

Современные приложения метода матричной изоляции для изучения радикальных частиц, генерированных в атом-молекулярных химических реакциях

Е.Я.Мисочко, А.В.Акимов, И.У.Гольдшлегер

Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской области, факс (096) 524–9676

Обсуждены возможности использования трансляционной подвижности атомов водорода, кислорода и фтора в кристаллах и твердых матрицах инертных газов для инициирования твердофазных криохимических реакций с их участием и изучения стабилизированных промежуточных частиц, генерируемых в таких реакциях. Рассмотрены основные спектроскопические методы исследования стабилизированных частиц. Особое внимание уделено установлению спектроскопических характеристик, необходимых для надежной идентификации и определения структуры новых реакционных интермедиатов. Обсуждены методические подходы к решению этой задачи. Приведены примеры их успешной реализации различными группами исследователей.

Библиография — 205 ссылок.

Оглавление

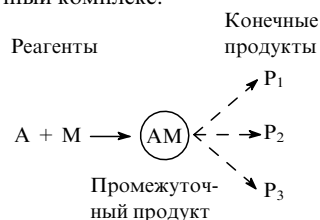
I. Введение	262
II. Низкотемпературная спектроскопия матрично-изолированных частиц как инструмент для изучения реакционных интермедиатов	264
III. Трансляционная подвижность атомов водорода, фтора и кислорода в кристаллах и твердых матрицах инертных газов	270
IV. Химические реакции с участием атомов водорода	271
V. Химические реакции с участием атомов фтора	274
VI. Химические реакции с участием атомов кислорода	281
VII. Заключение	283

I. Введение

Атом-молекулярные химические реакции играют важную роль в различных химических и биологических процессах. Поэтому таким реакциям уделяют значительное внимание в прикладных и фундаментальных исследованиях. Константы скорости большинства практически важных атом-молекулярных реакций в газовой фазе были определены экспериментально еще во второй половине прошлого века. Между тем механизмы разрыва и образования новых связей в реакциях такого типа не всегда удается описать на молекулярном

уровне из-за отсутствия информации о динамике реагирующих систем в окрестности переходного состояния.

Одним из направлений современной химической физики является изучение динамики атом-молекулярных химических реакций, в которых образованию конечных продуктов предшествует связывание реагентов в долгоживущий (по сравнению с периодом внутримолекулярных колебаний) промежуточный комплекс.



Особый интерес представляет изучение промежуточных частиц (радикальных интермедиатов), участвующих в таких реакциях. Это обусловлено заметным, а в ряде случаев определяющим влиянием, которое данные частицы оказывают на количественные соотношения между конечными продуктами реакций и на распределение энергии по их внутренним степеням свободы. Экспериментальные кинетические данные, а также квантово-химические расчеты реакций такого типа в газовой фазе указывают на существование различных реакционных интермедиатов. Тем не менее для большинства изучаемых реакций спектроскопические данные

Е.Я.Мисочко. Кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, руководитель группы криохимии ИПХФ РАН. Телефон: (096)720–4959, доб. 1404, e-mail: misochko@icp.ac.ru

А.В.Акимов. Кандидат физико-математических наук, научный сотрудник того же института. Телефон: (096)720–4959, доб. 1404, e-mail: shura@icp.ac.ru

И.У.Гольдшлегер. Кандидат физико-математических наук, научный сотрудник того же института. Телефон: (096)720–4959, доб. 1404, e-mail: ilya@icp.ac.ru

Область научных интересов авторов: химические реакции при сверхнизких температурах, молекулярная (ИК-, ЭПР, оптическая) спектроскопия, фотохимия, квантовая химия.

Дата поступления 10 октября 2002 г.

о промежуточных частицах отсутствуют. Регистрировать подобные интермедиаты в газовой фазе непросто: в силу высоких столкновительных энергий реагентов в реакциях, протекающих в обычных условиях, промежуточные продукты являются короткоживущими.

Для получения информации о реакционной динамике элементарных процессов в газовой фазе традиционно используют метод молекулярных пучков, с помощью которого измеряют энергетическое и угловое распределения продуктов, образующихся в столкновительных реакциях типа атом + молекула. Однако такой эксперимент дает косвенную информацию о реакционных интермедиатах, поскольку поведение реагирующей системы в области переходного состояния восстанавливают из данных о состоянии конечных продуктов реакции. В основе технически более сложных методов, сочетающих сверхзвуковое охлаждение газовых пучков и спектроскопию высокого временного разрешения,^{1,2} лежит идея изучения химической динамики системы с временным разрешением более коротким, чем характерные времена внутримолекулярных движений. Это позволяет получать информацию о поверхности потенциальной энергии (ППЭ) реакций вблизи переходного состояния. Но такие методы применимы к узкому кругу объектов из-за высоких требований к чувствительности и временному разрешению при измерениях в условиях, когда система «замораживается» в фемтосекундном временном интервале.

Другой подход к изучению короткоживущих промежуточных частиц в газовой фазе состоит в замораживании реакционных интермедиатов при криогенных температурах. Простейший вариант заключается в быстром замораживании в избытке инертного газа продуктов реакции в газовой фазе. Использование инертных газов в качестве твердых матриц для спектроскопических исследований радикальных частиц было предложено в работах исследовательских групп под руководством Пиментела и Портера в 1954 г.^{3,4} Эти работы положили начало интенсивному развитию метода матричной изоляции. Для подавляющего большинства частиц трансляционная подвижность в матрицах инертных газов отсутствует вплоть до температуры плавления (сублимации) кристалла инертного газа, что позволяет накапливать достаточное количество радикалов для их регистрации стационарными спектроскопическими методами. Спектроскопические данные о большинстве известных свободных радикалов были получены именно этим способом, их регулярно обобщают и систематизируют.⁵ Существенное ограничение данного метода состоит в том, что изучаемые частицы взаимодействуют с кристаллическим окружением, а это неизбежно ведет к изменениям их спектроскопических характеристик. Поэтому спектроскопия в газовых пучках дает более точную информацию о тонких деталях молекулярной структуры и свойствах реакционных интермедиатов. Тем не менее метод матричной изоляции в силу универсальности и возможности использования стационарного спектроскопического оборудования для обнаружения и получения первичных характеристик новых молекулярных структур можно рассматривать как один из фундаментальных методов исследования в таких областях как химическая физика и молекулярная спектроскопия.

На протяжении последних 50 лет идея матричной изоляции радикальных частиц получила развитие как в поисках новых условий генерации реакционных интермедиатов, так и в разнообразии спектроскопических методов их исследований. В частности, эти направления рассмотрены в обзорных работах^{6–8}. Еще в середине 1960-х годов Миллиган и Джакокс⁹ предположили, что если бы атомы легких элементов (например, водорода) обладали достаточно высокой трансляционной подвижностью в низкотемпературных матрицах, то можно было бы стабилизировать реакционные интерме-

диаты, генерируя их в реакциях подвижных атомов с изолированными в инертной матрице молекулами другого реагента непосредственно в твердой матрице.

Действительно, в условиях сверхнизких температур (≤ 50 К) твердая матрица выполняет роль инертного микро-реактора, обеспечивающего быструю релаксацию избыточной энергии реакции и предотвращающего разлет продуктов. В матрице создаются идеальные условия для стабилизации короткоживущих в газовой фазе реакционных интермедиатов. Для иллюстрации этой идеи Миллиган и Джакокс в спектроскопических исследованиях продуктов фотолиза молекул HI в разбавленных твердых смесях Ag/HI/O₂ впервые определили колебательные частоты радикальной частицы HO₂[•]. Авторы считали, что этот радикал образуется в результате реакции мигрирующего фотогенерированного атома водорода с молекулой кислорода, изолированной в инертной матрице



С появлением в последнее десятилетие новых экспериментальных данных о подвижности различных атомов в криогенных кристаллах и твердых матрицах эта идея получила импульс для дальнейшего развития. С начала 1990-х годов появилось значительное число работ, посвященных изучению условий генерации атомов в твердых матрицах путем фотолиза изолированных молекул. Было установлено, что в ряде случаев «клеточный эффект», препятствующий фотодиссоциации молекул в твердых телах, незначителен и генерирование атомов в инертных матрицах может происходить с квантовыми выходами, близкими к единице. Данные многих работ имеют качественный характер и допускают неоднозначную интерпретацию с точки зрения физических механизмов. Тем не менее они свидетельствуют о возможности миграции ряда атомов на значительные расстояния в кристаллах и матрицах инертных газов. Результаты таких работ были обобщены в обзоре¹⁰, в котором также рассмотрены возможные механизмы трансляционной подвижности атомов при сверхнизких температурах: миграция и термализация трансляционно-возбужденного «горячего» атома, образующегося при фотодиссоциации молекулы прекурсора; термическая и фотостимулированная диффузия атомов.

В данном обзоре обсуждены возможности использования подвижных атомов в твердых криогенных матрицах для генерации реакционных интермедиатов и их изучения. Приведены данные о подвижности различных атомов, представлены методические подходы, нацеленные на решение этой задачи, и даны примеры их успешной реализации.

Рассмотрены химические взаимодействия с участием только трех химически активных атомов — водорода, фтора и кислорода, участвующих в различных практически важных реакциях. Относительно простое электронное строение этих атомов облегчает анализ различных элементарных процессов с их участием. Рассмотрены два типа подвижных атомов с точки зрения их химических реакций в твердых матрицах (кристаллах) инертных газов, а именно трансляционно-возбужденные «горячие» атомы и диффундирующие термализованные атомы.

Для генерации реакционных интермедиатов путем твердофазной химической реакции в условиях сверхнизких температур и кристаллического окружения необходимо выполнение следующих условий:

— приготовленный образец должен содержать изолированные молекулы реагента и фотолитического прекурсора атомов;

— атом должен быть способен мигрировать в твердой матрице;

— атом должен обладать энергией, достаточной для преодоления реакционного барьера.

Эти условия показывают взаимосвязь методов матричной изоляции и препаративной криохимии, которые имеют много общего в ряде методических вопросов, но в своей фундаментальной формулировке являются взаимоисключающими: матричная изоляция предполагает отсутствие химических превращений, а криохимия изучает особенности химических реакций при сверхнизких температурах.^{11, 12}

Авторы настоящего обзора рассматривают криохимические реакции подвижных атомов как способ генерации реакционных интермедиатов, а спектроскопические методы исследования — как способы изучения матрично-изолированных частиц. Такой подход определяет вопросы, которым уделено основное внимание в данной работе. Прежде всего, изучение химических превращений требует соответствующих кинетических измерений с целью установления основных реакционных каналов в реагирующей системе и идентификации продуктов первичных и последующих реакций. Вместе с тем при использовании спектроскопических методов исследования необходимо определить соответствующие спектроскопические характеристики частиц, по которым их можно достоверно идентифицировать. Последнее наиболее актуально при изучении новых частиц, которые не удавалось наблюдать ранее другими способами.

Метод изотопного замещения традиционно применяют при анализе колебательных спектров и спектров ЭПР. До последнего времени анализ спектров изотопзамещенных частиц одинакового стехиометрического состава использовали в большинстве случаев в качестве единственного объективного аргумента при идентификации и установлении структуры новых стабилизированных частиц. Развитие вычислительной техники и разработка новых квантово-химических методов расчетов в последние 10–15 лет внесли принципиальные изменения в методику идентификации и характеристики стабилизированных интермедиатов. Экспериментальные данные о строении большинства химически активных промежуточных частиц ограничены, и это затрудняет проверку достоверности и точности расчетов. Отметим, что любой квантово-химический расчет следует рассматривать как предсказание до тех пор, пока он не будет подтвержден соответствующими экспериментальными данными. Однако, используя современные методы квантово-химических расчетов, можно надежно идентифицировать новые химические соединения на основании сравнения рассчитанных и экспериментальных спектроскопических данных. В настоящем обзоре комбинированному использованию экспериментальных (спектроскопических и кинетических) данных и результатов квантово-химических расчетов применительно к изучению реакционных интермедиатов уделено особое внимание.

II. Низкотемпературная спектроскопия матрично-изолированных частиц как инструмент для изучения реакционных интермедиатов

1. Колебательная спектроскопия

Абсорбционная ИК-спектроскопия — наиболее распространенный метод изучения матрично-изолированных частиц. При использовании этого метода предполагают, что взаимодействие примесных частиц с решеткой инертного газа слабое и оно не оказывает существенного влияния на структуру и колебательную динамику исследуемых частиц. В работе¹³ проанализированы относительные матричные сдвиги колебательных частот (отношение разности частот молекулярного колебания в твердой матрице и в газовой фазе к

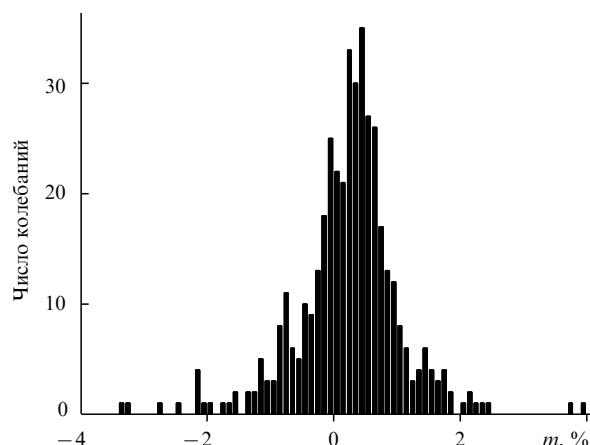


Рис. 1. Относительные матричные сдвиги (m) частот колебаний интермедиатов, изолированных в матрице аргона.¹³

частоте колебаний в газовой фазе) для различных молекул и радикалов. Матричные сдвиги большинства молекул находятся в диапазоне от -2 до 2% (рис. 1). Среднее значение матричного сдвига для представленной выборки составляет $\sim 0.5\%$, а дисперсия не превышает 1% . Величина и знак матричного сдвига связаны с характером межмолекулярных взаимодействий частицы с ее окружением. В ряде случаев кроме статических взаимодействий гость–хозяин необходимо учитывать и динамические эффекты. Современные представления о методах расчетов матричных сдвигов рассмотрены в работах^{14, 15}.

В работе¹⁶ проведен сравнительный анализ точности расчетов колебательных частот различных молекулярных соединений с использованием наиболее распространенных неэмпирических вычислительных методов (в гармоническом приближении). Показано, что метод функционала плотности B3LYP обеспечивает точность расчетов фундаментальных частот, сопоставимую с точностью расчетов частот методом CCSD(T). Так, среднее отклонение частот, рассчитанных методом B3LYP/cc-pVDZ, от соответствующих частот, измеренных в газовой фазе, составляет $\sim 5\%$, а в расчетах на уровне CCSD(T)/cc-pVDZ относительная погрешность достигает 1.5% . Вместе с тем все используемые методы дают значительный разброс отклонений (дисперсия отклонений от экспериментальных значений достигает $10–12\%$). Наибольшие сложности представляет расчет колебаний легких атомов (в частности, атома водорода) в многоатомных молекулах.

Возможности ИК-спектроскопии расширяются по мере развития технической базы, и в настоящее время этот метод позволяет надежно регистрировать изучаемые молекулярные объекты при концентрациях, достаточных для их пространственной изоляции в твердой матрице. Традиционным способом получения твердых образцов инертного газа, содержащих изолированные примесные молекулы, является конденсация газовых молекулярных пучков в вакууме на подложку, охлажденную до гелиевых температур. Получаемые тонкие пленки инертного газа имеют поликристаллическую морфологию, они характеризуются наличием неравновесных дефектов и большой удельной поверхностью. Обычно такие пленки называют «твердой матрицей», но при этом имеют в виду их фундаментальное отличие от кристаллов, приготовленных в термодинамически равновесных условиях. Именно вследствие неравновесных условий конденсации и низких концентраций примесных частиц удается внедрить в матрицу практически любые частицы и избежать их агрегации. Ближний порядок в окрестности

внедренных в твердую матрицу малых примесных молекул отвечает, как правило, примеси замещения или примеси внедрения в положение O_h в гранецентрированной кубической решетке (ГЦК) инертного газа.¹⁴ Примесная частица, внедренная в твердую матрицу, считается изолированной, если среди ее ближайших соседей не содержится аналогичной частицы. При статистическом распределении внедренных молекул в узлах замещения кристаллической ГЦК-решетки вероятность ее пространственной изоляции (p) определяется выражением

$$p \approx 1 - zx_m,$$

где $z = 12$ — число атомов в первой координационной сфере, окружающей примесную молекулу, x_m — относительная концентрация примесных частиц ($x_m = [m]/[Ar]$). Чтобы иметь в образце 99% изолированных частиц, необходимо использовать их концентрации $x_m < 10^{-3}$. В условиях эксперимента число стабилизированных димеров примесных молекул и их кластеров более высоких порядков значительно превышает статистическое значение. Обычно это объясняют ограниченной подвижностью молекул на поверхности растущей пленки в процессе конденсации, а также их взаимодействием в газовой смеси. При наличии только ван-дер-ваальсовых взаимодействий между молекулами доля кластеров по отношению к изолированным молекулам составляет, как правило, 1–5% при разбавлении $x_m \approx 5 \cdot 10^{-4}$. Если молекулы способны образовывать кластеры с водородной связью (например, NH_3 и HCN (см.^{17–19})), то эта доля увеличивается до 10–20%.

Чувствительность ИК-спектроскопических измерений для стандартного спектрального диапазона 400–4000 cm^{-1} в условиях матричной изоляции исследуемых частиц можно оценить, исходя из характерных значений интегральной интенсивности $B \approx 10^7$ $cm \cdot mol^{-1}$ и спектральной полуширины $\Delta \approx 3$ cm^{-1} полос поглощения. При оптической плотности $D > 2 \cdot 10^{-3}$ этим значениям отвечает измеряемое число частиц $N > 5 \cdot 10^{14} cm^{-2}$. При толщине пленки матрицы ~ 100 μm такая чувствительность отвечает средней относительной концентрации регистрируемых частиц $> 10^{-6}$. Эти значения позволяют использовать в ИК-измерениях низкие концентрации молекул реагентов, достаточные для их пространственной изоляции. При обычно используемых относительных концентрациях примесных молекул $\sim 10^{-3}$ – 10^{-4} возможны надежная регистрация слабых полос в ИК-спектре (с интегральным коэффициентом поглощения $\sim 10^5$ – 10^6 $cm \cdot mol^{-1}$), а также измерения изменений концентраций исходных реагентов в ходе химических превращений с погрешностью не ниже 0.5%.

Методом ИК-спектроскопии можно регистрировать частицы различных типов (молекулы, радикалы, ионы, молекулярные комплексы). Поэтому он служит универсальным инструментом для кинетических измерений. Возможности этого метода применительно к кинетическому разделению полос в ИК-спектре продуктов реакций подвижных атомов были продемонстрированы на примере реакций атомов фтора с молекулами CO в твердом аргоне при 20 К.^{20,21} В условиях, когда только один из реагентов (атом фтора) подвижен в матрице, основную роль в расходе реагентов играют следующие реакции:



первичная реакция атомов



вторичная реакция атомов



Наблюдаемые в эксперименте изменения интенсивностей полос в ИК-спектре молекулярного реагента (молекулы CO) и продуктов реакций соответствуют этой простой кинетической схеме: на начальной стадии рост серии полос молекулярного продукта (F_2CO) происходит квадратично относительно роста интенсивностей полос радикалов FCO^* и убывает молекулярного реагента. Это позволяет разделить кинетически ИК-полосы первичных и вторичных продуктов реакций подвижных атомов. Можно не только разделить, но и измерить абсолютные интенсивности полос, сопоставляя их рост с соответствующим уменьшением интенсивности полос молекул реагента. С учетом баланса масс для группы CO

$$\Delta[CO] = \Delta[FCO^*] + \Delta[F_2CO] \quad (3)$$

получаем линейное соотношение между интенсивностями полос продуктов A_{FCO^*} и A_{F_2CO} , нормированных на соответствующее уменьшение интенсивности полосы молекулярного реагента ΔA_{CO}

$$\frac{A_{FCO^*}}{\Delta A_{CO}} = -\beta_1 \frac{A_{F_2CO}}{\Delta A_{CO}} + \beta_2, \quad (4)$$

где β_1 и β_2 — отношения интегральных интенсивностей полос

$$\beta_1 = \frac{B_{FCO^*}}{B_{F_2CO}}, \quad \beta_2 = \frac{B_{FCO^*}}{B_{CO}}. \quad (5)$$

Поскольку отношение концентраций первичных и вторичных продуктов реакций меняется в ходе превращения, то из линейной зависимости относительных интенсивностей полос продуктов в уравнении (4) можно определить относительные коэффициенты поглощения для продуктов и реагента — B_{FCO^*}/B_{CO} и B_{F_2CO}/B_{CO} . Измерения показали,²⁰ что определенные таким способом интенсивности полос молекулярного продукта (F_2CO) согласуются с интенсивностями, найденными ранее другими методами, а интенсивности полос радикального продукта (FCO^*) достаточно хорошо согласуются со значениями, полученными в квантово-химических расчетах.

Несмотря на высокую чувствительность и универсальность метода ИК-спектроскопии при идентификации радикальных интермедиатов, а также при определении их структуры, исследователи сталкиваются с рядом трудностей. Так, при конденсации реакционных продуктов из газовой фазы не всегда удается надежно разделить и идентифицировать ИК-полосы разных продуктов. Как было отмечено выше, этой проблемы удается избежать, если реакции проводить непосредственно в твердой фазе. Другие трудности принципиального характера связаны с тем, что измеряемые методом ИК-спектроскопии колебательные частоты являются динамическими характеристиками молекулярных соединений. Поэтому в ряде случаев определение молекулярной структуры, исходя только из спектров колебаний, затруднено и необходима дополнительная информация. Это особенно актуально при изучении слабосвязанных молекулярных комплексов или различных изомерных и конформационных структур стабилизированных интермедиатов. Регистрировать характерные низкочастотные колебания ($\nu \leq 300$ cm^{-1}) в слабосвязанных комплексах с использованием обычной аппаратуры трудно. Более того, статические деформации структуры и динамическое влияние решетки обуславливают значительные сдвиги частот колебаний в комплексах.

