

545.85

СВОБОДНЫЕ РАДИКАЛЫ И НЕСТАБИЛЬНЫЕ МОЛЕКУЛЫ *)**С. Фонер**

Исследование химических соединений с коротким периодом жизни привлекало внимание экспериментаторов в течение многих лет. Кроме удовлетворения естественного любопытства относительно условий появления и последовательных превращений этих обычно короткоживущих химических образований, такие исследования дают ценную информацию о химических процессах и позволяют более глубоко понять структуру атомов и молекул.

При рассмотрении нестабильных химических образований важно отличать промежуточные продукты с временем жизни, ограничиваемым химической реакцией (например, свободные радикалы), от тех, которые действительно нестабильны (например, электронно-возбужденные атомы или молекулы). Компоненты первого рода можно удалить из неблагоприятной для них среды в область высокого вакуума, где их можно исследовать в течение короткого времени; во многих случаях их можно «законсервировать» на длительный период, переводя в инертную матрицу и исследуя «на досуге». Наоборот, в случае нестабильных образований второго типа нет каких-либо способов предотвратить их радиационные превращения, и исследовать их нужно за тот отрезок времени, который определяется целиком их свойствами, а не удобством экспериментатора. Методы, описываемые здесь, применимы главным образом к свободным радикалам, хотя некоторые успехи достигнуты и в технике исследования электронно-возбужденных соединений.

Масс-спектрометрия и электронно-спиновый резонанс — это обычная техника, применяемая для исследования свободных радикалов в химических реакциях. При этом концентрация свободных радикалов обычно очень мала, так как радикалы обладают высокой реакционной способностью. Методы масс-спектрометрии и электронно-спинового резонанса являются методами высокой чувствительности; они могут давать достоверную идентификацию радикалов и применяться для количественного анализа. Эти методы можно считать скорее дополняющими друг друга, а не конкурирующими, так как масс-спектрометрия применима лишь к газообразным образцам, в то время как метод электронно-спинового резонанса обычно используется в исследованиях твердых и жидких веществ. Кроме того, информация, получаемая с помощью этих методов, помимо

*) S. N. Foner, Free Radicals and Unstable Molecules, Science 143 (No. 3605), 441 (1964). Перевод А. А. Ильиной.

В оригинале имеется резюме: «Масс-спектрометрия и электронный спиновый резонанс дают важную информацию об энергии, механизме реакций и структуре соединений».

идентификации, касается свойств свободных радикалов. Масс-спектрометрия, кроме того, дает сведения о всех химических соединениях, присутствующих в образце, в то время как метод электронно-спинового резонанса связан лишь с молекулами, в которых имеются неспаренные спины.

ПРИМЕНЕНИЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Первым примером применения масс-спектрометрии для изучения свободных радикалов, по-видимому, можно считать работу Хиппла и Стивенсона¹ по измерению ионизационных потенциалов метила и этила, — радикалов, получаемых при пиролизе тетраметил- и тетраэтилсвинца в накаливаемой кварцевой трубке внутри масс-спектрометра. В изучении свободных радикалов, образовавшихся в газовой фазе, например при взрыве или при реакциях термического разложения, пионером был Элтон². Он применил отверстие в реакционном сосуде, через которое, вследствие относительно высокого давления в сфере реакции, выходил молекулярный пучок продуктов реакции, образуя ионный источник в масс-спектрометре. В опытах Элтона применялась дифференциальная откачка для получения низких давлений в ионизационной камере и анализаторе. Эта методика была в значительной степени усовершенствована Лоссингом и сотрудниками^{3,4}, которые применили ее к изучению многих радикалов⁴. Для исследования соединений высокой реакционной способности был разработан масс-спектрометрический метод с модуляцией молекулярного пучка⁵.

Свободные радикалы и неустойчивые соединения могут возникать при: а) гетерогенных реакциях, б) реакциях термического разложения, в) реакциях горения и взрыва, г) фотолитических реакциях, д) электрических разрядах. Задачи исследований их могут варьировать от простого обнаружения ожидаемых свободных радикалов до детального анализа роли радикалов в кинетике наблюдаемого процесса.

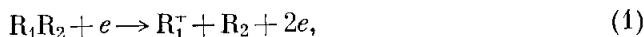
Масс-спектрометр с электронно-умножительным детектором способен обнаруживать компоненты, дающие парциальное давление около 10^{-5} торр ($1 \text{ торр} = 1 \text{ мм Нг}$) в ионном источнике⁶. Так как давление в ионном источнике в обычных аналитических работах составляет 10^{-5} торр или несколько превышает это значение, компонент, присутствующий в концентрации 10^{-10} , можно, в принципе, легко обнаружить.

Если рассматривать свободные радикалы как обычные молекулы и если можно избежать взаимодействий с фоновыми или побочными реакциями, такая чувствительность могла бы считаться достаточной для обнаружения свободных радикалов. К сожалению, свободные радикалы слишком быстро исчезают при обычных условиях опыта и перекрывание с фоном является скорее всего правилом, а не исключением, так что эффективная чувствительность масс-спектрометра понижается на несколько порядков. Несмотря на это, действительная чувствительность для газовых систем все же значительно выше чувствительности других методов.

Если концентрации свободных радикалов достаточно велики, то анализ может проводиться при высокой энергии электронов (50—75 эв); согласно принципу детального равновесия, свободные радикалы можно рассматривать как любые другие компоненты. В тех случаях, которые мы рассматриваем здесь, концентрации слишком низки, чтобы можно было применить этот метод, и значительные усилия были затрачены для отыскания способов избавиться от влияния электронов с низкими энергиями.

Электронные энергии, при которых появляются обычные ионы, были названы «потенциалами появления». Эти величины очень важны для обнаружения и идентификации свободных радикалов. Потенциал $A(R^+)$

иона R_1^+ молекулы R_1R_2 , получаемый в процессе ионизации



имеет вид

$$A(R_1^+) \geq I(R_1) + D(R_1 - R_2), \quad (2)$$

где $I(R_1)$ — ионизационный потенциал радикала R_1 , а $D(R_1 - R_2)$ — энергия диссоциации связи $R_1 - R_2$. Знак неравенства говорит о возможности того, что фрагменты могут обладать избытком кинетической энергии или энергии возбуждения или той и другой вместе. Так как энергии разрыва связей обычно составляют несколько электрон-вольт, то, используя энергии электронов значительно ниже «потенциала появления» R_1^+ — иона, связанного с процессом ионизации, — можно обнаружить малые концентрации радикала R_1 при значительном избытке соединений типа R_1R_2 . Во многих случаях было установлено, что в процессе ионизации нет избытка энергии. В этом случае соотношение (2) становится равенством, и, следовательно, измеряя ионизационный потенциал радикала и вычитая его из «потенциала появления», получаем прямое определение энергии диссоциации связи R_1 .

Трудности в этом методе связаны с тем, что электроны испускаются накаливаемой нитью и поэтому не обладают определенной энергией (задаваемой ускоряющими потенциалами), но имеют больцмановское распределение по энергии, характерное для температуры нити. Вследствие этого кривые потенциала появления не дают резких перерывов в энергиях при прекращении ионизации, а получаются сглаженными и ниже потенциала появления дают экспоненциальный спад с уменьшением энергии.

