

УДК 535.379+541.117

**ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В КРИОГЕННЫХ МАТРИЦАХ***Лотник С. В., Казаков В. П.*

Впервые систематизированы и обобщены литературные данные о хемилюминесценции (ХЛ) в криогенных матрицах. Показана роль исследований фосфоресценции и ХЛ при низких температурах в развитии криохимии. Рассмотрены особенности низкотемпературной ХЛ в матрицах азота и благородных газов (тонкая структура спектров, матричные эффекты), данные о подвижности и реакционной способности атомов и радикалов при сверхнизких температурах. Прослежены тенденции развития исследований ХЛ в криогенных матрицах: поиск систем с участием многоатомных молекул, расширение типов ХЛ-реакций. Рассмотрены сопровождающиеся излучением света реакции активного азота с углеводородами и ХЛ при окислении карбенов при  $T \geq 77$  К.

Библиография — 112 ссылок.

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

I. Введение . . . . .	566
II. Ранние исследования фосфоресценции и хемилюминесценции при низких температурах . . . . .	567
III. Хемилюминесценция в твердом азоте . . . . .	569
IV. Хемилюминесценция в криогенных матрицах благородных газов . . . . .	575
V. Хемилюминесценция в углеводородных матрицах при температуре 77 К и выше . . . . .	585

**I. ВВЕДЕНИЕ**

За последние три десятилетия в химической науке сформировалась новая самостоятельная область — криохимия. Впечатляющие результаты, полученные в химии низких температур, обобщены в ряде монографий и обзорных статей [1—10]. Существует немало теоретических моделей, рассматривающих механизмы протекания низкотемпературных реакций, однако при описании кинетики таких процессов все еще возникает ряд проблем, решение которых немыслимо без накопления и систематизации экспериментального материала. Кинетика и механизм низкотемпературных твердофазных реакций исследуются преимущественно с использованием спектроскопических методов, среди которых немало важную роль играет и хемилюминесценция (ХЛ).

Ежегодно публикуются сотни сообщений о новых ХЛ-реакциях, об изучении их закономерностей, прикладных аспектах явления. В этом потоке информации теряются сравнительно немногочисленные, но весьма интересные работы, связанные с изучением низкотемпературной твердофазной ХЛ. Здесь уместно напомнить, что ХЛ-метод позволяет измерять непосредственно скорость химического процесса. Если же учесть высокую чувствительность ХЛ-метода, позволяющего при благоприятных условиях наблюдать за превращением всего лишь тысяч и даже сотен молекул в секунду, что недоступно ни калориметрии, ни методу ЭПР, ни абсорбционной спектроскопии, то становится ясной перспективность использования низкотемпературной ХЛ для изучения именно твердофазных процессов, идущих, как правило, с малой скоростью. Благоприятным обстоятельством является и то, что в криогенных системах температурное тушение люминесценции в значительной степени подавлено, в связи с чем существенно увеличивается число частиц, которые могут находиться в электронно-возбужденных состояниях в течение времени, достаточном для их регистрации.

Низкотемпературные ХЛ-реакции не относятся к разряду экзотических — они протекают в широком диапазоне температур и в разнообразных средах: от криогенных матриц азота и благородных газов до замороженных водных [11, 13—15, 17, 18] и неводных [12, 16, 19, 20] растворов. Хемилюминесценцией при низких температурах сопровождается рекомбинация радикалов, реакции с передачей атома, ряд редокс-процессов, таких как окисление серы озоном [11], сульфатных комплексов урана(IV) озоном, дифторидом и триоксидом ксенона [12], люминола кислородом и пероксидом водорода [13, 15, 18], триэтилалюминия дифторидом ксенона [16]; восстановление  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{3+}$  борогидридом натрия [14], гидролитическое восстановление  $\text{XeF}_2$  [17], а также некоторые другие реакции [12, 19, 20].

Мы не будем рассматривать здесь замороженные растворы — ограничимся только ХЛ в криогенных матрицах. Хемилюминесцентный метод используют при изучении стабилизации свободных радикалов в матрицах азота и благородных газов, при моделировании в лабораторных условиях фотохимических реакций, идущих на поверхности частичек пыли в межзвездном пространстве, для контроля пути и кинетики химических реакций в низкотемпературных матрицах. Однако до настоящего времени в мировой литературе отсутствуют обзоры работ, посвященных исследованию низкотемпературной ХЛ.

Настоящая статья преследует двоякую цель: во-первых, привлечь внимание криохимиков к уникальным возможностям ХЛ-метода и, во-вторых, обратить внимание специалистов в области газофазной и жидкофазной ХЛ на новое обширное поле приложения сил — низкотемпературные твердофазные химические реакции.

## II. РАННИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ И ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Исследованием вопросов, имеющих отношение к явлению низкотемпературной ХЛ, занимались Беккерель, Дьюар, Льюис, Рэлей. Успехи, достигнутые к концу прошлого столетия в получении и хранении жидких газов, способствовали расширению круга исследований в области химии и физики низких температур. При температуре жидкого воздуха обнаруживалась фосфоресценция большого числа органических соединений: алкалоидов, углеводов, кислот, спиртов, эфиров [1], однако механизм явления оставался неизвестным вплоть до 40-х годов XX века, когда благодаря усилиям Яблонского [21], Льюиса [22], Теренина [23], Каши [24] было установлено, что спектры фосфоресценции вызваны триплет-синглетными электронными переходами из самых низких возбужденных триплетных состояний молекул.

Дьюар [25] первым наблюдал фосфоресценцию ряда веществ при температуре кипения водорода. Уже в 1903 г. им совместно с Муассаном было проведено исследование реакции жидкого водорода с твердым фтором при 20,5 К [26]. Дьюар был первым, кто использовал низкотемпературные ловушки, охлаждаемые жидким воздухом, для стабилизации неустойчивых соединений [27, 28]. Кроме того он совместно с Джонсом первым наблюдал вспышки света, сопровождающие низкотемпературную взрывную полимеризацию моносulfида углерода, в спектре которого присутствовали линии циана, полосы серы и углеводов [27, 28]. Еще раньше в 1894 г. Дьюар обнаружил накопление озона в жидком кислороде под действием электрического разряда и наблюдал люминесценцию молекулярного и атомарного кислорода, возбуждаемую ускоренными электронами [29]. В спектре люминесценции кислорода им была зарегистрирована, в частности, зеленая линия (557,7 нм), вызвавшая много споров спустя 34 года в связи с попытками выяснить природу полярных сияний и свечения ночного неба.

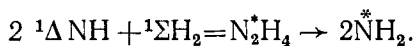
В 1924 г. Вегард [30] выдвинул предположение, согласно которому полярные сияния обусловлены свечением присутствующих в верхних

слоях атмосферы кристалликов азота при воздействии интенсивного космического излучения. Пытаясь экспериментально подтвердить свою гипотезу о механизме этого природного явления, Вегард обнаружил и детально изучил свечение твердого азота, сконденсированного на охлажденную до 20,5—4,2 К поверхность, а затем подвергнутого бомбардировке электронами или положительными ионами. Он считал, что наблюдаемая им зеленая линия с длиной волны 557,738 нм обусловлена излучением возбужденной молекулы азота. Гипотеза Вегарда оказалась неверной. Мак-Леннан с сотр. [31] с помощью интерферометра Фабри-Перо измерили длину волны зеленой линии кислорода и получили значение  $557,7341 \pm 0,0004$  нм, прекрасно совпадающее со значением  $557,7350 \pm 0,0005$  нм, определенным из астрономических наблюдений Бебкока [32]. Тем самым было доказано, что зеленая линия 557,7 нм обусловлена излучательным переходом  ${}^1S \rightarrow {}^1D$  атома кислорода, образующегося в верхних слоях атмосферы при действии солнечного излучения на молекулярный кислород [33].

Вегарду принадлежит замечательное наблюдение, которое в небольшой степени способствовало начатым спустя три десятилетия широким исследованиям свободных радикалов. Он обнаружил, что после прекращения бомбардировки твердого азота в течение нескольких минут наблюдается яркое свечение. При повышении температуры образца свечение вновь появляется, причем его интенсивность и спектральный состав претерпевают изменения в процессе нагревания. То, что свечение имеет не фосфоресцентную природу, было ясно уже из первых экспериментов Вегарда, наблюдавшего испускание света образцом при его нагревании спустя много часов после прекращения электронной бомбардировки. Впоследствии было показано, что свечение при нагревании облученной азотной матрицы представляет собой ХЛ, обусловленную реакцией рекомбинации атомов азота. Таким образом, Вегард был первым из наблюдавших ХЛ в криогенных матрицах и предпринявших ее спектроскопическое изучение в хорошо воспроизводимых условиях эксперимента.

Другой заслугой Вегарда является то, что он, по существу, первым применил в низкотемпературной спектроскопии метод матричной изоляции. Пионером же в реализации идеи матричной изоляции был Шмидт [34]. Полагая, что фосфоресценция веществ в жидких растворах сильно ослабляется в результате потери энергии возбуждения при столкновении молекул, он предпринял попытки снизить эффект дезактивации возбужденных частиц путем разбавления их инертными молекулами, помещая исследуемое вещество в жесткую матрицу или кристалл (желатину, сахар, папаверин). Именно эксперименты Шмидта послужили толчком к изучению влияния температуры и вязкости растворителя на фосфоресценцию.

В конце 1920-х годов многие спектроскописты, пытавшиеся получить радикалы с помощью электрического разряда, наблюдали необычное свечение в низкотемпературных ловушках, защищавших вакуумные насосы. В некоторых случаях были обнаружены сконденсированные озон, пероксид водорода и другие вещества [1]. Радикальные цепные реакции привлекали в то время большое внимание исследователей, видимо поэтому значительные усилия были направлены ими на то, чтобы выяснить роль радикалов в свечении, наблюдавшемся в ловушках и при взрывах вымороженных продуктов. Так, Лейвин и Бейтс [35] сообщили о голубовато-зеленом свечении в ловушке при 93 К, куда поступал аммиак, предварительно пропускаемый через область разряда. Был сделан вывод, что свечение связано с образованием частиц  $NH$  и  $NH_2$ . Ланг и Миллс [36] воспроизвели эти опыты и наблюдали ХЛ при взаимодействии продуктов разложения газообразного аммиака в электрическом разряде на твердой поверхности  $NH_3$  при 93 К, подтвердив тем самым данные работы [35]. Наиболее вероятным источником ХЛ авторы [36] считали реакцию метастабильных частиц  $NH$  с молекулами водорода в основном состоянии



Продукт реакции — возбужденная молекула гидразина — диссоциирует с образованием двух электронно-возбужденных частиц  $\text{NH}_2$ , являющихся эмиттером ХЛ.

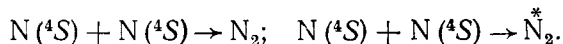
### III. ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В ТВЕРДОМ АЗОТЕ

В 1954 г. Бройда и Пеллам [37] обнаружили эффективное свечение, сопровождающее конденсацию активного азота на охлажденную до 4,2 К поверхность. В качестве сред для матричной изоляции было предложено использовать твердые благородные газы и азот [38, 39]. Их выбор обусловлен не только высокой инертностью, но и прозрачностью в широком диапазоне длин волн (от далекой ИК-области спектра до вакуумного ультрафиолета), а также достаточной жесткостью при 4,2—20 К. Подробные сведения о методе матричной изоляции, свойствах матриц, конденсации твердых осадков, генерации высокоактивных частиц читатель может найти в работах [2, 6—9, 40—47].

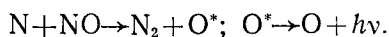
После сообщения Бройды и Пеллама [37] были выполнены обширные исследования спектров люминесценции, регистрируемой не только при осаждении продуктов микроволнового разряда в газообразном азоте [48—56], но и при возбуждении свечения высоковольтным разрядом с применением трансформатора Тесла [57], электронной бомбардировкой [58, 59], действием рентгеновского излучения [60].

Вопросами стабилизации атомов азота занимался Фонтана [61, 62]. Он пришел к выводу, что если конденсируемый газ содержит более 1—2 мол.% атомов азота, то почти все они рекомбинируют в момент образования твердого осадка. Оказалось, что в азотной матрице стабилизируется не более 0,01—0,04 мол.% атомов азота.