При изучении различных изомерных структур одинакового стехиометрического состава необходимо учитывать слабые изменения колебательной динамики в различных изомерах, особенно если речь идет об изменениях положения атома водорода. В этом случае изменения характерных колебательных частот сравнимы с точностью расчетов.

Таблица 1. Рассчитанные и экспериментально найденные значения частоты колебаний и констант изотропных сверхтонких взаимодействий для структурных изомеров радикала $2\text{-C}_2\text{H}_2\text{F}^\bullet$. Расчеты проведены методом B3LYP/6-311++G(3df,2p).

Параметр (колебание)	Расчет ^a			Экспери- мент ^a	Экспери- мент ^b
	<i>trans</i> -2-C ₂ H ₂ F [•]	<i>cis</i> -2-C ₂ H ₂ F [•]	1-C ₂ H ₂ F [•]		
Частоты колебания, см ⁻¹					
1d' (CH _α валентное)	3307	3308	3236	3193	3178
2d' (CH _β валентное)	3184	3122	3111	3026	—
3d' (CC валентное)	1664	1678	1701	1631	1623
4d' (H _β CC деформационное) (CH ₂ деформационное)	1305	1291	1395	1263	1211
5d' (CF валентное)	1024	1093	1149	1070	1066
6d' (H _α CC деформационное) (CH ₂ качание)	779	734	943	698	678
7d' (FCC деформационное)	433	479	454	—	462
1d'' (угловое смещение)	883	827	831	785	785
2d'' (крутильные колебания)	661	645	615	643	631
Константа ИСТВ, мТл (см. ^o)					
a _F	10.12	6.69	13.37	6.50	7.30
a _{H_β}	1.69	3.81	4.16	3.86	3.81
a _{H_α}	0.14	0.17	1.20	0.25	—

^a Данные из работы ²²; расчет частот колебаний проведен в гармоническом приближении. ^b Частоты колебаний взяты из работы ²³; константы ИСТВ — из работы ²⁴. ^c Экспериментально измерены только абсолютные значения констант ИСТВ.

Поэтому идентификация изомерной формы стабилизированного радикала путем сравнения экспериментальных и расчетных колебательных спектров затруднена.

В качестве примера в табл. 1 приведены геометрические параметры, частоты колебаний и константы изотропных сверхтонких взаимодействий (ИСТВ) структурных изомеров радикала $2\text{-C}_2\text{H}_2\text{F}^\bullet$, генерированного в твердом аргоне в реакции подвижного атома фтора с молекулой C_2H_2 .²² Там же приведены данные более ранней работы ²³, в которой радикалы $2\text{-C}_2\text{H}_2\text{F}^\bullet$ были стабилизированы путем конденсации продуктов реакции в газовом разряде. При анализе динамики колебаний в модельной структуре изомера *trans*- $2\text{-C}_2\text{H}_2\text{F}^\bullet$ был сделан вывод,²³ что стабилизированный радикал отвечает этому изомеру. Однако как видно из таблицы, колебательные частоты изомеров, *trans*- $2\text{-C}_2\text{H}_2\text{F}^\bullet$ и *cis*- $2\text{-C}_2\text{H}_2\text{F}^\bullet$, рассчитанные современными квантово-химическими методами, близки, и наблюдаемые в экспериментах ИК-спектры невозможно отнести к конкретному изомеру даже с учетом аналогичных измерений для дейтерозамещенного аналога ($2\text{-C}_2\text{D}_2\text{F}^\bullet$). При сравнении спектров радикалов, полученных в работах ^{22,23}, видно, что все колебательные частоты примерно равны ($\pm 15 \text{ см}^{-1}$), за исключением относительно слабого деформационного колебания H_βCC , для которого разность частот составляет 52 см^{-1} . Однако сделать определенное заключение о причине такого различия не представляется возможным (или различные матричные сдвиги, обусловленные разными способами внедрения радикала в решетку, или это различные изомеры, или ошибочное отнесение слабой ИК-полосы!). Более того, с аналогичными трудностями сталкиваются при идентификации другого структурного изомера — $1\text{-C}_2\text{H}_2\text{F}^\bullet$, поскольку колебательные спектры всех трех частиц близки и не имеют характерных различий (см. табл. 1). Надежно установить структуру радикальных интермедиатов в двух рассмотренных выше случаях удастся только при комбинированном

использовании методов колебательной спектроскопии и ЭПР.^{22,25}

2. Спектроскопия ЭПР

Метод электронного парамагнитного резонанса широко применяют в различных приложениях метода матричной изоляции, а также в криохимических и радиационно-химических исследованиях. Ниже мы рассмотрим ключевые аспекты использования этого метода применительно к изучению матрично-изолированных реакционных интермедиатов.

Высокое спектральное разрешение и чувствительность метода ЭПР в условиях генерации радикальных интермедиатов в твердофазных реакциях подвижных атомов с изолированными молекулами реагентов обуславливают следующие факторы: идеальная изоляция стабилизированных радикалов и отсутствие близких радикальных пар (устраняется диполь-дипольное взаимодействие между радикалами); ядерные спины атомов аргона и неона (а также ^4Ne и молекул параводорода) равны нулю, поэтому на ядрах матрицы отсутствуют супер-сверхтонкие взаимодействия; быстрое (некогерентное) вращение радикалов в решетке, усредняющее анизотропные взаимодействия.

Эти факторы обусловлены как способом генерации радикалов, так и свойствами инертных матриц. В условиях идеальной изоляции радикалов индивидуальная ширина линий сверхтонкой структуры (СТС) в твердом аргоне не превышает 0.1 мТл , а в твердом параводороде $< 0.01 \text{ мТл}$. Поэтому спектральное разрешение в таких условиях не хуже, чем в жидкостях,²⁶ и гораздо выше, чем в органических кристаллах и стеклах.²⁷ Спектроскопические параметры этильных радикалов, измеренные в различных средах, приведены в табл. 2. Видно, что собственная ширина линий в спектрах радикалов, изолированных в твердом параводо-

Таблица 2. Характерная ширина линии ЭПР, параметры тензоров сверхтонкого взаимодействия (мТл) и g-фактора для радикала $C_2H_5^{\cdot}$ в разных средах.

Матрица	Способ генерации	Ширина линии	g-фактор	$ a_x ^a$	$ A_{\perp}^{\alpha} - A_{\parallel}^{\alpha} $	$ a_{\beta} $	$ A_{\perp}^{\beta} - A_{\parallel}^{\beta} $	Ссылки
p-H ₂ (> 99.5%)	УФ-Фотолиз C ₂ H ₅ I	0.02	2.0031 ($\Delta g \leq 0.0001$)	2.27	0.98	2.68	0.31	28
Ar	Реакция присоединения H + C ₂ H ₄	0.1	2.0023 ($\Delta g \leq 0.0003$)	2.28	1.02	2.68	0.28	29
C ₂ H ₆ (ж.)	Облучение электронами	0.01	2.0026	2.238	—	2.687	—	30
p-H ₂ (> 95%)	УФ-Фотолиз C ₂ H ₅ I	0.14	—	2.24	—	2.69	—	31
Ar	То же	0.2	—	1.99	—	2.65	—	32
Xe	Реакция присоединения H + C ₂ H ₄	0.3	2.0026 ($\Delta g \leq 0.0015$)	2.25	0.93	2.72	0.36	33
Xe	Реакция отрыва H + C ₂ H ₆	0.3	2.0028 ($\Delta g \leq 0.0024$)	2.20	0.96	2.70	0.31	33

^a Расчет по формуле $a = \frac{2A_{\perp} + A_{\parallel}}{3}$.

роде или аргоне, соизмерима с шириной линий в спектрах ЭПР, полученных в жидкой фазе.^{28–33}

Известно, что малоатомные частицы способны вращаться в твердых матрицах и кристаллах при сверхнизких температурах. В зависимости от размеров частиц и их положений в кристаллической решетке происходит как свободное вращение (с заселением ненулевых вращательных квантовых состояний), так и вращательная диффузия (некогерентное вращение), которую характеризуют временем вращательной корреляции τ_c . Быстрое некогерентное вращение радикалов в решетке усредняет анизотропные взаимодействия. Это обеспечивает высокое разрешение сверхтонкой структуры и возможность определения абсолютных значений констант ИСТВ, превышающих 0.1 мТл.

В качестве примера, иллюстрирующего влияние различных факторов на разрешение спектров ЭПР стабилизированных радикалов, на рис. 2 приведены спектры радикалов 2-C₂H₂F[•], генерированных в твердофазной реакции F + C₂H₂. Спектр 1 получен в матрице аргона с высокой концентрацией C₂H₂, а спектр 2 — в матрице криптона, имеющей магнитные ядра (ядерный спин атома ⁸³Kr равен 9/2). В первом случае большая часть молекул реагента (C₂H₂) содержится в виде димеров (и более сложных кластеров). В результате стабилизируются радикалы, связанные в комплексы с соседними молекулами C₂H₂. Взаимодействие в таких комплексах стабилизирует образовавшуюся структуру и затрудняет вращение радикала. По-видимому, по этой причине авторам

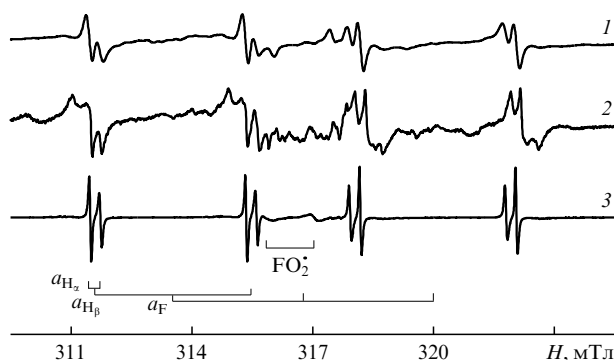


Рис. 2. Спектры ЭПР радикалов 2-C₂H₂F[•], полученных последовательным фотолизом при 15 К и отжигом образцов при 25 К.²² Спектры записаны при 30 К; показаны СТС радикалов 2-C₂H₂F[•] и FO₂. Образец: 1 — Ar:F₂:C₂H₂ = 300:1:1; 2 — Kr:F₂:C₂H₂ = 3000:1:1; 3 — Ar:F₂:C₂H₂ = 3000:1:1.

работы³⁴ ранее не удалось получить разрешенной сверхтонкой структуры этих радикалов в фотолизованных смесях состава Ar:F₂:C₂H₂(C₂D₂) = 200:1:1. Сверхтонкое расщепление 0.25 мТл на α -протоне радикала 2-C₂H₂F[•] удалось впервые наблюдать в твердом аргоне в условиях идеальной изоляции радикалов, генерированных в реакциях подвижных атомов (см. спектр 3 на рис. 2). В экспериментах с дейтерозамещенными аналогами ацетилена (C₂D₂ и C₂HD) проведено отнесение полного набора констант ИСТВ радикалов такого типа.²² Аналогично замороженные ван-дер-ваальсовы комплексы FCO[•]---(CO)_n получены в образцах с относительными концентрациями молекул реагентов [CO] > 10⁻³ (см.^{35,36}). Спектры ЭПР радикалов FCO[•] при 4.2 К — классический пример спектров ЭПР замороженных радикалов с большой анизотропией константы СТВ на атоме фтора. Недавно установлено,³⁷ что анизотропные спектры радикалов FCO[•] (аналогичные полученным авторами работ^{34,35}) в фотолизованных образцах Ar/F₂/CO с высоким содержанием молекул ([CO] > 5 · 10⁻³) не изменяются вплоть до 30 К. Однако в случае образцов с гораздо меньшим содержанием молекул реагентов ([CO] < 10⁻³) наблюдаются резкие изменения формы спектров ЭПР радикалов FCO[•] при изменении температур.

На рис. 3 представлены спектр ЭПР радикалов FCO[•], содержащий слабо изменяющийся с температурой анизотропный спектр, а также спектр радикалов, близкий к изотропному, ширина линий которого резко уменьшается с повышением температуры при T > 13 К. В образцах с относительной концентрацией молекул реагентов < 10⁻⁴ радикалы, дающие анизотропные спектры при высоких температурах, практически отсутствуют. Время τ_c изолированных радикалов, оцененное из изменения ширины линий в условиях быстрого некогерентного вращения, составляет ~ 10⁻⁹ с при 30 К. Усреднение внутренней анизотропии за счет быстрого вращения радикалов в инертных матрицах при сверхнизких температурах отмечали и в ряде других работ (см., например,^{38,39}). Эти примеры показывают, что в условиях идеальной изоляции радикальных частиц вследствие быстрого вращения радикалов уменьшается анизотропия магнитных взаимодействий не только радикалов малых размеров типа FCO[•], но и более сложных структур типа C₂H₂F[•].

Авторами работы²⁸ получены спектры ЭПР радикалов C₂H₅[•], изолированных в твердом параводороде (рис. 4). Достигнутое высокое спектральное разрешение (< 0.01 мТл) позволило определить анизотропные компоненты тензора СТВ в отсутствие вращения радикала как целого, а также разделить линии спектра, относящиеся к различным вращательным состояниям метильной группы. По температурным изменениям интенсивностей линий была определена враща-

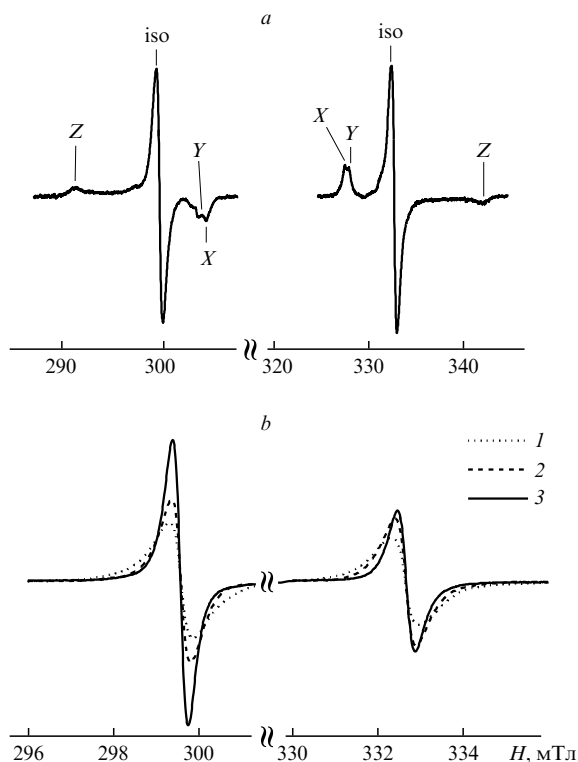


Рис. 3. Спектры ЭПР радикалов $\text{FCO}^\bullet$ в образцах $\text{Ag}:\text{F}_2:\text{CO} = 300:1:1$ (a) и $\text{Ag}:\text{F}_2:\text{CO} = 3000:1:1$ (b), записанные при 15 (1), 22,5 (2), 35 К (3).³⁷
X, Y, Z — компоненты тензора СТВ; iso — изотропная линия.

тельная постоянная в твердом водороде (5.3 ± 0.7 К), близкая к измеренной ранее методом ИК-спектроскопии в газовой фазе. Разрешенные спектры ЭПР 2-фторэтильных радикалов удается получить в твердом аргоне при условии их идеальной изоляции (рис. 5).⁴⁰ Быстрое (некогерентное) внутреннее вращение, а также зависимость констант ИСТВ от угла поворота

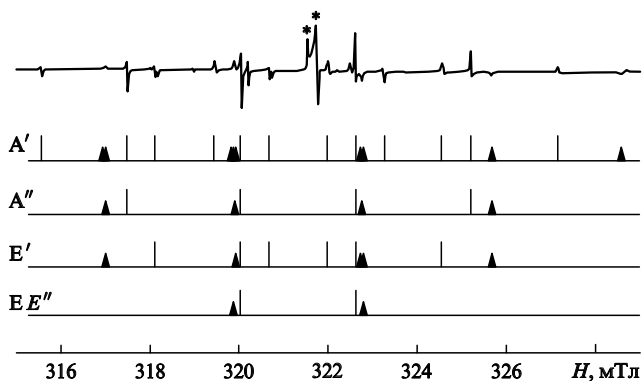


Рис. 4. Спектр ЭПР образца $n\text{-H}_2:\text{C}_2\text{H}_5\text{I} = 5000:1$ после УФ-фотолиза при 4,7 К.²⁸

Интенсивный сигнал в центре спектра, обозначенный звездочками, обусловлен наличием парамагнитных частиц в кварцевой ампуле. На диаграмме показаны рассчитанные положения компонент анизотропного спектра этильных радикалов в симметрии A' , A'' , E' и E'' . Вертикальными черточками и треугольниками отмечены положения компонент спектра этильных радикалов, в которых связь $\text{C}-\text{C}$ соответственно перпендикулярна и параллельна направлению внешнего магнитного поля.

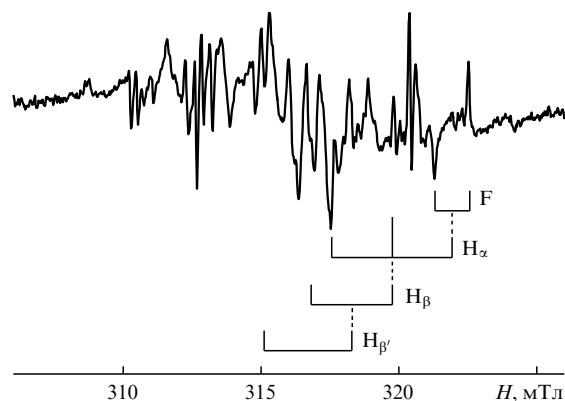


Рис. 5. Спектр ЭПР изолированных в твердом аргоне радикалов $2\text{-C}_2\text{H}_4\text{F}^\bullet$, генерированных в реакциях диффундирующих атомов фтора с молекулами C_2H_4 .⁴⁰

группы CH_2 относительно фрагмента CH_2F обуславливают резкую температурную зависимость ширины линий ЭПР в интервале от 20 до 35 К. При нагреве сохраняется анизотропия тензора СТВ атома фтора, поэтому изменение формы спектра обусловлено только внутренним вращением группы CH_2 . Изменение угла поворота модулирует СТВ, что приводит к температурному уширению линий. Из аррениусовской зависимости ширины линий оценен энергетический барьер внутреннего вращения $E_a \approx 920\text{--}1050$ Дж·моль⁻¹. Полученное значение близко к значению, рассчитанному в работе⁴¹ для свободного радикала в газовой фазе. Оно значительно меньше, чем измерено в вязких жидкостях (~ 4000 Дж·моль⁻¹).⁴²

Приведенные примеры показывают, что в условиях идеальной изоляции радикальных частиц в инертных матрицах, не содержащих магнитных ядер, можно определить основные параметры СТВ, а также охарактеризовать внутренние вращения фрагментов и групп в отсутствие вращения радикала как целого.

Измеряемые в экспериментах константы ИСТВ служат надежным структурно-чувствительным параметром для идентификации новых радикальных интермедиатов. Их структура может быть определена путем сравнения значений спектроскопических характеристик, измеряемых и рассчитанных современными квантово-химическими методами. Такой способ был обоснован в работах^{43–45} при анализе экспериментальных данных и результатов квантово-химических расчетов для радикалов различных типов. Показана практическая применимость метода функционала плотности в исследованиях взаимосвязи структуры и спектроскопических характеристик. Значения констант ИСТВ определяются распределением плотности неспаренного электрона на соответствующих магнитных ядрах молекулярной структуры. Поэтому эти характеристики весьма чувствительны к изменениям электронной волновой функции на магнитных ядрах. Погрешность расчета констант ИСТВ современными методами, как правило, не превышает 10%.⁴⁴ Расчеты колебательных частот могут быть выполнены с большей точностью, однако они гораздо менее чувствительны к изменениям электронной структуры. Это обстоятельство имеет принципиальное значение при идентификации и определении структуры реакционных интермедиатов по крайней мере в двух критических ситуациях. В первом случае речь идет об идентификации изомерной формы стабилизированного интермедиата. Характерным примером являются *цис*- и *транс*-изомеры радикала $2\text{-C}_2\text{H}_2\text{F}^\bullet$, колебательные спектры которых обсуждены выше. Из табл. 1 видно, что константы

ИСТВ радикалов, стабилизированных в твердом аргоне, отвечают *cis*-2-C₂H₂F[•], а не *trans*-2-C₂H₂F[•], как указано в работах^{24,34}. В данном случае как химическая интуиция (отнесение наблюдаемого спектра ЭПР было основано на предположении об аналогичном распределении электронной плотности в радикалах 2-C₂H₂F[•] и C₂H₃[•] и прогнозируемых термодинамических свойствах *цис*- и *транс*-изомеров), так и анализ колебаний²³ привели к ошибочному выводу. Впервые на это было указано в работе⁴³. Надежно идентифицировать другой структурный конформер — радикал 1-C₂H₂F[•] — можно только исходя из измерений констант ИСТВ. Внедрение атома фтора в α-положение ведет к возрастанию константы ИСТВ *a_F* в два раза (при одновременном увеличении констант ИСТВ на протонах) по сравнению с аналогичными константами для изомеров 2-C₂H₂F[•].