Для анализа этих кривых разработаны различные методы: одни — эмпирические, другие — в высшей степени умозрительные.

Простой пример, иллюстрирующий обнаружение и определение потенциала ионизации свободного радикала, приведен на рис. 1. Радикал гидроксила был получен при электрическом разряде в парах воды. Сдвиг по шкале энергий в 2,59 эв потребовался для сравнения ионизационной кривой ОН с ионизационной кривой аргона, используемого в качестве внутреннего стандарта (с потенциалом ионизации $I(\text{Ar}) = 15,76$ эв); отсюда получаем значение $I(\text{ОН}) = 13,17$ эв. Был также измерен потенциал появления иона ОН^+ из H_2O . Он оказался равным 18,19 эв⁷. Из этих значений $D(\text{H} - \text{ОН}) = A(\text{ОН}^+) - I(\text{ОН})$ можно получить $5,02 \pm 0,15$ эв = $115,8 \pm 3$ ккал/моль. Комбинируя этот результат с термодимическими данными, получаем: $D(\text{O} - \text{H}) = 103,1 \pm 3$ ккал/моль. Эта величина хорошо совпадает с более точным спектроскопическим значением энергии диссоциации (O — H)-связи: $D(\text{O} - \text{H}) = 101,3 \pm 0,3$ ккал/моль.

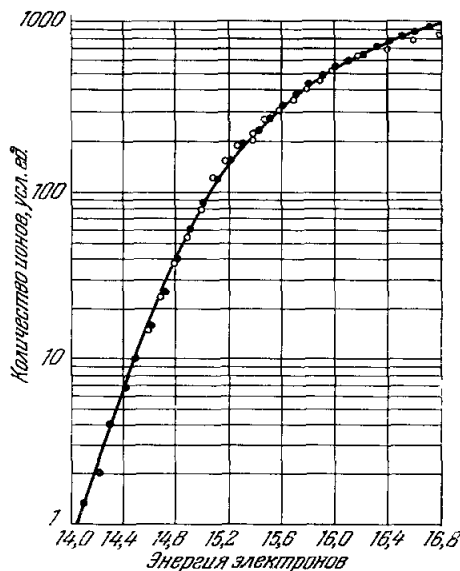


Рис. 1. Определение потенциала ионизации свободного радикала гидроксила при помощи электронных столкновений. Логарифмический метод для определения «потенциалов появления». ○ — Аргон; ● — ОН (шкала сдвинута на 2,59 эв). $I(\text{ОН}) = 15,76 - 2,59 = 13,17 \pm 0,1$ эв.

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ С МОДУЛИРОВАННЫМ МОЛЕКУЛЯРНЫМ ПУЧКОМ

Для получения потока высокореактивных свободных радикалов и возможности распознавания их в присутствии сигналов фона, был разработан специальный масс-спектрометр^{5,8}, в котором применялся модулированный, свободный от соударений молекулярный пучок. Схема этой установки дана на рис. 2. Газ выходит из зоны реакции через малое круглое отверстие (обычно от 0,01 до 0,03 см в диаметре), попадает в стеклянную или кварцевую коническую трубку. За время 10^{-6} сек плотность газа снижается настолько, что дальнейшая реакция не идет.

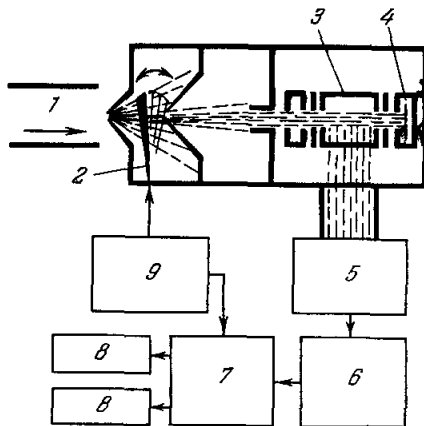


Рис. 2. Схема масс-спектрометра с модулированным молекулярным пучком. 1 — Реагирующие вещества; 2 — прерыватель пучка; 3 — источник ионов; 4 — нить; 5 — анализатор масс; 6 — приемник с умножением электронов; 7 — усилитель и электронный переключатель; 8 — счетчики ионов; 9 — мотор прерывателя и синхронизатора.

С помощью двух дополнительных щелей пучок становится параллельным. Эти диафрагмы не позволяют также рассеянным молекулам попадать в ионный источник. Все три секции системы, дающие молекулярный пучок, откачиваются отдельными высокоскоростными диффузионными насосами; обычно на практике давление в первой секции составляет 10^{-3} торр, во второй 10^{-5} торр и в камере ионного источника 10^{-7} торр. Молекулярный пучок механически модулируется в первой секции с частотой 170 перерывов в секунду с помощью вибрирующего затвора. Фон, с которым здесь имеют дело, связан не только с вакуумом, создаваемым откачивающей системой, который можно понизить до очень малого уровня с помощью техники сверхвысокого вакуума, но связан также с давлением, обусловленным

рассеяние и могущими реагировать молекулами, претерпевшими в аппарате. Фон, таким образом, есть функция впускного механизма, и целью модуляционного устройства является возможность отличить молекулы входящего пучка от остальных.

Ионы, получаемые при столкновениях электронов в ионном источнике, ускоряются, проходят через магнитный анализатор, ускоряются до энергий в несколько тысяч электрон-вольт и попадают на 13-каскадный Ве — Си-электронный умножитель, имеющий выход по фону около 10^6 . Пульсации электронного умножителя усиливаются и проходят через электронный переключатель, который синхронизирован с прерывателем пучка. Электронный переключатель управляет пульсациями двух электронных счетчиков, один из которых регистрирует количество ионов N_1 , поступающих при открытом прерывателе пучка, другой — считает ионы N_2 при закрытом прерывателе. Разность $N_1 - N_2$ соответствует сигналу, даваемому молекулярным пучком, а $(N_1 + N_2)^{1/2} = \sigma$ приблизительно соответствует стандартному отклонению опыта. Вредное влияние фона видно из выражения для σ . При высоком фоне время интегрирования, необходимое для повышения отсчета выше уровня шума, может стать слишком длительным. Например, с системой впуска, соответствующей 10 ионам/сек, при фоне 100 ионов/сек требуется 1 сек для приближенного отсчета и 100 сек для отсчета с точностью 10%. Если фон увеличивается

до 10 000 ионов/сек, то эти цифры возрастают соответственно до 100 сек и 10 000 сек (3 часа). Этот пример хорошо оттеняет преимущество работы при низких электронных энергиях, так как это дает возможность сильно снизить интенсивность фона.

В благоприятных условиях таким прибором были измерены ионные интенсивности порядка 0,01 ионов/сек, соответствующие парциальному давлению около 10^{-16} торр в ионном источнике. Наиболее низкие концентрации, при которых отмечались свободные радикалы в количествах ~ 1 на 10^7 , были достигнуты в случае радикала гидразина (N_2H_2)⁹.

