

УДК 541.183+541.15+546.110

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АТОМОВ ВОДОРОДА

Филатов Э. С., Симонов Е. Ф., Орлова М. А.

Рассмотрены теоретические представления о реакциях тепловых и «горячих» атомов водорода и приведены экспериментальные данные, характеризующие направление реакций с участием атомов водорода различной энергии.

Библиография — 212 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2167
II. Реакции тепловых атомов водорода	2169
III. Реакции «горячих» атомов водорода	2183
IV. Заключение	2193

I. ВВЕДЕНИЕ

Атом водорода — простейшая химическая частица; он издавна привлекает внимание исследователей, стремящихся понять элементарные химические процессы. С другой стороны, общеизвестна роль атомов водорода во многих процессах, протекающих в природе или вызываемых искусственно: в космосе и верхних слоях атмосферы, в радиационной и фотохимии, при пиролизе веществ, в реакциях гидрирования, в плазме, в термоядерных процессах. Есть основания считать, что благодаря реакциям атомов водорода образуются органические вещества на планетах солнечной системы [1].

Существует несколько способов получения атомов водорода (и его изотопов — дейтерия и трития): термическая диссоциация, электроразряд, фотолиз, радиолиз, ядерные реакции и ускорительная техника. При термической диссоциации молекулярного водорода получают тепловые атомы, а так как зона источника имеет высокую температуру, то ~10% атомов получается с энергией ~0,3—0,5 эВ [2]. В остальных случаях атомы водорода имеют неравновесное распределение. При электроразряде возможно образование возбужденных атомов [3]. Атомы водорода в определенных квантовых состояниях получают методом электронного удара [4] либо в реакции передачи протона [5]. Атомы водорода появляются при истечении газа из сверхзвукового сопла [6]. При радиолизе водородсодержащих органических соединений за счет разрыва связей C—H появляются атомы водорода с энергией 1—3 эВ [7]. В фотолитических экспериментах энергия атомов водорода колеблется от 0,1 до 6 эВ [8]. По ядерным реакциям ${}^3\text{He}(n,p){}^3\text{H}$ и ${}^6\text{Li}(n,\alpha){}^3\text{H}$ можно получить атомы отдачи трития с энергией 0,19 и 2,7 МэВ [9]. Техника «химических» ускорителей позволяет получать атомы водорода в диапазоне энергий от ~1 до 200 эВ [10] и исследовать угловое распределение продуктов реакций [11]. Таким образом, современные исследователи располагают возможностью получения атомов водорода с энергиями от ~0 до 2,7 МэВ. Открывается перспектива исследования реакций при различных энергиях реагирующих частиц и известных квантовых состояниях.

Согласно классическому уравнению Аррениуса, при увеличении температуры (энергии столкновения) вероятность реакции должна стремиться к значению, равному величине стерического фактора. Однако если в системе генерируются атомы высокой энергии, то течение реакций не подчиняется аррениусовской кинетике; стерический фактор увеличивается [12], а вероятность реакции сложным образом зависит от энергии столкновения [12, 13]. Таким образом, протекающие при различных относительных энергиях столкновений реакции не могут быть описаны одним единственным механизмом.

Существенную ясность в понимание природы химических реакций внесли представления, заимствованные из физики столкновений и ядерной физики. Речь идет о таких понятиях, как сечение реакции и функция возбуждения. Сечение химической реакции отражает ее вероятность при определенном квантовом состоянии исходных и конечных продуктов, а функция возбуждения описывает зависимость сечения от энергии столкновения. Интегрируя по всем возможным состояниям, получают общее сечение реакции, а умножая на относительную скорость реагирующих частиц, находят коэффициент скорости — величину, аналогичную константе скорости химической реакции. При равновесном распределении реагирующих частиц по энергиям коэффициент скорости является константой скорости химической реакции.

Большие успехи достигнуты в последние годы в изучении функции возбуждения $\sigma(E)$ химических реакций вообще, и реакций атомов водорода в частности. Определены пороги химических реакций; показано, что $\sigma(E)$ при определенной энергии имеет максимум, за которым следует спад вплоть до $\sigma(E) \simeq 0$. Учитывая это, можно классифицировать взаимодействие атомов водорода, которые каким-либо образом генерируются в среде, по значениям энергий и по характеру энергетического спектра атомов. Если этот спектр — больцмановский, то обычно только небольшая часть атомов попадает в область определения $E_1 \leq E \leq E_2$ функции $\sigma(E)$. В этом случае классическое описание на основе уравнения Аррениуса вполне пригодно в области «умеренных» температур (200—500 К). При низких температурах необходимы квантовые поправки на волновые свойства, проявляемые атомами водорода, а при высоких — учет нарушения больцмановского распределения вследствие «выгорания» активных частиц.

Если в системе генерируются атомы с энергией, попадающей в область определения $E_1 \leq E \leq E_2$ функции $\sigma(E)$ (обычно это 0,1—10 эВ), и если отсутствует равновесие в энергетическом распределении атомов, то для таких частиц, называемых «горячими», уравнение Аррениуса не применимо при описании кинетики реакций. Реакция может произойти при первом столкновении, а также после того, как атом потеряет часть энергии, но при условии, что оставшаяся энергия атома не выйдет за пределы области $E_1 \leq E \leq E_2$. Если на вещество действуют атомы с $E > E_2$, то при первом столкновении реакция невозможна, и необходимо замедление атомов до энергии $\leq E_2$. Далее происходит то же, что и с атомами, генерируемыми в интервале энергий $E_1 < E \leq E_2$.

Скорость реакции с участием частиц любой энергии можно выразить общим уравнением

$$\omega = \int_{E_1}^{E_2} p(E') n(E, E') dE' \quad (1)$$

где $p(E')$ — вероятность реакции при энергии столкновения $E = E'$, $n(E, E')$ — плотность столкновений (число столкновений в единицу вре-

мени в единице объема). Плотность столкновений в интервале энергии dE' вблизи E' в общем случае зависит от энергии частиц E , попадающих при замедлении в этот интервал.

Для тепловых атомов, если $E > E_1$, вероятность реакции принимается не зависящей от энергии столкновения; плотность столкновений рассчитывается из максвелловского распределения частиц по энергиям. Отсюда из (1) можно получить закон Аррениуса. Для «горячих» частиц допущение о независимости вероятности реакции от энергии неправомерно, поскольку значительная доля частиц (если не все) имеет энергию $E \gg E_1$. Однако в аналитическом виде зависимость $p(E)$, как правило, неизвестна, поэтому при решении уравнения (1) пользуются понятием интегральной вероятности, а функцию $n(E, E')$ находят решением уравнений переноса частиц при определенных допущениях о характере процесса замедления.

