомбинации индандионильных радикалов, возникающих при наносекундном фотолизе соответствующего димера [26]. В этой работе бимолекулярная константа рекомбинации $k_{\text{эксп}}$ была измерена в смесях толуола с вазелиновым маслом в широкой области текучестей среды от 50 500 до 41 К/Пз. В области малых текучестей среды $\varphi_{\text{эксп}}$ достигает постоянного значения, очевидно, равного единице. Из такой нормировки следует $f = 0,65$. При увеличении текучести среды до 500 К/Пз все синглетные пары рекомбинируют с вероятностью, равной единице; скорость рекомбинации триплетных пар определяется скоростью их перехода в синглетные пары в конкуренции с диссоциацией пары. Следовательно, в этой области текучестей среды $k_1 \gg k_s$ и $k_1 \gg k_d$. Тогда из уравнений (39) и (40) следует

$$\varphi_{\text{эксп}} = \frac{1}{4} + \frac{3}{4} \frac{k_s}{k_s + k_d} \quad (46)$$

где $k_d = D/R^2$. Применение формулы Стокса — Эйнштейна приводит к следующему выражению:

$$(1 - \varphi_{\text{эксп}})/(\varphi_{\text{эксп}} - 0,25) = \frac{4kT}{6\pi f\eta R^3 k_s} \quad (47)$$

Зависимость $(1 - \varphi_{\text{эксп}})/(\varphi_{\text{эксп}} - 0,25)$ от T/η представлена на рис. 5. Из наклона прямой следует: $R^3 k_s = 0,3 \cdot 10^{-13}$ см³/с⁵. При текучести среды, большей 3000 К/Пз, экспериментальные точки отклоняются от прямой. Следовательно, в этой области значений T/η уже не все синглетные пары рекомбинируют, часть их диссоциирует.

В области больших текучестей среды найдено, что $\varphi_{\text{эксп}} < 0,25$. Очевидно, в этих условиях не только все триплетные, но и часть синглетных

⁵ В [26] использована величина $\bar{k}_d = 2,13 D/R^2$. Как было указано выше, при объемной рекомбинации следует пользоваться величиной $k_d = D/R^2$. Приведенные в [26] и [37] значения констант k_1 и k_s следует уменьшить в 2,13 раза.

пар диссоциируют. Следовательно, $\varphi_T=0$, а для синглетных пар $k_d \gg k_s$, тогда как k_1 и k_d — величины одного порядка. Для этой области значений T/η из уравнений (38) и (40) следует:

$$\varphi_{\text{эксп}} = \frac{1}{4} k_1 / (k_1 + k_d) \tag{48}$$

Приравняв (45) и (48), получим:

$$\frac{1}{k_{\text{эксп}}} = \frac{3f\eta}{2kT} + \frac{1}{\pi R^3 k_1} \tag{49}$$

На рис. 6 представлена зависимость $1/k_{\text{эксп}}$ от η/T в области больших текучестей, из графика следует: $f=0,33$, $R^3 k_1=9,1 \cdot 10^{-13}$ см³/с. Абсолютные значения констант k_1 и k_s можно определить, если принять разум-

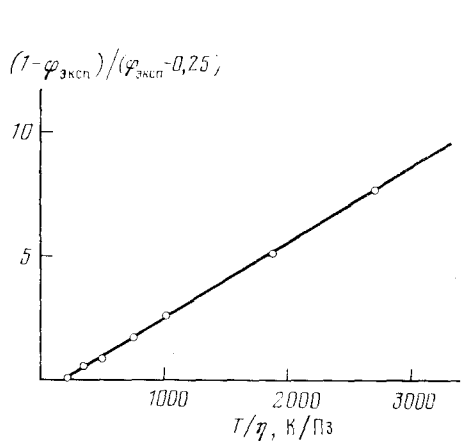


Рис. 5. Зависимость $(1-\varphi_{\text{эксп}})/(\varphi_{\text{эксп}}-0,25)$ от T/η согласно уравнению (47) в области малых текучестей [26]

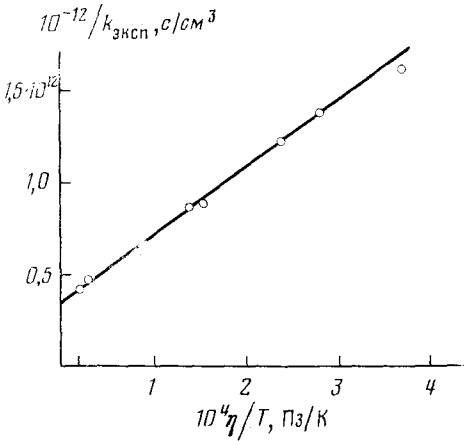


Рис. 6. Зависимость $1/k_{\text{эксп}}$ от η/T согласно уравнению (49) в области больших текучестей [26]

ные значения для R . Исследование кинетики геминальной рекомбинации позволяет определить R непосредственно из опытных данных (см. ниже). Таким образом были получены следующие значения констант: $R=14,5$ Å, $k_1=2,7 \cdot 10^8$ с⁻¹, $k_s=9,0 \cdot 10^6$ с⁻¹. Для этих значений кинетических констант в табл. 2 приведены вероятности рекомбинации для синглетной и триплетной пар, вычисленные по уравнениям (38) и (39), а также общая вероятность рекомбинации при встрече радикалов согласно уравнению (40).