СИСТЕМА Н — О

Система Н — О была объектом нескольких тысяч исследований, проведенных самыми различными методами. Хотя в системе Н — О известны только восемь нейтральных химических групп, а именно: Н, H_2 , О, ОН, H_2O , HO_2 , H_2O_2 и O_2 , их изучение связано с очень большими трудностями для масс-спектрометрии. По контрасту с органическими свободными радикалами, такими, как CH_2 или C_2H_5 , которые могут испытывать много ударов о стенки в масс-спектрометре, — кислородсодержащие радикалы О, ОН и HO_2 могут исчезать после одного или нескольких соударений со стенками в ионном источнике. Это не значит, что эти радикалы сами по себе гораздо более реакционноспособны по сравнению с органическими свободными радикалами, но говорит просто о том, что металлические поверхности электродов ионного источника могут являться хорошими катализаторами для разрушения простых радикалов, содержащих водород. Действительно, вплоть до работы¹⁰ даже масс-спектр перекиси водорода (H_2O_2) оставался неизученным вследствие серьезных помех, вносимых взаимодействием с продуктами ее распада.

Гидропероксорадикал (HO_2), важный промежуточный компонент в процессах окисления, сгорания и взрыва, изучался методами масс-спектрометрии, оптической и микроволновой спектроскопии и электронно-спинового резонанса. Хотя радикал HO_2 был обнаружен масс-спектрометрически по меньшей мере тремя независимыми группами¹¹, а его потенциал ионизации и соответствующие термохимические энергии были измерены⁸, он не был идентифицирован в опытах, проведенных другими методами. Было обнаружено⁸ несколько реакций, которые дают радикалы HO_2 : а) реакция атомов Н с O_2 ; б) реакция атомов Н с H_2O_2 ; в) реакция атомов О с H_2O_2 ; г) реакция радикалов ОН с H_2O_2 ; д) фотолиз H_2O_2 под действием ультрафиолета; е) электрический разряд в H_2O_2 .

Наилучшим источником для получения радикалов HO_2 оказался безэлектродный электрический разряд низкой мощности в потоке быстрых молекул H_2O_2 . Такая методика является основной для получения свободных радикалов и других нестабильных промежуточных образований. Сам прибор очень несложен: он состоит из кварцевой или стеклянной трубки, вокруг которой помещены два петлеобразных проволочных электрода, отстоящих на расстояние 1 см друг от друга. Они присоединены к генератору радиочастоты (5—10 Мгц). Таким образом осуществляется как бы миниатюрная «химическая фабрика», в которой входящий газ разлагается электрическим разрядом, давая некоторое количество ионов, радикалов и возбужденных молекул. Они могут после этого прореагировать с молекулами исходных соединений, но при использовании газовых потоков с высокими скоростями их можно вывести за пределы реактора и получить какие-либо интересные продукты до того, как они исчезнут.

В результате действия электрического разряда из H_2O_2 можно получить (за время ~ 1 мсек) следующие продукты ее разложения: H , H_2 , O , OH , H_2O , O_2 , HO_2 , H_2O_2 и O_3 . Этот ряд является перечнем всех мыслимых компонентов $\text{H}-\text{O}$ -системы. За несколько миллисекунд система значительно упрощается, и преобладающим компонентом становится гидропероксорадикал. Концентрация HO_2 , как функция распада H_2O_2 за время 0,003 и 0,006 сек, показана на рис. 3. Как видно из рисунка, количество

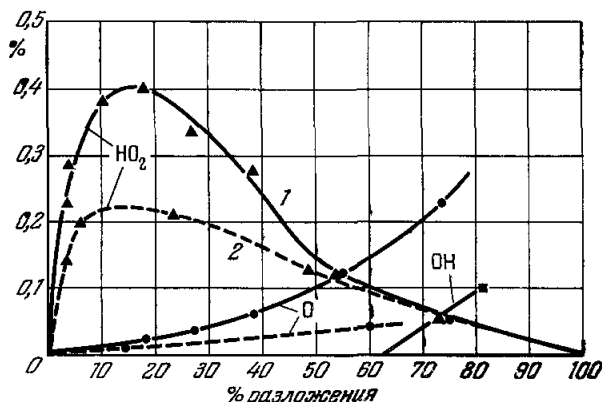


Рис. 3. Выход HO_2 при электрическом разряде в перекиси водорода.

Реактор — пирексовая трубка $\varnothing = 1$ см, давление 120 мм, скорость 122 л/мм·сек; 1 — концентрация за 0,003 сек; 2 — то же за время 0,006 сек.

что атомы кислорода исчезают намного позже, чем радикалы OH . При малых значениях распада (5 — 10%) система является относительно чистым источником радикалов HO_2 , летящих в потоке не реагирующего газа, содержащего H_2O_2 с примесью H_2 , O_2 и H_2O .

Из разных опытов можно было непрямо оценить эффективность соударения для рекомбинации радикалов HO_2 в газовой фазе при реакции $2\text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$. Разброс оценок был значителен ($10^{-8} \div 1$). Эта реакция была изучена в движущемся пучке с помощью масс-спектрометра, и хотя здесь были некоторые трудности, связанные с гетерогенными реакциями, и исследования не были завершены, было выяснено, что эффективность соударения в действительности составляет около 1%.

НЕСТАБИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Несколько лет назад, пытаясь получить радикал имина (NH) при разложении гидразиновой кислоты (HN_3), мы открыли диимид (N_2H_2) — исходную молекулу для получения азосоединений¹². Это казалось удивительным, так как, во-первых, мы не собирались а priori синтезировать N_2H_2 из HN_3 , а во-вторых, известно¹³, что это соединение, если оно существует, очень неустойчиво и все предыдущие попытки получить его давали азот и аммиак. Одной из побочных целей подобных экспериментов было заполнение непонятных пробелов в химическом каталоге соединений азота. Были идентифицированы соединения, не наблюдавшиеся ранее: диимид (N_2H_2), триазен (N_3H_3), тетразен (N_4H_4) и метилимид (HN_2-CH_3). В этих опытах был применен безэлектродный разряд (система «химической фабрики»), так успешно использованный ранее для получения HO_2 . Кривые выхода диимида и триазена при электрическом

HO_2 мало зависит от % разложения H_2O_2 в интервале от 5 до 30%. Основные реакции, связанные с получением HO_2 , таковы: $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{OH}$ и $\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Тот факт, что за время 0,003 сек и при разложении H_2O_2 менее 60% радикалы OH не наблюдаются, говорит о том, что реакция OH с H_2O_2 протекает крайне быстро. Атомы кислорода, образующиеся во время разряда, по меньшей мере в 100 раз менее реакционноспособны, чем радикалы OH . Это видно из того,

разряде в гидразине нанесены на рис. 4. Ясно видно сходство кривых выхода этих соединений с кривыми рис. 3. Замечательной особенностью является высокая эффективность превращения N_2H_4 в N_2H_3 при малых процентах разложения ($\sim 30\%$ превращения при 5% разложения гидразина). Кроме нестабильных молекул электрический разряд дает некоторое число свободных радикалов. В случае гидразина наблюдались радикалы H , NH_2 и N_2H_3 ¹⁴. Гидразинорадикал (N_2H_3) легко отмечается при малых концентрациях (как уже указывалось), так как он имеет низкий ионизационный потенциал ($7,88 \pm 0,1$ эв) и при этой энергии действительно нет мешающего фона.