Другая практически важная задача — определение структуры слабосвязанных радикал-молекулярных комплексов. В ряде работ^{46,47} (детальный анализ которых будет проведен ниже) было показано, что продукты реакций отрыва атома водорода типа от молекул RH стабилизируются в матрицах в виде радикал-молекулярных комплексов R[•]---HF. С учетом спектрального разрешения, которое может быть достигнуто в инертных матрицах, метод ЭПР представляется перспективным для исследования структуры подобных интермедиатов. Если расстояние между радикалом и молекулой в комплексе не превышает 0.3 нм и ширина индивидуальных компонент СТС ≤ 0.1 мТл, то в спектрах ЭПР можно наблюдать разрешенные линии сверхтонкой структуры взаимодействий неспаренного электрона радикала с магнитными ядрами другой молекулы (ядерный спин атомов H и F молекулы HF равен 1/2). Константы магнитных взаимодействий весьма чувствительны к расстояниям и ориентации фрагментов в комплексе, поэтому удается надежно определить их структуру, а в ряде случаев также тип и характерные времена заторможенных внутренних движений фрагментов в комплексе.

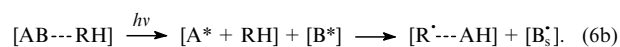
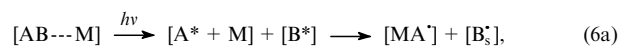
3. Оптическая спектроскопия и фотоиндуцированные превращения стабилизированных реакционных интермедиатов

Оптические исследования в криогенных матрицах используют главным образом в следующих областях: спектроскопия электронно-возбужденных состояний; фотоиницирование химических превращений в комплексах молекулярных реагентов; генерация радикальных частиц при фотодиссоциации изолированных молекул и фотоиндуцированная внутри-молекулярная конверсия изолированных частиц; фотостимулированная трансляционная подвижность атомов.

На электронные и электронно-колебательные переходы в конденсированной фазе значительное влияние оказывает окружающая среда, даже если изучаемые молекулярные объекты изолированы в инертных матрицах. По этой причине спектроскопические исследования матрично-изолированных частиц сфокусированы в большей степени на изучении механизмов релаксации энергии возбуждения в твердой фазе (см. обзор⁴⁸), чем на спектроскопической характеристике возбужденных состояний. Кроме этого технические трудности, обусловленные сильным рассеянием видимого и УФ-излучения мелкокристаллическими матричными пленками, а также эффекты безызлучательной релаксации в матрицах снижают чувствительность абсорбционной спектроскопии и ограничивают использование лазерной индуцированной флуоресценции (ЛИФ) в таких исследованиях. Большинство спектроскопических данных о возбужденных состояниях радикальных частиц получены в исследованиях в газовой фазе методами ЛИФ и лазерного магнитного резонанса, которые характеризуются высокой чувствитель-

ностью и возможностью спектрального и временного разрешения. В твердых матрицах детально исследованы радикалы OH[•] (см.⁴⁹), CN[•] (см.^{50,51}) и ClO₂[•] (см.^{52–54}). Были изучены возмущения нижних электронных состояний матричным окружением и динамика релаксационных процессов.

Фотоиндуцированные превращения в молекулярных комплексах — интересная область криохимии. Основная идея таких исследований заключается в предварительном приготовлении в матрице молекулярных комплексов реагентов. Последующие химические превращения в комплексах инициируют фотовозбуждением одного из реагентов. В большинстве случаев эти исследования ограничиваются идентификацией реакционных продуктов и определением относительных выходов основных реакционных каналов.⁵⁵ Описание превращений на молекулярном уровне, рассматривающее динамику молекулярных перестроек и релаксацию энергии в решетке, — весьма сложная задача. Подходы для молекулярно-динамического моделирования таких превращений с использованием полумпирических методов расчетов ППЭ реакций рассмотрены в обзоре⁵⁶. Если исходными реагентами выступают молекулы, то результатом химических превращений, происходящих внутри матричной клетки, также будут молекулярные продукты. Чтобы стабилизировать радикальные интермедиаты, один из радикальных фрагментов реагирующей системы должен выходить из реакционной клетки и стабилизироваться за ее пределами. Например, при фотодиссоциации двухатомной молекулы (AB) в комплексе с реагентом (M) возможно образование радикалов присоединения или радикал-молекулярных комплексов, если один из атомов стабилизируется за пределами реакционной клетки:



Однако работы различных групп исследователей (см., например,^{57–59}) показали, что при фотолизе молекул галогенов, связанных в комплекс с молекулами другого реагента, образуются преимущественно молекулярные продукты, а выход радикальных пар в реакциях типа (6a) и (6b) ничтожно мал. Такой результат был ожидаем для комплексов, содержащих молекулы тяжелых галогенов — Cl, Br и I. Вместе с тем в комплексах с молекулами галогеноводородов (HI, HBr) или F₂ реакционные каналы типа (6a) и (6b) могут быть значительными вследствие уменьшения клеточного эффекта для атомов водорода и фтора по сравнению с атомами тяжелых галогенов.⁶⁰

Фотолиз изолированных молекул в криогенных матрицах — традиционный способ генерирования стабилизированных радикалов. Спектроскопические данные для радикальных частиц, полученных таким способом, служили основой для их дальнейшего исследования (см., например,⁶). Вместе с тем клеточный эффект, препятствующий пространственному разделению продуктов фотодиссоциации, образование близких радикальных пар, а также фотолиз первичных продуктов фотораспада уменьшают эффективность генерации стабилизированных радикалов и усложняют интерпретацию спектроскопических и кинетических данных.

Другой метод, используемый для генерации новых матрично-изолированных частиц, заключается в фотовозбуждении изолированной частицы, вследствие которого происходят внутримолекулярные перестройки. В отличие от газовой фазы, фотовозбуждение в полосу диссоциативного поглощения в условиях кристаллического окружения, препятствующего пространственному разделению фрагментов фотодиссоциации, может привести к стабилизации различных структурных конформеров одинакового стехиометрического

состава. В большинстве таких исследований молекулы изолировали в матрицах стандартными методами (см., например,^{61,62}). Несмотря на то что рассматриваемый способ генерации новых молекулярных частиц применяют достаточно широко, число примеров генерации им радикальных частиц незначительно. Методические трудности в таких исследованиях связаны с необходимостью получения достаточно высоких концентраций радикалов в отсутствие других продуктов.

Электронно-возбужденные комплексы типа галоген – Rg (Rg — атом инертного газа) традиционно используют в качестве активных частиц в газовых лазерах. Идея создания твердотельных эксимерных лазеров была основной мотивацией фундаментальных исследований оптических свойств атомов галогенов в твердых матрицах и кристаллах инертных газов.^{63,64} Установлено, что в большинстве случаев эффекты многочастичных взаимодействий в кристаллах препятствуют радиационной дезактивации двухатомных эксиплексов. Так, электронное возбуждение комплекса ArF в твердом аргоне имеет энергию перехода, близкую к энергии перехода в газовой фазе (рис. 6). Однако возбужденное состояние быстро релаксирует (в течение $\sim 10^{-13}$ с) в более устойчивый трехатомный эксиплекс $(\text{Ar}_2)^+ \text{F}^-$ (см.⁶⁵). Радиационной дезактивации двухатомных эксиплексов в твердом криптоне также предшествует образование трехчастичных возбужденных состояний типа $(\text{Kr}_2)^+ \text{F}^-$ (см.⁶⁶). Поскольку для эксиплексов характерен перенос электрона от атома галогена к атомам инертного газа, равновесные расстояния в таких структурах гораздо короче ван-дер-ваальсовых расстояний между атомами в основном электронном состоянии. В результате этого при радиационной дезактивации электронного возбуждения значительная часть энергии эксиплекса (от 1 до 2 эВ) трансформируется в кинетическую энергию атомов распадающейся частицы (см. рис. 6). Этим обусловлено уникальное явление — фотоиндуцированная миграция «горячих» атомов фтора в кристаллах инертных газов.^{65,66} Так, если атомы фтора изолированы в кристалле аргона, возбуждение в полосу поглощения эксиплекса ArF светом с длиной волны 193 нм при продолжительном облучении образца приводит к бимолекулярной рекомбинации атомов фтора



По оценкам авторов работы⁶⁶ средняя длина пробега «горячего» атома F* достигает ~ 7 нм при его начальной кинетической энергии ~ 0.7 эВ. Аналогичный эффект фотоиндуцированной миграции наблюдали и в случае атомов кислорода, изолированных в твердом криптоне или ксеноне.^{67–69} Было показано, что радиационная дезактивация

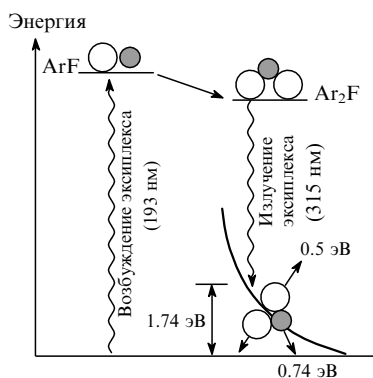
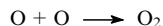


Рис. 6. Схема возбуждения и дезактивации эксиплекса ArF в твердом аргоне.⁶⁵

эксиплексов с переносом заряда типа $\text{Rg}^+ \text{O}^-$ вызывает миграцию атомов кислорода по кристаллу. Это в конечном счете приводит к гибели атомов кислорода по бимолекулярному механизму



в процессе непрерывного облучения светом с длиной волны 248 нм кристаллов ксенона или криптона, содержащих стабилизированные атомы $\text{O}(^3\text{P})$.

Фотоиндуцированная миграция активных атомов в кристаллах инертных газов открывает уникальные перспективы для осуществления химических превращений с их участием в условиях сверхнизких температур. Это возможно при соблюдении двух условий: во-первых, атом должен быть способен мигрировать в кристалле; во-вторых, атом должен обладать избыточной кинетической энергией, необходимой для преодоления реакционного барьера. В методическом плане корректная интерпретация результатов таких экспериментов осложнена следующим обстоятельством. Для стимулирования подвижности атомов образец необходимо облучать УФ-светом с длиной волны ~ 200 нм. Это может привести к фотоиндуцированным превращениям как молекул реагентов, так и первичных продуктов реакций подвижных атомов. Тем не менее данный эффект может быть незначительным, поскольку двухатомные эксиплексы, как правило, характеризуются экстремально высокими сечениями поглощения, $\sim 10^{-16} - 10^{-17}$ см² (см.⁶⁶).

III. Трансляционная подвижность атомов водорода, фтора и кислорода в кристаллах и твердых матрицах инертных газов

1. Трансляционно-возбужденные «горячие» атомы, образовавшиеся при фотодиссоциации изолированных молекул

Динамика фотодиссоциации малых молекул в кристаллах инертных газов достаточно подробно изучена на экспериментальном уровне. Чтобы фотораспад изолированного прекурсора был эффективным, одна из частиц (в рассматриваемом случае — атом) должна обладать кинетической энергией, достаточной для преодоления решеточного барьера, препятствующего пространственному разделению продуктов диссоциации. Возможные механизмы фотодиссоциации ряда малых молекул, сопровождающиеся генерацией атомов H, F и O в кристаллах инертных газов, детально рассмотрены в обзоре¹⁰. Принципиальные трудности, возникающие при моделировании таких процессов, заключаются в необходимости учета эффектов многочастичных взаимодействий на малых расстояниях, приводящих к неаддитивности парных атом-атомных потенциалов. Тем не менее результаты молекулярно-динамического моделирования достаточно хорошо воспроизводят имеющиеся экспериментальные данные.

Можно указать следующие факторы, определяющие движение «горячих» атомов в кристалле. Атомы $\text{F}(^2\text{P})$ и $\text{O}(^1\text{D})$ имеют относительно малый эффективный радиус взаимодействия в кристаллах инертных газов. Находясь в октаэдрических положениях внедрения (O_h) ГЦК-решетки кристалла, они взаимодействуют с ближайшими атомами решетки (Ag, Kr или Xe) в области притяжения парных потенциалов взаимодействия $U(r)$. Вместе с тем отталкивательная часть взаимодействия на коротких расстояниях определяет оптимальную траекторию перехода атома в соседнее положение O_h через одно из ребер грани октаэдра.^{70,71} Поскольку массы атомов F, O и масса решеточных атомов Ar сопоставимы, то энергия трансляционно движущегося «горячего» атома эффективно рассеивается при соударениях с атомами

решетки. Поэтому для эффективного выхода атомов из клетки и пространственного разделения продуктов фотодиссоциации необходимо, чтобы разрываемая связь в фотохимическом прекурсор была ориентирована в направлении одной из граней кристаллической ячейки. В этом случае атом способен мигрировать по кристаллу в баллистическом режиме, избегая прямых соударений с атомами решетки.⁷²

Иная картина движения атома имеет место в случае фотолитической генерации атомов водорода. Эффективный радиус взаимодействия атома $H(^2S)$ с атомами Ag, Kг и Хе соизмерим с межатомными расстояниями в решетке. Поэтому атом $H(^2S)$ взаимодействует с ближайшими атомами решетки только на отталкивательной части потенциала, и оптимальная траектория движения атома по междоузельным положениям в решетке проходит через центры треугольных граней ГЦК-решетки кристалла.⁷³ Полагают,¹⁰ что это определяет иную (по сравнению с атомами F и O) траекторию выхода «горячего» атома из материнской клетки. Кроме того, из-за малой массы атом водорода теряет небольшую часть кинетической энергии при соударениях с атомами решетки. Поэтому условия на ориентацию фотолитического прекурсора в решетке не столь жесткие, как для атомов $F(^2P)$ или $O(^1D)$. В этом случае траектория движения «горячего» атома водорода в процессе термализации должна быть близка к диффузионной.

2. Термоактивированная диффузия атомов

Термоактивированная подвижность атомов H, O и F в кристаллах и матрицах инертных газов была обнаружена различными группами исследователей. Судя по имеющимся в литературе данным, атомы фтора обладают уникально высокой трансляционной подвижностью в кристаллах аргона и криптона. Для водорода и кислорода в ряде работ были определены коэффициенты диффузии в условиях, при которых удалось наблюдать эффективную рекомбинацию атомов, отвечающую типичной кинетике бимолекулярных реакций. Детально эти работы рассмотрены ниже.

IV. Химические реакции с участием атомов водорода

Атом водорода, изолированный в криогенных матрицах, — интенсивно изучаемый объект в физико-химических исследованиях, выполненных в технике матричной изоляции. Основные задачи таких исследований были сфокусированы в основном на проблемах создания высокоэнергетических систем, изучения квантовых движений легких атомов и специфики многочастичных взаимодействий в конденсированной фазе. После того как было установлено, что накопление высоких концентраций стабилизированных атомов водорода в твердой фазе ограничено из-за их участия в химических реакциях, акценты в исследованиях были смещены на изучение механизмов фотоиндуцированной генерации и последующих превращений атомов в низкотемпературных кристаллах и матрицах.

1. Фотогенерация атомов водорода

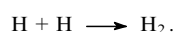
Метод ЭПР — исключительно чувствительный метод регистрации атомов водорода в инертных матрицах. Установлено, что в спектре ЭПР линии водородного дублета в твердых матрицах имеют мультиплетную структуру, появление которой объясняют наличием нескольких возможных положений атомов в решетке. Анализ искажений тензоров СТВ и g-фактора кристаллическим полем показал, что фотогенерированные атомы водорода стабилизируются преимущественно в

положениях внедрения (O_h и T_d) и в меньшей степени, в положениях замещения.^{74–78}

Молекулы HBr и HI — удобные фотолитические прекурсоры для генерации атомов водорода в твердой фазе. В ранних работах (см., например,⁶) фотолизом этих молекул получали атомы водорода, которые вступали в реакции с различными реагентами. Таким путем впервые были получены спектроскопические данные для радикальных частиц HO_2^* , $PHCO^*$, H_2NO^* и др. В работе⁷⁹ показано, что «горячий» атом водорода, образованный при фотодиссоциации HBr в твердом ксеноне, стабилизируется на значительных расстояниях (до 10 нм!) от места диссоциации. Этот вывод базируется на наблюдении кинетики убыли HBr и накопления атомов брома в ходе непрерывного фотолиза HBr светом с длиной волны 248 или 193 нм. Установлено, что кинетические зависимости отвечают кинетике второго порядка вследствие реакций «горячих» атомов с большим пробегом с пространственно удаленными молекулами HBr



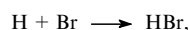
Результаты работы⁷⁸, выполненной с использованием методов ЭПР, ЛИФ и молекулярно-динамического моделирования, подтвердили этот вывод. Установлено, что только часть фотогенерированных атомов H стабилизируется в матрицах Хе и Кг. Остальные либо вступают в реакции (8), либо рекомбинируют в процессе термализации



Было также показано, что в твердом аргоне реализуется иная ситуация — атомы водорода стабилизируются вблизи от места диссоциации. Поэтому наблюдается 100%-ная конверсия молекул прекурсора в стабилизированные атомы водорода. Молекулярно-динамические расчеты процесса термализации «горячего» атома показали, что при исходной избыточной энергии 2.5 эВ атом водорода способен удалиться от материнской клетки на большие расстояния (вплоть до 4 нм в твердом криптоне). С учетом этих данных, следует ожидать, что реакции фотогенерированных «горячих» атомов водорода с различными молекулами должны быть эффективны в твердых криптонах и ксеноне.

2. Термоактивированная диффузия атомов водорода

Убыль атомов водорода в ходе температурного отжига твердых Rg-матриц наблюдали разные авторы.^{80–84} Обнаружено, что в матрицах Кг и Хе при $T > 30$ К убыль атомов водорода следует кинетике второго порядка, что отвечает бимолекулярной рекомбинации. В твердом аргоне наблюдали гибель атомов H при температурах выше 12 К. Однако авторы работы⁸⁴, исходя из анализа кинетических зависимостей убыли атомов, заключили, что доминирующим является процесс геминальной рекомбинации атомов



образованных при низкотемпературном фотолизе молекул HBr.

С учетом имеющихся литературных данных можно предположить, что твердые матрицы инертных газов Ag, Kг и Хе могут служить удобной средой для изучения взаимодействий атомов водорода с различными реагентами, введенными в матрицу в малых концентрациях. Химические реакции атомов водорода, происходящие с разрывом молекулярных связей, как правило, имеют значительные активационные барьеры $\geq 6-8$ кДж·моль⁻¹. В условиях сверхнизких температур такие термоактивированные реакции должны проте-

кать очень медленно, и поэтому использование фотогенерированных «горячих» атомов для получения реакционных продуктов видится более перспективным по сравнению с реакциями диффундирующих «холодных» атомов. Вместе с тем в отсутствие эффективной тепловой активации химических превращений за счет стабилизации долгоживущего предреакционного комплекса $H\cdots M$, образующегося при встрече подвижного атома с изолированной молекулой, создаются условия для изучения взаимодействий на стадии сближения реагентов.

Связанное состояние реагентов в туннельных реакциях обмена атома водорода с изотопами водорода, исследованных ранее в твердом водороде,^{85–87} было впервые зарегистрировано в твердом аргоне методом ЭПР.^{88,89} Стабильные комплексы реагентов образовывались в результате диффузии атомов H и D при температурах выше 17 К. Так, диффундирующие атомы в твердых смесях Ar/HD образуют предреакционные комплексы при встрече с молекулами HD. Среди последующих реакций обмена



только в реакции (9a) возможен туннельный переход с образованием комплексов продуктов. Поэтому в данной системе можно ожидать стабилизации двух комплексов: $H^{\bullet}\cdots HD$ и $H^{\bullet}\cdots D_2$. Спектры ЭПР этих комплексов (рис. 7) показывают разрешенную СТС, появляющуюся в линиях дублета атомов водорода в результате взаимодействия неспаренного электрона атома с магнитными ядрами молекул в комплексах $H^{\bullet}\cdots HD$ и $H^{\bullet}\cdots o\text{-}D_2$. Кроме того, значение сверхтонкого расщепления на атоме водорода в комплексе ($a_H = 51.18$ мТл) отлично от характерных значений a_H изолированных атомов в твердом аргоне ($a_H = 50.73$, 51.42 и 51.54 мТл в положении замещения, внедрения O_h и T_d соответственно).

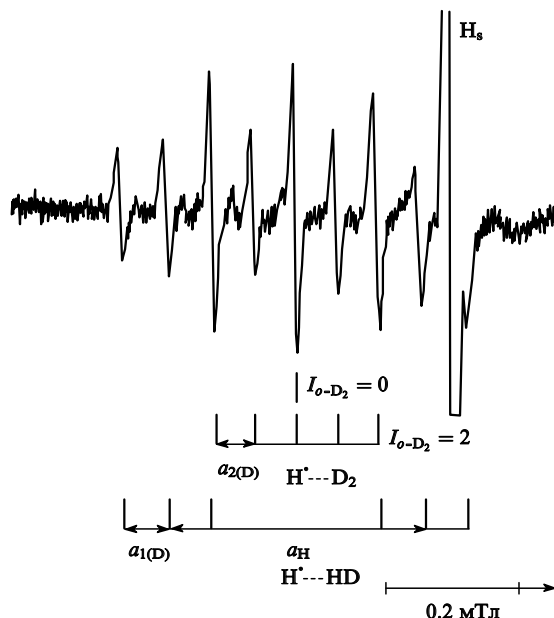


Рис. 7. Спектр ЭПР ван-дер-ваальсовых комплексов $H^{\bullet}\cdots HD$ и $H^{\bullet}\cdots D_2$, находящихся в аргонной матрице при 20 К.⁸⁹ Интенсивная линия, принадлежащая стабилизированному в положении замещения O_h атомам водорода, обозначена H_s . На диаграмме показаны характерные расщепления в комплексах.