Достижения в химии тепловых атомов водорода (см. обзоры [14, 15]) и реакции «горячих» атомов, рассмотренные в обзорах [16—20], затронуты в настоящей работе только при необходимости. Основное внимание уделено новым исследованиям, а также тем работам, которые ранее не были рассмотрены.

II. РЕАКЦИИ ТЕПЛОВЫХ АТОМОВ ВОДОРОДА

1. Современные представления о реакционной способности тепловых атомов водорода

Реакционная способность атомов водорода всегда являлась и по-прежнему остается предметом обширных исследований. Ввиду особенностей частицы — легкое ядро с одним электроном — атом водорода представляет собой удобную систему для испытания на добротность любой физико-химической теории реакционной способности, а наличие у водорода изотопов позволяет исследовать квантовые и изотопные эффекты в кинетике химических реакций [21]. Наиболее распространенная реакция атомов водорода — это реакция типа $A + BC \rightarrow AB + C$, т. е. бимолекулярная реакция замещения (если в состав C входит более одного атома, то ее называют реакцией отрыва). Для описания бимолекулярных реакций наибольшее применение нашла теория переходного состояния (ПС). Недостаток использования этой теории для атомно-молекулярных реакций заключается в пренебрежении эффектом туннелирования, что приводит к слишком низким расчетным значениям констант скоростей реакций при низких температурах. «Квантовомеханическая» константа скорости, как правило, на один-два порядка больше обычной, рассчитанной на основе теории ПС [22].

Введение различных поправок, а также расчеты по методу траекторий существенно улучшают согласие классических и квантовых расчетов. Предложен вариант, основанный на простой физической модификации обычных туннельных поправок, который заключается в том, что вместо движения изображающей точки по седловине потенциальной поверхности рассчитывается ее путь вдоль кривой, соединяющей классические точки поворота [23]. Это приводит к сужению расчетного барьера реакции по сравнению с получаемым при движении по максимуму потенциальной энергии. Такой путь реакции оказывается более коротким, что дает лучшее согласие с квантовомеханическими расчетами, например для реакции вида:



Однако при исследовании роли различных поправок в теории ПС показано, что обычно используемое соотношение Вигнера хотя и не имеет точного теоретического доказательства, лучше других соответствует экспериментальным данным для широкого набора реакций [23]. В работе [24] предпринята попытка учесть колебательную неадиабатичность в реакции отрыва и возможность туннелирования в рамках квантовой теории ПС. Высказано предположение, что «наилучшего» пути туннелирования, общего для всех реакций, не существует.

Введение туннельных поправок происходит, как правило, в рамках «прямого» механизма теории ПС: рассматривается поверхность, разделяющая пространство реагентов и продуктов, на которой имеется единственная траектория движения изображающей точки. Эта модель справедлива для энергий, не слишком превышающих пороговую E_1 . Большинство же реакций протекает через образование долгоживущего комплекса [25]. В теории, объединяющей обе концепции бимолекулярных реакций («прямой механизм» и «долгоживущий комплекс»), даны выражения для вероятности реакции и показано, что они могут быть выведены из общей модели [26]. Рассмотрено применение этой модели к реакции $H + H_2$ [27].

Начиная с 50-х годов, в химическую кинетику стал внедряться метод молекулярных орбиталей (МО). Общий подход на основе метода МО к протеканию реакций отрыва развит в работах [28, 29]. При этом используются такие понятия, как энергия стабилизации радикала ΔE , делокализуемость D_r , а также представление о линейной зависимости между E_a и ΔE :

$$E_a = A - B \cdot \Delta E; D_r = \sum_j (C_r^j)^2; \Delta E = C \cdot D_r$$

где C_r^j — коэффициент при атомной орбитали (АО) на j -й молекулярной; суммирование производят по всем занятым и незанятым МО; A , B , C — константы.

Если взят ряд веществ, например углеводороды, то продуктом реакции отрыва будет H_2 , и E_a должна зависеть только от энергии стабилизации радикалов ΔE . Чем выше стабильность получающегося радикала, тем меньше энергия активации реакции — факт, давно известный в химической кинетике [30]. Однако только в 60-е годы удалось дать количественную характеристику стабильности радикалов, введя понятие делокализуемости [31], которая была вычислена на основе метода МО [31, 32]. Ценность расчетов связана с точностью и надежностью вычислений коэффициентов при АО. Обычно используют приближенные методы квантовой химии и получают лишь качественную корреляцию между E_a и $\Delta E(D_r)$ [31—33].

Вообще метод МО дает обычно описание течения реакций на достаточно высоком качественном уровне. Хорошие результаты получаются при сочетании метода МО с техникой корреляционных диаграмм, построение которых основано на принципе сохранения орбитальной симметрии в ходе реакции [34]. Реакции отрыва водорода разрешены по симметрии, и реакционная способность связи C—H в различных соединениях относительно данной реакции будет определяться плотностью электронов на занятых и не занятых МО исходных молекул и энергией делокализации неспаренного электрона в образовавшемся радикале.

Корреляционные диаграммы помогают понять ход реакции. Реакция отрыва осуществляется в три стадии [35]: на первом этапе происходит передача электрона от молекулы RH на частично занятую орбиталь атома H , на второй стадии — переход электрона атома H на нижнюю сво-

бодную орбиталь молекулы (спин-делокализационная стадия). При этом заряд аккумулируется в области между атомами водорода, а связь C—H образуется «локальным триплетом» двух электронов, который на заключительной — третьей стадии реакции является ответственным за разрыв связи C—H. Описанный процесс происходит легче всего при аксиальной атаке.

Применение принципа сохранения орбитальной симметрии для реакции отрыва не объясняет происхождения энергии активации, но позволяет понять некоторые тонкости процесса образования и разрыва связей. В настоящее время предложен более общий принцип описания химических реакций, заключающийся в том, что реакция считается разрешенной, если происходящие при данном пути реакции искажения не вызывают появления новых узловых плоскостей в волновых функциях. Принцип сохранения орбитальной симметрии — частный случай этого общего принципа [36]. Основное в предложенном анализе реакций — введение оператора, который удовлетворяет требованию запрета на изменение узловой структуры (оператор отображения). Реакция разрешена, если функция отображения и волновая функция предполагаемого продукта перекрываются.