Ввиду большого интереса к исследованиям соединений редких газов, интенсивно ведущимся в настоящее время, было бы непростительным не упомянуть о них здесь, даже если могло бы возникнуть сомнение в том, являются ли эти соединения достаточно нестабильными, чтобы о них можно было рассказать в данной статье.

Некоторые из этих соединений настолько устойчивы, что их можно получить в виде кристаллов и хранить сколь угодно долго при комнатной температуре¹⁵. Масс-спектрометрические исследования^{15, 16}, проведенные на масс-спектрометре, подтвердили существование соединения XeF_4 и дали первые признаки присутствия соединения XeF_2 ; в этих опытах наблюдалось присутствие оксифторидов ксенона и были получены некоторые данные о появлении XeF_6 . Масс-спектр фторида криптона (KrF_3) также был опубликован¹⁷. В дальнейшем не появлялось публикаций по исследованиям системы фтор—редкие газы с помощью масс-спектрометрии с целью изучения неустойчивых соединений редких газов. Эта область, несомненно, будет развиваться.

МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ АТОМЫ И МОЛЕКУЛЫ

Приборы, применяемые для исследования свободных радикалов, могут использоваться также при изучении атомов и молекул в возбужденном состоянии. Время, необходимое для типичной молекулы, такой, как, например, N_2 , чтобы пройти путь в 10 см от входной щели до ионизационной камеры, составляет около 20 мксек. Только электронно-возбужденные молекулы с запрещенными переходами и более низким уровнем будут сохраняться за время этого пробега. Изучение этих метастабильных молекул с помощью масс-спектрометрии является полезным дополнением к оптическим спектральным исследованиям, которые малочувствительны в случае малых вероятностей перехода.

Для получения значительных концентраций метастабильных атомов и молекул азота применялись электрические разряды в азоте и в смесях азота с гелием¹⁸. В случае атома N, схема энергетических уровней которого дана на рис. 5, имеется два метастабильных длительных состояния 2D и 2P , переходы с которых на основной уровень запрещены для диполь-

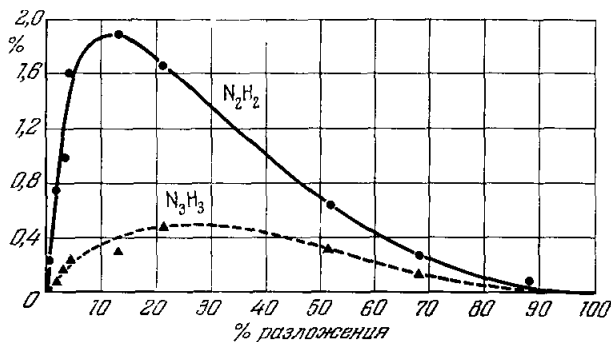


Рис. 4. Выход динида и триазена при электрическом разряде в гидразине.

ного излучения и являются менее запрещенными для электрического квадрупольного и магнитного дипольного излучения. Излучательное время жизни 2P - и 2D -состояний равно $12 \cdot 10^{-4}$ и $9,4 \cdot 10^{-4}$ сек соответственно. Атомы в этих состояниях имеют различные потенциалы ионизации, и это различие является ключом при анализе таких данных. Если изучается смесь гелия и азота (1%) за время 10^{-3} сек после прохождения электрического разряда высокой мощности, получается кривая ионизации азота, изображенная на рис. 6. Пунктирной кривой дано изменение ионного тока для невозбужденных атомов N (4S). Теоретическая кривая, хорошо совпадающая с экспериментальными данными, была вычислена при

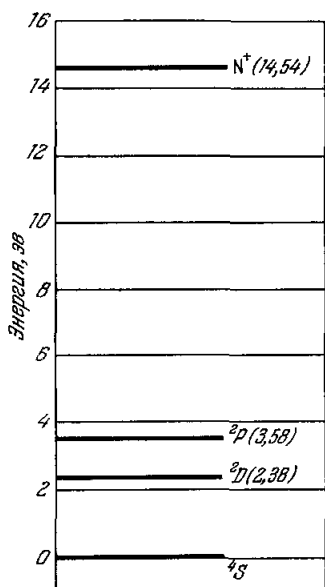


Рис. 5. Схема энергетических уровней атомарного азота с указанием метастабильных состояний.

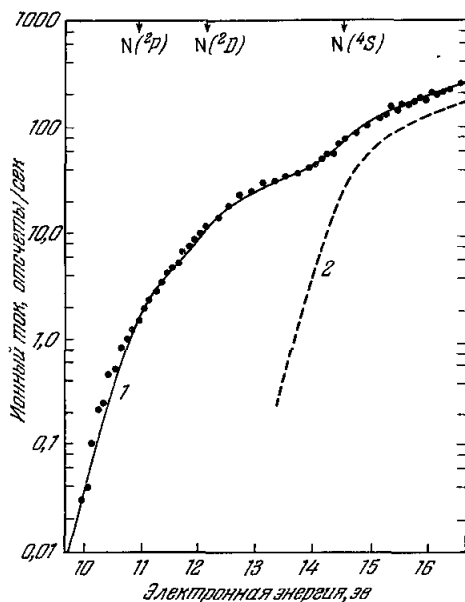


Рис. 6. Зависимость количества атомов N (4S), N (2D) и N (2P) от энергии при разряде в смеси $N_2 + He$.

1 — Теоретическая кривая для N^+ . Отношения вероятностей: $4S : 2D : 2P = 1,00 : 0,17 : 0,06$. Давление N_2 0,016 мм Hg, давление He 2,2 мм Hg, время ~ 1 мсек; 2 — кривая для N (4S).

допущении, что количества атомов N в состояниях 2D и 2P составляют соответственно 17 и 6% количества атомов N, находящихся в 4S -состоянии. В случае разрядов в чистом азоте (N_2) относительные концентрации метастабильных атомов были ниже примерно в 25 раз. Эти метастабильные атомы можно было наблюдать лишь за время в 1 мсек после того, как они были получены. Это показывает, что они очень быстро дезактивируются при соударениях со стенками. В электрическом разряде получают также и метастабильные молекулы N_2 . Это явление значительно сложнее, чем в случае атомов N, и связано с колебательным возбуждением молекул в основном состоянии, электронным возбуждением молекул и колебательным возбуждением электронно-возбужденных молекул. Эти данные ясно показывают, что большинство молекул N_2 находится в состоянии $A^3\Sigma$ (которое отличается от основного состояния на 6,169 эв) и что некоторые колебательные уровни этого состояния в значительной степени заполнены. Это неудивительно, так как в послесвечении азота наблюдалась эмиссия при переходе с этих уровней.

ЭЛЕКТРОННО-СПИНОВЫЙ РЕЗОНАНС

Свободный радикал можно определить как осколок молекулы, образовавшийся при разрыве ковалентной связи в стабильной молекуле; он характеризуется присутствием одного или нескольких неспаренных электронов. Электрон обладает спином и имеет магнитный момент, связанный с ним. В методе электронно-спинового резонанса свободные радикалы изучаются по поглощению ими энергии, зависящему от спина.