В комплексах $H^{\bullet}\cdots H_2$, генерированных аналогичным образом в смесях Ar/ H_2 , дополнительной сверхтонкой структуры не обнаружено, поскольку более стабильная молекула $p\text{-}H_2$ обладает нулевым ядерным магнитным моментом в основном вращательном состоянии. Тем не менее образование этого комплекса было установлено по появлению водородного дублета с $a_H = 51.18$ мТл. Характерные особенности спектров ЭПР, такие как узкие изотропные линии СТС и одинаковые значения дополнительных констант СТВ на обоих атомах молекул H_2 , HD и $o\text{-}D_2$ (с учетом поправки на различие гиромангнитных отношений $\mu_H/\mu_D = 6.5$), авторы объяснили быстрым внутренним вращением в комплексе. Квантово-химический расчет (QCISD/aug-cc-pvqz) сверхтонких взаимодействий в комплексе показал, что измеренному дополнительному расщеплению $a_{H'} = 0.386$ мТл отвечает расстояние между атомом и геометрическим центром молекулы, равное 0.245 нм.⁸⁹ Оно значительно короче, чем было рассчитано ранее для свободного ван-дер-ваальсового комплекса $H^{\bullet}\cdots H_2$ на ППЭ системы H_3 (0.34 нм). Эти данные согласуются с результатами исследований туннельных реакций атомов H в твердом водороде (H_2 , D_2 и HD), показывающих наличие укороченных расстояний между реагентами, находящимися в условиях кристаллического окружения.⁹⁰

3. Образование химических связей с атомами инертных газов

Одним из уникальных свойств тяжелых атомов инертных газов, ксенона и криптона, является их способность образовывать химические связи с другими атомами или молекулярными фрагментами, являющимися эффективными акцепторами электронов. Это обусловлено относительно низкой энергией ионизации атомов с заполненными электронными оболочками. Примерами устойчивых соединений такого типа могут служить XeF_2 и XeF_4 , впервые синтезированные более 30 лет тому назад.^{91,92} Данные о связывании атомов ксенона в химические соединения с атомами фтора и кислорода обобщены в ряде обзоров (см., например,^{93–95}).

Квантово-химические расчеты предсказывают возможность образования слабых химических связей с легкими атомами инертных газов.⁹⁶ Стабилизация такого рода химических соединений возможна только в условиях сверхнизких температур. Поэтому кристаллы инертных газов при взаимодействии со свободными атомами в этих условиях, строго говоря, не являются химически инертными. Так, молекулы $XeCl_2$ и KrF_2 были впервые синтезированы и охарактеризованы в условиях матричной изоляции.^{97–99}

Убедительными примерами, подтверждающими возможность образования химических связей с атомами инертных газов, являются работы финских исследователей, обнаруживших ряд новых химических соединений: $H-Xe-H$, $H-Xe-Y$ и $H-Kr-Y$ (Y — атом галогена либо радикал типа $CN^{\bullet}$ или $OH^{\bullet}$). Такого рода соединения образуются в реакциях диффундирующих атомов водорода в твердых матрицах ксенона и криптона.^{100–102} Опубликованы обзоры, посвященные исследованию этих реакций.^{103,104} Авторы полагают, что нейтральные молекулы типа $H-Rg-Y$ образуются в результате взаимодействия двух близко лежащих адиабатических ППЭ, отвечающих взаимодействию нейтральных и заряженных фрагментов (рис. 8). Низколежащее связанное состояние $^1\Sigma^+$ рассматривают как ионную пару $(HRg)^+Y^-$, в которой ковалентно связанный фрагмент $(HRg)^+$ электростатически взаимодействует с отрицательно заряженным фрагментом Y^- . Исходя из такой модели, авторы работы¹⁰⁵ с использованием полуэмпирических методов расчета прогнозировали молекулярную структуру с ионной связью $(HXe)^+Cl^-$ еще в 1988 г. Структура $H-Xe-H$ описывается аналогично — как резо-

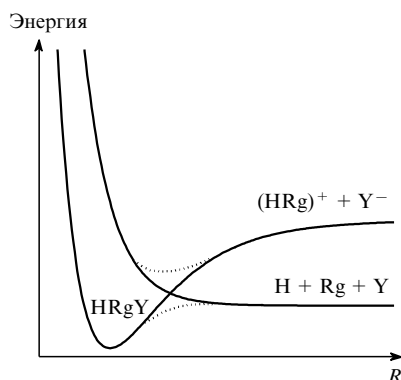


Рис. 8. Схема, иллюстрирующая природу связи в молекулах типа HRgY . Сплошными линиями показаны диабатические ППЭ для ионного $(\text{HRg})^+ + \text{Y}^-$ и нейтрального $\text{H} + \text{Rg} + \text{Y}$ состояний системы.¹⁰³

По оси абсцисс отложена сумма расстояний $\text{H}-\text{Rg}$ и $\text{Rg}-\text{Y}$ для линейной конфигурации HRgY .

нансный гибрид между $(\text{HXe})^+ \text{H}^-$ и $\text{H}^-(\text{XeH})^+$. Выполненные квантово-химические расчеты предсказывают линейную геометрию для $\text{H}-\text{Rg}-\text{Y}$ и энергию молекул в интервале $38-135 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ относительно энергии диссоциативного распада на нейтральные атомы. Глобальный потенциальный минимум таких систем отвечает нейтральной молекуле HY и атому Rg . В силу ионного типа связи молекулы типа $\text{H}-\text{Rg}-\text{Y}$ характеризуются значительными интенсивностями полос в ИК-спектре, а также экстремально высоким дипольным моментом электронного перехода $\text{A}'\Sigma \leftarrow \text{X}'\Sigma$ между двумя близко лежащими электронными состояниями.^{106, 107} Поэтому ИК- и оптическая спектроскопия являются основными методами изучения таких частиц. В табл. 3 приведены измеренные и рассчитанные частоты валентных колебаний $\text{H}-\text{Rg}$ и рассчитанные длины связей для некоторых соединений.

Было также обнаружено, что стабилизированные структуры HXeOH и HXeH распадаются в твердом ксеноне за $\sim 10^3$ с при температурах 54 и 66 К соответственно.¹⁰⁷ Термический распад авторы объяснили гибелью метастабильных состояний при активации деформационных колебаний



и

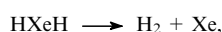


Таблица 3. Экспериментальные и рассчитанные параметры соединений $\text{H}-\text{Xe}-\text{Y}$ и $\text{H}-\text{Kr}-\text{Y}$.^{103, 104}

Соединение	$\nu_1, \text{см}^{-1}$	$\nu_2, \text{см}^{-1}$	$l_1, \text{нм}$	$l_2, \text{нм}$
$\text{H}-\text{Xe}-\text{Cl}$	1648	1799	0.1685	0.2663
$\text{H}-\text{Xe}-\text{Br}$	1504	1730	0.1694	0.2837
$\text{H}-\text{Xe}-\text{I}$	1193	1560	0.1747	0.3095
$\text{H}-\text{Xe}-\text{CN}$	1624	1817	0.1707	0.2392
$\text{H}-\text{Xe}-\text{OH}$	1578	1823	0.1718	0.2208
$\text{H}-\text{Xe}-\text{H}$	1166/1181 (асим.)	1334 (асим.)	0.1861	—
$\text{H}-\text{Kr}-\text{Cl}$	1476	1758	0.1435	0.2666
$\text{H}-\text{Kr}-\text{CN}$	1497	1738	0.1466	0.2349

Примечание. Приняты следующие обозначения: ν_1 и ν_2 — экспериментальная и рассчитанная частоты колебания $\text{H}-\text{Rg}$; l_1 и l_2 — рассчитанные длины связей $\text{H}-\text{Rg}$ и $\text{Rg}-\text{Y}$ соответственно; длины связей и частоты колебаний были рассчитаны методом MP2 в гармоническом приближении.

однако образование молекул H_2O и H_2 , подтверждающее такой канал распада, не регистрировали. В качестве верхней оценки энергий связи используют энергию кванта ИК-излучения, необходимого для распада соединения при многоуровневом ИК-возбуждении, или красную границу в спектрах электронного поглощения. В силу значительного собственного дипольного момента поляризационные взаимодействия частицы $\text{H}-\text{Rg}-\text{Y}$ с окружающими атомами могут оказывать существенное влияние на спектроскопические и энергетические характеристики интермедиата. Поэтому вопрос стабильности свободных и изолированных в матрице частиц остается еще открытым. В настоящее время частицы типа $\text{H}-\text{Rg}-\text{Y}$ интенсивно изучают различные группы исследователей¹⁰⁷⁻¹⁰⁹ и можно ожидать, что к моменту выхода данного обзора появятся новые данные об этих интересных химических объектах.

Методика, использовавшаяся для генерации частиц типа $\text{H}-\text{Rg}-\text{Y}$ в указанных выше работах, включала следующие этапы: 1) приготовление тонких пленок инертного газа, содержащих контролируемое количество молекул типа HY (например, HI , HCl или HCN); 2) фотолит примесных молекул при низкой температуре, ведущий к образованию пространственно разделенных радикальных пар $\text{H}^+ \cdots \text{Y}^-$; 3) отжиг матрицы до температур, при которых возможна термоактивированная диффузия атомов водорода. Результаты комбинированного исследования с использованием методов ИК-, оптической спектроскопии и ЭПР показали, что кинетика гибели атомов водорода коррелирует с кинетикой образования молекул $\text{H}-\text{Xe}-\text{H}$ и $\text{H}-\text{Xe}-\text{Y}$.^{83, 107} В ходе реакций убыль стабилизированных радикалов Y^+ достигает 40%, и молекулы фотолитического прекурсора HY практически не восстанавливаются. С учетом этого сделан вывод, что трехчастичные взаимодействия $\text{H} + \text{Rg} + \text{H}$ и $\text{H} + \text{Rg} + \text{Y}$, ведущие к стабилизации ксенон- и криптонсодержащих соединений, являются основными каналами гибели диффундирующих атомов. Детальный количественный баланс для реакций диффундирующих атомов не установлен, но результаты кинетических измерений позволили заключить, что в таких условиях высокоэнергетические процессы прямой рекомбинации радикалов



неэффективны из-за стабилизации трехчастичных интермедиатов $\text{H}-\text{Rg}-\text{Y}$.

Квантово-химические расчеты ППЭ, выполненные для свободной частицы HRgY (в основном электронном состоянии $1\Sigma^+$), показали, что при сближении атома водорода с фрагментом RgY реакция может идти по двум путям. При углах атаки $\text{H}-\text{Rg}-\text{Y}$ больше 90° и расстояниях $\text{H}-\text{Rg}$ менее 0.4 нм система стремится к промежуточному связанному состоянию с линейной конфигурацией $\text{H}-\text{Rg}-\text{Y}$. При углах атаки меньше 90° система, напротив, стремится к глобальному минимуму, отвечающему рекомбинации $\text{H}^+ + \text{Y}^+$ (см.^{103, 104}). Реализация того или иного канала в кристалле определяется траекторией движения атома водорода вблизи неподвижной примеси Y^+ . Диффузию атомов водорода в кристаллической ГЦК-решетке инертного газа традиционно рассматривают как случайные скачки по положениям октаэдрического внедрения O_h , проходящие через промежуточные состояния в тетраэдрических положениях T_d (рис. 9). Если тяжелый фрагмент первичной фотодиссоциации (Y^+) расположен в одном из узлов кристаллической решетки, то рекомбинация $\text{H}^+ + \text{Y}^+$ должна происходить,

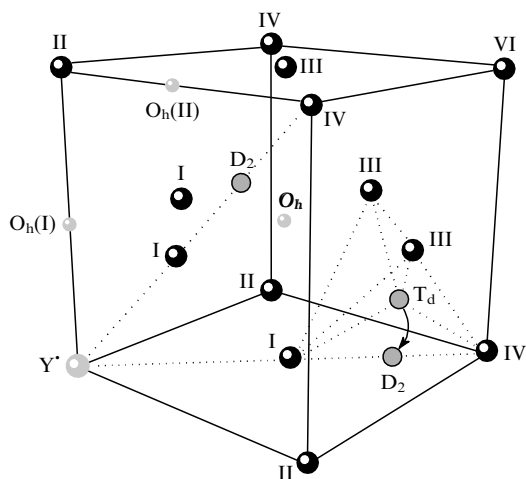


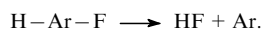
Рис. 9. Положения внедрения атома водорода в кристаллическую ГЦК-решетку инертного газа: O_h , T_d и D_2 . Примесная частица Y^* находится в положении замещения. Римскими цифрами I–IV, VI обозначены атомы, составляющие первую–четвертую и шестую координационные сферы кристалла вокруг примеси Y^* .

когда атом H попадет в ближайший к фрагменту Y^* тетраэдр $T_d(I)$ или октаэдр $O_h(I)$. В образовании связанной частицы $H-Rg-Y$ должен участвовать один из 12 атомов решетки $Rg(I)$, составляющих первую координационную сферу в окрестности частицы Y^* . Образование линейной структуры $H-Rg(I)-Y$ возможно, если атом водорода попадает в одно из положений внедрения D_2 . За пределами первой координационной сферы фрагмента Y^* имеется несколько положений T_d и $O_h(II)$ (см. рис. 9), при прохождении которых атом водорода попадает в область притяжения на ППЭ трехчастичной системы $H-Rg(I)-Y$. Это ведет к его связыванию в интермедиат $H-Rg(I)-Y$ и предотвращает рекомбинацию с фрагментом Y^* . При попадании атома H в другие тетраэдры T_d , окружающие снаружи первую координационную сферу фрагмента Y^* , образуются конфигурации соседних атомов вида $H-Rg_2(I)-Y$.

Известно, что в низкотемпературных матрицах могут стабилизироваться катионы типа $(HRg_2)^+$. Поэтому в таких конфигурациях T_d возможно образование аналогичных ионных связей $(H-Rg_2)^+-Y^-$, и эти положения T_d могут служить седловыми точками для связывания атома H в более устойчивую линейную конфигурацию типа $H-Rg(I)-Y$. В этом случае все траектории атома, ведущие к рекомбинации фрагментов, будут перекрыты взаимодействиями, обеспечивающими стабилизацию интермедиата. Такое рассмотрение показывает необходимость учета многочастичных взаимодействий для понимания механизмов реакций диффундирующих атомов водорода с изолированной примесью Y^* .

Авторы работы¹¹⁰ сообщили о синтезе в твердом аргоне химического соединения $H-Ar-F$ (Argon Fluorohydride). Основным аргументом, подтверждающим образование связей $H-Ar$ и $F-Ar$, они считают изменения частот колебаний стабилизированного интермедиата при изотопных замещениях $H \rightarrow D$ и $^{40}Ar \rightarrow ^{37}Ar$. В соответствии с квантово-химическими расчетами (CCSD(T)/aug-cc-pVQZ) (см.¹¹¹) энергия HA_rF равна $14.7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ относительно энергии диссоциативного распада на нейтральные атомы, а барьер диссоциации — $17.2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Кроме того, расчет предсказал высокую стабильность интермедиата по отноше-

нию к внутренней конверсии в глобальный потенциальный минимум



Такая конверсия может произойти при участии деформационного колебания. Рассчитанный барьер реакции вдоль координаты деформационного колебания $H-Ar-F$ составил $\sim 96.4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Учитывая успешную стабилизацию химических соединений типа $H-Rg-Y$, описанных выше, можно предположить, что используемые для их синтеза экспериментальные подходы позволяют обнаружить новые соединения с атомами инертных газов, включая легкие атомы. Предсказываемые барьеры, обеспечивающие внутреннюю стабильность таких интермедиатов, не превышают $10-15 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, поэтому для их стабилизации необходимы температуры ниже 20 К . Авторы работы¹⁰⁸ успешно использовали твердый неон для стабилизации интермедиатов типа $H-Kr-Br$ в условиях, когда термическая диффузия атомов водорода размораживается при температурах ниже 10 К . В качестве твердых матриц, в которых возможна стабилизация слабосвязанных соединений различных атомов с атомами инертных газов, можно рассматривать и твердые среды с низкой плотностью, например примесь-гелиевый конденсат, стабильный ниже 10 К .^{112,113} Морфология таких структур определенно не установлена, но была показана принципиальная возможность внедрения химически активных частиц в отвердевший конденсат состава $Rg(He)_n$ ($Rg = Ne, Ar, Kr, Xe; n > 10$).¹¹⁴

V. Химические реакции с участием атомов фтора

Химические реакции с участием атомов фтора интенсивно изучают в фундаментальных и прикладных исследованиях.^{115,116} Для таких реакций характерны высокая экзотермичность и низкие энергетические барьеры (как правило, в газовой фазе барьеры не превышают $8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$). Эти факторы обуславливают высокую скорость реакций и образование возбужденных продуктов. Метод матричной изоляции тридционно используют для регистрации и изучения продуктов, образующихся в таких реакциях. Исчерпывающие обзоры исследований в этой области, выполненных к концу 1980-х годов, опубликовала Джакс,^{6,117} поэтому мы рассмотрим более поздние работы.

1. Трансляционная подвижность атомов фтора

В начале 1990-х годов установлено, что атомы фтора, образовавшиеся при фотодиссоциации молекул F_2 , изолированных в твердом аргоне или криптона, обладают рядом уникальных свойств. Экспериментально было показано,⁶⁶ что квантовый выход фотодиссоциации F_2 близок к 1, если избыточная энергия, приходящаяся на один атом

$$\Delta E = \frac{h\nu - D_e(F_2)}{2},$$

где D_e — энергия диссоциации молекулы F_2 , превышает 1 эВ . Как видно из рис. 10, при $\Delta E > 1 \text{ эВ}$ клеточный эффект практически отсутствует и эффективность фотодиссоциации F_2 в твердом аргоне близка к таковой в газовой фазе. Фотодиссоциация F_2 в твердых матрицах принципиально отличается от фотодиссоциации молекул, содержащих тяжелые галогены (Cl_2 , ICl , Br_2), для которых квантовый выход не превышает 10^{-5} при умеренных ($< 3 \text{ эВ}$) избыточных энергиях.¹¹⁸⁻¹²⁰ Оцененная⁶⁶ длина термализации «горячего» атома F составила $3-8 \text{ нм}$.

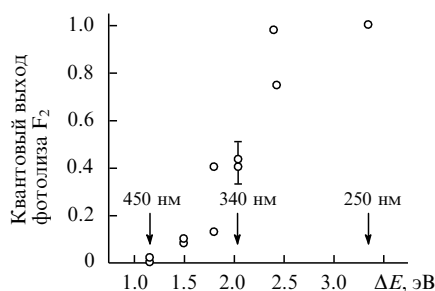


Рис. 10. Зависимость квантового выхода фотодиссоциации молекул F_2 , изолированных в твердом аргоне, от избыточной энергии фотона.⁶⁶

Стрелками показаны характерные длины волн фотолизирующего излучения.

Возможность дальней миграции «горячих» атомов фтора подтверждена и другими исследователями,¹²¹ хотя приведенные оценки длины термализации дали меньшее значение. С использованием метода молекулярно-динамического моделирования было показано,⁷² что миграция «горячего» атома в кристалле происходит в баллистическом режиме (т.е. траектория атома фтора проходит сквозь решеточные каналы) до первого сильного столкновения с атомом решетки. Это обусловлено тем, что «горячий» атом фтора эффективно отдает энергию при взаимодействии с атомами аргона. Другая особенность атомов фтора заключается в том, что размораживание их диффузии происходит при температуре значительно ниже температуры плавления (сублимации) кристалла. Убыль атомов фтора, образованных при фотолизе F_2 , в кристаллах аргона и криптона иллюстрирует рис. 11. При концентрациях стабилизированных атомов $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ в аргоне уже при 20 К наблюдается их гибель за $\sim 10^3$ с. Кинетические измерения показали, что геминальная рекомбинация пар атомов, образованных при фотодиссоциации одной молекулы F_2 , практически отсутствует.⁶⁶ В процессе диффузии атомы мигрируют в кристалле на большие расстояния, и кинетика их гибели соответствует объемной рекомбинации

$$\frac{d[F]}{dt} = -k_d[F]^2, \quad (12)$$

где $[F]$ — средняя по объему концентрация атомов.

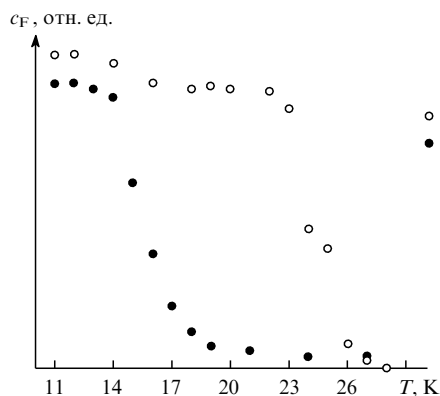
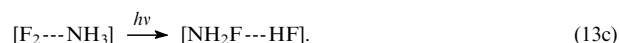
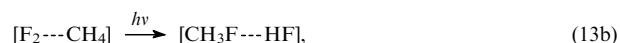


Рис. 11. Температурная зависимость концентрации атомов фтора (c_F) в кристаллах аргона (1) и криптона (2).⁶⁶ Нагрев образцов от 10 К со скоростью $\sim 0.5 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$.