Геминальная рекомбинация. Кинетика геминальной рекомбинации индандионильных радикалов, наблюдавшаяся только в вязкой среде (см. рис. 4), подчиняется уравнению (31) [26]. В этом уравнении вместо k_1 следует подставить константу k^* , которая может иметь смысл k_1^* или k_s^* в зависимости от того, в каком состоянии возникла геминальная па-

ТАБЛИЦА 2

Вероятность рекомбинации при встрече индандионильных радикалов, образующих пары в синглетном и триплетном состояниях (по данным [26])

$$R = 14,5 \text{ Å}, \quad k_1 = 2,7 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}, \quad k_S = 9,0 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$$

T/η , К/Па	D/R^2 , с ⁻¹	Вероятности рекомбинации		
		φ_S	φ_T	φ
5	$2,2 \cdot 10^5$	1	1	1
50	$2,2 \cdot 10^6$	0,96	0,79	0,83
500	$2,2 \cdot 10^7$	0,88	0,25	0,41
5 000	$2,2 \cdot 10^8$	0,52	0,03	0,15
50 000	$2,2 \cdot 10^9$	0,12	0	0,03

ра: в синглетном или в триплетном (звездой обозначены константы относящиеся к геминальной паре). В последнем случае рекомбинация происходит только после перехода триплетной пары в синглетную. Из опытной величины $\Phi_{\text{зрсп}}$ по уравнению (32) находят $a^2 = D/R^2 k^*$, затем подбирают значение k^* , удовлетворяющее уравнению (31), для чего удобно воспользоваться программируемым микрокалькулятором. Так как $a^2 = D/R^2 k^* = 4kT/R^3 k^* 6\pi\eta$, то график зависимости a^2 от T/η позволяет определить $R^3 k^*$. Таким образом, для индандионильных радикалов получено $k^* = 0,9 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$ и $R = 14,5 \text{ \AA}$. Найденное значение R позволяет определить константы k_1 и k_s объемной рекомбинации, которые были приведены выше.

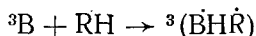
Если геминальная пара возникает в синглетном состоянии, т. е. $k^* = k_1^* = 0,9 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$, то константа k_1^* оказывается в 300 раз меньше, чем k_1 . Если геминальная пара возникает в триплетном состоянии, то $k^* = k_s^*$ и константа k_s^* в 10 раз меньше k_s . Возможно, что причина различия констант обусловлена тем, что геминальная пара в момент образования обладает избытком энергии в $\sim 3 \text{ эВ}$ и находится в сильно колебательно-возбужденном состоянии в отличие от пары, образовавшейся при встрече радикалов.

В работе [37] исследована объемная рекомбинация кетильных радикалов, полученная фотолизом бензопинакона в смесях гексана с вазелиновым маслом, обладающих различной текучестью (от 94 400 до 410 К/Пз). Обработка экспериментальных данных изложенным выше методом дала следующие значения констант: $k_s = 3 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$ и $k_1 = 0,4 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$. В отличие от индандионильных радикалов, геминальная рекомбинация кетильных радикалов не была обнаружена. Во всей исследованной области текучестей среды пары диссоциируют и радикалы выходят в объем. Очевидно, пары кетильных радикалов возникают в триплетном состоянии, и за время жизни пары не успевают перейти в синглетное состояние. Если бы константы скоростей геминальной и объемной рекомбинации совпадали, то геминальную рекомбинацию можно было бы обнаружить. Таким образом, как и в случае индандионильных радикалов, кинетические константы геминальной и объемной рекомбинации различаются (по крайней мере, одна из них).

8. Влияние магнитного поля

Броклихарт [38] впервые выдвинул идею, что влияние магнитного поля на рекомбинацию радикалов связано со спиновыми превращениями в радикальной паре. Более поздние исследования показали, что влияние магнитного поля обусловлено Δg - и СТВ-механизмами спиновых превращений. Некоторые примеры влияния магнитного поля на кинетику рекомбинации приведены в обзорах [29, 32]. Ниже будут рассмотрены системы, для которых определены константы геминальных пар и обнаружено влияние магнитного поля на рекомбинацию радикалов.

При импульсном освещении (N_2 -лазер, длительность импульса 3 нс) бензофенона В в растворе гексана происходит переход атома водорода от гексана к молекуле бензофенона в триплетном состоянии $^3\text{В}$ с образованием геминальной пары в триплетном состоянии, состоящей из кетильного радикала $\dot{\text{ВН}}$ и гексильного радикала $\dot{\text{R}}$ [39]:



Второй импульс света, посланный через 38 нс после первого, вызывает флуоресценцию кетильного радикала. При наложении магнитного поля напряженностью до 8 кГс Δg -взаимодействие индуцирует переход $T_0 \rightarrow S$ и быструю рекомбинацию (обратный переход атома водорода) образовавшейся синглетной пары, что сопровождается уменьшением интенсивности флуоресценции кетильного радикала. Если бы СТВ-взаимодействие было сильнее, чем Δg -взаимодействие, то эффект был бы обратным.

Аналогичная система бензофенон—вазелиновое масло была исследована методом наносекундного импульсного фотолиза [40]. На рис. 7

представлена кинетика изменения оптической плотности при $\lambda=545$ нм (кривая 1) и $\lambda=620$ нм (кривая 2) для $\eta=140$ сПз. Начальный участок кривой 1 определяется суммарным поглощением триплетных молекул бензофенона и кетильных радикалов, тогда как плато этой кривой соответствует поглощению кетильных радикалов, вышедших в объем. Кривая 2 соответствует поглощению только триплетных молекул бензофенона. Как видно, триплеты исчезают к моменту выхода кривой 1 на плато. Отсюда следует, что гибель пар $^3(\dot{\text{B}}\text{H}\dot{\text{R}})$ происходит немедленно после их образования. Анализ опытных данных приводит к заключению, что отношение $k_d/(k_d+k_1)$ равно 0,56 и не зависит от вязкости среды. Следовательно, не только диссоциация пар, но и переход атома водорода от кетильного радикала к $\dot{\text{R}}$ зависит от вязкости среды. В системе бензофенон — гексан [39] переход триплетной пары в синглетную конкурирует

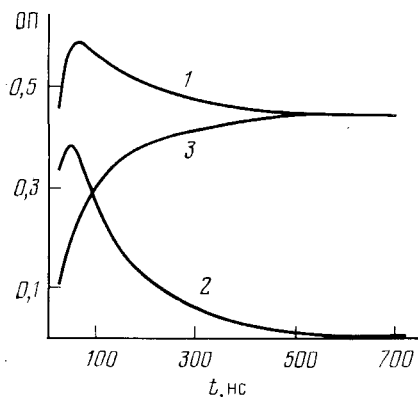


Рис. 7. Кинетика изменения оптической плотности ОП при 545 нм в системе бензофенон—вазелиновое масло ($\eta=140$ сПз); 1 — ОП при $\lambda=545$ нм; 2 — то же при $\lambda=620$ нм, умноженное на 3 (что равно отношению $\epsilon^{545}/\epsilon^{620}$ для триплетных молекул бензофенона); 3 — разность кривых 1 и 2 [40]

с диссоциацией пары. При замене гексана на вазелиновое масло скорость диссоциации пар уменьшается в сотни раз. В этих условиях все триплетные пары переходят в синглетные, которые диссоциируют и рекомбинируют с приблизительно одинаковыми скоростями.