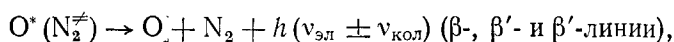
Позже Эдвардс [2] предпринял попытку интерпретации основных особенностей ХЛ твердого азота. Он полагал, что при нагревании конденсата начинается диффузия атомов азота, которые мигрируют и вступают в реакцию рекомбинации, образуя молекулы азота в основном ( $X\ ^1\Sigma_g^+$ ) и электронно-возбужденном ( $A\ ^3\Sigma_u^+$ ) состояниях:



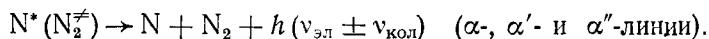
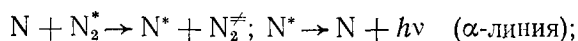
Предполагалось далее, что выделяющееся в результате указанных реакций тепло вызывает повышение температуры образца и тем самым стимулирует протекание последующих химических процессов. Так, считали [2], что  $\beta$ -линии в спектре ХЛ обусловлены атомами кислорода, образующимися в возбужденном состоянии по реакции:



Допускалась также передача энергии от возбужденной молекулы  $\text{N}_2^*$  к атому кислорода



где  $\text{N}_2^{\neq}$  — колебательно-возбужденная молекула азота,  $\text{O}^*(\text{N}_2^{\neq})$  — промежуточное состояние, распадающееся с излучением  $\beta$ -линий. Появление  $\alpha$ -линий объяснили протеканием аналогичных процессов, только вместо атома кислорода предполагали участие в реакциях атома азота:



В рассмотренном механизме допускалась прямая связь между ХЛ и тепловыми процессами, сопровождающими рекомбинацию атомов. Хемстрит и Хамильтон [63] не согласились с такой трактовкой. Они интер-

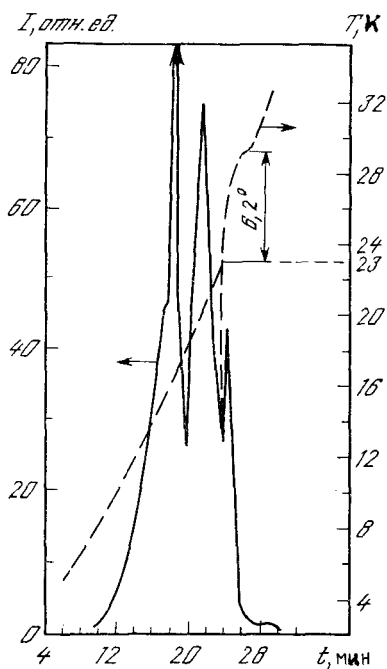


Рис. 1

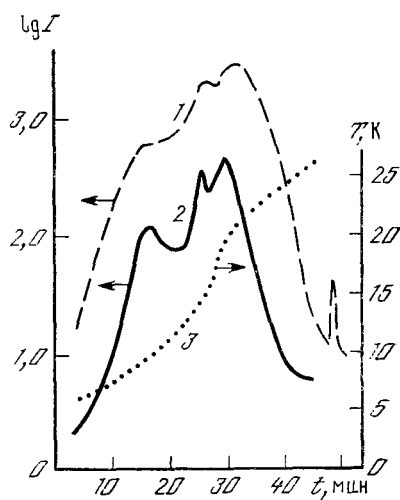


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости интенсивности  $\alpha$ -полосы в спектре хемилюминесценции (сплошная линия) и температуры образца (пунктирная линия) от времени при нагревании твердого конденсата продуктов СВЧ-разряда в газообразном азоте [63]

Рис. 2. Зависимость логарифма интенсивности хемилюминесценции от времени (кривые 1, 2) в процессе нагревания и термограмма образца в случае облучения с отжигом (кривая 3).

1 — облучение без отжига; 2 — облучение с предварительным отжигом [64]

претировали зависимость интенсивности ХЛ от времени при нагревании образца (рис. 1), исходя из предположения о возможности стабилизации в  $N_2$ -матрице атомов азота, находящихся не в основном, а в электронно-возбужденном состоянии [63]. Такая гипотетическая стабилизация возбужденных частиц, время жизни которых достигает нескольких десятков часов (напомним, что излучательное время жизни в вакууме атомов азота в  $^2D$ -состоянии составляет  $\sim 20$  ч, а в  $^2P$ -состоянии  $\sim 4$  с), по мнению Хемстрита и Хамильтона, осуществляется посредством образования слабого комплекса между электронно-возбужденным атомом азота и молекулой  $N_2$  в основном состоянии. Предполагалось, что этот комплекс препятствует спонтанной дезактивации атомов азота до тех пор, пока он не будет разрушен при нагревании матрицы.

Наличие двух максимумов на кривой интенсивности (рис. 1) авторы [63] объяснили существованием двух типов ловушек соответственно в неупорядоченных и упорядоченных областях матрицы. Оказалось, что максимумы ХЛ и тепловыделения не обязательно совпадают во времени. Хемстрит и Хамильтон видели противоречивость модели Эдвардса прежде всего в том, что по их данным пик свечения наблюдался раньше, чем регистрировались процессы тепловыделения, являющиеся результатом рекомбинации атомов азота в основном состоянии.

Однако данные, полученные Брокхёрстом и Пиментелом [64], на основе количественного термометрического и спектроскопического исследований твердого азота, подвергнутого электронной бомбардировке при 4,2 К, противоречили концепции Хемстрита и Хамильтона. При нагревании образца авторы [64] наблюдали три широких пика ХЛ и вспышку света при 35 К — температуре фазового перехода (кривая 1, рис. 2). При условии предварительного отжига образца получена кри-

вая 2, которая хорошо воспроизводима. Пики регистрировались с лучшим разрешением в случае отожженного образца твердого азота, что исключало возможность приписать какой-либо из наблюдаемых максимумов ХЛ процессу упорядочивания несовершенств кристаллической решетки, возникающих при образовании конденсата. Таким образом, Броклхёрсту и Пиментелу предстояло предложить механизм ХЛ, который бы объяснял наличие уже не двух, как в работе [63], а трех пиков свечения.

Если попытаться объяснить наличие трех пиков свечения, исходя из модели Хемстрита и Хамильтона, то необходимо было бы допустить существование уже трех комплексов возбужденных атомов с молекулами матрицы, каждый из которых необратимо разрушался бы при определенной температуре. Поэтому Броклхёрст и Пиментел вернулись к модели Эдвардса, несколько видоизменив ее. Они предположили, что каждый пик ХЛ обусловлен одними и теми же активными частицами — это непосредственно вытекало из неизменности спектра свечения образца при изменении его температуры в интервале 4—20 К. Далее, авторы [64], допуская, что указанные максимумы свечения инициируются диффузией, постулировали, что атомы азота  $N(^4S)$  стабилизируются в азотной матрице в трех различных положениях (относительно матричного окружения), каждое из которых характеризуется одним из трех значений энтальпии активации диффузии. Такая модель удовлетворительно объясняла ряд особенностей ХЛ в азотной матрице, поскольку реакция рекомбинации атомов азота  $N(^4S)$  обеспечивает достаточную энергию (225 ккал/моль) для того, чтобы путем передачи экситона возбудить атомы азота в состояние  $^2D$  (54,7 ккал/моль) или  $^2P$  (86,4 ккал/моль).

Однако несмотря на достигнутые к началу 60-х годов успехи в понимании природы ХЛ твердого азота, еще возникали значительные затруднения при попытках интерпретации тонкой структуры излучательных спектров. Дело осложнялось тем, что для получения отчетливых и интенсивных спектров свечения азота необходим очень чистый газ без примеси кислорода, поскольку последний тушит люминесценцию азота и дает серию широких излучательных полос как раз в спектральной области наблюдения линий азота. В работе [64], в которой проведен наиболее полный теоретический анализ спектральных характеристик люминесценции твердого азота, использовался газ, содержащий 99,995% основного вещества.

В твердом азоте, не содержащем примесей, наиболее интенсивной в видимой области спектра является  $\alpha$ -полоса. Эта компонента люминесценции затухает очень медленно, с ней связано весьма эффектное зеленое послесвечение с  $\lambda=523$  нм, обусловленное переходом  $^2D \rightarrow ^4S$  атома азота. Полоса  $\alpha'$ , обозначенная так Бассом и Бройдой [49], намного слабее  $\alpha$ -полосы. Установлено [52, 54], что разность частот  $\Delta\nu = \nu(\alpha) - \nu(\alpha') = 2300$  см<sup>-1</sup> является величиной, близкой к частоте колебаний молекулы  $N_2$  в основном электронном состоянии. Исходя из этого,  $\alpha'$ -полосу интерпретировали как комбинацию электронного перехода  $^2D \rightarrow ^4S$  атома азота и одновременно происходящего колебательного перехода  $v=0 \rightarrow v=1$  в соседней молекуле  $N_2$ .

В ближней ИК-области спектра наиболее интенсивное излучение принадлежит так называемой  $\delta$ -полосе в области 1044 нм, обнаруженной Пейроном с сотр. [55] и отнесенной им к  $^2P \rightarrow ^2D$ -переходу атома N.

Ранее тонкую структуру  $\alpha$ -полосы исследовали на основе спектрограмм, полученных фотографическим способом [49, 55, 58]. Возникающие при интерпретации указанной структуры трудности удалось преодолеть Дресслеру с сотр. [65], который впервые получил фотоэлектрическую запись  $\alpha$ -полосы в спектре излучения твердого  $N_2$ , бомбардируемого электронами при 4,2 К (рис. 3). Было показано, что спектр  $\alpha$ -полосы может быть составлен из серии модифицированных лорентцевых кривых. Соотношение интенсивностей линий 1—5 остается неизменным при различных условиях возбуждения и осаждения образцов. Совокупность

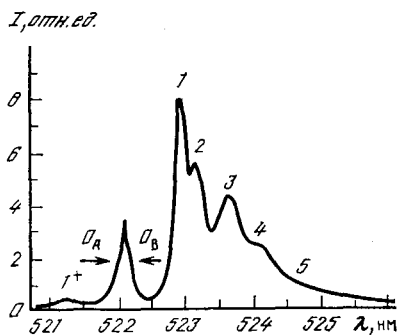


Рис. 3

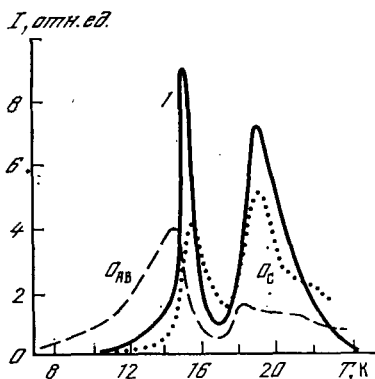


Рис. 5

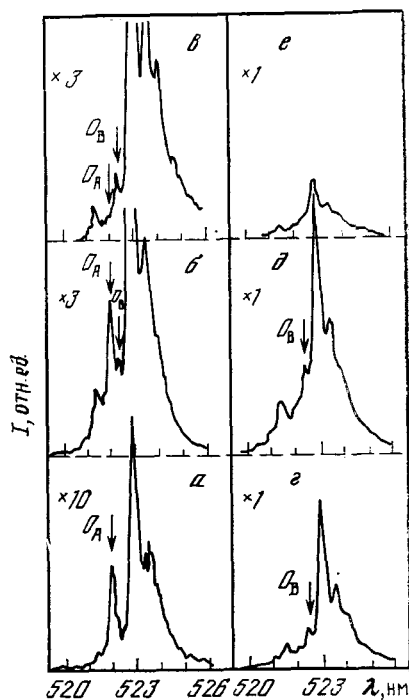


Рис. 4

Рис. 3. Структура  $\alpha$ -полосы, обусловленной переходом  $^2D \rightarrow ^4S$  в низкотемпературном (4,2 K) спектре люминесценции атома азота [65]

Рис. 4. Тонкая структура излучательной  $\alpha$ -полосы  $^2D \rightarrow ^4S$  атома азота, полученная при различных температурах разложения в процессе нагревания (0,7 град/мин) конденсата продуктов газообразного азота при СВЧ-разряде [70]. Скорость сканирования спектра — 32 Å/мин.  
Температура, K: а — 10—11,5; б — 14—15,5; в — 16—17,5; г — 20—21,5; д — 24—25,5; е — 26—27,5

Рис. 5. Температурные зависимости интенсивности трех линий: 1,  $O_{AB}$  и  $O_C$ , присутствующих в спектре люминесценции атома азота  $\alpha(^2D \rightarrow ^4S)$  [71].  $O_{AB}$  — сумма линий  $O_A$  и  $O_B$

этих линий была интерпретирована как динамически индуцированная электрон-фононная полоса, включающая асимметричные молекулярные колебания в основном состоянии, а линии  $O_A$  и  $O_B$  отнесены к неоднородно уширенной индуцированной бесфононной полосе. Такое отнесение подтверждалось частотным анализом колебательных спутничных линий  $\alpha'$ ,  $\alpha''$  и  $\alpha'''$ .

Важное значение для правильной интерпретации ХЛ-процессов, протекающих при нагревании криогенных матриц, имеет информация о структуре ловушек, содержащих активные частицы. Такие сведения были получены уже в первых работах по исследованию спектров ЭПР атомов N в азотной матрице [66, 67]. Интересна работа [68], в которой для получения данных о возможном молекулярном окружении атомов азота исследовано влияние на спектры ЭПР температуры осаждения продуктов, образующихся в результате СВЧ-разряда в газообразном азоте. Наличие одной группы линий (спектр А) при 7 K и трех групп линий (А, В и С) в спектре ЭПР твердого азота при 14 K авторы [68] связали с существованием соответственно одного и трех типов ловушек в матрице молекулярного азота. В матрице  $N_2$  атомы азота могут находиться в различных местах стабилизации в результате трех процессов (положение характеризуется расстоянием  $R$  между центром дефекта

структуры, занятого атомом N, и одной из ближайших молекул азота).