2. Реакции фотогенерированных «горячих» атомов фтора

При миграции фотогенерированных «горячих» атомов за пределы материнской клетки возможны их реакции с пространственно удаленными молекулами другого реагента. Образование стабилизированных радикалов, генерированных при низкотемпературном фотолизе твердых смесей $Rg/F_2/M$, было установлено еще в ранних исследованиях (см., например,^{33,35,122,123}). Однако реакционные каналы, ведущие к таким продуктам, не были установлены. Дело в том, что радикальные частицы могут образовываться как при взаимодействии мигрирующего атома с изолированной примесной молекулой $F + M$, так и в результате фотолиза F_2 в гетеродимерах типа $[F_2 \cdots M]$, если один из фотогенерированных атомов выходит из клетки (см. реакции типа (6a) и (6b)). Однако в серии работ^{58,124,125} было показано, что фотолиз гетеродимеров $[F_2 \cdots M]$ ведет к преимущественному образованию молекулярных продуктов. Поэтому авторы уделяли основное внимание изучению молекулярных комплексов с водородной связью, генерированных в фотоиндуцированных реакциях



В наших исследованиях, проведенных совместно с профессором Ч.Уайтом (Университет Юты, США), удалось разделить различные реакционные каналы, ведущие к образованию молекулярных и радикальных продуктов в таких системах.^{20,21} На рис. 12 представлены кинетические кривые расхода реагентов и накопления продуктов в ходе фотолиза смесей $Ar/F_2/CO$, приготовленных в условиях стандартной техники матричной изоляции. Экспоненциальная аппроксимация кинетических кривых убыли изолированных молекул CO и бинарных комплексов $[F_2 \cdots CO]$ в ходе непрерывного фотолиза показывает, что скорости различаются примерно в два раза. Скорость накопления молекул F_2CO совпадает со

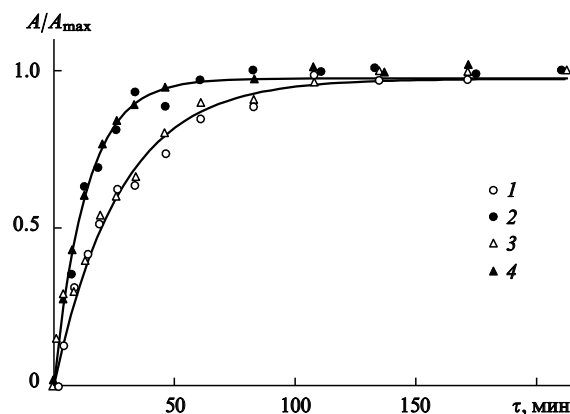


Рис. 12. Кинетические кривые убыли реагентов — молекул CO (1) и бинарных комплексов $[F_2 \cdots CO]$ (2), накопления продуктов реакции — радикалов $FCO^\bullet$ (3) и молекул F_2CO (4) — в ходе непрерывного фотолиза образца $Ar:F_2:CO = 2000:1:1$ светом ($\lambda = 355 \text{ нм}$) при 16 К.²⁰

Экспериментальные интенсивности полос нормированы на интенсивности полос в ИК-спектре после фотолиза в течение 215 мин. Линии — экспоненциальная аппроксимация экспериментальных точек.

скоростью выработки комплексов $[F_2 \cdots CO]$, тогда как рост концентрации радикалов $FCO^\bullet$ коррелирует с убылью изолированных молекул CO. Спектральные и кинетические исследования реагентов и продуктов реакций позволили выявить два основных реакционных канала с участием фотогенерированных атомов фтора:

1) реакция в комплексах реагентов



2) реакция «горячего» атома F^* с изолированной молекулой CO



Анализ изменений интенсивностей полос в ИК-спектрах реагентов и продуктов реакций показал, что массовый баланс убыли комплексов $[F_2 \cdots CO]$ и роста F_2CO сохраняется с экспериментальной погрешностью $\pm 10\%$. Это означает, что при фотоллизе комплексов реагентов атомы фтора не покидают реакционную клетку и реагируют с соседней молекулой CO. В образцах состава $Ar:F_2:CO = 1000:1:1$ только $\sim 3\%$ молекул CO конвертируются в радикалы $FCO^\bullet$ в реакции (16). Количество бинарных комплексов $[F_2 \cdots CO]$, дающих молекулы F_2CO в реакции (14), составляет $\sim 7-10\%$ от общего количества молекул CO. Таким образом, количество молекулярных продуктов клеточной реакции превышает количество радикалов, образующихся в реакциях мигрирующих «горячих» атомов фтора, в 2–3 раза. Такое соотношение продуктов не изменяется в образцах различных составов (при x_{F_2} и $x_{CO} < 10^{-3}$), поскольку содержания радикальных продуктов и комплексов $[F_2 \cdots CO]$ изменяются пропорционально концентрациям F_2 и CO в образце. Аналогичные измерения были выполнены и в кристаллах аргона, допированных молекулами F_2 и CO.²¹ Основные реакционные каналы фотогенерированных атомов в кристалле и в матрице аргона оказались аналогичными, но было обнаружено принципиальное различие, состоявшее в том, что при одинаковых исходных концентрациях реагентов в образцах выход радикалов в реакции (16) в кристалле оказался в 10–15 раз выше, чем в матрице.

В качестве характеристики эффективности реакции мигрирующих атомов F^* с изолированными молекулами (16) в работах^{20,21} использовали отношение количества образовавшихся радикалов к начальному количеству молекул F_2 в образце. При относительной концентрации молекул второго реагента $x_m < 10^{-2}$ это отношение растет пропорционально x_m для всех изученных систем

$$\frac{[R]}{[F_2]_0} = Kx_m, \quad (17)$$

где K — коэффициент, характеризующий выход стабилизированных радикалов в реакциях фотогенерированных атомов фтора с примесными молекулами в твердой матрице аргона.

Найденный из концентрационных зависимостей коэффициент K для реакций атомов F^* с молекулами CO в матрице аргона оказался равным 27 ± 8 . Аналогичные измерения в кристаллах аргона дали гораздо большее значение: 340 ± 120 . Даже с учетом ошибок измерений эффективность реакции «горячих» атомов фтора в кристалле аргона более чем в 10 раз выше, чем в матрице.

Коэффициент K показывает число атомов решетки, которые «осматривают» два фотогенерированных атома фтора при их миграции (на предмет реакции с примесной молекулой). Эта величина должна зависеть как от средней длины

термализации $\langle l \rangle$, так и от сечения реакции σ_m . Также необходимо учесть реакцию термализованного атома с ближайшими соседями. Если миграция происходит в баллистическом режиме вплоть до первого сильного столкновения с последующей термализацией⁷² при условии равномерного распределения реагентов в образце, то выход радикалов можно оценить из простого выражения

$$\frac{[R]}{[F_2]_0} = (2\sigma_m \langle l \rangle N_0 + 2Z)x_m, \quad (18)$$

где N_0 — плотность атомов в кристалле аргона, $Z = 6$ — координационное число для положения внедрения O_h в кристалле.

В соответствии с уравнением (18) максимальному значению K (матрица) $\simeq 50$ отвечает средняя длина термализации атома $\langle l \rangle \simeq 1.5$ нм, что соответствует примерно трем периодам кристаллической решетки аргона. Более высокий выход радикалов в кристалле может быть связан с тем, что $\langle l \rangle$ в нем гораздо больше, чем в матрице. Исходя из измеренной величины K (кристалл), средняя длина термализации в кристалле достигает 17 нм. Выражение (18) не является строгим применительно к движению атомов в твердой фазе: атом движется в кристаллическом поле и постоянно теряет энергию. Поэтому приведенные значения $\langle l \rangle$ следует рассматривать как оценочные. Тем не менее они согласуются с результатами авторов, ранее получивших различные масштабы миграции «горячих» атомов в кристаллах аргона и в твердых матрицах.^{66,121} Сравнительно низкую химическую активность таких атомов в матрице можно объяснить уменьшением длины термализации вследствие малых размеров кристаллических областей и высокой концентрации дефектов. Учитывая соотношение масс атомов F и Ar, можно предположить, что атом фтора с исходной энергией ~ 1 эВ должен термализоваться после 1–3 последовательных столкновений с атомами в узлах решетки. Без значительной потери энергии «горячий» атом может мигрировать в кристалле только по определенным траекториям, проходящим через окна кристаллической решетки, избегая сильных столкновений с атомами решетки. Только в этом случае длина пробега «горячего» атома может составить ~ 10 нм,⁷² при этом структурные дефекты решетки служат местом диссипации избыточной энергии атома, ускоряя его термализацию в матрице.

В табл. 4 приведены значения коэффициента K , измеренные в аргоновой матрице для реакций «горячих» атомов фтора с различными молекулами. Наиболее эффективно такие атомы реагируют с небольшими двухатомными молекулами; в 2–3 раза менее эффективно их взаимодействие с большими молекулами (типа C_2H_2 или C_2H_4). Самые низкие значения K относятся к реакциям отрыва атома водорода. В отличие от практически безбарьерных реакций при-

Таблица 4. Значения коэффициента K в формуле (17).

Реакция	Продукт	K	Метод измерения
$F + O_2$	$FO_2^\bullet$	45 ± 13 29 ± 8	ИК-Спектроскопия ЭПР
$F + CO$	$FCO^\bullet$	27 ± 8 19 ± 5	ИК-Спектроскопия ЭПР
$F + NO$	FNO	24 ± 7	ИК-Спектроскопия
$F + O_3$	$FO_3^\bullet$	22 ± 7	»
$F + C_2H_2$	$2-C_2H_2F^\bullet$	15 ± 4	»
$F + C_2H_4$	$2-C_2H_4F^\bullet$	11 ± 3	ЭПР
$F + NH_3$	$H_2N^\bullet \cdots HF$	3.8 ± 1.0	ИК-Спектроскопия
$F + CH_4$	$H_3C^\bullet \cdots HF$	1.8 ± 0.5	ЭПР
$F + H_2$	$H^\bullet \cdots HF$	0.9 ± 0.3	»

соединения к двухатомным молекулам O_2 , CO , NO (энергетические барьеры таких реакций в газовой фазе $< 2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$), реакции отрыва атома водорода от молекул NH_3 , CH_3 и H_2 в газовой фазе имеют барьеры от 4 до $7.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Важным фактором, также уменьшающим вероятность реакции «горячего» атома, является значительная стереоспецифичность реакций отрыва атома водорода: в таких реакциях атом должен атаковать молекулу вдоль одной из связей $C-H$ (коллинеарное соударение).

3. Реакции диффундирующих атомов фтора

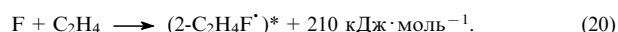
Термоактивированные химические реакции в тонких пленках аргона, содержащих атомы фтора и молекулы второго реагента, наблюдали и раньше (см.^{6, 117}). Обнаруженные превращения объясняли размораживанием локальной подвижности атомов при высоких температурах. Позднее было установлено фундаментальное свойство диффундирующих атомов — отсутствие геминальной рекомбинации фотогенерированных пар атомов и их способность диффундировать на большие расстояния в кристаллах и аргоновых матрицах.^{65, 66} В этом случае химические реакции подвижных атомов ограничиваются их объемной рекомбинацией (см. уравнение (2а)). Для описания кинетики превращений можно использовать средние по объему концентрации реагентов и константы скоростей бимолекулярных реакций (2а), (2б) при условии равномерного распределения молекул в образце. В рамках этой схемы эффективность реакций диффундирующих атомов можно характеризовать отношением количества образовавшихся радикалов к исходной концентрации атомов¹²⁶

$$\frac{[R]_{\max}}{[F]_0} \cong \frac{k_r [x_m]_0}{k_d [F]_0} \ln \left(1 + \frac{k_d [F]_0}{k_r [x_m]_0} \right), \quad (19)$$

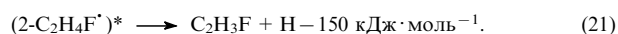
которое в свою очередь определяется отношениями начальных концентраций реагентов $[F]_0/[x_m]_0$, а также констант скоростей химической реакции (2б) и рекомбинации атомов (2а) — k_r/k_d . В табл. 5 приведены отношения k_r/k_d для различных реакций. Видно, что значение этой величины изменяется на три порядка. Молекулы O_2 и CO наиболее эффективно захватывают диффундирующие атомы. Константы скоростей реакций с этими молекулами близки к константе скорости рекомбинации атомов. Минимальные значения k_r/k_d получены для реакций отрыва атома водорода от молекул CH_4 и H_2 .

В качестве примера, демонстрирующего эффективность стабилизации реакционного интермедиата в матрице, можно привести взаимодействие $F + C_2H_4$, при котором происходит присоединение фтора по двойной связи к молекуле

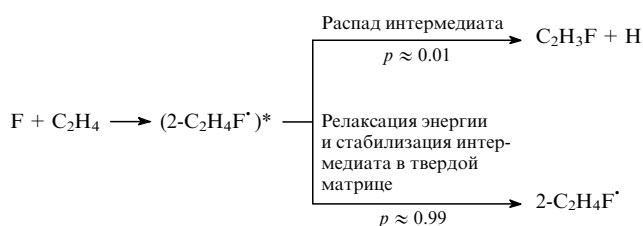
этилена с образованием колебательно-возбужденного радикала



В газовой фазе радикал распадается за $\sim 10^{-9} \text{ с}$ (см.¹²⁷)



Чтобы стабилизировать $2-C_2H_4F^*$ в матрице, достаточно передать ей за время, меньшее времени распада, энергию $\sim 60 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Установлено,^{39, 128, 129} что в отличие от реакции в газовой фазе, основным продуктом реакции диффундирующих атомов фтора в твердом аргоне является стабилизированный интермедиат.



p — вероятность процесса.

В спектрах ЭПР изолированных радикалов $2-C_2H_4F^*$ получено высокое разрешение СТС, что позволило детально проанализировать спектры и установить характер внутренних движений в стабилизированном радикале. Впервые восемь колебательных частот рассматриваемого радикала были определены методом ИК-спектроскопии.¹²⁹

Новые реакционные интермедиаты, генерированные в твердофазных реакциях подвижных атомов фтора, рассмотрены ниже.

4. Радикал-молекулярные комплексы $R^{\cdot} \cdots HF$

Согласно опубликованным данным (относящимся преимущественно к реакциям в газовой фазе и полученным в квантово-химических расчетах) большинство реакций отрыва атома водорода



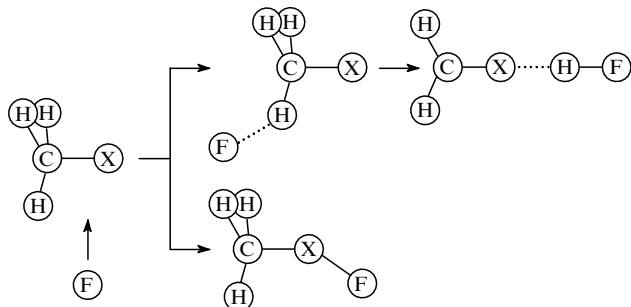
протекает в коллинеарном комплексе, когда атом фтора атакует молекулу реагента вдоль связи $R-H$.^{130, 131} Промежуточных связанных состояний в таких реакциях ранее не наблюдали, хотя возможность их существования вблизи переходного состояния как в долине продуктов, так и в долине реагентов в литературе обсуждалась. Различные способы внедрения продуктов химических реакций типа (22) в низкотемпературные матрицы рассмотрены в работе¹¹⁷. Отмечено, что только реакция в твердой фазе может приводить к стабилизации связанного состояния продуктов $R^{\cdot} \cdots HF$. Метод ИК-спектроскопии дает ограниченную информацию о таких комплексах. Высокочастотные колебания радикалов при их связывании в комплексы меняются мало, а частоты характеристических межмолекулярных колебаний в комплексах проявляются в области ниже 300 см^{-1} и недоступны для обычных измерений. Частотный сдвиг валентного колебания HF (сдвиг частоты в комплексе относительно частоты колебания изолированной молекулы HF) может служить указанием на связывание молекулы в комплекс. Однако он содержит только качественную информацию об энергии связи в комплексе.

Возможность стабилизации предреакционных комплексов типа $F \cdots RH$ была показана при низкотемпературной конденсации атомов фтора и молекул CH_3X ($X = Cl, Br, I$) в

Таблица 5. Значения k_r/k_d для реакций тепловых атомов фтора в матрице аргона при 26 К. (Константа рекомбинации атомов F при 26 К составляет $\sim 2 \cdot 10^{-21} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.)

Реакция	k_r/k_d	Метод измерений
$F + CO$	0.4–0.6	ИК-Спектроскопия
	0.35–0.45	ЭПР
	0.45–0.6	ИК-Спектроскопия в кристалле
$F + O_2$	0.6–0.8	ИК-Спектроскопия
	0.5–0.65	ЭПР
$F + C_2H_4$	0.2–0.3	ИК-Спектроскопия
	0.15–0.25	ЭПР
$F + NH_3$	0.02–0.03	»
$F + CH_4$	0.001–0.002	»
$F + H_2$	0.0003–0.001	»

избытке аргона. Процессы, происходящие в твердой матрице с участием этих реагентов, схематически можно представить следующим образом:¹³²



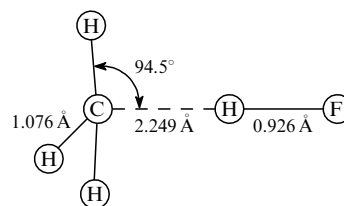
Основным продуктом являются комплексы $\text{H}_3\text{CX} \cdots \text{F}$. Слабые дополнительные спутные полосы в ИК-спектре, имеющие небольшие сдвиги относительно интенсивных полос изолированных молекул CH_3X , были отнесены к пред-реакционным комплексам $\text{F} \cdots \text{HCH}_2\text{X}$. Реакцию с участием CH_3X в основном электронном состоянии не наблюдали, но при фотолизе образцов видимым светом ($\lambda > 420$ нм) комплексы $\text{F} \cdots \text{HCH}_2\text{X}$ исчезали и появлялись комплексы $\text{H}_2\text{XC}^+ \cdots \text{HF}$. В табл. 6 приведены частоты колебания HF, измеренные для ряда радикал-молекулярных комплексов такого типа, изолированных в твердой аргонной матрице. Это, пожалуй, единственная спектроскопическая характеристика интермедиатов, полученная в таких экспериментальных условиях методом ИК-спектроскопии.

Радикал-молекулярный комплекс $\text{H}_3\text{C}^+ \cdots \text{HF}$ был стабилизирован в твердом аргоне и идентифицирован в ИК-спектроскопических измерениях как промежуточный продукт взаимодействия $\text{F} + \text{CH}_4$.¹³⁵ В экспериментах с изотопным замещением реагентов ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{CD}_4$) определены частота колебания HF (3764 см^{-1}) и частота внеплоскостного колебания CH_3 (664 см^{-1}) в комплексе. Оба колебания в комплексе имеют значительные частотные сдвиги относительно частот соответствующих колебаний изолированных HF и CH_3^+ (3916 и 619 см^{-1} соответственно).

В более поздних работах,^{24, 126} выполненных с использованием методов ИК-спектроскопии и ЭПР, подтверждено отнесение этих частот к комплексам $\text{H}_3\text{C}^+ \cdots \text{HF}$, генерированным в твердом аргоне в реакциях диффундирующих атомов фтора с молекулами CH_4 .

Методом ЭПР установлено, что в реакциях «горячих» атомов фтора с изолированными молекулами CH_4 преимущественно образуются изолированные радикалы CH_3^+ (квартет линий СТС с расщеплением $a_{\text{H}} = 2.3$ мТл). В реакциях диффундирующих атомов фтора образуется продукт, спектр ЭПР которого содержит 16 линий. Каждая компонента СТС радикала CH_3^+ дополнительно расщеплена на четыре компо-

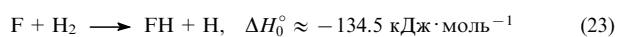
ненты вследствие взаимодействия неспаренного электрона с магнитными ядрами молекулы HF ($a_{\text{F}} = 1.6$ мТл, $a_{\text{H}} \leq 0.2$ мТл). Рассчитана структура свободного комплекса $\text{H}_3\text{C}^+ \cdots \text{HF}$, отвечающая связанному состоянию на ППЭ в долине продуктов.²⁵



a (расчет), мТл	-2.8	0.3	1.6
a (эксперимент), мТл	2.3	$\leq 0.2 $	1.6

Рассчитанный комплекс имеет коллинеарную конфигурацию C_{3v} с энергией связи в комплексе $\sim 8.4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Частота межмолекулярного колебания в комплексе 125 см^{-1} , а частота колебания $\text{H}-\text{F}$ в комплексе на $\sim 130 \text{ см}^{-1}$ меньше, чем в свободной молекуле. Рассчитанные константы ИСТВ в комплексе хорошо согласуются с определенными экспериментально. Константы ИСТВ для атомов F и H резко уменьшаются при небольших изменениях ориентации молекулы HF относительно равновесной конфигурации. Поэтому был сделан вывод, что большая часть продуктов стабилизируется именно в коллинеарном комплексе $\text{H}_3\text{C}^+ \cdots \text{HF}$. Этот стабилизированный в решетке комплекс продуктов сохраняет симметрию переходного состояния реакции.

Химической реакции в газовой фазе



посвящены многочисленные работы, нацеленные на изучение реакционной динамики в элементарных химических превращениях (см., например,^{139–141}). Квантово-химические расчеты, проведенные авторами работы¹⁴², предсказали коллинеарную конфигурацию комплекса $\text{H}^+ \cdots \text{HF}$ в выходном канале реакции. Авторы обратили внимание, что наличие такого связанного состояния в долине продуктов оказывает влияние на угловое и энергетическое распределение конечных продуктов реакции. Комплекс H_2F^+ , образующийся в реакциях диффундирующих атомов фтора с молекулами H_2 , впервые экспериментально изучен в твердом аргоне методом ЭПР.¹⁴³ Было показано, что существуют две связанные конфигурации комплекса, относительные концентрации которых меняются в интервале температур от 10 до 30 К в результате внутреннего заторможенного вращения молекулы HF. Температурная зависимость формы спектров ЭПР описана в рамках модели, учитывающей обмен между энергетически неэквивалентными конфигурациями комплексов $\text{A} \rightarrow \text{B}$ и $\text{B} \rightarrow \text{A}$. Получены следующие значения дополнительных констант ИСТВ: в комплексе $\text{A} - a_{\text{F}} = 3.2$, $a_{\text{H}} < 0.1$ мТл; в комплексе $\text{B} - a_{\text{F}} = 0.5$, $a_{\text{H}} \approx 0.4$ мТл. Комплекс B оказывается более стабильным, поскольку с понижением температуры его вклад в спектр ЭПР возрастает.