Переход $T \rightarrow S$ может происходить и по механизму СТВ. В этом случае наложение слабого магнитного поля приводит к уменьшению вероятности $T \rightarrow S$ -перехода вследствие расщепления триплетного уровня и отключения состояний T_+ и T_- и, следовательно, к уменьшению доли рекомбинации и увеличению выхода радикалов в объем. Работы этого типа выполнялись в мицеллярных растворах, в которых затруднено диффузионное разделение пар, что благоприятствует спиновым превращениям. Так, в работе [41] исследован наносекундный фотолиз различных антрахинонов в растворе Na-додецилсульфата. При лазерном импульсе образуется триплетная радикальная пара $^3(\text{Q}\dot{\text{R}})$, где $\dot{\text{R}}$ — радикал, образовавшийся из молекулы растворителя, Q — радикал семихинона. Наложение магнитного поля напряженностью до 790 Гс замедляет гибель триплетной пары и увеличивает выход радикалов в объем. Для антрахинона константа k_s уменьшается от $2,5 \cdot 10^6$ с $^{-1}$ при $H=0$ до $1 \cdot 10^6$ с $^{-1}$ при $H=790$ Гс; константа k_d остается постоянной ($1 \cdot 10^6$ с $^{-1}$).

В работе [42] исследован наносекундный фотолиз мицеллярных растворов бензофенона в присутствии циклогексана RH. При этом возникает триплетная пара $^3(\dot{\text{B}}\text{H} \cdot \dot{\text{R}})$. Кинетика гибели триплетной пары (принято, что гибель происходит по реакции первого порядка) и доля радикалов, вышедших в объем, позволяют определить константы k_s и k_1 . В мицеллярном растворе цетилтриметиламмонийбромида эти константы соответственно равны $1,6 \cdot 10^6$ с $^{-1}$ и $1,7 \cdot 10^6$ с $^{-1}$. В мицеллах Na-додецилсульфата получены значения соответственно $4,4 \cdot 10^6$ с $^{-1}$ и $5,8 \cdot 10^6$ с $^{-1}$. При наложении магнитного поля выход радикалов в объем увеличивается от 58% при $H=0$ до 80% $H=2000$ Гс независимо от природы мицелл.

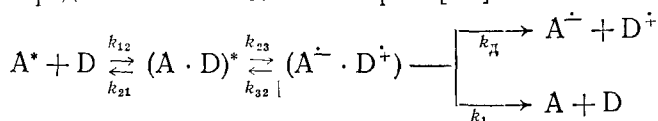
Спиновые эффекты и влияние магнитного поля обнаружены при фотоинициировании эмульсионной полимеризации триплетными сенсибили-

заторами [43]. При других способах инициирования эмульсионной полимеризации тех же мономеров влияние магнитного поля не обнаружено. Объяснение основано на соображениях, высказанных выше.

III. ИОН-РАДИКАЛЬНЫЕ ПАРЫ

1. Схема Рема — Веллера

В этой главе будет рассмотрено поведение ион-радикальных пар, возникающих в результате фотопереноса электрона. Общая схема фотопереноса была предложена Ремом и Веллером [44]:



где A^* — возбужденная молекула акцептора электрона; D — донор электрона; $(A \cdot D)^*$ — эксиплекс, т. е. возбужденная молекула с частичным переносом электрона или возбужденный нерелаксированный акцепторно-донорный комплекс; $(A^{\cdot-} \cdot D^{\cdot+})$ — ион-радикальная пара, которая может или рекомбинировать (обратный перенос электрона), или диссоциировать с образованием «свободных ионов». Возбужденной молекулой может быть и донор электрона. Чтобы сделать схему более полной, необходимо принять во внимание спиновое состояние и возбужденной молекулы, и ион-радикальной пары, а также учесть возможность спиновой эволюции пары. Так, при фотопереносе электрона от диметиланилина к возбужденной молекуле пирена в синглетном состоянии возникает ион-радикальная пара в синглетном возбужденном состоянии, тогда как фотоперенос электрона с участием триплетной молекулы бензофенона приводит к образованию пары в триплетном состоянии. Энергетические условия, необходимые для фотопереноса электрона, а также свойства эксиплексов, подробно рассмотрены в ряде обзоров и монографий [45, 46] и в настоящей статье обсуждаться не будут. Здесь достаточно отметить, что при увеличении диэлектрической проницаемости среды (ϵ) уменьшается время жизни эксиплексов τ и резко возрастает константа скорости превращения (k_3) эксиплексов в ион-радикальные пары, как это видно из табл. 3 [47].