Некоторые авторы развивают еще более общий подход к исследованию кинетики химических реакций [37—39]. Полагают, исходя из общих принципов волновой механики, что вероятность реакции пропорциональна интегралу перекрывания волновых функций начальных и конечных состояний частиц. При этом нет необходимости рассматривать обычную картину течения реакции как движение точки по поверхности потенциальной энергии, строить корреляционные диаграммы и вводить поправки на протекание реакций по другим механизмам, например путем туннелирования: в рамки выдвинутой теории процесс туннелирования вписывается органически. В качестве одного из выводов волновой теории химических реакций следует заключение о выделении тепла в экзотермической реакции, в основном в виде внутренней энергии молекул, что подтверждается экспериментом.

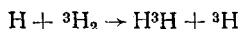
2. Реакции атомов водорода с неорганическими веществами

Огромное количество работ посвящено исследованию реакции (2) и ее изотопным вариантам. В одном из последних обзоров [21] рассматривается приложение теории столкновений к теории активированного комплекса с учетом квантовых и изотопных эффектов. Динамика реакции как следствие траекторных расчетов рассмотрена в обзоре [40]. Выполнены квантовомеханические расчеты сечений реакционных соударений и рассчитаны дифференциальные сечения, порог реакции и квантовое состояние продуктов. Теоретические исследования выполняют, как правило, на основе какого-либо варианта теории ПС с учетом при $T < 450$ К эффектов туннелирования. При этом получают удовлетворительное согласие с экспериментом [41]. Так, в работе [42] рассчитаны изотопные эффекты реакций $D + H_2$ и $H + D_2$ для интервала 200—4000 К. Аналогичное исследование выполнено для реакций $H + H_2$ и $D + D_2$ [43].

Квантовые расчеты позволяют вычислить пороги реакций, рассмотреть их динамику и заселенность состояний продуктов. В работе [44] проведено трехмерное квантовое исследование реакции $D + H_2 \rightarrow HD + H$; порог реакции оценен в 0,27 эВ (что практически совпадает с экспериментом), предсказаны сильное рассеяние «назад» (рикошет) и заселенность нижних уровней молекул HD.

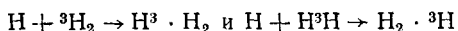
Реакции типа $X+H_2$ и $H+X_2$, где $X=H, D, {}^3H$ исследованы методом классических траекторий для случаев коллинеарных столкновений и трехмерного рассмотрения [45]. В первом случае значения порогов реакций для разных изотопов отличаются мало (0,27—0,28 эВ), но во втором случае различия существенны (для реакций атомов H с H_2 , D_2 и 3H_2 пороги равны 0,271, 0,192 и 0,157 эВ соответственно). Расчеты показали, что во внутреннюю энергию продукта переходит от 0,3 до 0,45 энергии столкновения. Интересно отметить, что различия в реакционной способности, которые обычно связывают с тепловыми эффектами, здесь объяснены простыми динамическими эффектами при столкновении частиц.

Экспериментальное изучение реакций атомов водорода с молекулами водорода (и его изотопами) детально проведено методами обычной тепловой химии. Однако только исследования в пучках дают возможность получить сведения о тонких деталях механизма реакций и ответить на вопросы, на которые не могут дать ответа современные теории реакционной способности. В связи с аппаратными трудностями только в 1970 г. было показано, что HD , продукт реакции $D+H_2$, рассеивается «назад» в системе центра масс, а внутреннее возбуждение молекул мало [46]. В связи с тем, что до сих пор не удалось преодолеть трудности, связанные с проведением экспериментов в пучках, особенно при детектировании продуктов, предложено исследовать реакции атомов водорода с молекулами трития $X+{}^3H_2$ ($X=H, D$) с детектированием продуктов по радиоактивности [47]. Зафиксировано рассеяние атомов трития в реакции



«вперед», молекул H^3H — «назад», т. е. отмечена реакция прямого отрыва. В работе [47] содержится ценная информация об угловом распределении продуктов, но нет данных о распределении по скоростям, что не позволяет сделать каких-либо заключений о виде поверхности потенциальной энергии.

При сверхнизких температурах атомы водорода в матрице молекулярного водорода стабилизируются [48], причем при $T<1K$ достигнута средняя концентрация атомов H , равная 0,01%. Так как радикалы получали в твердом H_2 с помощью β -распада 3H , то локальная концентрация $[H]$ была намного выше. Найдена температура T_R , при которой образец H_2 , содержащий радикалы — атомы H , становится нестабильным и происходит спонтанное (или стимулированное) выделение энергии. Замечено, что T_R уменьшается с увеличением времени хранения образцов. Авторы [48] делают вывод, что области высокой концентрации атомов H ведут себя подобно ферромагнитным доменам. В дальнейшем была исследована кинетика накопления атомов водорода в твердом H_2 , содержащем 2% 3H_2 , при $T<1K$ [49]. Атомы водорода стабилизируются благодаря реакциям:

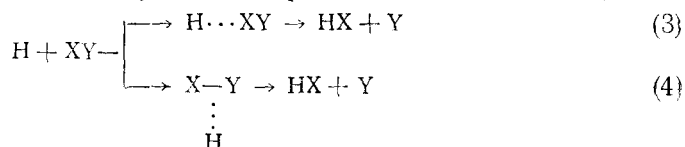


Найдено, что при $T \sim 0,17K$ предельная концентрация $[H] \approx 5 \cdot 10^{19}$ атомов/см³ или $2 \cdot 10^{-3} M$, т. е. не достигается высокой концентрации атомов водорода.

При исследовании реакций типа $H+X_2$ (X — галоген) методами классической и квантовой механики показано, что основное расхождение между их результатами проявляется вблизи порога, что связано с пренебрежением вклада комплексных траекторий при классическом рассмотрении пути реакции [50, 51]. Классическое описание с более «аккуратной» обработкой области порога (например, с оптимизацией

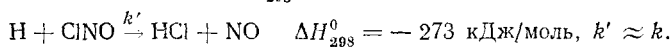
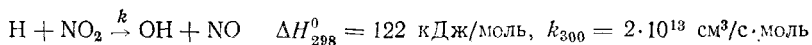
переходного состояния) дает хорошее совпадение констант скоростей с экспериментом для реакций атомов водорода с HBr , ^3HBr , F_2 , Cl_2 [52]. «Аккуратная» обработка заключалась в использовании при расчетах двух разделяющих поверхностей: одной для энергии, меньшей энергии седловой точки, другой — для большей энергии.