На рис. 13 представлены изолинии констант ИСТВ на ядрах атома фтора молекулы HF, рассчитанные для различных конфигураций комплекса. Измеренным дополнительным константам ИСТВ a_{F} и a_{H} комплекса B соответствует коллинеарная конфигурация $\text{H}^+ \cdots \text{HF}$ с расстоянием $r_{\text{HH}'} = 0.22$ нм, которая отвечает локальному минимуму в долине реагентов на ППЭ реакции.¹⁴² Природа второй конфигурации комплекса (A) в настоящее время не установлена. Измеренным константам ИСТВ в этом комплексе отвечают рассчитанные константы ИСТВ для изогнутой конфигурации $\text{H}^+ \cdots \text{H}-\text{F}$ с $\theta \approx 100^\circ$ и $r_{\text{HH}'} = 0.24$ нм. Однако мы не нашли в

Таблица 6. Частота валентного колебания HF (см^{-1}) в комплексах $\text{R}^+ \cdots \text{HF}$ и $\text{M}^+ \cdots \text{HF}$, изолированных в твердой матрице аргона. (Частота валентного колебания в молекуле HF, изолированной в твердой матрице аргона, равна 3916 см^{-1}).

Комплекс	Частота	Ссылки
$\text{NC}^+ \cdots \text{HF}$	3753	133
$\text{HC}_2^+ \cdots \text{HF}$	3756	133
$\text{H}_2\text{FC}^+ \cdots \text{HF}$	3854	134
$\text{H}_3\text{C}^+ \cdots \text{HF}$	3764	24, 135
$\text{H}_2\text{N}^+ \cdots \text{HF}$	3267	47
$\text{HF} \cdots \text{HF}$	3825	136
$\text{HCN} \cdots \text{HF}$	3626	137
$\text{H}_3\text{N}^+ \cdots \text{HF}$	3041	138

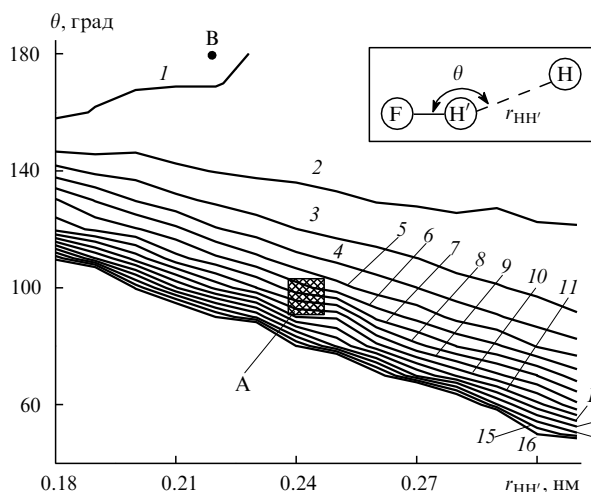


Рис. 13. Изолинии констант ИСТВ на ядре атома фтора ^{19}F в радикал-молекулярном комплексе $\text{H}\cdots\text{HF}$, рассчитанные методом B3LYP/aug-cc-pVTZ.

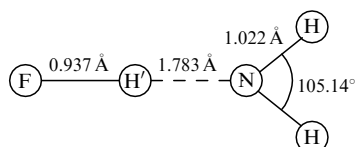
Буквами А и В обозначены области, соответствующие измеренным константам ИСТВ; 1 — -0.46 , 2 — -0.05 , 3 — 0.27 , 4 — 0.75 , 5 — 1.82 , 6 — 2.33 , 7 — 2.70 , 8 — 2.70 , 8 — 2.92 , 9 — 2.92 , 10 — 3.16 , 11 — 3.44 , 12 — 4.07 , 13 — 4.39 , 14 — 4.49 , 15 — 4.70 , 16 — 4.71 .

литературе достаточно надежных расчетных данных, позволяющих судить о наличии или отсутствии связанного состояния на ППЭ в этой области геометрических параметров системы.

Интерес к реакции



в газовой фазе был вызван попытками использования ее в газовых лазерах для создания инверсного заселения колебательно-вращательных состояний молекул HF. Установлено, что несмотря на высокую экзотермичность реакции, такого заселения не происходит.^{144,145} Существование сильно связанного комплекса в выходном канале реакции было предсказано ранее теоретически и обсуждалось в литературе на основании косвенных кинетических данных, полученных в газовой фазе.¹⁴⁶ Комплекс $\text{H}_2\text{N}\cdots\text{HF}$ впервые удалось стабилизировать в твердом аргоне как продукт реакций подвижных атомов фтора с молекулами NH_3 .^{46,47,147} В табл. 7 представлены спектроскопические характеристики комплекса, полученные из измерений ЭПР- и ИК-спектров, а также результаты квантово-химического расчета. Расчет предсказывает, что свободный комплекс имеет плоскую структуру симметрии C_{2v} .



и энергию связи $\text{N}\cdots\text{H}'$ $51.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. При сравнении измеренных и рассчитанных частот колебаний и констант ИСТВ видно, что они хорошо согласуются. Рассчитанная энергия связи в комплексе сопоставима с энергией связи в сильно связанных молекулярных комплексах с водородной связью, например $\text{H}_3\text{N}\cdots\text{HF}$. Полученный ИК-спектр комплекса подтверждает этот вывод: значительный сдвиг частоты колебания HF и интенсивные либрационные колебания с частотами $\sim 800\text{--}900 \text{ см}^{-1}$ (см. табл. 7) характерны именно для комплексов с энергией связи

Таблица 7. Рассчитанные и экспериментально найденные значения частот колебаний и констант ИСТВ радикал-молекулярного комплекса $\text{H}_2\text{N}\cdots\text{HF}$.⁴⁷

Параметр (колебание)	Расчет ^a	Эксперимент
<i>Частота колебания, см^{-1}</i>		
$1a_1$ (HF валентное)	3486	3267
$2a_1$ (NH_2 валентное симметричное)	3401	—
$3a_1$ (NH_2 ножничное)	1527	1512
$4a_1$ (NH' межмолекулярное)	257	—
$1b_2$ (NH_2 валентное асимметричное)	3497	3211
$2b_2$ (HF либрационное в плоскости)	860	797
$3b_2$	221	—
$1b_1$ (HF либрационное вне плоскости)	817	791
$2b_1$	280	—
<i>Константа ИСТВ, мТл</i>		
a_N	1.15	[1.20]
a_F	-0.70	[0.70]
a_H	-2.30	[2.40]
$a_{H'}$	0.02	< [0.05]

^a Расчеты проведены методом B3LYP/EPR-III в гармоническом приближении.

$\sim 50\text{--}70 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Расчеты показали, что даже небольшое искажение геометрии комплекса должно приводить к значительному изменению констант ИСТВ. С учетом результатов оптимизации геометрии и положения комплекса в узле замещения решетки аргона был сделан вывод, что геометрия комплекса, стабилизированного в твердом аргоне, близка к геометрии, рассчитанной для свободного комплекса (рис. 14).

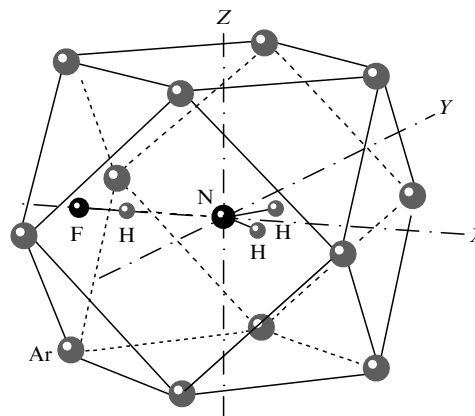


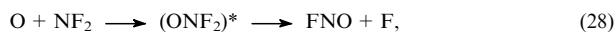
Рис. 14. Расположение и равновесная геометрия радикал-молекулярного комплекса $\text{H}_2\text{N}\cdots\text{HF}$ в решетке кристалла аргона.⁴⁷ Показаны 12 ближайших соседних атомов аргона.

5. Радикал $\text{F}_2\text{NO}\cdot$

Авторами работ^{148,149} было предположено образование радикальной частицы $\text{F}_2\text{NO}\cdot$ в реакционной схеме синтеза молекул F_3NO



В работе¹⁵⁰ колебательно-возбужденный радикал $F_2NO^{\bullet}$ рассматривался в качестве промежуточной частицы в других химических реакциях, например



$$\Delta H_0^{\circ} \approx -277 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Попытки обнаружить экспериментально эту частицу в элементарных реакциях (25)–(27) оказались безуспешными. Спектры ЭПР радикала $F_2NO^{\bullet}$ получены при радиоллизе твердого F_3NO .¹⁵¹ Авторам статей^{152, 153} эту частицу удалось стабилизировать в твердом аргоне (радикал генерирован в последовательных реакциях диффундирующих атомов фтора с изолированной молекулой NO). Методами ИК-спектроскопии и ЭПР установлено, что в интервале температур 17–35 К радикал $F_2NO^{\bullet}$ находится в динамическом равновесии с предреакционным комплексом $F \cdots FNO$



При высоких температурах равновесие смещено вправо, а при низких — влево. Определенные (с использованием линейной аппроксимации экспериментальных значений константы равновесия от температуры) энтальпия и энтропия прямой реакции (28) соответственно равны

$$\Delta H = 1240 \pm 180 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}, \quad (30)$$

$$\Delta S = 62 \pm 10 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$$

(значения приведены из расчета на 1 моль реагентов реакции, изолированных в твердом аргоне). Этот результат показывает, что процесс образования второй связи $N-F$ в радикале $F_2NO^{\bullet}$ при реакции в твердой фазе эндотермический. Вместе с тем образование радикала сопровождается значительным возрастанием энтропии. Именно большая положительная энтропия реакции (29) играет решающую роль в стабилизации высокой равновесной концентрации радикалов при повышении температуры, когда $T\Delta S > \Delta H$. Радикалы $F_2NO^{\bullet}$ удается наблюдать и при $T < 20$ К, поскольку характерное время их распада при этих температурах превышает 10 ч.

В силу особенности электронного строения радикала $F_2NO^{\bullet}$, заключающейся в том, что при низкой энергии связи $N-F$ частота валентных колебаний $N-F$ превышает 700 см^{-1} , получить удовлетворительное соответствие рассчитанных и экспериментальных частот колебаний удается только с использованием методов, корректно учитывающих конфигурационные взаимодействия (QCISD(T)).¹⁵³ Расчеты предсказывают энергию диссоциации связи $N-F$ всего $\sim 10 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Однако в твердофазной реакции (29) образование $F_2NO^{\bullet}$ эндотермично на $1.2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Прямое сравнение этих двух величин невозможно, так как исходным в твердофазной реакции был связанный комплекс $F \cdots FNO$, а энергию диссоциации связи рассчитывали относительно невзаимодействующих реагентов F и FNO . Кроме того, необходимо учитывать взаимодействие реагентов с атомами решетки аргона, которое должно быть различно для комплекса $F \cdots FNO$ и радикала $F_2NO^{\bullet}$.

6. Комплекс $FO \cdots O_2$

Авторами работ^{154, 155} асимметричный триоксид хлора ClO_3 был постулирован как реакционный интермедиат, а также как нестабильный продукт фоторазложения озона хлором. Однако по результатам квантово-химических расчетов нельзя дать определенного заключения о стабильности интермедиатов такого типа.¹⁵⁶ В экспериментальных и тео-

ретических исследованиях оксидов фтора $FO^{\bullet}$, $FOO^{\bullet}$, FOF , OFO , $FOOF$ существование связанной частицы FO_3 никогда не предполагалось. В работе¹⁵⁷ было обнаружено, что продукт реакции $F + O_3$ в фотолизированных твердых смесях $Ar/F_2/O_3$ имеет две интенсивные полосы в ИК-спектре — 968 и 1522 см^{-1} в области частот колебаний FO и O_2 соответственно. В экспериментах с озоном, обогащенным изотопом ^{18}O , эти полосы отнесли к колебаниям $F-O$ и $O-O$ реакционного интермедиата $F-O \cdots O-O$. На основании полученных кинетических и спектроскопических данных был сделан вывод, что в реакциях «горячих» и термализованных атомов фтора с молекулами O_3 образуется сильно взаимодействующий комплекс $FO \cdots O_2$. Однако квантово-химические расчеты пока не дали определенного результата, позволяющего судить о природе связи в комплексе и о его геометрии.

7. Структурные изомеры $[HFCN]^{\bullet}$

Возможность существования двух структурных изомеров в радикальных системах, содержащих группу CN , например $H_2C=N^{\bullet}$ и $HC^{\bullet}=NH$, $F_2C=N^{\bullet}$ и $FC^{\bullet}=NF$, $HFC=N^{\bullet}$ и $FC^{\bullet}=NH$, предсказывали квантово-химические расчеты многих авторов.^{158–160} Достаточно хорошо экспериментально исследованы только радикалы π -типа $H_2C=N^{\bullet}$ и $F_2C=N^{\bullet}$ (см., например,^{161–165}). Поэтому для радикалов такого типа квантово-химические расчеты строения и свойств этих частиц имеют достаточно надежную экспериментальную основу. Данные о свободных радикалах σ -типа $HC^{\bullet}=NH$, $FC^{\bullet}=NF$, $FC^{\bullet}=NH$ до недавнего времени практически отсутствовали. Авторы работ^{162, 163, 166} предположили, что радикалы $HC^{\bullet}=NH$ и $FC^{\bullet}=NF$ могут быть вторичными продуктами фотолиза твердых смесей $Ar/HI/HCN$ и $Ar/trans-N_2F_2/FCN$. Полоса 886 см^{-1} в ИК-спектре была приписана радикалу $HC^{\bullet}=NH$, а полоса 1053 см^{-1} — $FC^{\bullet}=NF$. Такие отнесения следует рассматривать как предположительные, поскольку

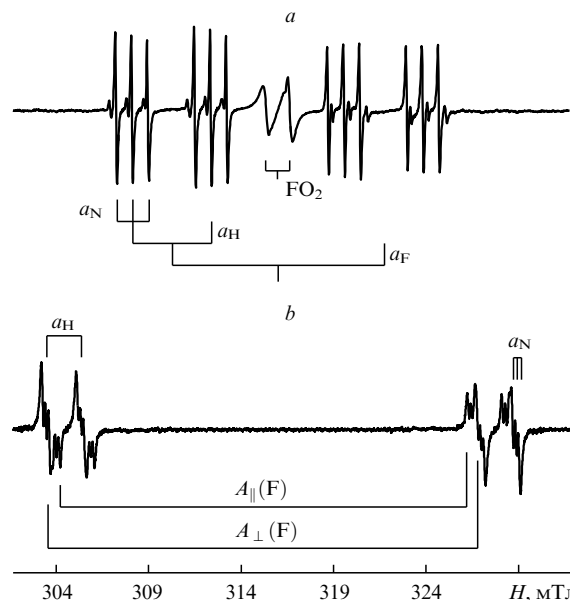


Рис. 15. Спектры ЭПР изолированных в твердом аргоне радикалов $HFC=N^{\bullet}$ (a) и $FC^{\bullet}=NH$ (b), записанные при 35 К.¹⁶⁹

a — радикал образован в реакциях диффундирующих атомов фтора с молекулами HCN ; b — радикал генерирован фотолизом стабилизированных радикалов $HFC=N^{\bullet}$ светом ($\lambda = 450-490 \text{ нм}$). Отмечены СТС радикалов.

они базируются в большой степени на опыте и интуиции исследователей.

В недавних работах^{167, 168} методами ЭПР и ИК-спектроскопии впервые были установлены условия стабилизации в твердом аргоне радикальных конформеров $\text{HFC}=\text{N}^*$ и $\text{FC}^*=\text{NH}$. Показано, что радикал π -типа образуется в химической реакции диффундирующих атомов фтора



а радикал $\text{FC}^*=\text{NH}$ — в твердой матрице в результате фотоиндуцированной конверсии радикала $\text{HFC}=\text{N}^*$



Селективное возбуждение в полосу поглощения электронного перехода $\tilde{X}^2A' \rightarrow \tilde{A}^2A''$ радикала $\text{HFC}=\text{N}^*$ ведет к его полной конверсии в другой структурный изомер. На рис. 15 приведены разрешенные спектры ЭПР обоих структурных изомеров. С помощью кинетических измерений и анализа спектров поглощения и флуоресценции $\text{HFC}=\text{N}^*$ и $\text{DFC}=\text{N}^*$ установлено, что необратимая реакция (32) происходит в результате внутримолекулярного туннельного переноса атома водорода на ППЭ электронно-возбужденного состояния.^{169, 170} Структура частиц определена сопоставлением рассчитанных и измеренных спектроскопических характеристик — полного набора колебательных частот и констант ИСТВ.

VI. Химические реакции с участием атомов кислорода

Химические реакции с участием атомов кислорода в криогенных матрицах исследовали в основном с целью изучения элементарных процессов, инициированных фотолизом молекул озона. В частности, было установлено, что молекула O_3 является эффективным фотолитическим прекурсором для генерации атомов кислорода. Ниже рассмотрены следующие аспекты этих исследований: поведение фотогенерированных атомов кислорода в инертных матрицах, фотохимические реакции в изолированных молекулярных комплексах $[\text{O}_3-\text{M}]$, химические превращения, инициированные фотолизом озона в твердых средах O_3 и O_2 .

1. Атомы кислорода в твердых матрицах и кристаллах инертных газов

Фотолитическую генерацию атомов кислорода в твердых матрицах изучали при фотодиссоциации изолированных молекул O_3 , O_2 и N_2O . В газовой фазе возбуждение молекул O_3 светом в полосу поглощения Хартли $X^1A_1 \rightarrow 1^1B_2$ приводит к генерации синглетного атома кислорода с квантовым выходом 0.9



Другой канал распада с квантовым выходом 0.1



возникает вследствие пересечения возбужденного термина 1^1B_2 с диссоциативным термом, коррелирующим с основным состоянием озона. УФ-Фотолиз озона в твердом аргоне происходит с низким квантовым выходом ($\sim 10^{-1} - 10^{-3}$) из-за значительного клеточного эффекта.¹⁷¹⁻¹⁷³ На рис. 16 приведена температурная зависимость квантового выхода фотолиза мономеров озона в твердом аргоне. Резкое уменьшение эффекта клетки с ростом температуры объясняют возрастанием амплитуды либрационных колебаний O_3 в

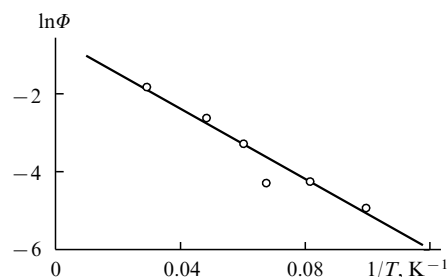
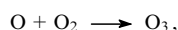
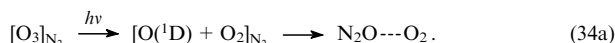


Рис. 16. Температурная зависимость квантового выхода (Φ) фотолиза мономеров озона в твердом аргоне.¹⁷¹

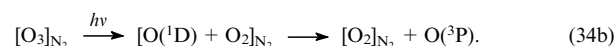
узле кристаллической решетки.¹⁷¹ Фотолиз озона в твердом ксеноне происходит с квантовым выходом, близким к единице. Однако при нагреве до 30–40 К $\sim 80\%$ стабилизированных атомов рекомбинируют с соседними молекулами кислорода.¹⁷⁴ Остальные атомы реагируют с пространственно удаленными молекулами кислорода либо рекомбинируют в объеме образца. Авторы статьи¹⁷⁴, анализируя кинетику геминальной рекомбинации



заклучили, что длина термализации «горячего» атома кислорода (~ 0.2 нм) сопоставима с радиусом захвата диффундирующего атома молекулой кислорода. Слабое влияние клеточного эффекта на фотодиссоциацию озона объяснено тем, что эффективный радиус взаимодействия $\text{Rg}-\text{O}(^1D)$ гораздо короче, чем радиус взаимодействия $\text{Rg}-\text{O}(^3P)$.^{71, 175} Поэтому молекулы озона рассматривают в качестве удобных фотолитических прекурсоров для генерации активных атомов кислорода $\text{O}(^1D)$ в низкотемпературных матрицах.^{173, 176, 177} Например, обнаруженное в работе¹⁷⁷ образование N_2O при фотолизе молекул озона в твердом азоте энергетически возможно только в случае реакции синглетного атома с молекулой N_2



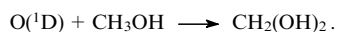
Другой канал фотолиза O_3 ведет к стабилизации атома $\text{O}(^3P)$ за пределами реакционной клетки



Баланс продуктов реакции показал,¹⁷⁷ что из 15 диссоциировавших молекул O_3 образуется только одна молекула N_2O в реакции (34a). Тот факт, что молекулы N_2O образуются только в комплексах с O_2 , однозначно указывает, что реакция (34a) протекает только с участием молекул N_2 , окружающих молекулу озона, а атомы кислорода, покинувшие материнскую клетку, не взаимодействуют с удаленными молекулами азота. В то же время согласно результатам работы¹⁷⁶, квантовый выход фотодиссоциации O_3 в твердом азоте при 10 К равен 0.7. Это означает (с учетом данных статьи¹⁷⁷), что основным процессом является выход из клетки «горячего» атома с последующей стабилизацией атома $\text{O}(^3P)$ (процесс (34b)). Если атом не выходит из материнской клетки, происходит либо рекомбинация $\text{O} + \text{O}_2$, либо реакция (34a) с «концертным» участием атома кислорода и молекул O_2 и N_2 . Поэтому эффективность реакции (34a) необходимо сравнивать с эффективностью конкурирующей реакции обратной рекомбинации в клетке. Сопоставив данные работ^{176, 177}, можно заключить, что отношение выходов этих реакций равно $\sim 1:6$.