1) замещения ( $R_a = 0,4$  нм);

2) внедрения с октаэдрическим матричным окружением ( $R_b = 0,282$  нм);

3) внедрения с тетраэдрическим матричным окружением ( $R_t = 0,244$  нм).

Центры захвата атомов азота  $N(^4S)$  в  $N_2$ -матрице исследовались в работе Адриана [69]. Предложенная им теория позволяет установить взаимосвязь между величиной константы сверхтонкого расщепления и числом соседних молекул, а также расстоянием от последних до центра стабилизированного атома.

Следующий шаг в изучении явления ХЛ, наблюдаемой при нагревании конденсатов активного азота, был предпринят в работе [70]. Применяя совокупность методов ЭПР и оптической спектроскопии, авторы этой публикации исследовали влияние температуры на захват атомов азота в ловушках различных типов. При нагревании конденсата от 5 до 40 К они наблюдали три пика ХЛ основной компоненты  $\alpha$ -полосы атомного перехода  $^2D \rightarrow ^4S$  (при 15,9; 20,3 и 23,5 К), что согласуется с результатами [63].

Анализ особенностей эволюции тонкой структуры излучательной  $\alpha$ -полосы при изменении температуры, проявляющейся в различном поведении двух компонент свечения в области бесфононной полосы —  $O_A$  и  $O_B$  (рис. 4), — позволил авторам [70] сделать вывод о захвате атомов N в ловушки двух различных типов. Действительно, на рис. 4 хорошо заметно уменьшение относительной интенсивности линий  $O_A$  ( $\lambda = 522,13$  нм) при повышении температуры образца. После достижения температуры 18–20 К линия  $O_A$  исчезает. Наблюдаемые изменения спектров соответствуют, согласно [65], различию в фононной структуре, обусловленному сменой типа ловушек, в которых стабилизируются атомы азота.

Исследования, начатые в работе [70], были продолжены Триболле и Валадье [71], которые проанализировали изменения, наблюдаемые в тонкой структуре  $\alpha$ -полосы в спектре свечения, регистрируемого в процессе осаждения азота при различных фиксированных температурах. Наблюдаемые изменения в относительной интенсивности линий  $O_A$ ,  $O_B$  и  $O_C$  были интерпретированы на основе представлений о существовании трех типов ловушек, идентифицированных в работе [65].

Температурные зависимости интенсивности отдельных линий: 1,  $O_{AB}$  и  $O_C$ , показанные на рис. 5, свидетельствуют о существовании нескольких возможных значений энергии активации для каждого типа ловушек. Авторы [71] предположили, что низкотемпературная ХЛ обусловлена двумя различными процессами возбуждения атомов азота: во-первых, рекомбинацией расположенных близко друг к другу атомов (этот процесс обуславливает формирование первого максимума на температурной зависимости интенсивности ХЛ и осуществляется подобно рекомбинации электронно-дырочных пар по туннельному механизму) и, во-вторых, рекомбинацией атомов, диффузионная подвижность которых обеспечена термической активацией (с этим, имеющим бимолекулярный характер, механизмом рекомбинации связано образование второго пика ХЛ).

В цитируемой работе первичным актом в механизме возбуждения ХЛ считают рекомбинацию двух атомов  $N(^4S)$ . Энергия триплетно-возбужденной молекулы  $N_2$  передается далее атомам азота, которые и излучают свет.

Предположение о двух механизмах возбуждения атомов азота было сделано на основе результатов исследования кинетики освобождения атомов N из ловушек при различных температурах. Оказалось, что ни в одном случае затухание ХЛ при прекращении нагревания и стабилизации температуры азотной матрицы, содержащей атомы азота, не описывается экспонентой, характерной для кинетической реакции 1-го порядка. Спад свечения в области 20,3 К происходит по закону, близкому



к  $1/(1+at)^2$ . Интенсивность ХЛ при 15,9 и 23 К изменяется по гиперболическому закону  $1/t$ , характерному для процесса рекомбинации электронно-дырочных пар, протекающему по туннельному механизму.

Триболле и Валадье [71] предложили два уравнения для описания полученной в работе температурной зависимости интенсивности одной из компонент  $\alpha$ -полосы (обозначенной ими как линия I) в спектре ХЛ, регистрируемой при нагревании азота, сконденсированного при 5 К после пропускания через зону СВЧ-разряда. Первое выражение получено в предположении, что ХЛ-реакция протекает по кинетическому закону первого порядка, второе — для кинетики бимолекулярной реакции:

$$I_1 = n_0 S \exp(-E/kT) \cdot \exp\left(-\frac{S}{B} \int_{T_0}^T \exp(-E/kT') dT'\right),$$

$$I_2 = n_0 S' \exp(-E/kT) \cdot \left(1 + \frac{S'}{B} \int_{T_0}^T \exp(-E/kT') dT'\right)^{-2},$$

где  $n_0$  — множитель пропорциональный числу частиц, ответственных за свечение при температуре  $T_0$ ;  $E$  — энергия активации;  $S$  — предэкспоненциальный множитель;  $B$  — скорость нагревания,  $T_0$  — начальная температура.

Отмечается, что теоретическая кривая, построенная на основе второго выражения, является лучшим приближением к экспериментально полученной зависимости.

Проблема стабилизации атомов и свободных радикалов, присутствующих в значительных концентрациях, в твердых матрицах при низких температурах остается актуальной и на современном этапе. Развитие физики низких температур возродило интерес к метастабильным системам, содержащим стабилизированные при гелиевых температурах атомы в связи с возможностью обнаружения в таких системах уникальных квантовых свойств: квантовой диффузии, туннельных химических реакций обмена атома с молекулой, сверхтекучести примесных атомов, сверхпроводимости. Указанные задачи относят к числу наиболее интересных и важных проблем современной физики.

То что в 50–60-х годах удалось стабилизировать атомы и радикалы лишь в очень малых концентрациях объясняется тепловой неустойчивостью систем, содержащих значительные количества высокоактивных частиц. Предполагалось, что атомы или свободные радикалы стабилизируются в структурных ловушках матрицы, а тепловая неустойчивость связана с увеличением их диффузионных возможностей, вызванных тепловой волной, идущей от центра случайной рекомбинации. Этим объясняли слабую зависимость предельных концентраций стабилизируемых атомов от температуры матрицы и глубины структурных ловушек.

Проведенные группой советских исследователей [72–77] эксперименты с использованием новой оригинальной методики стабилизации атомов, основанной на введении атомно-молекулярных пучков в сверхтекучий гелий (HeII) через его поверхность [72], показали, что в условиях хорошего теплоотвода и низкой температуры ( $T_0 \approx 1,5$  К) концентрация стабилизированных атомов азота может достигать 10% [77], причем атомы N не рекомбинируют в течение, по крайней мере,  $1,8 \cdot 10^3$  с. Это позволяет сделать вывод о практически полной стабилизации атомов азота, конденсируемых в HeII. Было обнаружено, что значительная часть накопленных при  $T < 2$  К атомов азота, при повышении температуры взрывным образом рекомбинирует в  $\lambda$ -точке ( $T_\lambda \approx 2,19$  К). При этом регистрируется мощная вспышка ХЛ [72, 73]. Поскольку в  $\lambda$ -точке скачком изменяется только теплопроводность жидкого гелия, авторы заключили, что эффект связан с тепловым взрывом взвешенных в жидкости крупинок молекулярного азота, содержащих атомы N.

Анализ тепловой устойчивости систем, содержащих стабилизированные атомы, выполнен в работе [73]. Авторы этой работы пришли к выводу, что предельные концентрации атомов, стабилизированных при очень низких температурах ( $T < 4$  К), определяются устойчивостью системы к тепловолновому взрыву, а при более высоких температурах — устойчивостью к тепловому взрыву. В первом случае условие устойчивости требует, чтобы тепловая волна, идущая от центра случайной рекомбинации, не успевала за время своего существования индуцировать рекомбинацию соседних атомов в матрице, во втором — чтобы скорость отвода тепла рекомбинации обеспечивала стационарность температуры среды.

Рассмотренные выше механизмы возбуждения конденсатов активного азота предполагали наличие двух последовательных процессов: диффузионно-контролируемой рекомбинации атомов  $N(^4S)$  на поверхности или в объеме твердого образца и резонансной передачи энергии от образовавшейся молекулы  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  на атом  $N(^4S)$ , переходящий при этом в электронно-возбужденное состояние  $^2D$ .

Авторы работ [74, 75] исследовали влияние изоляции активного азота неоновой матрицей на тонкую структуру  $\alpha$ -полосы в спектре люминесценции твердого азота, сконденсированного из области микроволнового разряда в сверхтекучем гелии. Они пришли к выводу, что  $\alpha$ -эмиссия атомов азота в момент осаждения конденсата связана не с рекомбинацией атомов  $N(^4S)$ , а с высвечиванием захваченных из газовой фазы в матрицу молекулярного азота возбужденных атомов  $N(^2D)$ . Авторы воспользовались тем обстоятельством, что даже наименьший энергетический уровень возбужденного атома неона ( $E=16,6$  эВ) невозможно заселить, используя реакцию рекомбинации атомов  $N(^4S)$  ( $E=9,8$  эВ). Следовательно, резонансная передача энергии от триплетной молекулы азота  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  по неоновой матрице невозможна. Поэтому, если механизм возбуждения конденсатов активного азота включает рекомбинацию атомов азота в основном состоянии с последующей передачей энергии от  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  по азотной матрице к атому  $N(^4S)$ , то по мере замещения  $N_2$  на Ne интенсивность свечения атомов азота, обусловленного  $^2D \rightarrow ^4S$ -переходом, должна уменьшаться. Если же основной причиной появления атомов  $N(^2D)$  в конденсате является их захват из газовой фазы, то на интенсивность  $\alpha$ -полосы в HeII матричная изоляция неоном не должна влиять.

Оказалось, что при варьировании соотношения  $Ne/N_2$  от 0 до 20 интенсивность свечения, обусловленного переходом  $N(^2D \rightarrow ^4S)$ , в азотно-неоновом конденсате не изменяется.

В работе [76] исследована тонкая структура  $\alpha$ -полосы в спектре люминесценции сконденсированного в сверхтекучем гелии активного азота и сделан вывод о том, что линия с  $\lambda \geq 523$  нм связана с фоновым крылом перехода, а линия  $I^+$  ( $\lambda=521,2$  нм) обусловлена не антистоксовым переходом [65], а отвечает свечению атомов азота, захваченных в поверхностные ловушки матрицы молекулярного азота.

#### IV. ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В КРИОГЕННЫХ МАТРИЦАХ БЛАГОРОДНЫХ ГАЗОВ

Большой вклад в исследование реакций в криогенных матрицах внес Пиментел с сотр. Еще в 1958 г. Миллиган и Пиментел [78] визуально наблюдали красное свечение в процессе нагревания подвергнутого УФ-фотолизу при 20 К твердого азота, содержащего диазометан. Полагали, что ХЛ обусловлена одной из трех реакций:

Реакция	$-\Delta H$ , ккал/моль
а) $CH_2 + CH_2N_2 = C_2H_4 + N_2$	101
б) $CH_2 + CH_2 = C_2H_4$	122
в) $CH_2N_2 + CH_2N_2 = C_2H_4 + 2N_2$	80

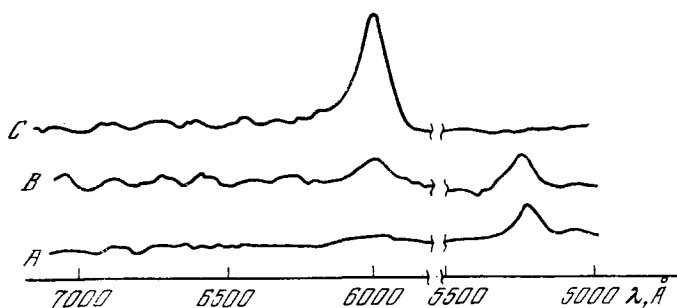


Рис. 6. Спектры хемилюминесценции, регистрируемой при нагревании УФ-облученной азотной матрицы, содержащей  $\text{CH}_2\text{NN}$  ( $\text{CH}_2\text{NN}/\text{N}_2=1/300$ ) [81].  
Температура, К: А — 8—10; В — 11—12; С — 15—16

Позже Гольдфарб и Пиментел [79, 80] предприняли более детальное spectroграфическое и визуальное изучение оранжево-красной ХЛ, регистрируемой при 20—40 К в процессе нагревания азотной или аргонной матриц, содержащих реакционноспособные фрагменты диазометана или его дейтерированных аналогов. При увеличении температуры интенсивность ХЛ существенно изменялась: от едва видимого адаптированным в темноте глазом свечения до яркого оранжево-красного излучения, различного даже при освещении, достаточном для чтения.