В однородном магнитном поле допустимы только две ориентации спина электрона — параллельная полю и антипараллельная. Пренебрегая моментом взаимодействия атомных ядер и других электронов радикала, можно написать, что расстояние соответствующих уровней энергии равно $g\beta H$, где β — магнетон Бора, H — магнитное поле, а g — коэффициент пропорциональности (так называемый g -фактор электрона, который для свободного электрона равен 2,0023). Переходы между двумя состояниями могут происходить под действием радиации с частотой ν (или энергией $h\nu$, где h — постоянная Планка), так что

$$h\nu = g\beta H. \quad (3)$$

Если в системе имеются также ядра, обладающие магнитным моментом (как это обычно и бывает), то имеет место взаимодействие между спином электрона и спинами ядер, что приводит к так называемому сверхтонкому расщеплению электронных энергетических уровней. Вследствие того, что магнитные моменты ядер почти в тысячу раз меньше момента электрона, сверхтонкое расщепление обычно составляет лишь малую долю электронного расщепления. Ядро со спином I может дать $2I + 1$ ориентаций в магнитном поле, что ведет к появлению $2I + 1$ резонансных линий. Схема расщепления энергетических уровней и соответствующих разрешенных переходов для отдельного ядра со спином $I = 3/2$ приведена на рис. 7. Разрешенные электронно-спиново-резонансные переходы ($\Delta M_i = 0$, $\Delta M_s = \pm 1$) даются уравнением

$$h\nu = g\beta H + AM_i, \quad (4)$$

где A — постоянная сверхтонкого взаимодействия и M_i — магнитное квантовое число, которое может принимать $2I + 1$ разрешенных значений: $I, I - 1, \dots, -I$. Если в системе имеется несколько магнитных ядер, ситуация становится более сложной, так как электрон испытывает взаимодействия с каждым ядром (величина которых пропорциональна произведению электронной плотности у ядра на ядерный момент) и спектр представляет собой наложение сверхтонких расщеплений для всех ядер. Сложность такого спектра может оказаться полезной, так как, пользуясь им, можно весьма успешно и наиболее определенно идентифицировать радикал. Если линии хорошо разрешаются, то спектр может использоваться как «отпечаток пальца» для опознавания соответствующего радикала.

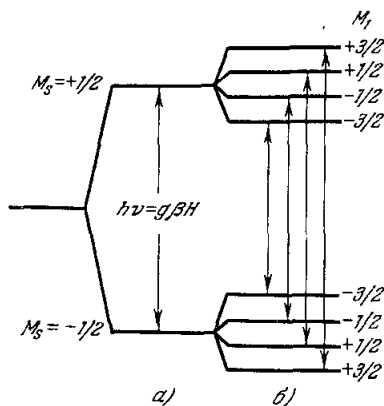


Рис. 7. Расщепление уровней электронной энергии в магнитном поле.

а) Влияние электронного спина; б) влияние ядра со спином $I = 3/2$. Разрешенные переходы показаны стрелками.

Кроме изотропных взаимодействий (взаимодействия, не зависящие от ориентации радикала), рассмотренных нами, могут быть и анизотропные взаимодействия, которые играют важную роль в случае радикалов, захваченных твердыми телами или находящимися в высоковязких средах. Сверхтонкое расщепление в случае радикала, который не является сферически симметричным, будет зависеть от ориентации радикала по отношению к магнитному полю. В случае радикала с аксиальносимметричным распределением электронного заряда по отношению к оси симметрии радикала (что характерно для большинства радикалов) частоты электронно-спинового резонансного перехода для одного ядра даются выражением

$$h\nu = g\beta H + AM_1 + BM_1(3\cos^2\theta - 1), \quad (5)$$

где A — константа изотропного сверхтонкого взаимодействия, B — константа анизотропного сверхтонкого взаимодействия и θ — угол между магнитным полем и осью симметрии. В случае радикалов в газах или жидкостях радикалы могут усреднять анизотропный член быстрой переориентацией (например, поворотом), так что получаются спектры с резкими линиями. Сферически симметричные атомы и малые радикалы, которые могут испытывать свободное вращение в твердых телах, не дают анизотропии, и их спектры относительно просты. В случае же многоатомных радикалов, беспорядочно ориентированных в твердых телах, анизотропия часто дает значительное расширение и нарушение резонансных линий (иногда превышающее расщепление линий). Интерпретация таких спектров требует исключительно тщательного анализа.

В опытах с электронно-спиновым резонансом спектр наблюдается при изменении магнитного поля при одной и той же частоте ν . Из выражений (3)—(5) видно, что эта процедура эквивалентна изменению частоты при постоянном поле. Таким образом, обычно применяемая схема модуляции позволяет представить резонансные линии в виде производных линий поглощения.

Исследования по электронно-спиновому резонансу проводились для целого ряда систем, в которых имеются свободные радикалы, включая радикалы в замороженных твердых телах, растворах, электролитических реакциях, отдельных кристаллах, стеклах и биологических тканях. Эти наблюдения дают информацию о многих сторонах явления, например позволяют идентифицировать радикалы, дают сведения об их молекулярной геометрии или структуре, взаимодействиях радикалов с их окружением, о химической кинетике (механизмы реакций, скорости реакций, энергии активации), о механизме переноса энергии. Вместо попытки рассмотреть всю эту область остановимся на нескольких примерах, показывающих характер информации, которую можно получить из экспериментов такого рода, и рассмотрим проблемы, с которыми здесь можно встретиться.

АППАРАТ ДЛЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Схема установки¹⁹, которая широко использовалась в лаборатории прикладной физики (в университете Джона Гопкинса) для изучения захваченных свободных радикалов, приведена на рис. 8. Образец получается осаждением молекулярных пучков на сапфировом стержне, охлажденном жидким гелием. Для захвата радикалов из электрических разрядов или газовых источников применялись две дополнительные щели в определенных матрицах (матричные щели), расположенные под углом 45° к плоскости рис. 8. Это расположение допускало одновременное осаждение образца и матричного материала в заданном отношении. Эксперименты с фотолити-

ческим разложением были проведены с применением радиочастотного разряда в водороде (как источника ультрафиолета) и щели на конце разрядной трубки с окном из вещества, пропускающего ультрафиолет до определенной границы (например, фтористый литий (1000 Å), сапфир (1450 Å), кварц (1800 Å), «Vycor» (2400 Å)). Исследуемая смесь, состоявшая из светочувствительного вещества и матричного газа, осажденная с помощью матричных щелей, освещалась ультрафиолетом во время осаждения, или после него, или все время. После того как образец был подготовлен, устройство с жидким гелием отодвигалось с помощью соответствующего пневматического приспособления, чтобы сапфировый стержень попадал в центр микроволновой полости, охлаждаемой жидким азотом. Здесь образец постепенно нагревался. Влияние температуры на спектры резонанса наблюдалось после удаления жидкого гелия, вследствие чего образец нагревался со скоростью, регулируемой соответствующим притоком тепла.