В рассмотренном примере в реакции участвовал атом $\text{O}(^1D)$ внутри материнской клетки. Химические реакции

фотогенерированных атомов $O(^1D)$ за пределами клетки были обнаружены при фотолизе смесей Ag/O_3 /углеводород.^{178, 179} В частности, показано, что основным каналом реакции $O(^1D)$ с молекулами метана и метанола является внедрение атома в связь $C-H$, приводящее к стабилизации реакционных интермедиатов:

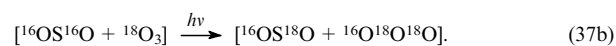
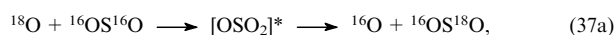


Эти данные подтвердили эффект внедрения атома кислорода в связь $C-H$, обнаруженный в ранних работах^{180, 181}. Результаты недавних исследований взаимодействия $O + CH_4$ в газовых пучках и анализ его динамики в рамках статистической теории Райса–Рамспергера–Касселя–Маркуса (РРКМ) показали, что конечные продукты (в основном $CH_3 + OH$ и $CH_2O + H$) образуются преимущественно при распаде колебательно возбужденного интермедиата $(CH_3OH)^*$, время жизни которого $\sim 10^{-11}$ с. Реакция прямого отрыва атома водорода водородом вносит незначительный вклад в баланс конечных продуктов (см., например,¹⁸²).

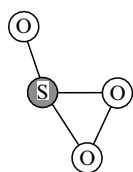
Проблема установления реакционных каналов с участием атомов кислорода, генерированных фотолизом молекул O_3 , заключается в том, что ван-дер-ваальсовы комплексы озона с другими молекулами, как правило, имеют незначительные частотные сдвиги в ИК-спектрах. Поэтому разделить реакционные продукты, образовавшиеся при фотолизе бинарных комплексов типа $[O_3 \cdots M]$, и продукты реакций мигрирующих «горячих» атомов с удаленными молекулами, удастся не всегда. Наиболее удачные работы выполнены при изучении фотолиза озона в комплексах с переносом заряда. Удалось проследить кинетическую корреляцию расхода комплексов $[O_3 \cdots M]$ в ходе их фотолиза и образования продуктов фотолиза. Как правило, реакции такого типа заканчиваются переносом атома кислорода от фотовозбужденной молекулы O_3 к партнеру в комплексе



В табл. 8 приведены данные о реакционных продуктах фотоиндуцированных реакций типа (36). Достаточно надежно разделить реакционные каналы удалось авторам работы¹⁹³, изучавшим фотолитические реакции O_3 с молекулами SO_2 . Используя спектральные и кинетические методы, они разделили реакции фотогенерированных атомов $O(^1D)$ с удаленными молекулами SO_2 и превращения в фотолизуемых комплексах $[O_3 \cdots SO_2]$. Единственным зарегистрированным продуктом был симметричный оксид SO_3 . Кроме того, с использованием изотопного замещения $^{16}O \rightarrow ^{18}O$ был обнаружен эффективный обмен атомов кислорода между реагентами



С учетом полученных данных авторы предположили существование колебательно возбужденного несимметричного изомера $(OSO_2)^*$ в качестве реакционного интермедиата.



Среди пяти структурных изомеров SO_3 , полученных в квантово-химических расчетах,⁶¹ указанный изомер менее

Таблица 8. Первичные продукты фотоиницированных реакций в комплексах $[O_3 \cdots M]$, изолированных в твердом аргоне.

Комплекс	Диапазон длин волн фотоиницирования, нм	Продукт	Ссылки
$[O_3 \cdots H_2O]$	266	H_2O_2	183
$[O_3 \cdots Cl_2]$	800–360	$ClClO$	184
$[O_3 \cdots Br_2]$	800–360	$BrBrO$	184
$[O_3 \cdots BrCl]$	800–360	$ClBrO$	184
$[O_3 \cdots ICl]$	750–470	$ClIO$	185
$[O_3 \cdots CH_3I]$	470–360	CH_3IO	186
$[O_3 \cdots C_2H_5I]$	< 800	C_2H_5IO	187
$[O_3 \cdots CF_3I]$	1000–470	CF_3IO	188
$[O_3 \cdots PH_3]$	633–515	H_3PO	189
$[O_3 \cdots PCl_3]$	1000–360	Cl_3PO	190
$[O_3 \cdots PBr_3]$	1000–360	Br_3PO	190
$[O_3 \cdots P_4]$	1000–590	P_4O	191
$[O_3 \cdots AsH_3]$	1000–630	H_3AsO	192
$[O_3 \cdots SO_2]$	266	SO_3	193
$[O_3 \cdots H_2O_2]$	266	H_2O_3	194

стабилен, чем симметричный SO_3 (разность энергий $230 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$). Заключение авторов работы¹⁹³ о том, что возбужденный интермедиат не отвечает симметричной структуре D_{3h} наиболее стабильного изомера, основывается на том, что изотопный состав продуктов в реакциях (37a) и (37b) не соответствует структуре интермедиата $(SO_3)^*$ с тремя эквивалентными атомами кислорода.

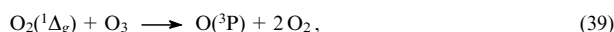
Экспериментальные данные о подвижности термализованных атомов кислорода в твердых криогенных матрицах и кристаллах пока не позволяют адекватно описать их диффузию даже на феноменологическом уровне. Авторы работ^{69, 195, 196} наблюдали термически индуцированную гибель атомов кислорода в твердой матрице ксенона в интервале температур 30–40 К. Кинетика этого процесса описана двумя константами скорости, отвечающими коэффициентам диффузии $1.4 \cdot 10^{-15}$ и $5.4 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ при 32 К. Авторы статьи⁶⁸ наблюдали термическую диффузию атомов кислорода в кристаллах криптона и ксенона. Процесс гибели атомов они описали тремя активационными барьерами, предположив три типа положений атома в кристаллической решетке. Расчеты подвижности атома кислорода в кристалле ксенона, выполненные в рамках теории переходного состояния с использованием различных парных потенциалов взаимодействия $O(^3P)$ с атомами кристалла, дали неоднозначные результаты. Так, в работе¹⁹⁷ получены значения коэффициентов диффузии на 3–5 порядков выше, чем рассчитанные авторами статьи¹⁹⁸, а экспериментальные данные исследований^{68, 69} — промежуточные между этими значениями. Такое расхождение результатов можно понять, если учесть, что диффузионные барьеры определяются парными потенциалами взаимодействий на коротких расстояниях, а также тот факт, что в условиях сверхнизких температур термоактивированные процессы очень чувствительны к величине активационного барьера. Кроме того, различия морфологии матричных и кристаллических образцов обуславливают широкую дисперсию активационных барьеров.

Иная феноменологическая модель термоактивированной подвижности атомарного кислорода предложена в работах^{68, 71}. Авторы постулировали, что атом кислорода в основном состоянии $O(^3P)$ в кристалле неподвижен. Было также предположено, что термоиндуцированная триплет-синглетная конверсия $O(^3P) \rightarrow O(^1D)$, происходящая с участием фононов решетки, ведет к последующей миграции атома на синглетной поверхности $O(^1D) - (Xe)_n$ вплоть до его обратной дезактивации и стабилизации в кристалле. Расчеты показали,⁷¹ что в кристаллическом ксеноне воз-

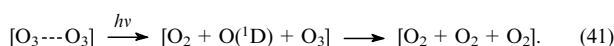
можно пересечение триплетных и синглетных ППЭ О – (Хе)_n. При аргументировании возможности такого механизма диффузии авторы подчеркивали, что длина термоактивированной миграции оказывается сопоставимой с длиной миграции атомов О(¹D), генерированных при фотовозбуждении стабилизированных атомов. Тем не менее возможность реализации такого механизма диффузии остается дискуссионной (см. обзор¹⁰). Экспериментальное тестирование мультиплетности диффундирующих атомов может быть проведено путем наблюдения их реакций с примесными молекулами, протекающих только с участием атомов в синглетном состоянии. Ранее реакции такого типа наблюдали только с участием «горячих» атомов О(¹D), генерированных при фотодиссоциации молекул озона в твердом аргоне (см., например,^{173, 178}).

2. Химические превращения, инициированные фотолизом озона в твердых кислородных и озоновых матрицах

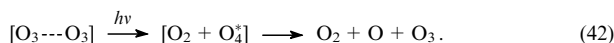
Фотораспад озона в газовой фазе происходит с квантовым выходом, равным ~4, при фотолизе УФ-светом в полосу поглощения Хартли.¹⁹⁹ При этом оба продукта первичной фотодиссоциации (см. уравнение (33)) участвуют в дальнейших превращениях с образованием шести молекул кислорода



Фотолиз тонких пленок чистого озона при 10 К происходит с квантовым выходом 2.0 ± 0.3 (см.¹⁷¹). Этот результат означает, что фотораспад озона в твердой фазе протекает в двух последовательных стадиях: в процессе фотодиссоциации (33) с квантовым выходом, близким к единице; в реакции одного из продуктов фотораспада с молекулой О₃. Из трех возможных вторичных реакций (38)–(40) наиболее вероятна, по мнению авторов статьи¹⁷¹, реакция (38) с участием атома О(¹D), поскольку две другие реакции имеют значительные активационные барьеры в газовой фазе (> 15 кДж·моль⁻¹). Аналогичные превращения установлены при УФ-фотолизе димеров озона, изолированных в твердом аргоне,¹⁷¹



Результаты работы²⁰⁰ подтвердили высокую эффективность фотолиза димеров [О₃...О₃] в твердом аргоне. Однако, основываясь на кинетических данных, авторы предположили иной путь убыли димеров, ведущий к стабилизации атома кислорода



Основная трудность разделения реакционных каналов (41) и (42) состоит в том, что авторы работ^{171, 200} регистрировали только расход молекул озона методом ИК-спектроскопии. В таком случае с помощью кинетических измерений нельзя надежно установить соотношения продуктов в реакциях (41) и (42). Информация, полученная методом ИК-спектроскопии, может быть существенно дополнена, если использовать изотопное замещение в молекулах исходных реагентов. Например, фотолиз молекул озона в твердом кислороде был изучен с использованием изотопного замещения атомов кислорода.²⁰¹ Основная идея используемого подхода состояла во внедрении молекул озона, включавших изотопы ¹⁸O, в твердую кислородную матрицу, содержащую только атомы ¹⁶O. Рис. 17 иллюстрирует эволюцию ИК-спектра озона в области колебания ν₃ в ходе непрерывного фотолиза озоном светом длиной волны 693 нм в полосу поглощения Каппуиса. Изменения спектра показывают, что число

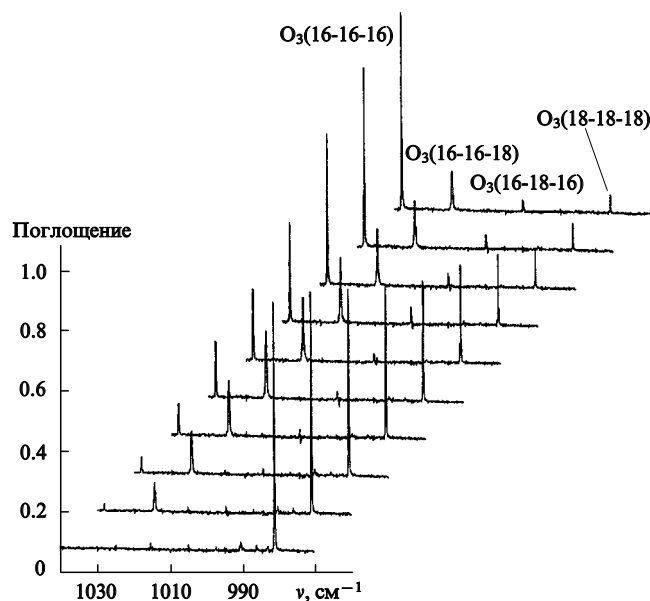
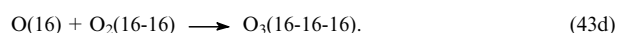
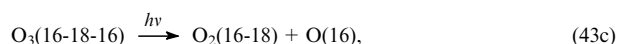
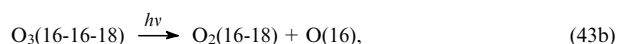
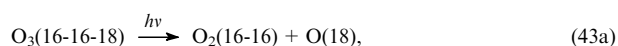


Рис. 17. Эволюция ИК-спектра озона в области колебания ν₃ в ходе непрерывного фотолиза светом (λ = 693 нм) образца ¹⁸O₃: ¹⁶O₂ = 1 : 4000.²⁰¹

молекул О₃ остается постоянным во время продолжительного облучения. Однако изотопный состав озона кардинально меняется: в ходе фотолиза молекулы ¹⁸O₃(18-18-18) замещаются на молекулы ¹⁶O₃(16-16-16). Кинетический анализ показал, что один из атомов, образующийся при фотодиссоциации О₃, присоединяется к соседней молекуле О₂ с образованием О₃ с другим изотопным составом. Последующий фотолиз продуктов этих реакций ведет к дальнейшим переходам атомов ¹⁸O в молекулы О₂ и, соответственно, к обогащению молекул озона изотопами ¹⁶O



Фактически такая реакционная схема означает фотоиндуцированную химическую миграцию молекул озона в твердом кислороде. Используемый авторами работы²⁰¹ способ изотопного замещения позволил надежно установить реакционные каналы в случае, когда реагенты и продукты состоят только из атомов кислорода.

VII. Заключение

Рассмотренные в обзоре результаты теоретических и экспериментальных исследований показывают, что химические реакции подвижных атомов, происходящие в условиях инертного кристаллического окружения и сверхнизких температур, ведут к стабилизации свободных радикалов и радикал-молекулярных комплексов — короткоживущих промежуточных частиц в газовой фазе. Использование подвижных атомов для генерации реакционных интермедиатов позволило получить спектроскопические данные о новых метастабильных молекулярных структурах, которые не наблюдали другими

способами. В таких реакциях удается достичь достаточно высоких степеней превращения исходных реагентов. Стабилизация изолированных частиц одного типа обусловлена высокой селективностью криохимических реакций. Благодаря этому можно регистрировать матрично-изолированные продукты первичных реакций с использованием традиционных методов низкотемпературной спектроскопии. Комбинированное использование методов ИК-, оптической спектроскопии и ЭПР позволяет надежно идентифицировать продукты, а также установить их структуру, сопоставляя измеренные спектроскопические характеристики с результатами квантово-химических расчетов.

Использование подвижных атомов для криохимического синтеза новых соединений не ограничивается только тремя атомами, реакции которых рассмотрены в данном обзоре. В частности, несомненный интерес представляет использование фотостимулированной подвижности атомов редкоземельных и переходных металлов. Результаты таких исследований до 1999 г. обобщены в монографии²⁰². Вопросы низкотемпературного синтеза частиц, содержащих атомы и кластеры различных металлов, рассмотрены в обзоре²⁰³.

Об актуальности темы, рассмотренной в обзоре, свидетельствует проведение регулярных международных конференций «Химия и физика матрично-изолированных частиц» и «Международная конференция по низкотемпературной химии» (в частности, две последние прошли в Польше²⁰⁴ и Финляндии²⁰⁵). При работе над данным обзором авторы использовали не только оригинальную литературу, но и сведения, полученные в ходе дискуссий, уточняющих взгляды исследователей на ту или иную проблему и их позиции по спорным вопросам.

Обзор подготовлен при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 01-03-33171).

Литература

1. A.H.Zewail. *J. Phys. Chem. A*, **104**, 5660 (2000)
2. О.М.Саркисов, С.Я.Уманский. *Успехи химии*, **70**, 515 (2001)
3. E.White, D.A.Dows, G.C.Pimentel. *J. Chem. Phys.*, **22**, 1943 (1954)
4. I.Norman, G.Porter. *Nature (London)*, **174**, 508 (1954)
5. M.E.Jacox. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **27**, 115 (1998)
6. M.E.Jacox. *Rev. Chem. Intermed.*, **2**, 1 (1978)
7. *Chemistry and Physics of Matrix-Isolated Species*. (Eds L.Andrews, M.Moskovits). Elsevier, Amsterdam, 1989
8. V.E.Bondybey, A.M.Smith, J.Agreiter. *Chem. Rev.*, **96**, 2113 (1996)
9. D.E.Milligan, M.E.Jacox. *J. Chem. Phys.*, **38**, 2627 (1963)
10. V.A.Apkarian, N.Schwentner. *Chem. Rev.*, **99**, 1481 (1999)
11. *Криохимия*. (Под ред. М.Московца, Г.Озина). Мир, Москва, 1979
12. Г.Б.Сергеев, В.А.Батюк. *Криохимия*. Химия, Москва, 1978
13. M.E.Jacox. *Chem. Phys.*, **189**, 149 (1994)
14. Y.Haas, U.Samuni. *Prog. React. Kinet. Mech.*, **23**, 211 (1998)
15. Z.Bihary, R.B.Gerber, V.A.Apkarian. *J. Chem. Phys.*, **115**, 2695 (2001)
16. E.F.C.Byrd, C.D.Sherrill, M.Head-Gordon. *J. Phys. Chem. A*, **105**, 9736 (2001)
17. L.Abouaf-Marguin, M.E.Jacox, D.E.Milligan. *J. Mol. Spectrosc.*, **67**, 34 (1977)
18. A.Heikkilä, J.Lundell. *J. Phys. Chem. A*, **104**, 6637 (2000)
19. P.Beichert, D.Pfeiler, E.Knözinger. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **99**, 1469 (1995)
20. E.Ya.Misochko, A.V.Akimov, C.A.Wight. *Chem. Phys. Lett.*, **274**, 23 (1997)
21. E.Ya.Misochko, A.V.Akimov, C.A.Wight. *Chem. Phys. Lett.*, **293**, 547 (1998)
22. I.U.Goldschleger, A.V.Akimov, E.Ya.Misochko, C.A.Wight. *J. Mol. Spectrosc.*, **205**, 269 (2001)
23. M.E.Jacox. *Chem. Phys.*, **53**, 307 (1980)
24. M.Shiotani, Y.Nagata, J.Sohma. *J. Phys. Chem.*, **86**, 4131 (1982)
25. E.Ya.Misochko, V.A.Benderskii, A.U.Goldschleger, A.V.Akimov, A.V.Benderskii, C.A.Wight. *J. Chem. Phys.*, **106**, 3146 (1997)
26. R.W.Fessenden, R.H.Schuler. *J. Chem. Phys.*, **39**, 2147 (1963)
27. С.Я.Пшежецкий, А.Г.Котов, В.К.Милинчук, В.А.Рогинский, В.И.Тупиков. В кн. *ЭПР свободных радикалов в радиационной химии*. Химия, Москва, 1972. С. 140
28. T.Kumada, J.Kumagai, T.Miyazaki. *J. Chem. Phys.*, **114**, 10024 (2001)
29. C.A.McDowell, P.Raghunathan, K.Shimokoshi. *J. Chem. Phys.*, **58**, 114 (1973)
30. R.W.Fessenden. *J. Chem. Phys.*, **37**, 747 (1962)
31. T.Miyazaki, K.Yamamoto, J.Arai. *Chem. Phys. Lett.*, **219**, 405 (1994)
32. E.L.Cochran, F.J.Adrian, V.A.Bowers. *J. Chem. Phys.*, **34**, 1161 (1961)
33. K.Toriyama, M.Iwasaki, K.Nunome, H.Muto. *J. Chem. Phys.*, **75**, 1633 (1981)
34. E.L.Cochran, F.J.Adrian, V.A.Bowers. *J. Phys. Chem.*, **74**, 2083 (1970)
35. F.J.Adrian. *J. Chem. Phys.*, **46**, 1543 (1967)
36. E.L.Cochran, F.J.Adrian, V.A.Bowers. *J. Chem. Phys.*, **44**, 4626 (1966)
37. А.В.Акимов. Дис. канд. физ.-мат. наук. ИПХФ РАН, Черноголовка, 2001
38. W.Weltner, Jr. *Magnetic Atoms and Molecules*. Dover, Mineola, NY, 1989
39. L.B.Knight, D.J.Tyler, P.Kudelko, J.B.Lyon, A.J.McKinley. *J. Chem. Phys.*, **99**, 7384 (1993)
40. А.У.Гольдшлегер. Дис. канд. физ.-мат. наук. ГНЦ НИФХИ им. Л.Я.Карпова, Москва, 1997
41. Y.Chen, A.Rauk, E.Tschuikov-Roux. *J. Chem. Phys.*, **93**, 6620 (1990)
42. K.S.Chen, P.J.Krusic, P.Meakin, J.K.Kochi. *J. Phys. Chem.*, **78**, 2014 (1974)
43. V.Barone, C.Adamo, N.Russo. *Chem. Phys. Lett.*, **212**, 5 (1993)
44. V.Barone. *Theor. Chim. Acta*, **91**, 113 (1995)
45. V.Barone. In *Recent Advances in Density Functional Methods. Pt I*. (Ed. D.P.Chong). World Scientific, Singapore, 1995. P. 287
46. I.U.Goldschleger, A.V.Akimov, E.Ya.Misochko. *J. Mol. Struct.*, **519**, 191 (2000)
47. E.Y.Misochko, I.U.Goldschleger, A.V.Akimov, C.A.Wight. *Low Temp. Phys.*, **26**, 727 (2000)
48. V.E.Bondybey, L.E.Brus. *Adv. Chem. Phys.*, **41**, 269 (1980)
49. J.Goodman, L.E.Brus. *J. Chem. Phys.*, **67**, 4858 (1977)
50. V.E.Bondybey, A.Nitzan. *Phys. Rev. Lett.*, **38**, 889 (1977)
51. A.Toma, G.Schallmoser, A.M.Smith, B.E.Wurfel, V.E.Bondybey. *J. Chem. Phys.*, **100**, 5387 (1994)
52. K.Johnsson, A.Engdahl, P.Ouis, B.Nelander. *J. Phys. Chem.*, **97**, 9603 (1993)
53. H.S.P.Muller, H.Willner. *J. Phys. Chem.*, **97**, 10589 (1993)
54. L.H.Lai, C.P.Liu, Y.P.Lee. *J. Chem. Phys.*, **109**, 968 (1998)
55. H.Frei, G.C.Pimentel. In *Chemistry and Physics of Matrix-Isolated Species*. (Eds L.Andrews, M.Moskovits). Elsevier, Amsterdam, 1989. P. 139
56. L.M.Raff. In *Modern Methods for Multidimensional Dynamics Computations in Chemistry*. (Ed. D.L.Thompson). World Scientific, Singapore, 1998. P. 266
57. K.Johnsson, A.Engdahl, P.Ouis, B.Nelander. *J. Mol. Struct.*, **293**, 137 (1993)
58. L.Andrews. *J. Phys. Chem.*, **88**, 2940 (1984)
59. K.C.Klemmshaw, J.R.Sodeau. *J. Phys. Chem.*, **93**, 3552 (1989)
60. A.V.Akimov, I.U.Goldschleger, E.Ya.Misochko, C.A.Wight. *J. Phys. Chem. A*, **42**, 9756 (2002)
61. S.H.Jou, M.Y.Shen, C.H.Yu, Y.P.Lee. *J. Chem. Phys.*, **104**, 5745 (1996)
62. C.L.Lee, Y.P.Lee, X.F.Wang, Q.Z.Qin. *J. Chem. Phys.*, **109**, 10446 (1998)
63. N.Schwentner, V.A.Apkarian. *Chem. Phys. Lett.*, **154**, 413 (1989)
64. A.I.Katz, J.Feld, V.A.Apkarian. *Opt. Lett.*, **14**, 441 (1989)