Следует отметить, что фотолитический метод получения активных частиц, стабилизированных в криогенных матрицах, оказался очень удобным и большинство последующих работ, посвященных изучению низкотемпературной ХЛ, было выполнено с применением УФ-фотолиза. Работа [79] интересна еще и тем, что в ней был применен комплекс методов для изучения механизма твердофазной ХЛ: абсорбционную ИК- и эмиссионную спектроскопию, изотопное замещение. Многие последующие работы были выполнены по аналогичной схеме.

Спустя два десятилетия после обнаружения ХЛ этилена Пиментел вернулся к криогенным матрицам, содержащим диазометан, чтобы вновь исследовать спектр свечения, выяснить роль примеси кислорода, получить дополнительные свидетельства о наличии  $\text{CH}_2$ -радикалов в фотолизованной матрице, идентифицировать эмиттер хемилюминесценции и электронные переходы, ответственные за излучение света [81]. За прошедший период значительно возросли возможности регистрации низкотемпературной ХЛ, пополнились и знания об энергетических уровнях возбужденных состояний этилена. С использованием методов ЭПР и фотоэлектронной спектроскопии была получена новая информация о  $\text{CH}_2$ -радикалах и сделана попытка идентифицировать возможные продукты фотолиза диазометана в матрицах благородных газов.

Образцы, полученные соосаждением диазометана и аргона ( $\text{CH}_2\text{N}_2$ : :  $\text{Ar}=1:300$ ) на медную пластинку при 6 К, облучали полным светом ртутной лампы среднего давления в течение 2,5 ч, спектры ХЛ записывали при медленном (1—2 град/мин) нагревании [81]. Были подтверждены ранние наблюдения [78—80], при лучшем же разрешении использованной спектральной аппаратуры обнаружены дополнительные структуры в спектре. При температуре ниже 10 К в спектре преобладает широкая полоса с максимумом при  $522,0 \pm 0,4$  нм (рис. 6, спектр А). При 11—12 К появляется широкая полоса в области  $598,7 \pm 0,5$  нм, а также слабые полосы в интервале 600—760 нм (спектр В). При дальнейшем увеличении температуры излучение при 522,0 нм ослабевает и при 15 К уже не регистрируется. В то же время интенсивность полосы при 598,7 нм увеличивается, достигая максимального значения при 18 К. Это свечение регистрируется примерно до 35 К (рис. 6, спектр С).

Важное место в работе [81] уделено выяснению природы эмиттера ХЛ. Каждый из максимумов в спектре свечения при 522,0 и 598,7 нм представляет собой одиночный широкий пик без каких-либо признаков

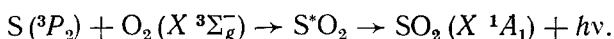
колебательной структуры. Такой тип спектров характерен для монокристаллического эмиттера или молекулярного перехода между состояниями с почти одинаковой геометрией молекул. В качестве вероятных источников ХЛ рассмотрены атом азота и молекулы  $N_2$ , HCN,  $CH_2NN$ ,  $CH_2NH$  и  $C_2H_4$ . Наиболее вероятным эмиттером ХЛ авторы [81] считают молекулу этилена, образующуюся в реакциях (а) и (б). Такая интерпретация подтверждается не только обнаруженной корреляцией между яркостью свечения и концентрацией этилена в образце, но и существованием у молекулы  $C_2H_4$  электронных переходов между состояниями с идентичной геометрией. Последнее обстоятельство объясняет частоты наблюдаемых спектральных полос и отсутствие колебательной структуры в спектре ХЛ. В качестве аргумента в пользу участия молекулы  $C_2H_4$  в хемилюминесцентной реакции служит обнаруженная в ИК-области полоса при  $1115\text{ см}^{-1}$ , соответствующая деформационному колебанию основного состояния  $CH_2$  [81]. Следовательно, при нагревании матрицы возможна либо диффузия и последующая рекомбинация  $CH_2$ -радикалов, либо их взаимодействие с диазометаном (реакции (б) и (а) соответственно). Авторы полагают, что длинноволновой максимум ХЛ при  $598,7\text{ нм}$  обусловлен электронными переходами из 2-го синглетного ( $^1A_1$ ,  $43\,000\text{ см}^{-1}$ ) или 1-го синглетного ( $^1B_2$ ,  $43\,769\text{ см}^{-1}$ ) в триплетное ( $^3A_2$ ,  $24\,700\text{ см}^{-1}$ ) состояние молекулы этилена. О природе ХЛ с максимумом при  $522,0\text{ нм}$  определенного заключения сделано не было.

С начала 70-х годов, благодаря усилиям химиков-неоргаников и металлооргаников, вновь возрос интерес к процессам, протекающим в низкотемпературных матрицах. Акцент в такого рода исследованиях сместился от физических аспектов химии в сторону синтеза, структуры и реакционной способности. Лазерная спектроскопия комбинационного рассеяния,  $\gamma$ -резонансная спектроскопия, магнитный круговой дихроизм, развитые в применении к матричным исследованиям, оказались полезным дополнением к методам ЭПР, абсорбционной и эмиссионной спектроскопии. Получил свое дальнейшее развитие и ХЛ-метод.

Начиная с 1974 г. опубликован ряд работ об исследовании низкотемпературных твердофазных ХЛ-реакций с участием атомов серы. В одном из первых сообщений [82] имеются сведения о голубом свечении, наблюдаемом в процессе нагревания предварительно фотолизированных при  $20\text{ К}$  Ag-,  $N_2$ - или CO-матриц, содержащих сероводород. Наблюдаемое явление объяснили образованием HS-радикалов, атомов водорода и серы в процессе фотолиза. Полагали, что при  $30\text{ К}$  начинается диффузия атомов серы, приводящая к их рекомбинации и излучательной дезактивации образующейся возбужденной молекулы серы. Правильность такой интерпретации подтвердили эксперименты с фотолизом OCS [83, 84].

Прямое доказательство образования  $S(^1S)$ -атомов при фоторазложении OCS в матрице аргона при  $4\text{ К}$  под действием света с  $\lambda = 147\text{ нм}$  получили Бром и Лепак [83]. Они наблюдали широкую полосу испускания с максимумом при  $775\text{ нм}$ , которую легко идентифицировали как переход  $^1S \rightarrow ^1D$  в атоме серы.

Хемилюминесценцию  $SO_2$  при нагревании УФ-облученных криогенных матриц, содержащих  $SO_2$ , впервые наблюдали французские исследователи [85], которые предположили, что свечение возникает в результате протекания реакций  $S + O_2$  и  $O + SO$ . Расшифровку спектра ХЛ, регистрируемой при нагревании фотолизированной при  $8,5\text{ К}$  аргоновой матрицы, содержащей молекулы OCS и  $O_2$ , Лонг и Пиментел [86] провели путем сопоставления его со спектром газовой фазы фосфоресценции  $SO_2$ , а также на основании измерения изотопных сдвигов колебательных полос спектра ХЛ при замене  $^{16}O_2$  на  $^{18}O_2$ . Был сделан вывод, что ХЛ появляется в ходе реакции атомов серы с молекулой кислорода, протекающей практически с нулевой энергией активации при  $10\text{--}40\text{ К}$ :



Французские исследователи [84] обнаружили заметную диффузию атомов серы в аргоновой матрице уже при 6 К. Цитируемая работа явилась развитием исследования [85], в котором возникновение ХЛ при нагревании матрицы, содержащей  $\text{SO}_2$ , приписали исключительно испусканию  $\text{SO}_2$ , образующегося в электронно-возбужденном состоянии в результате реакции в клетке  $\text{S}(^3P) + \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$ . Однако высокая интенсивность фосфоресценции  $\text{SO}_2$  могла маскировать излучение  $\text{S}_2(B^3\Sigma_u^-)$  и для того, чтобы обнаружить ХЛ молекулы серы, французские исследователи обратились к другим серосодержащим соединениям, дающим при фотодиссоциации атомы серы. В своей более поздней работе [84] они наблюдали два хорошо различимых типа свечения:

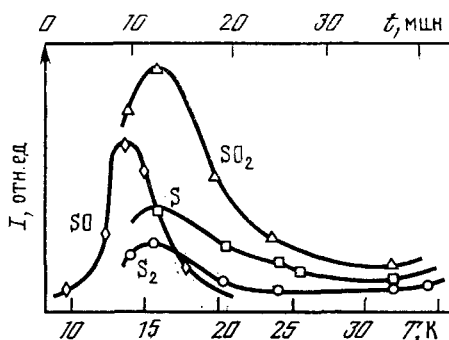
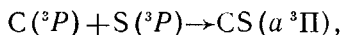


Рис. 7. Зависимости от температуры и времени интенсивности химилуминесценции молекул  $\text{SO}$ ,  $\text{S}_2$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ , регистрируемой при нагревании УФ-облученных  $\text{Ar}$ -матриц, содержащих  $\text{O}_2$  и  $\text{COS}$  ( $\text{COS} : \text{O}_2 : \text{Ar} = 1 : 1 : 200$ ) [88]

фотолюминесценцию в процессе фотолиза при 5–6 К  $\text{Ar}$ -матрицы, содержащей молекулы  $\text{OCS}$  или  $\text{CS}_2$ , и ХЛ при увеличении температуры образца после завершения облучения светом с длиной волны 147 нм. Поскольку энергии фотонов (8,3 эВ) недостаточно для фотоионизации  $\text{CS}_2$  или  $\text{OCS}$ , то наблюдаемое свечение обусловлено не рекомбинацией зарядов, как это имеет место в радиотермолюминесценции, а связано с рекомбинацией атомов, при которой образуются молекулы в электронно-возбужденном состоянии, т. е. по своей природе является ХЛ.

Было установлено также, что эмиттером ХЛ в матрицах, содержащих как  $\text{OCS}$ , так и  $\text{CS}_2$ , является электронно-возбужденная молекула серы, испускающая свет при переходе ( $B^3\Sigma_u^- \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ ). Наряду с излучением  $\text{S}_2$  в матрицах с  $\text{OCS}$  регистрировали излучение  $\text{SO}_2$ , что подтверждалось симбатным ходом температурных зависимостей интенсивности химилуминесценции молекул  $\text{S}_2$  и  $\text{SO}_2$  [84, 86], свидетельствующим об идентичности частиц, ответственных за свечение (рис. 7). В случае  $\text{CS}_2$  в спектре ХЛ наблюдаются полосы, относящиеся к частицам  $\text{CS}(a^3\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+)$ . Эти данные говорят о том, что атомы углерода также могут диффундировать на значительное расстояние, образуя частицы  $\text{CS}(a^3\Pi)$  по реакции



причем скорость диффузии атомов углерода больше, чем атомов серы — полосы  $\text{CS}$  наблюдаются при более низких температурах по сравнению с полосами  $\text{S}_2$ .

Надежно установленный факт образования молекул  $\text{S}_2$  [83, 84] и  $\text{O}_2$  [87] в электронно-возбужденном состоянии в результате твердофазных химических реакций стимулировал предпринятое Ли и Пиментелем [88] изучение низкотемпературных матриц с целью получения молекул  $\text{SO}$  в электронно-возбужденном состоянии, информация о существовании которых в газовой фазе отсутствует. Для фотогенерации атомов кислорода авторы вводили в аргоновую матрицу молекулы  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{SO}_2$ , а для получения атомов серы —  $\text{OCS}$  и  $\text{SO}_2$ . При нагревании фотолизированных матриц ( $\text{OCS}/\text{O}_2/\text{Ar}$ ;  $\text{OCS}/\text{NO}_2/\text{Ar}$ ;  $\text{SO}_2/\text{Ar}$ ) наблюдали ХЛ, в спектре которой присутствуют две излучательные полосы: в области 390–520 нм, обусловленные переходами  $\text{SO}_2(\tilde{a} \rightarrow \tilde{X})$ , и прогрессию в

области 520–770 нм. В системе  $\text{OCS}/\text{O}_2/\text{Ag}$  наблюдали также излучение  $\text{S}_2(\tilde{c}^1\Sigma_u^- \rightarrow \tilde{a}^1\Delta_g)$  [89].

Прогрессию в области 520–770 нм другие авторы [74] отождествили с излучательными переходами  $\text{SO}$ , они исходили из близости колебательной частоты  $\omega_e$  прогрессии и низких электронно-возбужденных состояний молекулы  $\text{SO}$ . Эксперименты с  $^{18}\text{O}_2$  показали, что эмиттер ХЛ содержит кислород.