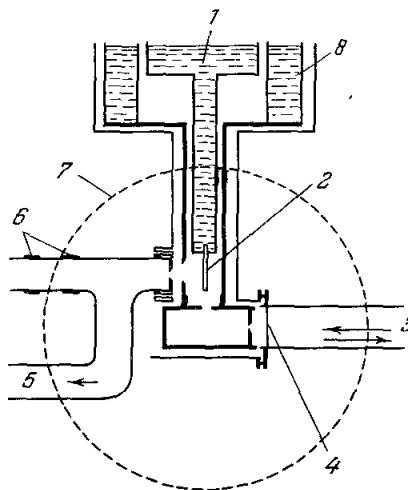


Рис. 8. Схема низкотемпературной ячейки для исследования захваченных свободных радикалов.

Эта ячейка может также применяться в опытах с фотолизом, для чего щель на конце радиочастотной разрядной трубки заменяется соответствующим окном. 1 — жидкий гелий; 2 — сапфировый стержень; 3 — микроволны; 4 — слюдяное окно; 5 — к насосу; 6 — электроды; 7 — магнитные полюсы; 8 — жидкий водород.

АТОМЫ: АТОМЫ ВОДОРОДА И ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Водородный атом логически является отправным пунктом при исследовании свободных радикалов с помощью электронно-спинового резонанса. Атом

H — простейший свободный радикал, и его сверхтонкая структура рассчитана теоретически и измерена экспериментально с высокой степенью точности. Когда атомы H захватываются из электрического разряда различными матрицами — например, H_2 , Ar, Kr и CN_4 , — при температуре жидкого гелия наблюдается спектр, состоящий из дублетов (как этого и следует ожидать для ядра со спином $I = 1/2$), очень близких к положениям, вычисленным для свободных атомов H. Отклонение величины A (константа сверхтонкой связи) от значения, соответствующего атому в свободном состоянии, варьирует от $-0,2\%$ для H_2 до $-0,7\%$ в случае CN_4 (см. предыдущую статью²⁰). Значение A непосредственно измеряет $|\psi_0|^2$, электронную плотность вблизи ядра, и поэтому малые отклонения, характеризующиеся этой величиной, дают ценную информацию о взаимодействии захваченного атома с его окружением.

Интересно отметить, что в случае атомов H, полученных фотолитически в инертных матрицах, спектры часто состоят из двух тесно расположенных дублетов²⁰. На рис. 9 приведен спектр, полученный при фотолизе паров воды в твердом аргоне при $4,2^\circ$ K. В одном из дублетов линии разделены промежутком в 507,9 э. Это значение идентично тому, что было получено в случае осажденных атомов H. Оно соответствует константе связи A, которая на $0,46\%$ меньше ее значения для свободного атома. Из другой последовательности линий, разделенных промежутками в 516,1 э, получается значение A на $1,15\%$ больше величины A для свободного атома. Эти два дублета непосредственно связаны с взаимодей-

ствием атомов Н с полями разных матриц, что говорит о захвате атомов двумя различными участками кристалла. Эти спектры были интерпретированы экспериментально и теоретически²¹ как доказательство внедрения атомов Н в замещаемых и октаэдрических участках гранецентрированной кубической решетки аргона. Осажденные атомы, по-видимому, легко захватываются в замещаемых участках диаметром 3,75 Å, но не могут войти в более мелкие октаэдрические участки, которые по схеме распределения жестких шаров имеют лишь диаметр 1,55 Å. Атомы, полученные в результате фотолиза, имеют, однако, достаточную начальную кинетическую энергию, которая позволяет им проникать в более тесные участки с таким же успехом, как и в случае больших замещающих участков. Изменения константы сверхтонкой связи могут быть интер-

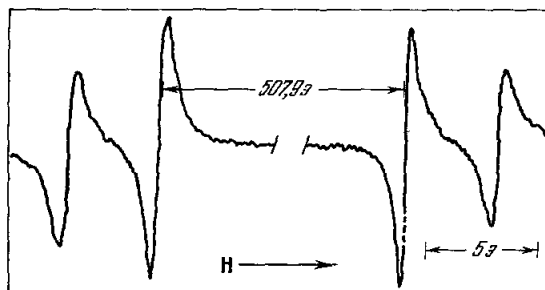


Рис. 9. Спектр электронно-спинового резонанса атомов Н, полученный фотолизом паров воды в аргоне при 4,2° К.

претированы²¹ как результат наложения двух эффектов: ван-дер-ваальсова притяжения атомами матрицы, которое будет расширять электронную волновую функцию атома Н и поэтому уменьшать плотность электронного облака у ядра, и сил Паули, которые отталкивают электрон (волновую функцию) от атомов матрицы. В слишком свободных участках решетки ван-дер-ваальсовы силы будут преобладать и поэтому изменения A будут отрица-

тельны. В более «тесных» участках решетки будут преобладать силы Паули, давая сгущение электронной волновой функции и увеличивая значение A .

Явления, обусловленные захватом атомов в различных местах решетки, наблюдаются также для атомов Н в криптоне и ксеноне. В случае неона атомы Н захватываются только участками одного типа и только в опытах с фотолизом. Попытки осадить атомы Н в неоне были безуспешными.

Возмущения, связанные с окружением, в случае спектров электронно-спинового резонанса осажденных атомов Н могут регистрироваться с высокой степенью точности; это можно считать средством изучения поля в кристаллах. Атом Н достаточно мал, чтобы проникать во многие решетки. Исследования Холла и Шумахера²² по электронно-спиновому резонансу атомов Н, захваченных в центральных участках решетки флуорита (CaF_2), показали, что этот вид анализа можно действительно довести до значительной степени совершенства. Они расшифровали характерные взаимодействия атомов Н с его 8 ближайшими соседними ядрами фтора, далее с 24 ядрами во 2-й оболочке и отметили признаки взаимодействия с атомами фтора в 3-й оболочке.

Прямым продолжением этих исследований захваченных атомов Н является изучение атомов щелочных металлов (Li, Na, K, Rb и Cs). Эти атомы также обладают сферической симметрией в основном $^2S_{1/2}$ -состоянии. В этом случае имеются, однако, значительные отличия. Атомы щелочных металлов больше атомов Н; они обладают более сильной поляризуемостью и дают большое разнообразие спиновых значений, что приводит к большому простору для исследования возмущений захваченных радикалов, связанных с влиянием окружающей среды.

Спектры пяти типов щелочных атомов были изучены в твердых аргоне, криптоне и ксеноне²³. В качестве источника щелочных атомов использовалась нагреваемая печь, содержащая щелочной металл (печь помещалась вместо разрядной трубки в установке, рис. 8). Полученные спектры во всех отношениях хорошо передавали теоретически предсказанную картину. Наиболее удивительной чертой их было появление мультиплетной линейчатой структуры вместо каждой линии сверхтонкого расщепления. Пример такой картины приведен на рис. 10, где дана запись одной из четырех сверхтонких компонент ($M_1 = 1/2$) в спектре Na^{23} ($I = 3/2$) в аргоне. Хорошо видно, что эта линия состоит из 5 компонент. Опыты с нагреванием, показавшие последовательное исчезновение линий, говорят о том, что спектр связан с атомами Na, захваченными разными участками кристалла.