65. H.Kunttu, J.Feld, R.Alimi, A.Becker, V.A.Apkarian. *J. Chem. Phys.*, **92**, 4856 (1990)
66. J.Feld, H.Kunttu, V.A.Apkarian. *J. Chem. Phys.*, **93**, 1009 (1990)
67. W.G.Lawrence, V.A.Apkarian. *J. Chem. Phys.*, **97**, 6199 (1992)
68. A.Danilychev, V.A.Apkarian. *J. Chem. Phys.*, **99**, 8617 (1993)
69. E.T.Ryan, E.Weitz. *J. Chem. Phys.*, **99**, 8628 (1993)
70. K.Kizer, V.A.Apkarian. *J. Chem. Phys.*, **103**, 4945 (1995)
71. A.Danilychev, V.A.Apkarian. *J. Chem. Phys.*, **100**, 5556 (1994)
72. R.Alimi, R.B.Gerber, V.A.Apkarian. *J. Chem. Phys.*, **92**, 3551 (1990)
73. R.Schrieffer, M.Chergui, H.Kunz, K.V.Stepanenko, N.Schwentner. *J. Chem. Phys.*, **91**, 4128 (1989)
74. E.L.Cochran, V.A.Bowers, S.N.Forner, C.K.Jen. *Phys. Rev. Lett.*, **2**, 43 (1959)
75. F.J.Adrian. *J. Chem. Phys.*, **32**, 972 (1960)
76. T.Miyazaki, A.Wakahara, T.Usul, K.Fueki. *J. Chem. Phys.*, **86**, 3881 (1982)
77. H.H.Grunberg, H.Gabriel. *Chem. Phys. Lett.*, **192**, 503 (1992)
78. J.Eloranta, K.Vaskonen, H.Kunttu. *J. Chem. Phys.*, **110**, 7917 (1999)
79. D.LaBrake, E.T.Ryan, E.Weitz. *J. Chem. Phys.*, **102**, 4112 (1995)
80. D.LaBrake, E.Weitz. *Chem. Phys. Lett.*, **221**, 430 (1993)
81. V.I.Feldman, F.F.Shukhov. *Chem. Phys. Lett.*, **255**, 425 (1996)
82. J.Eberlein, M.Greuzburg. *J. Chem. Phys.*, **106**, 2188 (1997)
83. V.I.Feldman, F.F.Sukhov, A.Ya.Orlov. *Chem. Phys. Lett.*, **280**, 507 (1997)
84. K.Vaskonen, J.Eloranta, T.Kiljunen, H.Kunttu. *J. Chem. Phys.*, **110**, 2122 (1999)
85. Е.Б.Гордон, А.А.Пельменев, О.Ф.Пугачев, В.В.Хмеленко. *Письма в ЖЭТФ*, **37**, 237 (1983)
86. Л.В.Ивлиев, А.С.Исаковских, А.Я.Катунин, И.И.Лукашевич, В.В.Скляревский, В.В.Сураев, В.В.Филиппов, Н.И.Филиппов, В.А.Шевцов. *Письма в ЖЭТФ*, **38**, 317 (1983)
87. H.Tsuruta, T.Miyazaki, N.Azuma. *J. Phys. Chem.*, **87**, 5422 (1983)
88. K.Komaguchi, T.Kumada, Y.Aratoono, T.Miyazaki. *Chem. Phys. Lett.*, **268**, 493 (1997)
89. K.Komaguchi, T.Kumada, T.Takayanagi, Y.Aratoono, M.Shiotani, T.Miyazaki. *Chem. Phys. Lett.*, **300**, 257 (1999)
90. T.Miyazaki, H.Morikita, K.Fueki, T.Hiraku. *Chem. Phys. Lett.*, **182**, 35 (1991)
91. R.Hoppe, W.Dahne, H.Mattauch, K.H.Rodder. *Angew. Chem.*, **74**, 903 (1962)
92. H.H.Claassen, H.Selig, J.G.Malm. *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3593 (1962)
93. J.G.Malm, H.Selig, J.Jortner, S.A.Rice. *Chem. Rev.*, **65**, 199 (1965)
94. K.Seppelt, D.Lentz. *Prog. Inorg. Chem.*, **29**, 167 (1982)
95. J.H.Holloway, E.G.Hope. *Adv. Inorg. Chem.*, **46**, 51 (1999)
96. G.Frenking, D.Cremer. In *Structure and Bonding, Noble Gas and High Temperature Chemistry*. (Eds M.J.Clarke, J.B.Goodenough, J.A.Ibers, C.K.Jorgensen, D.M.P.Mingos, J.B.Neilands, G.A.Palmer, D.Reinen, P.J.Sadler, R.Weiss, R.J.P.Williams). Springer, Berlin, 1990. P. 17
97. L.Y.Nelson, G.C.Pimentel. *Inorg. Chem.*, **6**, 1758 (1967)
98. J.J.Turner, G.C.Pimentel. *Science*, **140**, 975 (1963)
99. W.F.Howard, L.Andrews. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 7864 (1974)
100. M.Pettersson, J.Lundell, M.Rasanen. *J. Chem. Phys.*, **102**, 6423 (1995)
101. M.Pettersson, J.Lundell, M.Rasanen. *J. Chem. Phys.*, **103**, 205 (1995)
102. M.Pettersson, J.Nieminen, L.Khriachtchev, M.Rasanen. *J. Chem. Phys.*, **107**, 8423 (1997)
103. M.Pettersson, J.Lundell, M.Rasanen. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 729 (1999)
104. J.Lundell, L.Khriachtchev, M.Pettersson, M.Rasanen. *Low Temp. Phys.*, **26**, 680 (2002)
105. I.Last, T.F.George. *J. Chem. Phys.*, **89**, 3071 (1988)
106. J.Ahokas, K.Vaskonen, J.Eloranta, H.Kunttu. *J. Phys. Chem. A*, **104**, 9506 (2000)
107. L.Khriachtchev, H.Tanskanen, M.Pettersson, M.Rasanen, J.Ahokas, H.Kunttu, V.Feldman. *J. Chem. Phys.*, **116**, 5649 (2002)
108. M.Lorenz, M.Rasanen, V.E.Bondybey. *J. Phys. Chem. A*, **104**, 3770 (2000)
109. L.Khriachtchev, H.Tanskanen, M.Pettersson, M.Rasanen, V.Feldman, F.Shukhov, A.Orlov, A.Shestakov. *J. Chem. Phys.*, **116**, 5708 (2002)
110. L.Khriachtchev, M.Pettersson, N.Runeberg, J.Lundell, M.Rasanen. *Nature (London)*, **406**, 874 (2000)
111. N.Runeberg, M.Pettersson, L.Khriachtchev, J.Lundell, M.Rasanen. *J. Chem. Phys.*, **114**, 836 (2001)
112. Р.Е.Болтнев, Е.Б.Гордон, И.Н.Крушинская, А.А.Пельменев, Е.А.Попов, О.Ф.Пугачев, В.В.Хмеленко. *Физика низких температур*, **18**, 819 (1992)
113. Е.Б.Гордон, В.В.Хмеленко, А.А.Пельменев, Е.А.Попов, О.Ф.Пугачев, А.Ф.Сhestakov. *Chem. Phys.*, **170**, 411 (1993)
114. R.E.Boltnev, E.B.Gordon, I.N.Krushinskaya, A.A.Pelmenev, D.Yu.Stolyarov, V.V.Khmelenko. *Chem. Phys. Lett.*, **305**, 217 (1999)
115. W.E.Jones, G.Skolnik. *Chem. Rev.*, **76**, 563 (1976)
116. В.Н.Кондратьев. *Константы скорости газозажигательных реакций*. Наука, Москва, 1970
117. M.E.Jacox. In *Chemistry and Physics of Matrix-Isolated Species*. (Eds L.Andrews, M.Moskovits). Elsevier, Amsterdam, 1989. P. 75
118. V.E.Bondybey, C.Fletcher. *J. Chem. Phys.*, **64**, 3615 (1976)
119. V.E.Bondybey, L.E.Brus. *J. Chem. Phys.*, **64**, 3724 (1976)
120. M.Mandich, P.Beeken, G.Flynn. *J. Chem. Phys.*, **77**, 702 (1982)
121. C.Bressler, M.Dickgiesser, N.Schwentner. *J. Chem. Phys.*, **107**, 10268 (1997)
122. A.Arkell. *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 4057 (1965)
123. R.D.Spratley, J.J.Turner, G.C.Pimentel. *J. Chem. Phys.*, **44**, 2063 (1966)
124. G.L.Johnson, L.Andrews. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 5736 (1980)
125. R.D.Hunt, L.Andrews. *Inorg. Chem.*, **26**, 3051 (1987)
126. Е.Я.Мисочко, В.А.Бендерский, А.У.Гольдшлегер, А.В.Акимов, А.В.Бендерский, Ч.А.Уайт. *Изв. АН. Сер. хим.*, 718 (1997)
127. J.M.Parson, Y.T.Lee. *J. Chem. Phys.*, **56**, 4658 (1972)
128. V.A.Benderskii, A.U.Goldschleger, A.V.Akimov, E.Ya.Misochko, C.A.Wight. *Mendeleev Commun.*, **5**, 245 (1995)
129. E.Ya.Misochko, A.V.Benderskii, C.A.Wight. *J. Phys. Chem.*, **100**, 4496 (1996)
130. L.P.Davis, L.W.Burggraf, M.S.Gordon, K.K.Baldrige. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 4415 (1985)
131. J.C.Corchado, J.Espinosa-Garcia. *J. Chem. Phys.*, **105**, 3152 (1996)
132. M.E.Jacox. *J. Chem. Phys.*, **83**, 3255 (1985)
133. И.У.Гольдшлегер. Дис. канд. физ.-мат. наук. ИПХФ РАН, Черноголовка, 2001
134. M.E.Jacox. *Chem. Phys.*, **59**, 199 (1981)
135. M.E.Jacox. *Chem. Phys.*, **42**, 133 (1979)
136. L.Andrews, G.L.Johnson. *J. Phys. Chem.*, **88**, 425 (1984)
137. G.L.Johnson, L.Andrews. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 163 (1983)
138. G.L.Johnson, L.Andrews. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 3043 (1982)
139. D.M.Neumark, A.M.Wodtke, G.N.Robinson, C.C.Hayden, K.Shobotake, R.K.Sparks, T.P.Schafer, Y.T.Lee. *J. Chem. Phys.*, **82**, 3067 (1985)
140. W.B.Chapman, B.W.Blaum, D.J.Nesbitt. *J. Chem. Phys.*, **107**, 8193 (1997)
141. V.M.Aziel, L.Yu.Rusin, M.B.Sevryuk, J.P.Toennies. *Chem. Phys.*, **232**, 307 (1998)
142. K.Stark, H.J.Werner. *J. Chem. Phys.*, **104**, 6515 (1996)
143. A.U.Goldschleger, E.Ya.Misochko, A.V.Akimov, I.U.Goldschleger, V.A.Benderskii. *Chem. Phys. Lett.*, **267**, 288 (1997)
144. D.J.Donaldson, J.J.Sloan, J.D.Goddard. *J. Chem. Phys.*, **82**, 4524 (1985)
145. S.Wategaonkar, D.W.Sester. *J. Chem. Phys.*, **86**, 4477 (1987)
146. D.Goddard, D.J.Donaldson, J.J.Sloan. *Chem. Phys.*, **114**, 321 (1987)
147. Е.Я.Мисочко, И.У.Гольдшлегер, А.В.Акимов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 832 (2000)
148. W.B.Fox, B.Sukornick, J.S.Mackenzie, R.L.Sturtevant, A.F.Maxwell, J.R.Holmes. *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 5240 (1970)

149. R.R.Smardzewski, W.B.Fox. *J. Chem. Phys.*, **60**, 2193 (1974)
150. В.Б.Розенштейн, Ю.Р.Беджанян, С.Я.Уманский, Ю.М.Гершензон. *Хим. физика*, **6**, 1659 (1987)
151. K.Nishikida, F.Williams. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 7168 (1975)
152. E.Ya.Misochko, A.V.Akimov, I.U.Goldschleger, C.A.Wight. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 11520 (1998)
153. E.Ya.Misochko, A.V.Akimov, I.U.Goldschleger, A.I.Boldyrev, C.A.Wight. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 405 (1999)
154. S.S.Prasad, W.M.Adams. *J. Photochem.*, **13**, 234 (1980)
155. W.M.Adams. *Nature (London)*, **285**, 152 (1980)
156. A.Rauk, E.Tschuikov-Roux, Y.Chen, M.P.McGrath, L.Radom. *J. Phys. Chem.*, **97**, 7947 (1993)
157. E.Ya.Misochko, A.V.Akimov, C.A.Wight. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 7972 (1999)
158. R.A.Bair, T.H.Dunning Jr. *J. Chem. Phys.*, **82**, 2280 (1985)
159. H.Dupin, I.Baraille, C.Larrieu, A.Dargelos. *Chem. Phys.*, **256**, 7 (2000)
160. F.Bernardi, F.Cacace, G.Occhiucci, A.Ricci, I.Rossi. *J. Phys. Chem. A*, **104**, 5545 (2000)
161. P.H.Kasai, L.A.Eriksson. *Mol. Phys.*, **96**, 993 (1999)
162. M.E.Jacox, D.E.Milligan. *J. Chem. Phys.*, **48**, 4040 (1968)
163. M.E.Jacox. *J. Phys. Chem.*, **91**, 6595 (1987)
164. S.Yamamoto, S.Saito. *J. Chem. Phys.*, **96**, 4157 (1992)
165. R.N.Dixon, G.Duxbury, R.C.Mitchell, J.P.Simons. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **300**, 405 (1967)
166. M.Petterson, J.Lundell, L.Khriachtchev, M.Rasanen. *J. Chem. Phys.*, **109**, 618 (1998)
167. I.U.Goldschleger, A.V.Akimov, E.Ya.Misochko, C.A.Wight. *Mendeleev Commun.*, **11**, 64 (2001)
168. E.Ya.Misochko, I.U.Goldschleger, A.V.Akimov, C.A.Wight. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 5156 (2001)
169. E.Ya.Misochko, A.V.Akimov, I.U.Goldschleger, C.A.Wight. *J. Chem. Phys.*, **116**, 10318 (2002)
170. E.Ya.Misochko, A.V.Akimov, I.U.Goldschleger, C.A.Wight. *J. Chem. Phys.*, **116**, 10307 (2002)
171. A.V.Benderskii, C.A.Wight. *J. Chem. Phys.*, **101**, 292 (1994)
172. M.Bahou, L.Schrivier-Mazzuoli, A.Schrivier. *J. Chem. Phys.*, **110**, 8636 (1999)
173. X.J.Ning, L.N.Zhang, M.H.Chen, Q.Z.Qin. *J. Chem. Phys.*, **112**, 386 (2000)
174. A.V.Benderskii, C.A.Wight. *J. Chem. Phys.*, **104**, 85 (1996)
175. T.H.Dunning Jr., P.J.Hay. *J. Chem. Phys.*, **66**, 3767 (1977)
176. A.V.Benderskii, C.A.Wight. *Chem. Phys.*, **189**, 307 (1994)
177. M.Bahou, L.Schrivier-Mazzuoli, C.Camy-Peyret, A.Schrivier, T.Chiavassa, J.P.Aycard. *Chem. Phys. Lett.*, **265**, 145 (1997)
178. C.Lugez, R.Levant, A.Schrivier, L.Schrivier-Mazzuoli. *Chem. Phys.*, **181**, 129 (1994)
179. M.V.Petterson, L.Schrivier-Mazzuoli, A.Schrivier, P.Chaquin, E.Lasson. *Chem. Phys.*, **204**, 115 (1996)
180. W.B.DeMore, O.F.Raper. *J. Chem. Phys.*, **46**, 2500 (1967)
181. R.Withnall, L.Andrews. *J. Phys. Chem.*, **92**, 594 (1988)
182. C.C.Miller, R.D.van Zee, J.C.Stephenson. *J. Chem. Phys.*, **114**, 1214 (2001)
183. L.Schrivier-Mazzuoli, C.Barreau, A.Schrivier. *Chem. Phys.*, **140**, 429 (1990)
184. L.Schrivier-Mazzuoli, A.Schrivier, P.Chaquin. *Chem. Phys.*, **216**, 105 (1997)
185. M.Hawkins, L.Andrews, A.J.Downs, D.J.Dury. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 3076 (1984)
186. M.Hawkins, L.Andrews. *Inorg. Chem.*, **24**, 3285 (1985)
187. R.J.H.Clark, J.R.Dann. *J. Phys. Chem.*, **100**, 532 (1996)
188. L.Andrews, M.Hawkins, R.Withnall. *Inorg. Chem.*, **24**, 4234 (1985)
189. R.Withnall, L.Andrews. *J. Phys. Chem.*, **91**, 784 (1987)
190. B.W.Moore, L.Andrews. *J. Phys. Chem.*, **93**, 1902 (1987)
191. L.Andrews, R.Withnall. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 5605 (1988)
192. L.Andrews, R.Withnall, B.W.Moore. *J. Phys. Chem.*, **93**, 1279 (1987)
193. H.Chaabouni, L.Schrivier-Mazzuoli, A.Schrivier. *J. Phys. Chem. A*, **104**, 3498 (2000)
194. A.Engdahl, B.Nelander. *Science*, **295**, 482 (2002)
195. H.Krueger, E.Weitz. *J. Chem. Phys.*, **96**, 2846 (1992)
196. E.T.Ryan, E.Weitz. *J. Chem. Phys.*, **99**, 1004 (1993)
197. Y.Guo, D.L.Thompson. *J. Chem. Phys.*, **103**, 9024 (1995)
198. M.B.Ford, A.D.Foxworthy, G.J.Mains, L.M.Raff. *J. Phys. Chem.*, **97**, 12134 (1993)
199. М.П.Попович. *Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия*, **24**, 219 (1983)
200. M.Bahou, L.Schrivier-Mazzuoli, A.Schrivier. *J. Chem. Phys.*, **114**, 4045 (2001)
201. M.Bahou, L.Schrivier-Mazzuoli, C.Camy-Peyret, A.Schrivier. *Chem. Phys. Lett.*, **273**, 31 (1997)
202. А.Д.Помогайло, А.С.Розенберг, И.Е.Уфлянд. *Наночастицы металлов в полимерах*. Химия, Москва, 2000
203. Г.Б.Сергеев. *Успехи химии*, **70**, 915 (2001)
204. *Proceedings of the Euroconference 2001 «The Chemistry and Physics of Matrix Isolated Species»*. Szklarska Poreba, Poland, 2001
205. *Proceedings of the 4th International Conference on Low Temperature Chemistry*. Jyväskylä, Finland, 2002

MODERN APPLICATIONS OF MATRIX ISOLATION TECHNIQUE TO INVESTIGATION OF RADICAL SPECIES GENERATED IN ATOM-MOLECULAR CHEMICAL REACTIONS

E.Ya.Misochko, A.V.Akimov, I.U.Goldshleger

Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences

142432 Chernogolovka Moscow Region, Russian Federation, Fax +7(096)524-9676

The potential of using the translational mobility of hydrogen, oxygen and fluorine atoms in the crystals and solid matrices of inert gases for initiating solid-phase cryochemical reactions with their participation and for investigating the stabilised intermediate particles generated in these reactions is discussed. The main spectroscopic methods used to study the stabilised particles are considered. The attention is focused on elucidation of spectroscopic characteristics required for reliable identification and determination of the structure of new reactive intermediates. Methodical approaches to the solution of this problem are discussed. Examples of successful implementation of these approaches by various research groups are given.

Bibliography — 205 references.

Received 10th October 2002