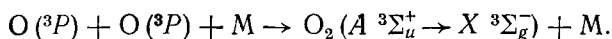
Анализ экспериментально полученных и расчетных данных об энергетических уровнях молекулы  $\text{SO}$  позволил авторам [88] заключить, что хемилюминесценция  $\text{SO}$  обусловлена излучательным переходом  $\tilde{c}^1\Sigma^- \rightarrow \tilde{a}^1\Delta$ . Состояние  $\tilde{c}^1\Sigma^-$  заселяется в результате протекания реакции  $\text{S}(^3P_2) + \text{O}(^3P_2)$  либо непосредственно, либо через более высокие состояния  $A''$  и/или  $A'$ , быстро релаксирующие до  $\tilde{c}$ -состояния. Таким образом, в работе [88] впервые была получена спектроскопическая информация о состоянии  $\tilde{c}^1\Sigma^-$  молекулы  $\text{SO}$ .

Во всех рассмотренных выше работах спектры ХЛ регистрировали либо фотографическим способом, либо с помощью фотоэлектронного умножителя (ФЭУ). Основной недостаток последней системы заключается в изменении светового потока, интенсивность которого пропорциональна концентрации излучающих частиц, например  $\text{S}^*\text{O}_2$  или  $\text{S}_2^*$ , за промежуток времени, необходимый для записи спектра. Следовательно, отношение интенсивностей полос в пределах отдельной излучающей системы может быть определено лишь приблизительно.

Эта трудность устраняется при использовании фотографической методики, когда одновременно регистрируется все излучение, разложенное в спектре. Однако вследствие сравнительно низкой чувствительности и логарифмической зависимости степени почернения фотозульсий от времени экспозиции, успешное применение этого способа возможно лишь в случае ярких ХЛ-систем. Указанных недостатков лишен оптический многоканальный анализатор, в котором интегральные (многоканальные) возможности фотографической пластинки сочетаются с высокой чувствительностью и линейной характеристикой ФЭУ.

Использование оптической многоканальной техники позволило впервые произвести одновременную регистрацию спектров низкотемпературной ХЛ при нагревании криогенных матриц [90]. Время сканирования участка спектра шириной 275 нм составляло  $32,8 \cdot 10^{-3}$  с. В каждом эксперименте проводилось до 1000 индивидуальных сканирований с использованием 500 каналов. Исследования проводили в спектральном диапазоне 200–650 нм. Замороженные смеси инертных газов ( $\text{Ar}$ ,  $\text{Kr}$ ,  $\text{Xe}$ ) с добавками  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2$  и  $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{S}$  при температуре 8 К облучали УФ-светом. Последующий нагрев облученных образцов в диапазоне 8–20 К приводил к возникновению интенсивной хемилюминесценции в видимой области спектра.

В спектре ХЛ, наблюдавшейся при нагревании облученной матрицы, содержащей озон, присутствует 1-я система Герцберга, обусловленная излучательными переходами  $\text{O}_2(A^3\Sigma_u^+ \rightarrow X^3\Sigma_g^-)$ . Эту систему (340–640 нм) наблюдали Бройда и Пейрон [56] при исследовании свечения твердых конденсатов СВЧ-разряда в газообразном  $\text{N}_2$ , содержащем примесь кислорода. Однако в отличие от Бройды и Пейрона, постулировавших механизм возбуждения, включающий перенос энергии от электронно-возбужденной молекулы  $\text{N}_2$ , Смарджевский [90] считает, что возбуждение  $\text{O}_2$  происходит в результате диффузии и излучательной рекомбинации атомов кислорода, образованных при фотолизе озона:



Использование различных инертных газов в качестве матриц позволило исследовать влияние матричного окружения на спектры ХЛ. Указанное влияние может быть обусловлено двумя причинами: диффузионными эффектами и взаимодействием примесных частиц и атомов или молекул криогенной матрицы. В плотноупакованных структурах твердых

инертных газов размеры междоузлий и вакансий увеличиваются с ростом атомного веса. Если размеры примесных частиц, имеющих небольшой атомный (молекулярный) вес, сравнимы с размерами вакансий в матрице, то диффузия таких частиц будет происходить с заметной скоростью.

Действительно, в работе [90] было показано, что излучающая система ( $A \rightarrow X$ ) молекул  $O_2$ , образующихся в возбужденном состоянии при рекомбинации атомов кислорода, имеет высокую интенсивность в твердом аргоне, малую — в криптоне и вовсе не регистрируется в твердом ксеноне. Такой факт объяснили тем, что в матрицах тяжелых инертных газов (Kr, Xe) диффузионная подвижность атомов кислорода достаточно велика уже при температуре фотолиза (8 K), поэтому еще

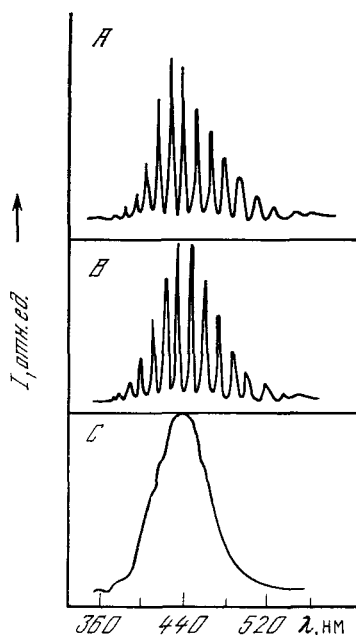


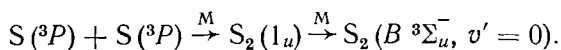
Рис. 8. Спектры хемилюминесценции, наблюдаемые при нагревании от 8 до 13—15 K  $H_2S$ -содержащих матриц, подвергнутых УФ-фотолизу в процессе их осаждения при 8 K [90].

M :  $H_2S=100$ ; A — M=Ar; B — M=Kr; C — M=Xe

до нагревания образца атомы кислорода успевают прореагировать друг с другом, давая  $O_2$  или  $O_3$ . Подобная интерпретация согласуется с ранним исследованием [59], в котором в процессе электронной бомбардировки Kr- и Xe-матриц, содержащих  $O_2$ , наблюдался излучательный переход молекулярного кислорода ( $A^3\Sigma_u^+ \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ ).

В экспериментах с матрицами, содержащими  $H_2S$ , Смарджевский [90] наблюдал ХЛ, спектры которой приведены на рис. 8. В случае Ar- и Kr-матриц ХЛ обусловлена излучательными переходами  $S_2(B^3\Sigma_u^- \rightarrow X^3\Sigma_g^-)$  в области 365—560 нм. Такую же излучательную систему обнаружили авторы работ [83, 84] при нагревании фотолизированных Ar-матриц, содержащих молекулы  $OCS$  и  $CS_2$ .

Основным в механизме ХЛ Смарджевский, как и авторы [83, 84], считал рекомбинацию атомов серы в основном состоянии. Однако из газофазных исследований известно, что  $B^3\Sigma_u^-$ -состояние  $S_2$  не заселяется непосредственно при взаимодействии двух атомов  $S(^3P)$ . Для преодоления указанной трудности допускают, что при рекомбинации атомов  $S(^3P)$  образуется  $S_2$  в преддиссоциативном состоянии  $1_u$ , потенциальная кривая которого пересекается с потенциальной кривой состояния  $B^3\Sigma_u^-$ . Далее в результате безызлучательного перехода возникает состояние  $B^3\Sigma_u^-$ :



Результаты работы [90] показывают, что влияние природы матрицы на протекание реакций рекомбинации атомов O и S существенно

различно. Действительно, величина произведения массы на радиус атома серы более чем в 4 раза превышает соответствующую величину для атома кислорода и поэтому, естественно, ожидать меньшую подвижность атомов S по сравнению с атомами O. Диаметр атома кислорода составляет  $\sim 1,2$  Å, т. е. приблизительно равен или несколько меньше среднего диаметра междоузлия твердого криптона (1,28 Å) и значительно меньше соответствующего расстояния в твердом ксеноне (1,39 Å) при 4 К. Размеры же атома серы (2,45 Å), а также большая его масса затрудняют диффузию последнего во всех трех матрицах до процесса нагревания образца. Таким образом, наличие хемилюминесценции  $S_2$  и отсутствие свечения  $O_2$  в твердом Хе объясняется различной скоростью диффузии атомов S и O в матрице Хе при низких температурах.

Матричные эффекты второго типа, обусловленные взаимодействием примесных частиц и вещества матрицы, имеют более сложную природу. Так, в экспериментах по изучению ХЛ молекул  $S_2$  структурные спектры наблюдали в Ag- и Kг-матрицах, для Хе-матрицы был получен неожиданный результат — вместо прогрессии узких полос спектр ХЛ представлял собой широкую бесструктурную полосу в области 365–532 нм (рис. 8, спектр С).

В работе [90] рассмотрены две возможные причины уширения полосы. Одна из них — флуоресценция из колебательно нерелаксированных состояний. В Хе-матрице, где диаметр вакансий достигает 4,34 Å, два атома серы могут рекомбинировать при нагревании матрицы, образуя возбужденную молекулу  $S_2$ , размеры которой в состоянии  $B^3\Sigma_u^-$  ( $\sim 4,2$  Å) могут быть меньше пространственной области, занимаемой вакансией. Если излучательное время такой частицы мало, то высоко-возбужденные колебательные состояния ( $v' \leq 9$ ) не смогут быть потушены и внесут вклад в спектр излучения. Отсутствие низкочастотных колебаний и короткое время жизни  $S_2^*$  ( $45,0 \pm 0,6$  нс) подтверждают возможность конкуренции флуоресценции  $S_2(B^3\Sigma_u^- \rightarrow X^3\Sigma_g^-)$  с процессами безызлучательной колебательной релаксации. В рассматриваемом случае суперпозиция  $(n+1)$  франк-кондоновских максимумов излучения от каждого из возбужденных  $v_n'$ -уровней даст суммарный эффект уширения в синюю область спектра флуоресценции  $S_2$ . В случае же Ag- и Kг-матриц, имеющих меньшие диаметры вакансий соответственно 3,76 и 3,99 Å, колебательно-возбужденные состояния будут тушиться в результате столкновений.

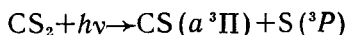
Альтернативное объяснение уширения флуоресцентных линий, предложенное автором работы [90], допускает образование ван-дер-ваальсового комплекса  $S_2^* - \text{Xe}$ .

Эмиттеры ХЛ и электронные переходы, ответственные за излучение полос в области 490–870 и 385–600 нм при нагревании матриц, содержащих атомы серы и кислорода, были установлены в работе [91]. Найдено, что свечение обусловлено переходами  $c^1\Sigma^- \rightarrow a^1\Delta$  и  $^1A^3\Delta \rightarrow X^3\Sigma^-$  молекул SO, образующихся в реакциях рекомбинации атомов серы и кислорода. Расшифровка спектров основана на результатах экспериментов с изотопами  $^{18}\text{O}_2$  и  $^2\text{H}$ , показавших, что излучающая молекула не содержит атомов водорода и включает один атом кислорода. В качестве первичного фотодетектора в работе [91] использовали оптический многоканальный анализатор, что позволило следить в реальном масштабе времени за поведением сразу нескольких ХЛ-систем.

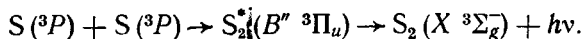
Ли и Пиментел [89] расширили спектральный диапазон наблюдения ХЛ, обусловленной реакциями с участием атомов серы на ближнюю ИК-область. В спектре ХЛ, наблюдаемой в интервале 8–44 К при нагревании фотолизованных Ag-, Kг- и  $\text{SF}_6$ -матриц, содержащих молекулы  $\text{CS}_2$  и  $\text{OCS}$ , зарегистрировали три прогрессии. Прогрессию в области 340–552 нм связали с известным [83, 84, 86, 90] излучательным переходом молекулы  $S_2$ :  $B^3\Sigma_u^-(B''^3\Pi_u) \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ , а две новые полосы в области 558–689 и 668–875 нм отождествили соответственно с переходами  $A'^3\Delta_u \rightarrow X^3\Sigma_g^-$  и  $c^1\Sigma_u^- \rightarrow a^1\Delta_g$ .