Число этих участков зависит от числа возможных комбинаций атома с матрицей и варьирует от двух в случае лития в аргоне до семи для рубидия в аргоне. Атомы, ответственные за появление этих линий, в основном находятся в изотропных, существенно воспроизводимых условиях, что должно, казалось бы, исключить возможность захвата атомов в местах кристаллических дефектов на поверхностных участках или в аморфных областях. Матричные возмущения, проявляющиеся в спектрах электронно-спинового резонанса щелочных металлов, подобны соответствующим эффектам при захвате атомов H, но значительно сильнее их. Это явление можно было бы ожидать, если учесть большую протяженность волновых функций щелочных атомов и, следовательно, большую дисперсионную и обменную энергии. Однако появление мест захвата с высокой степенью мультиплетности кажется странным, и до сих пор не было предложено адекватного объяснения этого явления.

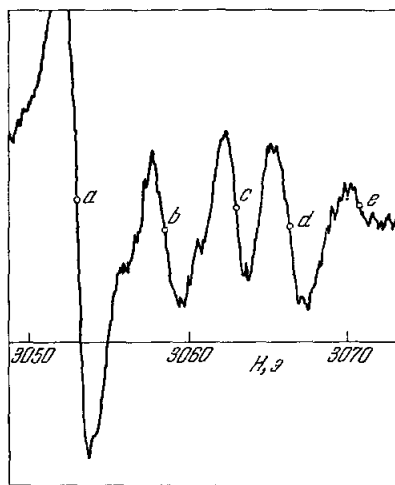


Рис. 10. Спектр электронно-спинового резонанса Na^{23} в аргоне при $4,2^\circ \text{K}$. Сверхтонкая структура. Линии, отмеченные буквами *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, соответствуют отдельным участкам захвата.

МНОГОАТОМНЫЕ СВОБОДНЫЕ РАДИКАЛЫ

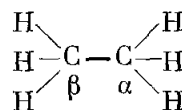
Хотя спектры электронно-спинового резонанса многоатомных свободных радикалов в твердых телах часто усложняются анизотропными эффектами (как уже упоминалось раньше), в случае малых радикалов сверхтонкая анизотропия может быть усреднена благодаря вращению радикала в матрице. Например, радикал CH_3 при $4,2^\circ \text{K}$ в матрицах H_2 , Ar и CH_4 дает спектр из четырех линий, равноотстоящих друг от друга (с промежутками в $22,9 \text{ э}$), как этого и следовало ожидать для трех эквивалентных протонов со спинами $I = 1/2$ ¹⁹. Учитывая резкость линий (ширина их составляет только $1,4 \text{ э}$ в случае H_2), было сделано заключение, что эти радикалы могут свободно вращаться в указанных матрицах.

Спектр радикала NH_2 приведен на рис. 11. Этот радикал можно получить с помощью электрического разряда в аммиаке или при фотолизе аммиака (или гидразина) под действием ультрафиолетовых лучей. Этот спектр состоит из трех триплетов, как этого и следовало ожидать для NH_2 .

так как $I(N^{14}) = 1$ и $I(H) = 1/2$, что может дать $[2I(N^{14}) + 1] \times [2 \times 2I(H) + 1] = 9$ резонансных линий. Большее расщепление должно быть приписано скорее H, чем N, что легко можно показать с помощью опытов с дейтерированным радикалом ND_2 и исследования его спектра, состоящего из 15 линий²⁴. В спектрах изотропных радикалов NH_2 и ND_2 наблюдаются интересные аномалии. В то время как отношение констант сверхтонкой связи для H и D точно равно отношению g -факторов их ядер (6,514), как это следует из теории, — соответствующая константа для азота возрастает лишь на 15% при переходе от NH_2 к ND_2 . Этот факт, по всей вероятности, связан с различиями нулевых колебаний этих молекул.

При захвате еще более сложных радикалов уже нельзя усреднять все анизотропные взаимодействия, допуская свободное вращение в твердом теле. В случае радикала этила спектр электронно-спинового резонанса

в аргоне при 4,2° K состоит из кватретов относительно резких линий, каждая из которых далее расщепляется на триплет с относительно широкими внешними линиями²⁵. У этого радикала имеются атомы H двух сортов, что видно из его формулы:



Одни присоединены к α -атому C, другие — к β -атому. Расщепление кватретной линии связано с тремя β -атомами H, и резкость линий говорит о том, что неспаренный электрон взаимодействует со всеми тремя β -атомами H и что группа CH_3 свободно вращается около связи C — C. Триплетное расщепление кватретных линий связано с α -атомами H. Внешние

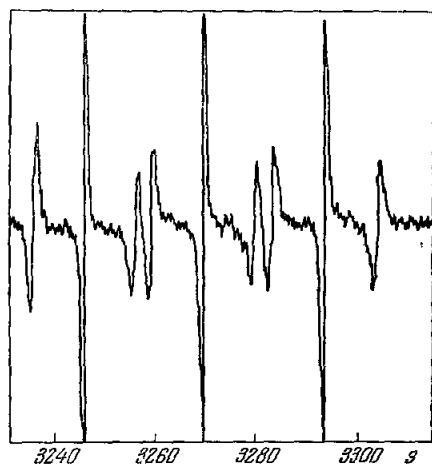


Рис. 11. Спектры NH_2 , полученного при фотоллизе гидразина в аргоне при 4,2° K.

линии каждого триплета соответствуют параллельной ориентации спинов α -атомов H, которая дает дипольную магнитную анизотропию. Она не усредняется при внутреннем вращении, и поэтому линии широки. Эти наблюдения показывают, что, в то время как внутреннее вращение имеет место, вращения около длинной оси не происходит.

По контрасту с анизотропически расширенным спектром, наблюдаемым в случае радикала этила в твердом теле, спектр его в жидком этане²⁶ при -170°C , возбужденный непрерывным облучением электронами (2,5 Мэв) от генератора Ван-де-Граафа, состоит из 12 очень резких линий с заметной сверхтонкой структурой в линиях, связанных с эффектами расщепления второго порядка²⁷. В этом случае анизотропные эффекты были сняты с помощью быстрого внедрения радикалов в раствор.

Большое количество органических свободных радикалов было изучено с целью определения значений изотропных и анизотропных взаимодействий и g -факторов. В некоторых спектрах наблюдались сотни линий сверхтонкого расщепления. Теория сверхтонких взаимодействий во многих случаях была хорошо разработана и применялась для вычисления плотности электронных спинов различных ядер в радикале и получения таких сведений о структуре, которые гораздо труднее добыть другими средствами.

МОЛЕКУЛЫ В ТРИПЛЕТНОМ СОСТОЯНИИ

Молекулы в триплетном состоянии содержат два неспаренных электрона и представляют очень интересный класс молекул, которые только совсем недавно были исследованы методом электронного резонанса. Фосфоресценция органических молекул связана с метастабильными возбужденными триплетными состояниями. Длительная фосфоресценция (секунды, минуты) связана с тем, что излучательные переходы из триплетного состояния в синглетное, основное состояние сильно запрещены. Магнитное диполь-дипольное взаимодействие двух спинов дает значительную анизотропию, которая приводит к зависимости обычного резонанса от ориентации молекул по отношению к магнитному полю, так что при случайной ориентации молекул в стеклообразных средах (обычно применяющихся в исследованиях фосфоресценции) нельзя ожидать резонанса электронных спинов.