Современные экспериментальные данные (колебательное возбуждение продуктов, константы скорости, отношение констант, угловое распределение) позволяют получить расчетным путем параметры, характеризующие поверхность потенциальной энергии, например, для реакции $\text{D}(\text{H}) + \text{X}_2$, где $\text{X} = \text{Cl}$ или мюоний [53]. В некоторых случаях один и тот же продукт реакции может получаться по разным каналам, например:



Реакция (3) протекает по «прямому» механизму, а реакция (4) — по механизму внедрения. Теоретическое исследование показывает, что вероятность реакции (3) увеличивается, а реакции (4) — падает с ростом поступательной энергии атома водорода [54].

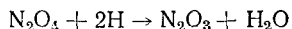
В литературе имеется небольшое количество работ, посвященных взаимодействию атомов водорода с неорганическими соединениями. Лэнгмюр первым показал [55], что атомарный водород вступает в реакцию с фосфором, а в обзоре [56] даются параметры реакций¹:



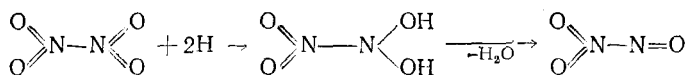
Присоединение атомов H к O_2 и NO_2 рассмотрено в [57], а в работах [58—62] даны значения констант скоростей реакций атомов H и D с NO_2 , N_2H_4 , Cl_2 , NOCl , HBr , DBr в интервале 200—700 К.

При взаимодействии атомов водорода с углеродом [63] в интервале 300—1220 К наблюдалось образование CH_4 (91%), C_2H_6 (8,4%), C_3H_8 (0,6%), а также вторичных продуктов— C_2H_4 , C_3H_6 и C_4 -углеводородов. С увеличением температуры выход углеводородов повышался, а температурная зависимость выхода CH_4 выявила три фазы реакции, для которых были найдены энергии активации: $4,5 \pm 1,2$, $0,15 \pm 0,05$ и $0,94 \pm 0,20$ ккал/моль для интервалов 1000—1200, 500—1000 и 300—500 К соответственно. При 300 К около 1% атомов водорода взаимодействуют с углеродом, превращаясь в углеводороды; при 1220 К эта доля достигает 4%. Вероятно, метан, являясь первичным продуктом реакции, может далее реагировать с атомарным водородом с образованием других углеводородов [64].

При взаимодействии атомов водорода (и дейтерия) с твердой N_2O_5 при 77—100 К наблюдали реакцию [65]:

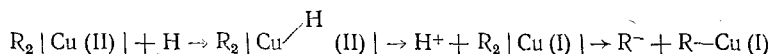


Предпочтительным механизмом реакции авторы [65] считают восстановление азота:



¹ Здесь и далее размерности энергии даны так, как они приводятся в оригинальных работах.

Интересны работы, посвященные взаимодействию атомов водорода с комплексными соединениями Co(III) и Cu(II) [66]. Показано, что для соединений Co восстановлению комплексообразователя предшествует стадия дегидрогенизации координированного лиганда. В результате этой реакции образуется молекулярный водород и координированный радикал, который в момент своего образования восстанавливает Co(III) до Co(II) . Для аминокислотных комплексов Cu(II) , которые могут рассматриваться как квадратно-плоскостные, восстановление Cu(II) идет через промежуточную стадию образования гидридного комплекса, минуя реакцию дегидрогенизации координированного лиганда:



где R — аминокислотный остаток. Как и ожидалось, значение константы скорости этой реакции не зависит от химической природы координированных остатков (глицин, аланин, валин).

Поскольку мишени веществ, подвергаемых действию атомарного водорода, как правило, наносят на стекло, особый интерес представляет взаимодействие стекла с атомами водорода. Лэнгмюр показал [55], что скорость поглощения водорода стеклом зависит от температуры источника атомов — нагретой вольфрамовой спирали, от чистоты поверхности стекла и его температуры. Позже было показано [67], что поглощается только атомарный водород; поглощение имеет место при температуре источника атомов $\geq 1300 \text{ K}$ и только при охлаждении стекла до 80 K . После размораживания стекла происходит рекомбинация атомов, и водород частично удаляется с его поверхности. Поскольку повторное охлаждение стекла (без атомизации) не приводит к изменению давления водорода, то, следовательно, десорбируется молекулярный водород. На поверхности стекла всегда имеются примеси H_2O , CO_2 , O_2 , которые препятствуют адсорбции атомарного водорода и полностью удаляются лишь при длительном нагревании при $\sim 600 \text{ K}$. Максимальное количество атомов $\sim 1,5 \cdot 10^{15} \text{ ат/см}^2$ [55], а трития на молибденовом стекле $\sim 1 \cdot 10^{16} \text{ ат/см}^2$, причем сорбция на стекле сопровождается обменом трития на протий [68].

Найдено [69], что атомы водорода заселяют два состояния. Первое состояние ($E_a = 25 \text{ ккал/моль}$) характеризуется образованием на поверхности стекла химических связей. Второе состояние ($E_a = 6,6 \text{ ккал/моль}$) обусловлено ван-дер-ваальсовскими силами, удерживающими атомы водорода вблизи хемосорбированных атомов. Заселенность обоих состояний примерно одинакова. Скорость захвата тепловых атомов водорода стеклом марки пирекс при 77 K и начальном давлении водорода $5 \cdot 10^{-2} \text{ мм рт. ст.}$ составляет $2,8 \cdot 10^{15} \text{ ат/см}^2 \cdot \text{с}$ [69]. На цеолитах адсорбция атомов водорода сильно зависит от количества воды, адсорбированной на поверхности [70], что, видимо, объясняется стабилизацией атомов на кислотных центрах поверхности. Возможно, что аналогичный процесс протекает и на стекле. Действительно, скорость захвата атомов водорода стеклом различается в четыре раза для сухой и влажной поверхностей [68].