ТАБЛИЦА 3

Кинетические константы эксиплекса диметиланилин — пирен [47]

Растворитель	ϵ	τ , нс	$10^{-6} k_3$, с $^{-1}$
Ацетонитрил	38	2,0	490
Метанол	33	9,4	95
Этанол	24,5	19,8	41
Изопропанол	15,7	72,5	5
Тетрагидрофуран	4,6	102	~1
Диэтиловый эфир	4,3	134,5	~1

На основе схемы Рема — Веллера получим выражения для феноменологической константы тушения k_q флуоресценции (или гибели триплетного состояния) и для выхода свободных ионов. Будем считать, что процессом с k_{32} можно пренебречь, т. е. колебательная релаксация после переноса электрона (процесс с k_{23}) происходит очень быстро. В условиях стационарного освещения в растворе создаются стационарные концентрации частиц A^* , $(A \cdot D)^*$ и $(A^{\cdot-} \cdot D^{\cdot+})$. Написав уравнения стационарности для указанных короткоживущих частиц согласно схеме приведенной выше, мы придем к следующему выражению для тушения флуоресценции (или гибели триплетных состояний):

$$\frac{L_0}{L} = 1 + \frac{k_{12}\tau[D]}{1 + k_{21}/k_{23}} \quad (50)$$

где L_0 и L — интенсивности флуоресценции соответственно в отсутствие и в присутствии тушителя, τ — собственное время жизни молекулы A^* . Эмпирическая константа Штерна — Фольмера выражается через константы элементарных процессов следующим образом:

$$k_Q = \frac{k_{12}}{1 + k_{21}/k_{23}} \quad (51)$$

Аналогичным путем можно получить выражение и для квантового выхода образования свободных ионов, $\gamma_{\text{сн}}$:

$$\gamma_{\text{сн}} = \frac{\alpha_{\text{сн}} k_{12} \tau [D]}{1 + k_{12} \tau [D] + k_{21}/k_{23}} \quad (52)$$

где $\alpha_{\text{сн}} = k_d / (k_d + k_i)$ — вероятность образования свободных ионов из ион-радикальной пары. Следует рассмотреть два крайних случая.

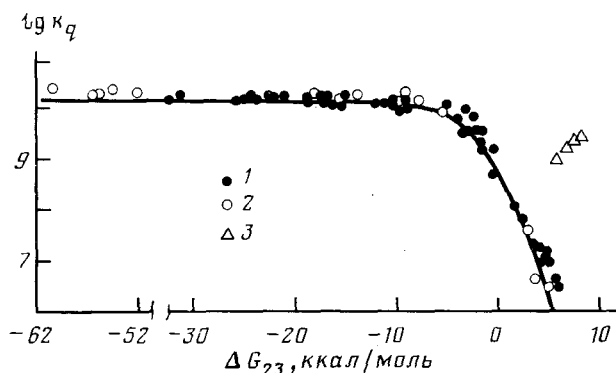


Рис. 8. Зависимость константы тушения флуоресценции от величины ΔG_{23} : 1 — акцептор электрона в возбужденном состоянии, 2 — донор электрона в возбужденном состоянии, 3 — перенос атома водорода [48]

1. Перенос электрона совершается медленно, т. е. $k_{21}/k_{23} \gg 1$. Тогда получаем:

$$L_0/L = 1 + k_{12} k_{23} \tau [D] / k_{21} \quad (53)$$

$$\gamma_{\text{сн}} = \alpha_{\text{сн}} k_{12} k_{23} \tau [D] / k_{21} \quad (54)$$

2. Перенос электрона совершается быстро, т. е. $k_{21}/k_{23} \ll 1$. Тогда имеем:

$$L_0/L = 1 + k_{12} \tau [D] \quad (55)$$

$$\gamma_{\text{сн}} = \frac{\alpha_{\text{сн}} k_{12} \tau [D]}{1 + k_{12} \tau [D]} \quad (56)$$

Заметим, что при больших временах жизни A^* ($\tau > 10^{-7}$ с) и при больших значениях произведения $k_{12}[D] \geq 10^8$ с $^{-1}$ величина $k_{12}\tau[D] \gg 1$ и $\gamma_{\text{сн}} = \alpha_{\text{сн}} = k_d / (k_d + k_i)$, т. е. квантовый выход образования свободных ионов равен вероятности образования свободных ионов из ион-радикальной пары. Это наибольшее возможное значение для $\gamma_{\text{сн}}$.

Существует интересная зависимость между изменением свободной энергии при переносе электрона ΔG_{23} и логарифмом константы скорости тушения $\lg k_Q$. Константу скорости переноса электрона k_{23} можно записать в обычной форме

$$k_{23} = B_{23} \exp(-\Delta G_{23}^\ddagger / RT) \quad (57)$$

где B_{23} — константа. Согласно [44], ΔG_{23}^\ddagger связано с изменением свободной энергии при переносе электрона ΔG_{23} . Связь между этими величинами проще всего представить в виде линейного соотношения Бренстеда — Поляни

$$\Delta G_{23}^\ddagger = b + \beta \Delta G_{23} \quad (58)$$

где b и β — постоянные для данного ряда однотипных реакций. Таким образом, выражение (57) можно записать в форме

$$k_{23} = B \exp(-\beta \Delta G_{23} / RT) \quad (59)$$

где B — новая константа. Вместе с уравнением (51) получим:

$$k_Q = \frac{k_{12}B}{B + k_{21} \exp(\beta \Delta G_{23}/RT)} \quad (60)$$

При больших отрицательных значениях ΔG_{23} , когда $\Delta G_{23} \leq -32$ кДж/моль, из (60) следует: $k_Q = k_{12}$. При положительных значениях ΔG_{23} , когда второй член в знаменателе значительно больше B , получаем:

$$\lg k_Q = \text{const} - 0,434\beta \Delta G_{23}/RT \quad (61)$$

На рис. 8 представлена зависимость $\lg k_Q$ от ΔG_{23} [48], причем $\beta = 0,63$ [49] и $k_{12} = 2 \cdot 10^{10}$ л/моль \cdot с (диффузионная константа). Зависимость, представленная на рис. 8, имеет очень общий характер и установлена для многих систем с переносом электрона [45].