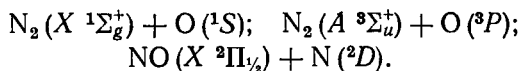
Спектры флуоресценции и рекомбинационного излучения молекулы  $S_2$ , регистрируемые при фотолизе светом с  $\lambda=257,3$  нм (импульсный лазер на  $Ag^+$  с удвоением частоты) смесей  $CS_2/Ag$ , замороженных при 15 К, наблюдали в работе [92]. Эти спектры содержат две серии колебательных полос, приписанных переходам молекулы  $S_2$ :  $B^3\Sigma_u^- \rightarrow X^3\Sigma_g^-$  и  $B''^3\Pi_u \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ . Механизм возбуждения включает первичную фотодиссоциацию молекулы  $CS_2$ :



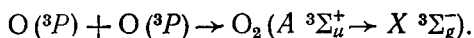
и последующий процесс рекомбинационной люминесценции:



Обнаружены ХЛ-системы, включающие оксиды азота [93] и углерода [94, 95]. При нагревании фотолизованной аргоновой матрицы, содержащей молекулы  $NO_2$  и  $O_2$ , регистрируются две излучающие системы  $NO_2$  и  $O_2$ . Облучение при 7,5 К  $Ag$ -матрицы, содержащей  $N_2O$ , светом с длиной волны 147 нм сопровождается испусканием полос Вегарда — Каплана молекулы  $N_2(A^3\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+)$ , флуоресценцией атомов кислорода ( $^1S \rightarrow ^1D$ ) и азота ( $^2D \rightarrow ^4S$ ) [94]. Отсюда следует, что первичными процессами фотолиза  $N_2O$  являются процессы:

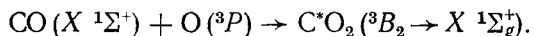


При нагревании облученных образцов, начиная с 9 К, регистрируется ХЛ, обусловленная реакцией рекомбинации атомов кислорода



При условиях эксперимента [94] расстояние между атомами кислорода оценили в 50 Å — атомам кислорода необходимо совершить около 170 хаотических перемещений, чтобы преодолеть разделяющее их пространство и вступить в реакцию.

В присутствии  $CO$  спектр ХЛ изменяется — вместо излучательного перехода  $O_2$  регистрируется континуум в области 380–500 нм, обусловленный испусканием молекулы  $CO_2$ , возбуждаемой в реакции



Изучен фотолиз  $CO_2$  в  $Ne$ -,  $Ag$ - и  $Kr$ -матрицах при 4,5 К УФ-светом ( $\lambda=147$  нм) и реакции, протекающие при последующем нагревании образцов [95]. Спектр ХЛ состоит из четырех полос системы Герцберга  $O_2(A^3\Sigma_u^+ \rightarrow X^3\Sigma_g^-)$ , которые отсутствуют в спектре фотолюминесценции. Было показано, что рекомбинация атомов  $O(^3P)$  при облучении  $CO_2$  в твердых  $Ag$  или  $Kr$  не происходит даже в том случае, если фотолиз проводится при 30 или 40 К. Необходимым условием является увеличение температуры образца. В то же время в  $Ne$ -матрице процесс рекомбинации атомов кислорода, проявляющийся в ХЛ, протекает в изотермических условиях уже при 4,5 К. Такое поведение нельзя было объяснить различной жесткостью матриц, поскольку она одинакова у  $Ne$  при 4,2 К и  $Kr$  при 20 К. Авторы [95] предложили модель, согласно которой атомы кислорода в  $Ne$ -матрице не вступают во взаимодействие с атомами инертного газа, а в случае  $Ag$ -,  $Kr$ - и  $He$ -матриц стабилизируются за счет образования оксидов соответствующего благородного газа.

Предположение об образовании ван-дер-ваальсовых комплексов высказывалось ранее в работе [96], в которой люминесценцию, возбуждаемую синхротронным излучением, приписали излучательным переходам  $AgO$  и  $KrO$ . Обнаружено образование  $HeO$  в аргоновой матрице, содержащей  $He$ ,  $CO_2$  или  $O_2$ , при УФ-фотолизе светом с  $\lambda=121,5$  нм [97]. В спектре фотолюминесценции замороженной смеси  $Ag/He/CO_2$  наблюдали систему полос, соответствующую переходу  $HeO$  в области 520–570 нм ( $d^1\Sigma^+ \rightarrow a^1\Sigma^+$ ) и полосы Камерона, отвечающие  $CO$ .

Круг ХЛ-систем в криогенных матрицах постоянно расширяется. Интересны работы по моделированию в лабораторных условиях процессов, происходящих в газопылевых облаках в межзвездном пространстве. Подобного рода исследования имеют принципиальное значение для нашего понимания химической и пребиотической эволюции [10]. Так, в [98] при нагревании аргоновых матриц, содержащих пары воды и (или) аммиака, облученных при 10 К светом водородной лампы ( $\lambda \approx 150 \div 170$  нм), обнаружили ХЛ молекул  $O_2$ , NO,  $N_2$  и NH. Возникновение электронно-возбужденных двухатомных молекул при нагревании фотолизированных матриц во всех случаях за исключением NH и  $\beta$ -полос NO объяснили диффузией и последующей рекомбинацией атомов азота и кислорода в основном состоянии. В аналогичных экспериментах со смесями Ag/ $CH_4$ / $H_2O$ , также имитирующими шубу «грязного льда» на пылинках в плотных туманностях, наряду с системой  $O_2$  в спектре ХЛ наблюдали полосы Камерона, обусловленные переходами  $a^3\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$  CO, а также неидентифицированные полосы, которые позже [99] отождествили с излучательными переходами частицы  $C_2$ :  $d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u$ .

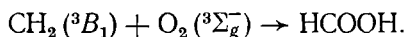
В химии атомарного углерода много нерешенных проблем, что в первую очередь объясняется трудностью получения атомов С и их высокой реакционной способностью. Скорость химического процесса можно значительно уменьшить путем охлаждения реакционной системы. Именно так и поступили авторы [99], применив метод матричной изоляции при исследовании динамики реакций с участием продуктов УФ-фотолиза цианазиды. Образующиеся высокоактивные промежуточные продукты идентифицировали на основе данных, полученных методами ИК-спектроскопии и низкотемпературной ХЛ. Источником атомов углерода служил  $NCN_3$ , диссоциирующий при фотолизе. Первое сообщение о ХЛ при нагревании Ag-матрицы, содержащей продукты фотолиза  $NCN_3$ , принадлежит авторам [100], которые установили, что первичным продуктом фоторазложения цианазиды является радикал  $NCN$ .

В спектре ХЛ [99], регистрируемой с использованием оптического многоканального анализатора при нагревании фотолизированной аргоновой матрицы, содержащей  $NCN_3$ , обнаружили 5 полос Свана  $C_2(d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u)$ , полосы, обусловленные излучением радикала  $CCN(A^2\Delta_i \rightarrow X^2\Pi_i)$  и атома азота ( $^2D \rightarrow ^4S$ ). Было показано, что атомы  $N(^2D)$  в основном появляются в процессе термического разложения  $N_3$ -радикала, образующегося при фотолизе в форме метастабильного циклического изомера. Схема реакций, протекающих при фотолизе  $NCN_3$  и последующем нагревании матрицы, отображена на рис. 9. Авторы [99] пришли к выводу, что, несмотря на сложность процесса, фотолиз цианазиды может служить мощным источником атома углерода.

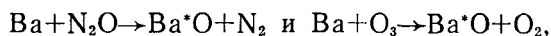
За последние 10 лет была обнаружена низкотемпературная твердофазная хемилюминесценция некоторых двухатомных ( $O_2$ ,  $S_2$ , CO, CS) и трехатомных ( $NO_2$ ,  $SO_2$ ,  $CO_2$ ,  $CCN$ ) молекул, образующихся в результате термически индуцированной диффузии и последующего взаимодействия высокоактивных частиц, стабилизированных в криогенных матрицах. Отчетливо прослеживается тенденция к распространению ХЛ-методики для исследования низкотемпературных реакций с участием многоатомных молекул. Первые результаты на этом пути уже получены — так в рассмотренной выше работе [81] обнаружена ХЛ этилена. Далее, при нагревании УФ-облученной при 8 К Ag-матрицы, содержащей диазометан и кислород, обнаружена ХЛ [101], в спектре которой наряду с известным излучением  $O_2(A'^3\Delta_u \rightarrow X^3\Sigma_g^-)$  наблюдали две новые прогрессии в области 310–360 и 390–490 нм.

Анализ изотопных сдвигов в экспериментах с  $^{18}O_2$  позволяет двояко интерпретировать колебательные числа  $v''$  для обеих излучательных систем. Полученные спектроскопические параметры указывают на принадлежность наблюдаемых прогрессий к переходам  $a^3A'' \rightarrow X^1A'$  и  $A'^1A' \rightarrow A^1A''$  молекулы  $HSOON$ . Это первое (не только хемилюминесцентное, но и при использовании любых других способов возбуждения)

наблюдение таких переходов муравьиной кислоты, молекулы которой возбуждаются в аргоновой матрице в реакции



Во всех ранее рассмотренных сообщениях о низкотемпературной ХЛ в криогенных матрицах исследовали реакции, начальной стадией которых являлась рекомбинация радикалов. Недавно обнаруженная хемилюминесценция ВаО, возбуждаемая в реакциях



дает представление о новом классе ХЛ-реакций, механизм которых включает передачу атома [88].

Для аргоновой матрицы, содержащей атомы бария и окислитель ( $N_2O$  или  $O_3$ ), обнаружено резкое увеличение температуры образца при его нагревании. Матрицы, содержащие Ba и  $N_2O$  (или  $O_3$ ), при

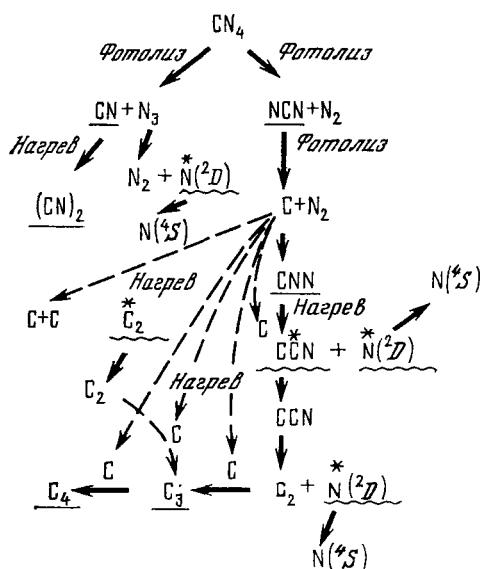
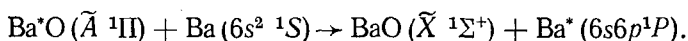


Рис. 9. Механизм реакции с участием продуктов фотолиза  $\text{NCN}_3$  в аргоновой матрице [99]. Прямой линией подчеркнуты данные ИК-измерений, волнистой — результаты, полученные с использованием оптической многоканальной аппаратуры

температуре около 15 К неожиданно резко (в течение нескольких секунд) разогреваются до 40 К, что приводит к испарению образца. Хемилюминесценция обычно регистрируется, начиная с температуры 8 К, далее ее интенсивность монотонно растет по мере увеличения температуры. В интервале 13–15 К наблюдается резкий подъем интенсивности свечения, а последующий скачкообразный рост температуры образца сопровождается экстремально ярким излучением. По мнению авторов [102] причиной такого быстрого роста температуры матрицы является разложение неустойчивых окислителей  $N_2O$  или  $O_3$ , катализируемое оксидом или атомами бария.

Локальный разогрев и испарение даже небольших фрагментов матрицы при упомянутых экзотермических процессах приводит к потере вакуума в пространстве, окружающем образец, и, как следствие — к нагреву и испарению всей матрицы. Это явление ограничивает температурную область записи спектров ХЛ интервалом 10–13 К. Однако оказалось, что спектры свечения, полученные в процессах осаждения образца, идентичны спектрам ХЛ при нагревании матрицы. Две молекулярные прогрессии ВаО с  $\nu_{00}=17\,035$  и  $17\,195\text{ см}^{-1}$  и  $\omega_e''=657$  и  $651\text{ см}^{-1}$  были обнаружены в спектре ХЛ. Их связали с излучательными переходами  $\tilde{A}^1\Sigma^+ \rightarrow \tilde{X}^1\Sigma^+$  молекулы Ва\*О, стабилизированной в различных положениях по отношению к матричному окружению. Не исключали также возможность перехода  $\tilde{A}^1\Sigma^+ \rightarrow \tilde{X}^1\Sigma^+$ . Предполагаемый механизм возбуждения молекул ВаО включает заселение в результате химических реакций одного или двух синглетных состояний ( $\tilde{A}^1\Sigma^+$  и/или

$\tilde{A}'^1\Pi$ ) с последующей быстрой интеркомбинационной конверсией в состояние  $\tilde{a}^3\Sigma^+$ . Наблюдали также излучательный переход атома  $Ba(6s6p^1P) \rightarrow (6s^2^1S)$ . Возбуждение происходит в результате передачи энергии от электронно-возбужденной молекулы  $Ba^*O$  к атому бария:



Имеется существенная разница между реакциями передачи атома и реакциями рекомбинации радикалов. Для первых — правила запрета менее жесткие, что обеспечивает существование нескольких реакционных каналов. В случае радикальной реакции весь избыток энергии сосредоточен в возбужденном продукте, в то время как в реакции с переносом атома имеет место распределение энергии между продуктами. Пути релаксации таких возбужденных продуктов могут быть непосредственно изучены ХЛ-методом.