Вообще способ первоначальной обработки поверхности оказывает большое влияние на адсорбционные свойства стекла. Для характеристики процесса используют понятие «коэффициента рекомбинации» γ , который равен отношению числа атомов, рекомбинирующих на поверхности, к общему числу атомов, ударяющихся о поверхность за то же время [71]. Величина $\gamma \rightarrow 1$ с ростом температуры [15]. Обработка стекла плавиковой или фосфорной кислотами снижает значение γ [72, 73].

По-видимому, обработка кислотой приводит к увеличению концентрации адсорбированных атомов, находящихся в таком химическом состоянии, в котором атомы не способны к ударной рекомбинации [68]. Эти выводы подтверждаются данными ЭПР о химическом состоянии сорбированных атомов водорода. Было найдено [72], что в результате сорбции электрон атома водорода частично переходит на *p*-орбиталь, т. е. происходит изменение свойств сорбированной частицы (например, электрических свойств твердой фазы вследствие передачи электрона в валентную зону [74]). При использовании трития это может проявиться в изотопном обмене между ^3H и молекулами веществ, содержащими «лабильные» атомы водорода [68, 75].

Из реакций атомов водорода с металлами наиболее подробно изучено их взаимодействие с пленками серебра на стекле [76], причем адсорбция атомов водорода на серебре идет без энергии активации, и с пленками натрия при 78—178 К [77], где наблюдались небольшие энергии активации. Для палладия [78] проведено сравнение эффективности сорбции атомов водорода при получении их в электроразряде и методом термической диссоциации. В последнем случае достигнута большая эффективность и соотношение H/Pd составило $\sim 0,9$, а энергия активации сорбции водорода палладием оказалась равной 26,8 ккал/моль.

Имеются также качественные заключения о скорости реакций водорода с COS , HN_3 , а также с целым рядом металлов (Li , Na , Hg , Gd , Ga , Ca , Ba , Bi , Zn , Cu , Mg), сделанные на основе наблюдений за изменением давления водорода в системе [79], однако информативность этих данных невелика.

Интересно применение атомов водорода для исследования поверхности кристаллов [80]. С помощью монохроматических атомов изучено рассеяние от кристаллов LiF . По данным эксперимента вычислены фактор Дебая — Валлера и силовой параметр функции Морзе.

3. Реакции атомов водорода с органическими веществами

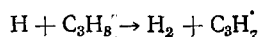
а) Насыщенные алифатические и циклические углеводороды

Теоретические исследования реакций атомов H выполнены, как правило, для простейшего углеводорода — метана, причем в квантохимических расчетах учитывается поляризация волновых функций [81], что дает более точное совпадение с экспериментом, нежели применение потенциала Лондона — Эйринга — Поляни — Сато (ЛЭПС) [82]. Реакция отрыва водорода протекает, как полагают, при коллинеарном столкновении, а обмен (замещение) — через комплекс «тригональная бипирамида» [81]. Поскольку последний процесс имеет $E_{\text{порог}} \sim 35$ ккал/моль, то он может быть вызван только «горячими» атомами. Теоретические исследования реакций с другими углеводородами ограничены возможностями современных методов: по существу имеются только расчеты по методу МО, использующие связь энергии активации с некоторыми индексами реакционной способности, например делокализуемостью [31—33].

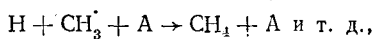
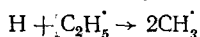
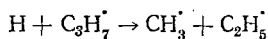
В реакциях тепловых атомов водорода с углеводородами может реализоваться процесс, приводящий к обмену атомами, но не по одноступенчатому механизму замещения, а при последовательных реакциях отрыва и рекомбинации. За такими реакциями можно проследить, используя изотопную технику. По-видимому, впервые Мозер показал [83], что тепловые атомы трития могут взаимодействовать с такими насыщенными соединениями, как *n*-гексан и циклогексан. Кинетические закономерности реакций изучены не были, а продукты взаимодействия не иден-

тифицированы. В [84] показано наличие реакции отрыва атома водорода от изобутана.

Более подробно изучено действие тепловых атомов трития на пропан [85]. Энергия активации реакции



равна 7,1 ккал/моль при 480 К [86] и несколько уменьшается с понижением температуры вследствие различной температурной зависимости скорости реакций атомов водорода с группами CH_3 и CH_2 пропана. Образование пропана- ^3H может происходить в результате двухступенчатого процесса — образования пропильного радикала и последующей рекомбинации, за которую ответственны менее энергичные атомы, а также непосредственного замещения водорода на тритий. Механизм образования побочных продуктов, среди которых найдены метан, этан, этен и пропен, может быть представлен следующей схемой:



т. е., по-видимому, возможен разрыв связей $\text{C}-\text{C}$ в радикалах при их столкновении с тепловыми атомами водорода. Помимо этого необходимо учитывать существование быстрых реакций замещения (обмена), приводящих к предпочтительному разрыву вторичной связи $\text{C}-^3\text{H}$ в алканах [87].

Первичной реакцией атомов водорода с циклопропаном [88] является отрыв водорода с образованием циклопропильного радикала, последующее присоединение водорода к которому приводит к образованию возбужденных молекул циклопропана. Возбужденные молекулы изомеризуются с образованием пропена. Так как энергия возбуждения после присоединения атома водорода к циклопропильному радикалу на ~ 35 ккал выше энергии активации изомеризации циклопропана в пропен, то вероятность этого процесса достаточно велика.

Реакцию отрыва наблюдали и при взаимодействии потока атомов водорода, имеющих температуру 2000 К, с мишенью циклогексана, находящейся при 77 К; энергия активации реакции отрыва водорода составила 6—8 ккал/моль [89]. Эта реакция является первичной. За ней следует реакция диспропорционирования (атом трития — циклогексильный радикал) с образованием циклогексена, присоединением атома трития к которому объясняется появление меченых циклогексильных радикалов в последующих процессах. При размораживании мишени вблизи температуры полиморфного перехода (160—190 К) протекают реакции циклогексильных радикалов — диспропорционирование, рекомбинация и присоединение по двойной связи, что объясняется самодиффузией, возникающей вблизи температур фазовых переходов [90]. Отношение констант скоростей реакций диспропорционирования и рекомбинации ($k_{\text{диспр.}}$ и $k_{\text{рек.}}$ соответственно) циклогексильных радикалов при 77 К составляет $\sim 5 \pm 1$, а $E_a(\text{рек.}) - E_a(\text{диспр.}) \simeq 300-400$ ккал/моль. При исследовании температурной зависимости гибели циклогексильных радикалов в интервале 70—145 К оказалось [91], что выход бициклогексила увеличивается при повышении температуры и резко возрастает при прохождении через температуру фазового перехода циклогексена, причем $k_{\text{диспр.}}/k_{\text{рек.}} \sim T^{-5.1}$. Авторы [91] полагают, что «размораживание» молекулярного движения, осуществляющееся при фазовом переходе, наиболее эффективно проявляется в реакции рекомбинации радикалов.