2. Абсолютные константы скорости образования и диссоциации ион-радикальных пар

В предыдущем разделе были рассмотрены условия, определяющие кинетику образования геминальных ион-радикальных пар. Константа скорости образования ион-радикальных пар при встрече в объеме определяется формулой Дебая [7]. Эта формула получается из уравнения (14) для диффузионного потока путем добавления в правую часть уравнения члена, определяющего поток точечных частиц через сферическую поверхность $4\pi x^2$ под действием кулоновского притяжения (или отталкивания) к центральному иону. В случае разноименных зарядов e_1 и e_2 в среде с диэлектрической проницаемостью ϵ этот поток равен — $(De_1e_2/kT\epsilon x^2) \cdot 4\pi x^2$, где $e_1e_2/\epsilon x^2$ — кулоновская сила взаимодействия, D/kT — подвижность ионов, выраженная через коэффициент диффузии по формуле Эйнштейна. Таким образом, вместо уравнения (14) получим

$$\Phi = 4\pi x^2 D \frac{dc}{dx} - 4\pi D q c \quad (62)$$

где $q = e_1e_2/\epsilon kT$ и Φ не зависит от x . Интегрирование этого уравнения при граничных условиях $c=0$ при $x=R$ и $c=c_\infty$ при $x \rightarrow \infty$ приводит к выражению

$$\Phi = \frac{4\pi R D q c_\infty}{(e^{q/R} - 1) R} = 4\pi R D p c_\infty \quad (63)$$

где $p = q[R(e^{q/R} - 1)]^{-1}$ — поправка к формуле Смолуховского для числа встреч. Величина q/R есть отношение кулоновской энергии к тепловой, величина Φ/c_∞ представляет собой константу скорости встреч для ион-радикалов.

Эйген [50] получил выражение для константы диффузионной диссоциации из условия диффузионного равновесия ион-радикальных пар:

$$4\pi R D p [A][D] = k_d [A \cdot D]_{\text{равн}} \quad (64)$$

Равновесная концентрация пар получается из уравнения (8) путем введения больцмановского множителя $e^{-q/R}$. Это приводит к уравнению

$$k_d = \frac{D}{R^2} \left(\frac{q/R}{1 - e^{-q/R}} \right) \quad (65)$$

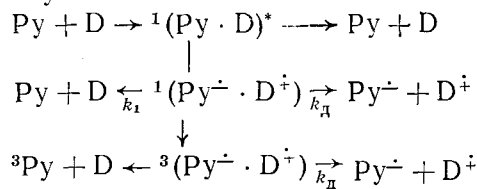
где множитель в скобках представляет поправку к константе диффузионной диссоциации D/R^2 незаряженных частиц. Следует заметить, что формулы (63) и (65) предполагают, что ионы разделены хотя бы одной молекулой растворителя.

3. Геминальные ион-радикальные пары

Поведение геминальных ион-радикальных пар, возникающих в результате фотопереноса электрона, в последние годы привлекло к себе значительное внимание. В ряде работ исследовано влияние магнитного

поля на выход тех или иных конечных продуктов рекомбинации. Однако лишь в немногих работах определены кинетические константы элементарных процессов, определяющих поведение ион-радикальных пар. Рассмотрим подробнее некоторые исследованные системы.

1. Пирен — ароматические амины [47, 51—55]. При возбуждении лазерным импульсом пирена (Py) в присутствии большой концентрации (0,1 М) диметиланилина (D) в полярной среде (CH₃OH или CH₃CN) образуется эксиплекс в синглетном состоянии $^1(\text{Py} \cdot \text{D})^*$. Дальнейшие процессы в этой системе указаны на схеме:



Синглетный эксиплекс превращается или в ион-радикальную пару, находящуюся в синглетном состоянии $^1(\text{Py}^{\cdot-} \cdot \text{D}^{\cdot+})$, или через образование триплетного эксиплекса диссоциирует с образованием триплетной молекулы пирена. Ион-радикальная пара или диссоциирует на свободные ионы $\text{Py}^{\cdot-}$ и $\text{D}^{\cdot+}$ или рекомбинирует (обратный перенос электрона) с образованием исходных молекул в основном состоянии. Кроме того, ионная пара может из синглетного состояния перейти в триплетное $^3(\text{Py}^{\cdot-} \cdot \text{D}^{\cdot+})$. Обратный перенос электрона приводит к образованию молекулы пирена в триплетном состоянии.

Одной из особенностей этой системы является наличие двух путей образования триплетных молекул пирена. Первый путь — образование ^3Py из эксиплекса или из нерелаксированного возбужденного акцепторно-донорного комплекса. Образование триплетного пирена по этому пути заканчивается за время лазерного импульса. Второй путь образования ^3Py — рекомбинация геминальных ион-радикальных пар, происходящая в течение всего времени жизни пары. Так как рекомбинация происходит после перехода синглетной пары в триплетную, то выход ^3Py зависит от внешнего магнитного поля (до 500 Гс), которое «отключает» переходы $S \rightarrow T_+$ и $S \rightarrow T_-$ и потому уменьшает вероятность образования ^3Py [47]. Концентрация ^3Py регистрировалась по замедленной флуоресценции пирена, возникающей в результате триплет-триплетной аннигиляции: $^3\text{Py} + ^3\text{Py} \rightarrow \text{Py} + ^1\text{Py}^* \rightarrow h\nu_{\text{фл}}$ [47]. Анализ опытных данных привел к заключению, что синглетные пары распадаются с образованием $\text{Py}^{\cdot-} + \text{D}^{\cdot+}$ (81%), $^3\text{Py} + \text{D}$ (10%) и $\text{Py} + \text{D}$ (9%). Для констант скоростей получены следующие значения: $k_d = 50 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$, $k_s = 6 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$, $k_1 = 6 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$. Выходы продуктов реакции и константы скоростей элементарных процессов сильно зависят от природы амина [47, 52].

Кинетика геминальной рекомбинации впервые наблюдалась методом наносекундного фотолиза в системе пирен — диэтиланилин в растворе CH₃OH при -40°C [54]. Геминальная рекомбинация заканчивается за 100 нс и приводит к образованию ^3Py . В работе [55] методом импульсного лазерного фотолиза исследована кинетика геминальной гибели ион-радикальных пар в растворах диметилформамида с глицерином, вязкость растворов изменялась от 1,46 до 142 сПз при почти постоянной диэлектрической постоянной (37—40). В [55] была установлена слабая зависимость выхода свободных ионов от вязкости среды: при увеличении вязкости в 25 раз (от 5,8 до 142 сПз) константа k_d уменьшилась лишь в 4 раза (от $2,6 \cdot 10^7$ до $0,6 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$). Анализ опытных данных в этой работе был проведен без учета спиновых переходов.