В 1958 г. Хатчисону и Мангуму²⁸ удалось наблюдать электронно-спиновое резонансное поглощение нафталина (возбужденного ультрафиолетом до триплетного состояния) в монокристалле дурола. Если кристалл поворачивался, то линии смещались в пределах 2000 э; этот факт говорит о том, что в случае беспорядочно распределенных молекул линии должны быть сильно расширены.

Ван-дер-Ваальсом и де-Гроотом впоследствии было показано²⁹, что если вместо изучения переходов между соседними уровнями триплет (называемых « $\Delta M = 1$ -переходами») исследовать переходы от наиболее высоких к наиболее низким уровням триплет (так называемые « $\Delta M = 2$ -переходы»), анизотропия становится значительно меньше и резонанс может наблюдаться в системе беспорядочно ориентированных молекул в стеклообразных средах. Это является методом, дающим возможность изучать фосфоресцирующие молекулы без необходимости каждый раз подбирать соответствующий кристалл, в который исследуемая молекула может входить как ориентированный «гость». Недавно было найдено также, что даже в стеклообразных средах можно наблюдать $\Delta M = 1$ -переходы, несмотря на сильное анизотропное расширение линий. Это связано с тем, что резонанс переходит через максимум и минимум как функция ориентации молекул, и молекулы, ориентированные так, что они близки к точкам поворота, должны поэтому иметь одинаковые значения резонанса, которые будут складываться, давая наблюдаемый сигнал.

Наиболее точную информацию о молекулах, находящихся в триплетном состоянии, можно получить из исследований монокристаллов. Было показано, например, в случае нафталина в дуроле, что молекулы нафталина внедряются вместо молекул дурола, причем их главные оси параллельны главным осям кристалла-«хозяина», что влияние поля кристалла мало (но измеримо), что магнитное диполь-дипольное взаимодействие двух электронов дает триплетное расщепление в нулевом поле и что состояние, ответственное за фосфоресценцию, можно найти из данных по электронно-спиновому резонансу.

Наблюдались также молекулы с триплетными основными состояниями. Такие парамагнитные молекулы, по контрасту с фосфоресцирующими молекулами, могут наблюдаться в течение многих часов после того, как они внедрились в кристалл или стекла и облучены видимым светом или ультрафиолетом. Было ясно, что некоторые метиленовые и нитреновые молекулы имеют триплетные основные состояния, и несколько десятков молекул такого рода было исследовано методом электронно-спинового резонанса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Масс-спектрометрия и электронный спиновый резонанс являются очень чувствительными и многосторонними методами для исследования короткоживущих химических соединений. Кроме возможности достоверно идентифицировать свободные радикалы и нестабильные молекулы, что очень важно само по себе, эксперименты, в которых эти методы применялись, дали важную информацию об энергиях, механизме реакций и структуре этих соединений. В случае радикалов, захваченных твердыми телами, наблюдаемые возмущения в спектрах электронно-спинового резонанса являются количественной мерой взаимодействия радикала с окружающими атомами и могут, например, служить для расшифровки мест захвата и определения величины полей в кристалле. Возможность поворота или вращения захваченного радикала может определяться из степени усреднения анизотропных эффектов в спектрах электронно-спинового резонанса. Интересной областью, которая недавно привлекла к себе внимание, является исследование фосфоресцирующих метастабильных молекул с помощью метода электронно-спинового резонанса. В газовой фазе масс-спектрометрические методы были использованы для изучения не только свободных радикалов, но и метастабильных атомов и молекул, а также для обнаружения новых химических соединений. Изучение электронно-возбужденных колебаний этими методами обещает стать плодотворной областью исследований.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. J. A. Hipple and D. P. Stevenson, *Phys. Rev.* **63**, 121 (1943).
2. G. C. Eltenton, *J. Chem. Phys.* **15**, 455 (1947).
3. F. P. Lossing and A. W. Tickner, *Ibid.* **26**, 907 (1952); F. P. Lossing, D. G. H. Marsden, J. B. Farmer, *Canad. J. Chem.* **34**, 701 (1956).
4. Имеется около 30 работ Лоссинга и его сотрудников под заглавием «Свободные радикалы, исследованные методом масс-спектрометрии», опубликованных в журналах: *Canad. J. Chem.*, *J. Chem. Phys.*, *J. Amer. Chem. Soc.*
5. S. N. Foner and R. L. Hudson, *J. Chem. Phys.* **21**, 1374 (1953).
6. T. A. Vanderslice, *Science* **142**, 178 (1963).
7. S. N. Foner and R. L. Hudson, *J. Chem. Phys.* **25**, 602 (1957).
8. S. N. Foner and R. L. Hudson, *Ibid.* **36**, 2681 (1962).
9. S. N. Foner and R. L. Hudson, *Advances Chem., Ser. No. 36*, 34 (1962).
10. S. N. Foner and R. L. Hudson, *J. Chem. Phys.* **36**, 2676 (1962).
11. S. N. Foner, R. L. Hudson, *Ibid.* **21**, 1608 (1953); A. J. B. Robertson, в сб. *Appl. Mass Spectr. Inst. Petrol.*, London, 1954, стр. 112; K. U. Ingold and W. A. Bryce, *J. Chem. Phys.* **24**, 360 (1956); D. Y. Fabian and W. A. Bryce, 7th Intern. Sympos. Combustion (Butterworths, London, 1959), стр. 150.
12. S. N. Foner and R. L. Hudson, *J. Chem. Phys.* **28**, 719 (1958).
13. N. Sidgwick, *The Chem. Elem. and their Compounds*, vol. 1, Oxford, London, 1950, 711.
14. S. N. Foner and R. L. Hudson, *J. Chem. Phys.* **29**, 442 (1958).
15. C. L. Chernik et al., *Science* **138**, 136 (1952).
16. M. H. Studier and E. N. Sloth, *J. Phys. Chem.* **67**, 925 (1962).
17. M. H. Studier and E. N. Sloth, *Science* **141**, 526 (1963).
18. S. N. Foner and R. L. Hudson, *J. Chem. Phys.* **37**, 1662 (1962).
19. C. K. Jen, S. N. Foner, E. L. Cochran, V. A. Bowers, *Phys. Rev.* **112**, 1169 (1956).
20. S. N. Foner, E. L. Cochran, V. A. Bowers, C. K. Jen, *J. Chem. Phys.* **32**, 963 (1960).
21. F. J. Adrian, *Ibid.*, стр. 972.
22. J. L. Hall and R. T. Schumacher, *Phys. Rev.* **127**, 1892 (1962).
23. C. K. Jen et al., *Ibid.* **126**, 1749 (1962).
24. S. N. Foner, E. L. Cochran, V. A. Bowers, C. K. Jen, *Phys. Rev. Letts.* **1**, 91 (1956).
25. E. L. Cochran, F. J. Adrian, V. A. Bowers, *J. Chem. Phys.* **34**, 1161 (1961).
26. R. W. Fessenden and R. H. Schuler, *Ibid.* **33**, 935 (1960).
27. R. W. Fessenden, *Ibid.* **37**, 747 (1962).
28. C. A. Hutchison and B. W. Mangum, *Ibid.* **29**, 952 (1958); **34**, 908 (1961).
29. J. H. van der Waals and M. S. de Groot, *Mol. Phys.* **2**, 333 (1959).