Интересно, что для ряда силанов (SiH_4 , Si_2H_6 , CH_3SiH_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_2$) при комнатной температуре обнаружена большая реакционная способность в реакциях отрыва водорода по сравнению с их углеводородными аналогами [92, 93]. Видимо, это различие объясняется разностью в энергиях активации, так как предэкспоненциальные множители в обоих случаях близки, причем снижение энергии активации соответствует уменьшению энергии связи $\text{Si}-\text{H}$.

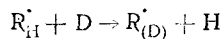
б) Ненасыщенные углеводороды

Теоретических исследований реакций атомов водорода с ненасыщенными соединениями мало. Как правило, они ограничиваются рассмотрением корреляций между константами скоростей и какими-либо индексами реакционной способности, например, энергией локализации, рассчитываемой простыми методами МО. Лишь недавно методом Хартри—Фока с оптимизацией по геометрии проведен расчет высоты барьера реакции присоединения атома водорода к этилену. Рассчитанная высота барьера (5,1 ккал/моль) близка к экспериментальному значению [94].

На основании анализа полученных продуктов реакции атомов водорода с углеводородами, а также параметров реакции и данных ЭПР, рядом авторов были предложены схемы возможных реакций [95—105]. Эти схемы имеют ряд общих черт: на первой стадии в результате процесса присоединения атома водорода происходит образование радикалов [96, 104], затем наблюдаются быстрые вторичные реакции — диспропорционирование и рекомбинация радикалов между собой или с атомами водорода, а в случае атомов дейтерия и трития происходят диспропорционирование и рекомбинация смешанных радикалов. Кроме того, практически во всех случаях наблюдаются реакции димеризации, протекающие, однако, с небольшой относительной скоростью. Например, отношение количества пропана, полученного в реакции атомов водорода с пропеном, к количеству продукта димеризации — 2,3-диметилбутана — составляет ~ 9 [105], а к общему количеству всех получившихся изомеров гексана ~ 11 [103].

Для углеводородов с более длинной углеродной цепочкой, чем у пропилена, следует учитывать протекание специфических реакций, связанных с положением двойной связи. Например, для взаимодействия атомов водорода с бутеном-1 характерен сдвиг двойной связи с образованием *транс*-бутена-2. Реакции атомов водорода с бутадиеном-1,2 и бутадиеном-1,3 приводят к различным конечным продуктам, так как в случае бутадиена-1,3 присоединение водорода может происходить по любой двойной связи, а для бутадиена-1,2 «неконцевое» присоединение является энергетически невыгодным, что приводит к образованию бутина-2 в качестве основного продукта.

При дейтерировании твердого олефина существует вероятность обмена $\text{H}-\text{D}$ между атомами водорода и свободными алкильными радикалами [106, 107]:



При переходе к циклическим ненасыщенным соединениям наблюдаются те же закономерности, что и для олефинов. Так, при взаимодействии атомов трития с циклогексеном [108] наблюдалась реакция присоединения, и среди меченых продуктов реакции найдены циклогексан, циклогексен и бициклогексил, получающиеся в результате последующих реакций рекомбинации — диспропорционирования, причем при низких

ТАБЛИЦА 1

Значения констант скоростей реакций атомов водорода с алифатическими спиртами ($k=A \cdot \exp(E/RT)$)

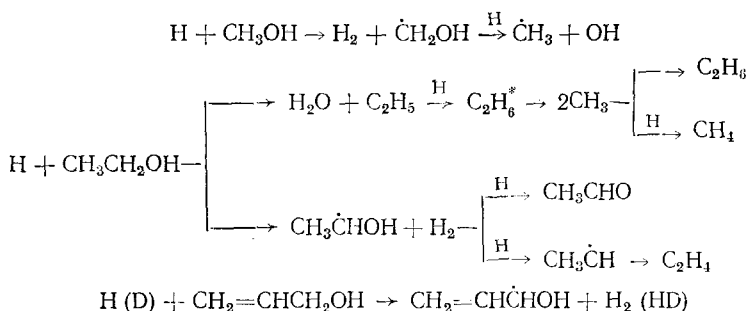
Спирт	A, см ³ /с·моль	E, кал/моль	Ссылки
CH ₃ OH	6,5 · 10 ¹²	5440 ± 150	[110]
	1,3 · 10 ¹³	5260	[212]
C ₂ H ₅ OH	(4,2 ± 0,4) · 10 ¹⁹	4200 ± 300	[112]
(CH ₃) ₃ COH	(4,0 ± 0,4) · 10 ¹³	8200 ± 650	[112]

температурах константа скорости реакции рекомбинации меньше константы скорости реакции диспропорционирования, но $k_{\text{рек.}}$ растет быстрее, чем $k_{\text{диспр.}}$ с увеличением температуры. Энергия активации реакции присоединения атомов водорода к циклогексену составляет ~1,5—3,5 ккал/моль [108], что совпадает с расчетом по правилу Семенова — Поляни.

В случае взаимодействия атомов трития с изомерами циклогексил-циклогексена наряду с продуктами гидрирования наблюдалось образование изомерных соединений. Кроме того, распределение продуктов и отношение $k_{\text{диспр.}}/k_{\text{рек.}}$ зависят от природы растворителя, т. е. связаны с различной жесткостью матрицы [109].

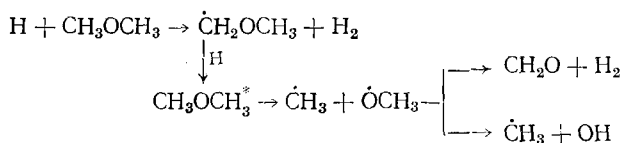
в) Соединения, содержащие функциональные группы

В реакциях атомов водорода со спиртами основным процессом является отрыв водорода от атома углерода, находящегося в α-положении к OH-группе, с последующим образованием алканов и альдегидов [110—112]:



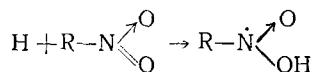
Исключение составляет *трет*-бутанол, для которого преобладающим является отрыв OH-группы. Значения констант скоростей первичных реакций представлены в табл. 1. Вторичные реакции обусловлены характером получающегося радикала. Так, для аллилового спирта преобладает реакция присоединения с образованием пропанола и пропионового альдегида.