2. Антрацен — диметиланилин (D) [56]. Антрацен в растворе ацетонитрила возбуждался светом $\lambda = 337 \text{ нм}$ (N₂-лазер, продолжительность импульса 2,5 нс). При концентрации диметиланилина 0,1 М флуоресценция антрацена полностью тушится уже за 1 нс, что приводит к образованию ион-радикальной пары в синглетном состоянии. Определялась ки-

нетика образования триплетных молекул антрацена 3A путем зондирования раствора при $\lambda=425$ нм (максимум поглощения 3A). Зондирующий луч от лазера на красителе следовал за возбуждающим лучом через различные промежутки времени. В отсутствие магнитного поля выход триплетов антрацена составлял 4,8; 8,2 и 10,5% соответственно через 5, 7 и 15 нс. При наложении магнитного поля выход триплетов уменьшался и достигал предельного значения в полях >150 Гс. При некоторых предположениях получено согласие экспериментальных данных с теорией спиновой эволюции, индуцированной СТВ-взаимодействием [53].

3. Флуоренон — диазабиклооктан в пропиленкарбонате [57]. При действии света $\lambda=347$ нм (рубиновый лазер) происходит образование триплетной молекулы флуоренона и затем ион-радикальной пары в триплетном состоянии. Сразу после лазерного импульса измерялось оптическое поглощение триплетов флуоренона при 425 нм, а через 2 мкс — анион-радикалов флуоренона при 540 нм. Из этих данных определяли долю триплетных ион-радикальных пар, диссоциировавших на ионы. Вязкость пропиленкарбоната изменялась от 1 до 100 сПз путем изменения температуры от 213 до 343 К. В этом интервале вязкостей выход свободных ионов $\alpha_{\text{св}}$ изменялся от 0,13 до 0,89. Предполагалось, что свободные ионы образуются при диссоциации триплетной пары, а рекомбинация (обратный перенос электрона) происходит из синглетной пары после изменения спинового состояния пары. Таким образом, $\alpha_{\text{св}} = k_d / (k_d + k_s)$, а при наложении магнитного поля $\alpha_{\text{св}}^H = k_d / (k_d + k_s^H)$. Влияние магнитного поля можно представить в форме $(\alpha_{\text{св}}^H - \alpha_{\text{св}}) / \alpha_{\text{св}}$. Это отношение возрастает от 1,5% до 23% при увеличении вязкости среды от 1 до 45 сПз ($H=270$ Гс). При наложении магнитного поля отключаются подуровни T_+ и T_- , что уменьшает вероятность перехода триплетной пары в синглетную и увеличивает вероятность конкурирующего процесса — диссоциации триплетной пары на свободные ионы.

В работе [57] рассмотрена также зависимость вероятности рекомбинации $\phi = 1 - \alpha_{\text{св}}$ от вязкости среды по методу Нойеса. Применение метода диффузионного градиента позволяет оценить константу k_s . На рис. 9 представлена зависимость $1/\alpha_{\text{св}}$ от η/T по данным работы [57]; из наклона прямой следует: $k_s = 3 \cdot 10^8$ с $^{-1}$.

4. Пирен — дицианбензол (A) в различных растворителях [58]. При возбуждении лазерным импульсом $\lambda=347$ нм образуются ион-радикальные пары ($\text{Py}^+ \cdot A^-$). Кинетика образования и гибели ион-радикальных пар и свободных ионов Py^+ регистрировалась спектрофотометрически при 445 нм (максимум поглощения Py^+), тогда как по электропроводности наблюдали (в течение нескольких сотен нс) кинетику образования и гибели только свободных ионов. В растворе ацетонитрила ($\epsilon=38$) сразу после окончания импульса достигается максимальный фототок и затем происходит его медленный спад вследствие объемной рекомбинации. При уменьшении ϵ растворителя максимальный фототок достигается при больших временах вследствие уменьшения скорости диссоциации ион-радикальных пар. Для жидкостей средней полярности ($\epsilon=9-12$) экспериментальная скорость образования свободных ионов приблизительно согласуется со скоростью диссоциации ион-радикальных пар, вычисленной по формуле (65).

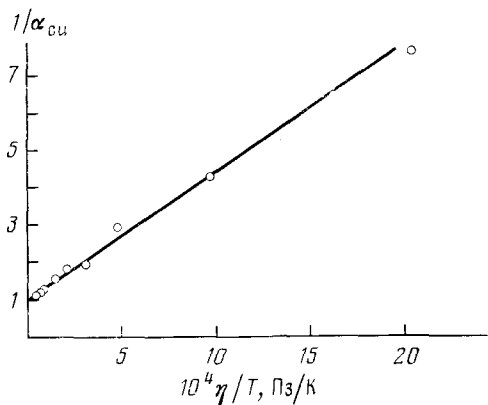
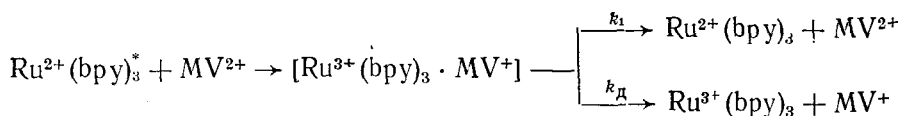


Рис. 9. Зависимость $1/\alpha_{\text{св}}$ от η/T по данным работы [57]

5. Система $\text{Ru}^{2+}(\text{bpy})_3$ — метилвиологен $(\text{CH}_3-\text{N}^+ \text{—} \text{C}_6\text{H}_4 \text{—} \text{C}_6\text{H}_4 \text{—} \text{N}^+-\text{CH}_3)$.