#### V. ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В УГЛЕВОДОРОДНЫХ МАТРИЦАХ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 77 К И ВЫШЕ

Наряду с исследованием ХЛ-реакций в криогенных матрицах изучалась также ХЛ в низкотемпературных системах. Имеется серия работ, посвященная изучению ХЛ, возникающей в результате воздействия потока активного азота на поверхность замороженных при 77 К углеводов [103—108].

При действии активного азота на поверхность замороженных бензола, фтор- и хлорбензола Деволдер [103, 104] наблюдал ХЛ, спектр которой совпадает со спектром фосфоресценции соответственно бензонитрила, смеси трех изомеров фторбензонитрила и смеси изомеров хлорбензонитрила.

Были исследованы также спектры ХЛ поликристаллического бензола с добавками нафталина, карбазола, ацетофенона и бензальдегида, для которых энергия фосфоресцентного триплетного состояния ниже соответствующей энергии для бензонитрила. Наблюдавшиеся при этом спектры ХЛ зависели от концентрации добавок. При высоких концентрациях добавок ( $\sim 10^{-1}$  М) наблюдали только спектр фосфоресценции добавки, тогда как при низких концентрациях ( $\sim 10^{-4}$  М) регистрировали как фосфоресценцию добавки, так и бензонитрила. Это показывает, что триплетные состояния добавки и бензонитрила заселяются в конкурирующих процессах и что добавка может играть роль тушителя по отношению к триплетному состоянию бензонитрила. На основании того, что интенсивность ХЛ оказалась пропорциональной квадрату концентрации атомов азота  $N(^4S)$  в потоке активного азота, а также известного факта, что  $A^3\Sigma_u^+$ -состояние молекулы  $N_2$  является весьма эффективным донором энергии, был предложен следующий двухступенчатый механизм возбуждения ХЛ. На холодной поверхности бензола происходит рекомбинация атомов N с образованием молекул в триплетном состоянии  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  и с последующим переносом энергии на фосфоресцентное состояние добавки или бензонитрила, образованного из бензола в процессе химической реакции.

Изучение ХЛ-реакций активного азота с углеводородами, начатое в работах [103, 104], было продолжено в спектроскопическом исследовании [105]. Соотнесение спектров ХЛ, выполненное в работах [103, 104], было подтверждено данными параллельно проведенного исследования реакций активного азота со смешанными поликристаллами (ароматическая поликристаллическая основа, активированная соответствующими производными бензонитрила). Было высказано предположение, что при образовании бензонитрила в ходе реакции в качестве промежуточного продукта выступает фенильный радикал.

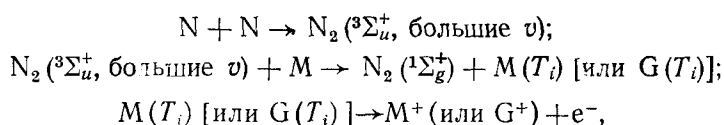
В работе [107] сообщается об исследовании природы так называемой замедленной люминесценции, возникающей в результате реакции активного азота с поликристаллическими смесями ароматических соединений при 77 К. При действии потока активного азота на предвари-

тельно сконденсированные на холодной поверхности углеводороды наблюдается ХЛ, подобная описанной в работах [103–105]. Если далее прекратить подачу азота и создать в системе вакуум ( $\sim 10^{-2}$  мм рт. ст.), то свечение экспоненциально затухает в течение нескольких минут до очень низкого, но не нулевого уровня. Это остаточное свечение и назвали замедленной люминесценцией по аналогии с хорошо известной замедленной люминесценцией, наблюдаемой после ионизации твердых тел УФ- или  $\gamma$ -излучением.

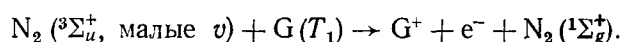
Изучали три типа замедленной люминесценции: изотермическую люминесценцию при 77 К; изотермическую люминесценцию, стимулированную видимым или ИК-светом, и термолюминесценцию.

Были изучены смеси (примесь+матрица): нафталин+бензол, нафталин+бензол- $d_6$ , ацетофенон+бензол- $d_6$ , бензонитрил+фторбензол, *n*-цианотолуол+толуол. Найдено, что спектр замедленной люминесценции совпадает со спектром фосфоресценции молекул добавок.

При введении в образец эффективных акцепторов электронов —  $\text{CCl}_4$  или бензилхлорида — ни интенсивность, ни спектральный состав ХЛ при взаимодействии активного азота с углеводородами не изменялись, в то время как изотермическая люминесценция очень сильно ослаблялась, а стимулированная люминесценция не наблюдалась вообще. Полученные экспериментальные результаты объяснили на основе представлений о ионизации смешанных поликристаллических образцов при 77 К в процессе первичной реакции активного азота с охлажденной поверхностью углеводородов. Предположили два возможных механизма хемиионизации: либо путем передачи энергии от высоких колебательных уровней  $^3\Sigma_u^+$  молекул азота на высокоэнергетические триплетные уровни ( $T_i$ ) молекул матрицы (М) или добавки (G):



либо в результате триплет-триплетной аннигиляции добавки с молекулой  $\text{N}_2(^3\Sigma_u^+)$ , релаксировавшей в состояние с низкими колебательными уровнями:



В работе [107] наряду с уже обсуждавшимися в работах [103–106] результатами приведены дополнительные данные по исследованию реакций активного азота с углеводородами хемилюминесцентным методом и методом ЭПР. Установлено, что фазовое состояние матрицы играет существенную роль в механизме возбуждения триплетного состояния добавки. Так, в поликристаллических матрицах — и в ароматических (бензол, толуол, пиридин), и в алифатических (циклогексан) — спектр ХЛ состоит из фосфоресценции добавок (в случае толуола наблюдались одновременно флуоресценция бензильного радикала и фосфоресценция толуола). В стеклообразных же матрицах (этанол, метилциклогексан, изопентан) ХЛ не наблюдалась. В спектрах ЭПР были обнаружены в основном радикалы циклогексанильного типа.

Основная трудность в установлении механизма взаимодействия активного азота с органическими соединениями заключается главным образом в существовании нескольких реакционноспособных частиц в активном азоте, генерируемом СВЧ-разрядом в газообразном  $\text{N}_2$ . Такими частицами являются долгоживущие атомы  $\text{N}(^4\text{S})$  и молекулы  $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+)$ . Имеется сообщение о простом методе получения «чистого»  $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+)$  путем пропускания активного азота через ловушку, заполненную жидким азотом [108]. Этим методом осуществляется очистка  $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+)$  от атомов азота благодаря рекомбинации последних на холодной поверхности ловушки. Дессо [108] наблюдала ХЛ при взаимодействии  $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+)$  с бензолом, хлор- и фторбензолом при 77 К. Спектр

ХЛ, полученный в экспериментах с бензолом, совпадал со спектром фосфоресценции бензола сдвинутым в область низких частот, на основании чего был сделан вывод, что в качестве эмиттера ХЛ в данном случае выступает заряженный переходный комплекс  $N_2(A^3\Sigma_u^+)^{\pm} \dots C_6H_6^{\mp}$ .

Такая интерпретация явления вызвала возражение у японских ученых [109]. Они исследовали спектр ХЛ, регистрируемой при 77 К в реакциях  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  с бензолом, толуолом, а также с указанными матрицами, содержащими биацетил. Если бы эмиттером свечения был предложенный Дессо заряженный переходный комплекс  $N_2(A^3\Sigma_u^+)^{\pm} \dots C_6H_6^{\mp}$ , образующийся на поверхности твердого бензола, то дезактивация его электронно-возбужденного состояния путем передачи энергии примесным молекулам была бы неэффективной из-за локализации комплекса в бензольной матрице. Однако было показано, что введение биацетила в твердый бензол заметно подавляет свечение чистого бензола и приводит к появлению характерной фосфоресценции биацетила [109]. Этот результат свидетельствует о миграции энергии триплетного возбуждения на большое расстояние в твердом бензоле. Авторы [109] пришли к заключению, что ХЛ, сопровождающая реакцию  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  с твердым бензолом, обусловлена некоторыми продуктами, образующимися в матрице бензола — возможно изомерами бензола.

Отсутствие ХЛ в реакциях  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  с твердым гексаном или циклогексаном при 77 К, а также очень слабая (в 1000 раз меньше, чем в бензоле) фосфоресценция биацетила (0,1 мол. %), свидетельствуют о том, что либо отсутствует передача энергии от  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  к алканам, либо не происходит миграции энергии триплетного возбуждения в исследованных твердых матрицах.

Хемилюминесценцию в стеклообразной углеводородной матрице при температурах выше 77 К наблюдали впервые в работе [110]. При нагревании УФ-облученного стекла, содержащего дифенилдиазометан и кислород, наблюдали излучение голубого цвета, спектр которого совпадает со спектром фосфоресценции бензофенона. В образцах, очищенных от кислорода, свечение отсутствует. На основании полученных результатов, а также учитывая, что нагревание матрицы проводили спустя несколько часов после облучения, сделали вывод о принадлежности наблюдаемого свечения ХЛ, сопровождающей реакцию кислорода и фотолитически полученного дифенилметилена. Протекание этой же ХЛ-реакции наблюдали при нагревании фотолизированного при 77 К  $10^{-4}$  М раствора дифенилдиазометана в 2-метилтетрагидрофуране [111]. Хотя в этих работах и высказывалось предположение, что эмиттером ХЛ является бензофенон в триплетном состоянии, однако спектр ХЛ опубликован не был.

При размораживании стеклообразного фреона-113 (выбранного из-за высокой растворимости в нем  $O_2$ ), содержащего фотолитически полученный при 77 К дифенилкарбен, Турро с сотр. [112] впервые наблюдали видимую глазом в затемненной комнате вспышку света, которая длилась 5—15 с. С помощью оптического многоканального анализатора было установлено, что ХЛ наблюдается не только в реакции  $O_2$  с дифенилкарбеном, но и при окислении фенилтрифторметилкарбена или фенилхлоркарбена.

Спектр ХЛ качественно совпадает со спектром фосфоресценции кетона, являющегося источником карбена: бензофенона при фотолизе дифенилдиазометана, тетрафенилоксирана, 2,2,4,4-тетрафенилоксетана или дифенилкетена; трифторацетофенона при фотолизе фенилтрифторметилдиазирена; хлорбензальдегида при фотолизе фенилхлордиазирена. Спектры ХЛ имеют аномальное распределение интенсивностей компонент по сравнению с фотолюминесценцией соответствующих кетонов. Природа этого интересного явления не выяснена, но по мнению авторов [112] причиной его может служить жесткая матрица фторуглеродного стекла, затрудняющая (0,0)-переход из-за особой геометрии хемивозбужденного кетона.

Установлено, что ХЛ можно наблюдать и при 77 К, а не только при нагревании стеклообразной матрицы [112]. Это указывает на низкую энергию активации процесса. Предполагается, что реакция протекает через стадию образования (при взаимодействии карбена с  $O_2$ ) интермедиата Криге  $Ph_2C=O^+-O^-$ , взаимодействие которого с  $O_2$  дает кетон (в том числе электронно-возбужденный) и озон. Последний экспериментально не обнаружен, а только постулирован.

В работе [112] делается заключение, что ХЛ при взаимодействии карбенов с  $O_2$  является общим явлением, независящим от мультиплетности карбена и источника его получения.

\* \* \*

Итак, в работах по исследованию низкотемпературной ХЛ получены важные данные о подвижности и реакционной способности ряда атомов и молекул при сверхнизких температурах. Очень высокой оказалась способность к диффузии атомов азота, кислорода, серы, углерода, бария в матрицах инертных газов — уже при 5–10 К они диффундируют на расстояние в несколько десятков ангстрем за сравнительно короткие промежутки времени (минуты — десятки минут).