В работе [110] приводится механизм взаимодействия атомов водорода с диметилловым эфиром:



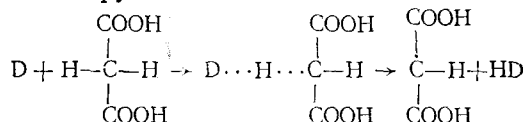
По мнению авторов, совпадение значений энергии активации этой реакции и реакции атомарного водорода с CH_3OH свидетельствует о близости механизмов данных процессов.

Характерной реакцией атомов водорода с нитросоединениями (нитрометан, нитробензол, нитроэтилен и изонитропропилен) служит реакция присоединения атома Н к нитрогруппе



которая является более эффективным акцептором атомов водорода, чем фенильное кольцо и связь $\text{C}=\text{C}$ [113]. Группы NCO и NCS также эффективно захватывают атомы водорода, и направление реакции в этом случае существенно зависит от характера и положения второго заместителя (если таковой существует) относительно группы NCO (NCS). Так, в случае фенилизотиоцианата присоединение атома Н идет к фенильному кольцу, но при введении в него второй функциональной группы (CH_3 , NO_2 , $\text{OCNC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$) атаке подвергается двойная связь группы NCO или NO_2 [113], так как введение второго заместителя существенно меняет распределение электронной плотности в молекуле.

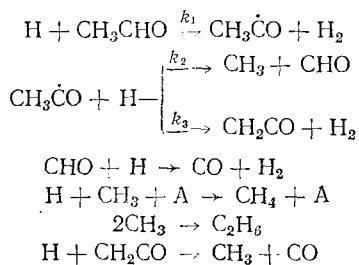
При взаимодействии малоновой и метилмалоновой кислот с тепловыми атомами водорода происходит разрыв связи $\text{C}-\text{H}$ и не наблюдается разрыва углерод — углеродной связи [114, 115], причем отрывается атом водорода метиленовой группы



Аналогичная реакция характерна и для амидов малоновых кислот.

Если исходная кислота имеет двойные связи, то происходит их гидрирование. Например, для олеиновой кислоты наблюдали [116] в качестве основного процесса образование стеариновой кислоты, причем соотношение доли присоединения к доле замещения было $\sim 2,6$.

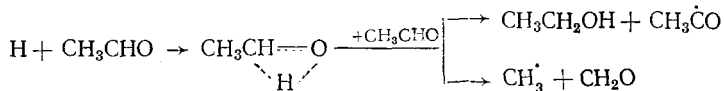
С альдегидами реакция атомарного водорода протекает так же, как и с карбоновыми кислотами, т. е. путем отрыва метиленового атома водорода, что приводит к образованию кетена, метана, этана и оксида углерода [117]:



где $k_2/k_3 \sim 4,7$, а $k_1 = (2,6 \pm 0,2) \cdot 10^{12} \exp(-2600/RT)$ — близко к соответствующему значению константы скорости реакции атомов водорода с метанолом.

Практически во всех работах по действию атомов Н на соединения, содержащие карбонильную группу, отсутствуют сведения о присоединении атомов Н по связи $\text{C}=\text{O}$. Создавалось впечатление, что связь $\text{C}=\text{O}$ настолько отличается от связи $\text{C}=\text{C}$, что реакция присоединения невозможна. Лишь недавно [118] при исследовании реакции $\text{H} +$

+CH₃CHO был обнаружен в качестве продукта восстановления этанол. Для объяснения его образования авторы [118] предложили следующую схему:



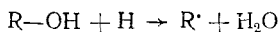
Избыток энергии, выделяющейся при присоединении водорода (21 ккал/моль), достаточен для протекания указанных реакций.

При воздействии атомами трития на C₅H₁₁X (X=SH, NH₂, OH, COOH) при 77 К образуется пентан, содержание трития в котором коррелирует со значением энергии связи заместителей [119].

г) Ароматические и гетероциклические соединения

При взаимодействии тепловых атомов водорода с ароматическими соединениями основной реакцией является присоединение атома Н к фенильному кольцу с образованием радикалов циклогексадиенильного типа [120]. Такие реакции наблюдали для большого числа веществ [121—127], однако в ряде случаев происходит конкурентный отрыв атома Н от заместителя или присоединение его к С=С-связям боковой цепи. Для галогензамещенных производных толуола константа скорости реакции отрыва бензильного атома водорода близка к значению, определяемому диффузией [128].

Для мезитилена, тетралина, фенилциклогексана и тиофенола реакция отрыва имеет скорость, сравнимую со скоростью присоединения к фенильному кольцу, а в случае фенола и бензилового спирта наряду с присоединением к кольцу идет реакция отрыва ОН-группы:

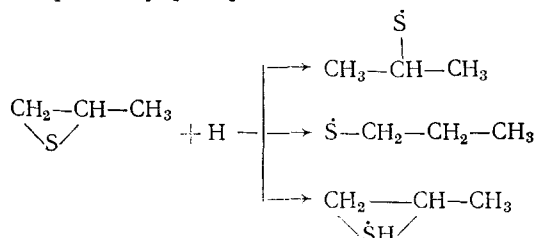


Разность энергий активации реакции отрыва и реакции присоединения составляет 0,5 ккал/моль [129]. Для анилина и хлористого бензила реакции отрыва являются основными, а при реакции с нитробензолом и нитрозобензолом реакции присоединения к кольцу вообще не наблюдались. Атомы водорода практически полностью присоединяются к связи N=O [123].

Когда атомы Н атакуют боковую группу, образуются π-электроновые радикалы, в которых, по данным ЭПР, осуществляется резонансное взаимодействие неспаренного электрона с π-системой кольца (исключение составляет фенол, в котором образуются σ-радикалы). Кинетика накопления радикалов в этом случае удовлетворительно описывается моделью, учитывающей диффузию атомов Н из газовой фазы в твердую и протекание химической реакции первого порядка [97]. Малая скорость накопления радикалов, наблюдаемая в ряду замещенных бензола (амины, спирты) по сравнению с бензолом, видимо, связана с тем, что в этих веществах из-за наличия водородных связей коэффициент диффузии атомов водорода мал [130].