Эта система была предметом многих исследований в связи с проблемой фотохимического использования солнечной энергии, так как она при освещении видимым светом термодинамически допускает разложение воды на водород и кислород [49]. Первичная реакция приводит к образованию ион-радикальной пары (MV^{2+} — метилвиологен):



Ион-радикальная пара или рекомбинирует, или диссоциирует с образованием свободных ионов MV^+ и $\text{Ru}^{3+}(\text{bpy})_3$, которые на катализаторах способны выделять из воды соответственно водород и кислород.

В работе [59] методом наносекундного фотолиза ($\lambda=530$ нм) определен выход свободных ионов из ион-радикальных пар, т. е. величина $k_d/(k_d+k_1)$. Особенностью этой системы является большое время жизни возбужденных молекул $\text{Ru}^{2+}(\text{bpy})_3^*$ (несколько сотен нс), в течение которого происходит непрерывное рождение пар и их гибель. Концентрация ион-радикалов MV^+ , вышедших в объем, связана с концентрацией $\text{Ru}^{2+}(\text{bpy})_3^*$, образовавшейся за импульс, следующим соотношением:

$$[\text{MV}^+]_\infty = [\text{Ru}^{2+}(\text{bpy})_3^*] \frac{k_2 [\text{MV}^{2+}]}{k_0 + k_2 [\text{MV}^{2+}]} \frac{k_d}{k_d + k_1} \quad (66)$$

где первая дробь — вероятность реакции $\text{Ru}^{2+}(\text{bpy})_3^* + \text{MV}^{2+}$ (k_0 — константа спонтанной дезактивации $\text{Ru}^{2+}(\text{bpy})_3^*$). Все необходимые величины были определены экспериментально. Таким образом, по уравнению (66) была определена вероятность выхода ион-радикалов в объем из ион-радикальных пар; она составляет 0,22 для водного раствора и 0,17 для водно-глицеринового раствора ($\eta=3,3$ сПз).

* * *

Применение диффузионной кинетики к описанию гомогенных молекулярных процессов началось с работ Вавилова и сотрудников (1928—29 гг.), которые опирались на диффузионную теорию быстрой коагуляции коллоидов, предложенную Смолуховским (1918 г.). Эти работы привели к появлению метода диффузионного градиента для описания рекомбинации радикалов и других безбарьерных процессов. Франк и Рабинович (1934 г.) выдвинули представление о «клетке», в которой заключена «пара» радикалов, возникших при фотохимической или термической диссоциации молекул. В работах Нойеса (1955—61 гг.) пара рассматривается как динамическая система, поведение которой описывается микроскопическими параметрами молекулярного движения. Позже на основе метода диффузионного градиента было дано количественное описание эффекта клетки на основе феноменологических кинетических параметров. В дальнейшем это привело к представлению о контактных или «почти» контактных парах как промежуточных частицах в радикальных безбарьерных реакциях.

Открытие спиновых и магнитных эффектов в радикальных парах — новый важный этап в развитии наших представлений о рекомбинации радикалов. Значительный вклад в развитие этих представлений внесли советские ученые. Создание строгой количественной теории рекомбинации радикалов с учетом спиновых и магнитных эффектов и молекулярных движений радикалов представляет очень сложную задачу. Существенным шагом в этом направлении являются недавно появившиеся работы [60, 61].

В экспериментальных работах по рекомбинации радикалов широко используется приближенный метод, который автором данной статьи на-

зван приближением химической кинетики. В этом методе используются феноменологические константы скоростей различных элементарных процессов, включая диффузионные и спиновые, в совокупности определяющие поведение радикальных пар. Эти константы могут быть найдены из экспериментальных данных.

Теория рекомбинации радикалов еще далека от завершения. Экспериментальные данные, рассмотренные в данном обзоре, указывают на значительное отличие кинетических констант геминальных пар и пар, образованных при встрече тех же радикалов в объеме. По-видимому, указанное расхождение связано с особенностями образования и поведения геминальных пар. Безусловно необходим учет вращательной диффузии радикалов, образующих контактные или «почти» контактные пары, на что обращено внимание в настоящем обзоре. Рекомбинация и диссоциация ион-радикальных пар и их зависимость от вязкости среды недостаточно изучены. Уравнения Дебая — Смолуховского (63) и Эйгена (65) имеют мало экспериментальных подтверждений для органических ион-радикалов. Таким образом, данная область химической кинетики нуждается в дальнейших исследованиях, как экспериментальных, так и теоретических.