Проявляемый в последние годы повышенный интерес к ХЛ в криогенных матрицах обусловлен возможностью получения уникальной информации. Это, в первую очередь, относится к спектроскопической идентификации новых, часто другими методами не наблюдаемых, электронно-возбужденных состояний. Следует отметить, что спектры ХЛ в матрицах благородных газов имеют тонкую структуру подобно спектрам газофазного свечения. Эта особенность низкотемпературной твердофазной ХЛ дает возможность с большой точностью устанавливать эмиттеры свечения, пути протекания и энергетику реакций. Хемилюминесценция дает информацию о заселенности возбужденных состояний и позволяет судить о самых тонких особенностях элементарного акта реакции, а также о влиянии матриц различной природы на релаксационные процессы. Таким образом, исследования низкотемпературной ХЛ вносят значительный вклад в понимание роли электронного возбуждения в экзотермических реакциях в твердых матрицах.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Минков Г. Замороженные свободные радикалы./Пер. с англ. Под ред. В. Н. Кондратьева и В. Л. Тальрозе. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 218 с.
2. Образование и стабилизация свободных радикалов/Под ред. А. Басса и Г. Бройды. Пер. с англ. Под. ред. В. Н. Кондратьева и В. Л. Тальрозе. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 622 с.
3. Гольданский В. И.//Успехи химии. 1975. Т. 44. С. 2121.
4. Goldanskii V. I.//Ann. Rev. Phys. Chem. 1976. V. 27. P. 85.
5. Сергеев Г. Б., Батюк В. А. Криохимия. М.: Химия, 1978. 296 с.
6. Крейдок С., Хинчклиф А. Матричная изоляция./Пер. с англ. Под ред. О. М. Нefeldова и Р. Н. Щелокова. М.: Мир, 1978. 173 с.
7. Криохимия./Под ред. М. Москoviца и Г. Озина. Пер. с англ. Под ред. Г. Б. Сергеева. М.: Мир, 1979. 594 с.
8. Perutz R. N.//Chem. Rev. 1985. V. 85. № 2. P. 77.
9. Perutz R. N.//Ibid. P. 97.
10. Гольданский В. И., Трахтенберг Л. И., Флеров В. Н. Туннельные явления в химической физике. М.: Наука, 1986. 296 с.
11. Казаков В. П., Паршин Г. С., Лотник С. В.//Докл. АН СССР. 1977. Т. 236. № 2. С. 379.
12. Казаков В. П., Паршин Г. С., Гусев Ю. К. и др.//Докл. АН СССР. 1978. Т. 239. № 6. С. 1397.
13. Лотник С. В., Каплан А. М., Казаков В. П.//Физика и химия стекла. 1982. Т. 8, № 5. С. 614.
14. Казаков В. П., Караваев А. Д., Лотник С. В., Паршин Г. С.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 8. С. 1924.
15. Лотник С. В., Каплан А. М., Казаков В. П.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. № 3. С. 536.
16. Лотник С. В., Булгаков Р. Г., Яковлев В. Н. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. № 3. С. 718.
17. Лотник С. В., Казаков В. П., Толстиков Г. А.//Докл. АН СССР. 1985. Т. 284. № 2. С. 382.

18. Kaplan A. M., Shvedchikov A. P., Lotnik S. V., Kazakov V. P.//Thermochim. acta. 1985. V. 93. P. 303.
19. Казаков В. П., Толстиков Г. А., Лотник С. В.//Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 3. С. 788.
20. Лотник С. В., Казаков В. П.//Изв. АН СССР. Сер. физ. 1987. Т. 51. № 3. С. 568.
21. Jablonski A.//Z. Phys. 1935. B. 94. S. 38.
22. Lewis G. N., Lipkin D.//J. Amer. Chem. Soc. 1941. V. 63. P. 3232.
23. Terenin A. N.//Acta Phys. URSS. 1943. V. 18. P. 210.
24. Lewis G. N., Kasha M.//J. Amer. Chem. Soc. 1944. V. 66. P. 2100.
25. Dewar J.//Proc. Roy. Soc. A. 1901. V. 68. P. 360.
26. Moissan H., Dewar J.//Compt. rend. 1903. T. 136. № 11. P. 641.
27. Dewar J., Jones H. O.//Proc. Roy. Soc. A. 1910. V. 83. P. 526.
28. Dewar J., Jones H. O.//Ibid. 1911. V. 85. P. 574.
29. Liveing G. D., Dewar J.//Phil. Mag. 1894. V. 38. P. 235.
30. Vegard L.//Nature. 1924. V. 113. P. 716.
31. McLennan J. C., McLeod J. H.//Proc. Roy. Soc. A. 1927. V. 115. P. 209.
32. Babcock H. D.//Astrophys. J. 1923. V. 57. P. 209.
33. McLennan J. C.//Proc. Roy. Soc. A. 1928. V. 120. P. 327.
34. Schmidt G. C.//Ann. Phys. 1896. B. 58. S. 103.
35. Lavin G. J., Bates J. R.//Proc. Nat. Acad. Sci. 1930. V. 16. P. 804.
36. Lunt R. W., Mills J. E.//Trans. Faraday Soc. 1935. V. 31. P. 786.
37. Broida H. P., Pellam J. R.//Phys. Rev. 1954. V. 95. P. 845.
38. Whittle E., Dows D. A., Pimentel G. C.//J. Chem. Phys. 1954. V. 22. P. 1943.
39. Norman I., Porter G.//Proc. Roy. Soc. A. 1955. V. 230. P. 399.
40. Matrix isolation spectroscopy/Eds A. J. Barnes, W. J. Orvill-Thomas, A. Müller, R. Gaudres. L.: Reidel, 1981. 605 p.
41. Vibrational spectroscopy on trapped species/Ed. H. E. Hallam. L.: Wiley, 1973. 430 p.
42. Meyer B. Low temperature spectroscopy. Amsterdam: Elsevier, 1971. 653 p.
43. Rare gas solids./Eds M. L. Klein, J. A. Venables. L.: Acad. Press, 1976. V. 1. 607 p.
44. Milligan D. E., Jacox M. E.//Molecular spectroscopy. Modern research./Eds K. N. Rao, C. W. Matthews. N. Y.: Acad. Press, 1972. P. 216.
45. Jacox M. E.//Reviews of chemical intermediates/Ed. O. P. Strausz. Weinheim: Verl. Chem. 1978. V. 2. P. 1.
46. Andrews L.//Annu. Rev. Phys. Chem. 1979. V. 30. P. 79.
47. Downs A. J., Peake S. C.//Mol. Spectrosc. (Chem. Soc. London). 1973. V. 1. P. 523.
48. Herzfeld C. M., Broida H. P.//Phys. Rev. 1956. V. 101. P. 606.
49. Bass A. M., Broida H. P.//Ibid. 1956. V. 101. P. 1740.
50. Broida H. P., Lutes O. S.//J. Chem. Phys. 1956. V. 24. P. 484.
51. Broida H. P., Peyron M.//J. Phys. Radium. 1957. V. 18. P. 593.
52. Broida H. P., Peyron M.//Ibid. 1958. V. 19. P. 480.
53. Broida H. P., Peyron M.//J. Chem. Phys. 1958. V. 28. P. 725.
54. Peyron M., Broida H. P.//Ibid. 1959. V. 30. P. 139.
55. Peyron M., Hörl E. M., Brown J., Broida H. P.//Ibid. P. 1304.
56. Broida H. P., Peyron M.//Ibid. 1960. V. 32. P. 1068.
57. Schoen L. J., Rebbert R. E.//J. Mol. Spectrosc. 1958. V. 3. P. 417.
58. Hörl E. M.//Ibid. P. 425.
59. Schoen L. J., Broida H. P.//J. Chem. Phys. 1960. V. 32. P. 1184.
60. Tinti D. S., Robinson G. W.//Ibid. 1968. V. 49. P. 3229.
61. Fontana B. J.//J. Appl. Phys. 1958. V. 29. P. 1668.
62. Fontana B. J.//J. Chem. Phys. 1959. V. 31. P. 148.
63. Hemstreet R. A., Hamilton J. R.//Ibid. 1961. V. 34. P. 948.
64. Brocklehurst B., Pimentel G. C.//Ibid. 1962. V. 36. P. 2040.
65. Oehler O., Smith D. A., Dressler K.//Ibid. 1977. V. 66. P. 2097.
66. Cole T., Harding J. T., Pellam J. R., Yost D. M.//Ibid. 1957. V. 27. P. 593.
67. Cole T., McConnell H. M.//Ibid. 1958. V. 29. P. 451.
68. Delannoy D. D., Tribbollet B., Valadier F., Erbeia A.//Ibid. 1978. V. 68. P. 2252.
69. Adrian F. J.//Phys. Rev. 1962. V. 127. P. 837.
70. Faure E., Tribbollet B., Vincent F. et al.//J. Phys. Lett. 1979. T. 40. № 21. P. 555.
71. Tribbollet B., Valadier F.//J. Phys. (France). 1981. T. 42. P. 673.
72. Гордон Е. Б., Межов-Деглин Л. П., Пугачев О. Ф.//Письма в ЖЭТФ. 1974. Т. 19. Вып. 2. С. 103.
73. Гордон Е. Б., Межов-Деглин Л. П., Пугачев О. Ф., Хмеленко В. В.//ЖЭТФ. 1977. Т. 73. Вып. 3. С. 952.
74. Gordon E. B., Khmelenko V. V., Pelmenov A. A., Pugachev O. F.//Physics. 1981. V. 108B. P. 1311.
75. Gordon E. B., Lemenev A. A., Pugachev O. F., Khmelenko V. V.//Chem. Phys. 1981. V. 61. № 1—2. P. 35.
76. Гордон Е. Б., Пельменев А. А., Пугачев О. Ф., Хмеленко В. В.//Всесоюз. совещ. по молекулярной люминесценции и ее применениям: Тез. докл. Харьков, 1982. С. 69.
77. Гордон Е. Б., Пельменев А. А., Пугачев О. Ф., Хмеленко В. В.//Всесоюз. науч. совещ. по химии низких температур: Тез. докл. М.: Изд-во МГУ, 1985. С. 246.
78. Milligan D. E., Pimentel G. C.//J. Chem. Phys. 1958. V. 29. P. 1405.
79. Goldfarb T. D., Pimentel G. C.//Ibid. 1960. V. 33. P. 105.
80. Goldfarb T. D., Pimentel G. C.//J. Amer. Chem. Soc. 1960. V. 82. P. 1865.



81. Lee Y.-P., Pimentel G. C.//J. Chem. Phys. 1981. V. 75. P. 4241.
82. Barnes A. J., Hallam H. E., Howells J. D. R.//J. Mol. Struct. 1974. V. 23. P. 463.
83. Brom J. M., Lepak E. J.//Chem. Phys. Lett. 1976. V. 41. P. 185.
84. Fournier J., Lalo C., Deson J., Vermeil C.//J. Chem. Phys. 1977. V. 66. P. 2656.
85. Lalo C., Hellner L., Deson J., Vermeil C.//J. chim. Phys. phys.-chim. Biol. 1976. T. 73. N. 3. P. 237.
86. Long S. R., Pimentel G. C.//J. Chem. Phys. 1977. V. 66. P. 2219.
87. Richards J. L., Johnson P. M.//Ibid. 1976. V. 65. P. 3948.
88. Lee Y.-P., Pimentel G. C.//Ibid. 1978. V. 69. P. 3063.
89. Lee Y.-P., Pimentel G. C.//Ibid. 1979. V. 70. P. 692.
90. Smardzewski R. R.//Ibid. 1978. V. 68. P. 2878.
91. Tevault D. E., Smardzewski R. R.//Ibid. 1978. V. 69. P. 3182.
92. Hamaguchi H., Tasumi M.//Chem. Phys. Lett. 1982. V. 91. P. 406.
93. Fournier J., Deson J., Vermeil C.//J. Chem. Phys. 1977. V. 67. P. 5688.
94. Fournier J., Deson J., Vermeil C., Pimentel G. C.//Ibid. 1979. V. 70. P. 5726.
95. Fournier J., Mohammed H. H., Deson J., Maillard D.//Chem. Phys. 1982. V. 70. N 1—2. P. 39.
96. Taylor R. V., Scott W. F., Findly P. R. et al.//J. Chem. Phys. 1981. V. 74. P. 3718.
97. Scott W. F., Walker W. C.//Ibid. 1984. V. 81. P. 4903.
98. Bult C. E. R. M., Van de, Allamandola L. J., Baas F. et al.//J. Mol. Struct. 1980. V. 61. P. 235.
99. Krogh O. D., Ward C. H., Holenbeck J. M.//J. Phys. Chem. 1982. V. 86. P. 2892.
100. Milligan D. E., Jacox M. E., Bass A. M.//Ibid. 1965. V. 43. P. 3149.
101. Lee Y.-P., Pimentel G. C.//Ibid. 1981. V. 74. P. 4851.
102. Long S. R., Lee Y.-P., Krogh O. D., Pimentel G. C.//Ibid. 1982. V. 77. P. 226.
103. Devolder P.//J. Luminescence. 1980. V. 21. N 2. P. 177.
104. Devolder P.//J. Mol. Struct. 1980. V. 61. P. 111.
105. Devolder P.//Spectrochim. Acta. A. 1980. V. 36. N 8. P. 783.
106. Devolder P., Dupret Ch.//J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt I. 1981. V. 77. P. 1013.
107. Devolder P., Dessaux O., Goudmand P.//J. Photochem. 1981. V. 15. N 4. P. 265.
108. Dessaux O.//J. chim. Phys. phys.-chim. Biol. 1970. T. 60. P. 1137.
109. Mitsumori K., Hiraoka K.//Bull. Chem. Soc. Jap. 1983. V. 56. N 2. P. 588.
110. Trozzolo A. M., Murray R. W., Wasserman E.//J. Amer. Chem. Soc. 1962. V. 84. P. 4990.
111. Trozzolo A. M., Gibbons W. A.//Ibid. 1967. V. 89. P. 239.
112. Turro N. J., Butcher J. A., Hefferon G. J.//Photochem. and Photobiol. 1981. V. 34. P. 517.

Институт химии  
Башкирского филиала  
АН СССР