Большой интерес представляет поведение геминальных пар электрон — катион-радикал, о которых упомянуто во введении. Свойства этих пар в значительной мере определяют химические реакции, происходящие при действии ионизирующей радиации на жидкие среды. Удобным методом исследования этих пар является двухквантовая фотоионизация (см. обзор [62]). Большая подвижность электронов в жидкой среде приводит к тому, что пара электрон — катион-радикал существенно отличается от ион-радикальной пары. Поэтому свойства геминальных пар электрон — катион-радикал требуют отдельного рассмотрения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Noyes R. M. Progress in Reaction Kinetics, v. 1. Pergamon Press, 1961, p. 129.
2. Razi Naqvi K., Mork K. J., Waldenstrom S. J. Phys. Chem., 1980, v. 84, p. 1315.
3. Smoluchowski M. Z. phys. Chem., 1918, B. 92, S. 129. (См. также перевод в сб.: Коагуляция коллоидов/Под ред. А. И. Рабиновича, П. С. Васильева. М.: ОНТИ, 1936, с. 7).
4. Wawilow S. I. Z. Phys., 1928, B. 50, S. 52.
5. Багдасарьян Х. С. Ж. физ. химии, 1967, т. 41, с. 1679.
6. Багдасарьян Х. С. Кинетика и катализ, 1983, т. 24, с. 719.
7. Debye P. Trans. Electrochem. Soc., 1942, v. 82, p. 265.
8. Wawilow S. I. Z. Phys., 1929, B. 53, S. 665.
9. Franck J., Rabinowitch E. Trans. Faraday Soc., 1934, v. 30, p. 120.
10. Денисов Е. Т. Кинетика и катализ (Итоги науки и техники). М.: Изд. ВИНТИ, 1981, т. 9.
11. Free Radicals/Ed. by J. K. Kochi. New York: Wiley Intersci., 1973, p. 157.
12. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966.
13. Trapp O. D., Hammond G. S. J. Amer. Chem. Soc., 1959, v. 81, p. 4876.
14. Medows L. F., Noyes R. M. Ibid., 1960, v. 82, p. 1870.
15. Dobis O., Pearson J. M., Szwarc M. Ibid., 1968, v. 90, p. 278.
16. Hammond G. S., Fox J. R. Ibid., 1964, v. 86, p. 1918.
17. Niki E., Kamiya Y. Ibid., 1974, v. 96, p. 2129.
18. Chakravorty K., Pearson J. M., Szwarc M. Ibid., 1968, v. 90, p. 283.
19. Teddor J. M., Walton J. C. Progress in Reaction Kinetics, v. 4. New York: Pergamon Press, 1967, p. 37.
20. King Wong S. Int. J. Chem. Kinetics, 1981, v. 13, p. 433.
21. Бенсон С. Основы химической кинетики. М.: Мир, 1964, с. 467.
22. Chuang T. J., Hoffman G. W., Eiselthal K. B. Chem. Phys. Letters, 1974, v. 25, p. 201.
23. Kelley D. F., Rentzepis P. M. Ibid., 1982, v. 85, p. 25.
24. Dutoit J. C., Zellweger J. M., Bergh H. J. Chem. Phys., 1983, v. 78, p. 1825.
25. Khudyakov J. V., Kiryukhin Ju. I., Yashenko A. I. Chem. Phys. Letters, 1980, v. 74, p. 462.
26. Багдасарьян Х. С., Кирюхин Ю. И., Сеницына З. А. Хим. физика, 1982, с. 1666.
27. Багдасарьян Х. С. Докл. АН СССР, 1981, т. 258, с. 1133.
28. Бучаченко А. Л. Химическая поляризация электронов и ядер. М.: Наука, 1974.
29. Сагдеев Р. З., Салихов К. М., Молин Ю. Н. Успехи химии, 1977, т. 46, с. 569.
30. Анисимов О. А., Бизяев В. Л., Луксен Н. Н., Григорянц В. М., Молин Ю. Н. Докл. АН СССР, 1983, т. 272, с. 383.
31. Brocklehurst B. J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 1976, v. 72, p. 1869.
32. Бучаченко А. Л. Физическая химия. Современные проблемы. М.: Химия, 1980, с. 7.

33. Бучаченко А. Л., Бердинский В. Л. Успехи химии, 1983, т. 52, с. 3.
34. Бучаченко А. Л., Галимов Э. М., Ершов В. В., Никифоров Г. А., Першин А. Д. Докл. АН СССР, 1976, т. 228, с. 379.
35. Turro N. J., Kraeutler B. Acc. Chem. Res., 1980, v. 13, p. 369.
36. Бучаченко А. Л., Вассерман А. М. Стабильные радикалы. М.: Химия, 1973, с. 361.
37. Боровкова В. А., Багдасарьян Х. С. Докл. АН СССР, 1983, т. 269, т. 132.
38. Brocklehurst B. Nature, 1969, v. 221, p. 321.
39. Staerk H., Razi Naqui K. Chem. Phys. Letters, 1977, v. 50, p. 386.
40. Боровкова В. А., Кирюхин Ю. И., Багдасарьян Х. С. Хим. физика, в печати.
41. Tanimoto Y., Udagawa H., Itoh M. J. Phys. Chem., 1983, v. 87, p. 724.
42. Scaiano J. C., Abnin E. B., Stewart L. C. J. Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 5673.
43. Turro N. J., Chow M.-F., Chung C.-J., Tung C.-H. Ibid., 1983, v. 105, p. 1572.
44. Rehm D., Weller A. Ber. Bunsenges. Phys. Chemie, 1969, B. 73, S. 834.
45. Чибисов А. К. Успехи химии, 1981, т. 50, с. 1169.
46. Крюков А. И., Шерстюк В. П., Дилунг И. И. Фотоперенос электрона и его прикладные аспекты. Киев: Наукова думка, 1982.
47. Weller A. Z. phys. Chem., N. F., 1982, B. 130, S. 129.
48. Rehm D., Weller A. Isr. J. Chem., 1970, v. 8, p. 259.
49. Багдасарьян Х. С. Хим. физика, 1982, с. 391.
50. Eigen M. Z. phys. Chem., N. F., 1954, B. 1, S. 176.
51. Orbach N., Polashinik R., Ottolenghi M. J. Phys. Chem., 1972, v. 76, p. 1133.
52. Werner H. J., Staerk H., Weller A. J. Chem. Phys., 1978, v. 68, p. 2419.
53. Bube W., Haberkorn R., Michel-Beyerle M. E. J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 5993.
54. Goodall D. M., Orbach N., Ottolenghi M. Chem. Phys. Letters, 1974, v. 26, p. 365.
55. Кирюхин В. И., Боровкова В. А., Сеницына З. А., Багдасарьян Х. С. Докл. АН СССР, 1984, т. 274, с. 114.
56. Michel-Beyerle M. E., Krüger H. W., Haberkorn R. Chem. Phys., 1979, v. 42, p. 441.
57. Periasamy N., Linschitz H. Chem. Phys. Letters, 1979, v. 64, p. 281.
58. Masuhara T. H., Mataga N. Bull. Chem. Soc. Japan, 1976, v. 49, p. 394.
59. Боровкова В. А., Кирюхин Ю. И., Сеницына З. А., Багдасарьян Х. С. Химия высоких энергий, в печати.
60. Беляков В. А., Бучаченко А. Л. Хим. физика, 1983, с. 1510.
61. Беляков В. А., Бучаченко А. Л. Там же, 1983, с. 1385.
62. Багдасарьян Х. С. В сб.: Возбужденные молекулы. Кинетика превращений. Л.: Наука, 1982, с. 117.

Физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова,
Москва