При взаимодействии атомов трития с бензолом при 77 К образуется ≤5% меченого материнского соединения, а остальную часть составляют продукты гидрирования (в основном, циклогексен-³Н), что свидетельствует о малой скорости реакции диспропорционирования [131]. В тех же условиях из толуола получается в значительных количествах толуол-³Н [132]. В случае производных бензола возможно замещение функциональных групп [133].

Для гетероароматических соединений наблюдались те же процессы, что и для ароматических систем, т. е. присоединение атома Н к кольцу по ненасыщенным связям [134]. Для некоторых серусодержащих соединений, например тиоокиси пропилена, наблюдается присоединение атома водорода к гетероатому [135]:



В общем случае для насыщенных гетероциклических соединений характерен разрыв связи С—Н в α -положении к гетероатому [126, 135].

д) Полимеры

Вещества этого класса реагируют с атомарным водородом либо с отрывом водорода от насыщенных молекул, либо путем присоединения к фенильному кольцу, например полистирола [136], полиметилстирола и полиэтилентерефталата [137, 138]. В работах [139, 140] подробно рассмотрены данные о радикалах, зафиксированных методом ЭПР в высокомолекулярных соединениях.

Энергия активации реакции отрыва атома Н от основной полимерной цепи, например в полиизобутилене и полиэтиленоксиде, составляет 2 и 1,2 ккал/моль соответственно при 100—150 К, и зависимость константы скорости реакции от температуры не подчиняется закону Аррениуса [134]. Эти факты были объяснены значительным вкладом в скорость процесса туннельной передачи атома водорода [141].

е) Биологически активные вещества

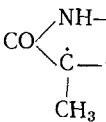
Взаимодействие атомов водорода с биологически активными соединениями изучено мало. Впервые Мозер с сотр. [75] получили меченые сахарозу, глюкозу, крахмал действием «нагретых» атомов трития на замороженные мишени. Реакция, как полагают, протекает в две стадии: отрыв атома водорода и последующая рекомбинация с атомом трития. Этим же методом получены с достаточно высокой удельной активностью аланин- ^3H [142] и рибонуклеаза- ^3H [143]. В условиях микроволнового разряда получены меченные тритием адренокортикотропин [144], морфин [145], валин [116] с удельной активностью 15; 2,7 и 3 мКи/ммоль соответственно, некоторые пептиды [146]. Рибонуклеаза- ^3H с удельной активностью 1,5—3,5 мКи/ммоль получена в условиях, когда атомы трития генерировались в тихом электрическом разряде [147]. Высокую удельную активность биологически активных соединений удается получать при использовании дугового разряда [148].

Сложность изучения механизма взаимодействия атомов Н с биологическими объектами заключается прежде всего в наличии у них многочисленных функциональных групп, а у белков, кроме того, вторичной и третичной структур. Стерический фактор играет здесь существенную роль, в связи с чем особую важность представляет вывод о протекании таких реакций на поверхности крупных молекул [75, 115].

В аминокислотах (табл. 2) образование радикалов связано, как обычно, с отрывом от насыщенных и присоединением к ненасыщенным

ТАБЛИЦА 2

Радикалы, образующиеся при взаимодействии атомов водорода с некоторыми биологически активными соединениями

Соединение	T, К	Радикал	Ссылки
Глицин	298	$^+H_3N\dot{C}HCOOH$	[152]
Аланин	298	$CH_3\dot{C}HCOOH$	[152]
Лейцин	298	$(CH_3)_2\dot{C}CH_2CH(NH_2)COOH$	[152]
Фенилаланин	77—300	 $-CH_2CH(NH_2)COOH$	[149]
Тирозин	77—300	 $-CH_2CH(NH_2)COOH$	[149]
Триптофан	77—300	 $-CH_2CH(NH_2)COOH$	[149]
Полиглицин	77—300	$\sim HN\dot{C}HCO \sim$	[150]
Полиаланин	77	$CH_3\dot{C}HCO \sim$	[150]
Поли-DL-аланин	77	$\sim HN\dot{C}(CH_3)CO \sim$	[150]
Поли-L-серин	77	$\sim HN\dot{C}HCO \sim$	[150]
Поли-DL-лейцин	77—300	$(CH_3)_2\dot{C}CH_2CH \begin{matrix} CO \sim \\ NH \sim \end{matrix}$	[150]
Поли-L-фенилаланин	77—300	 $-CH_2CH \begin{matrix} CO \sim \\ NH \sim \end{matrix}$	[149]
Поли-L-тирозин	77—300	 $-CH_2CH \begin{matrix} CO \sim \\ NH \sim \end{matrix}$	[149]
Поли-DL-триптофан	77—300	 $-CH_2CH \begin{matrix} CO \sim \\ NH \sim \end{matrix}$	[149]
Поли-L-метионин	77	$\dot{S}CH_2CH_2CH \begin{matrix} CO \sim \\ NH \sim \end{matrix}$	[150]
Поли-L-лизин	77	$\sim HN\dot{C}HCO \sim$	[150]
Поли-L-пролин	77—300	$\dot{C}H_2CH_2CH_2CH \begin{matrix} CO \sim \\ NH \sim \end{matrix}$	[150]
Поли-L-гидроксипролин	77—300	$\sim N - \begin{matrix} \\ CH_2 \\ \end{matrix} \dot{C} - CO \sim$ $\quad \quad \quad \quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad CH \quad \quad \quad CH_2$	[150]
Тимин, дигидротимин	160—300		[153]
Пеницилламин	160—300	$HOCOCH(NH_2)C(CH_3)_2\dot{S}$	[115]

и ароматическим молекулам атомов Н. Однако для фенилаланина гидрирование ароматических связей кольца ничтожно [116], хотя для реакций атомарного водорода с ароматическими аминокислотами (фенилаланин, тирозин, триптофан) зафиксированы радикалы циклогексациденильного типа [149]. Для пролина отмечено раскрытие цикла [150]. Кроме того, возможны процессы дезаминирования (и декарбоксилирования), связанные с присоединением атомов водорода к аминогруппе [142] (или с образованием радикалов типа $R-C \begin{smallmatrix} O^- \\ \diagup \\ OH \end{smallmatrix}$, которые могут стабилизироваться протонированием молекул [151]).

В полиаминокислотах важное значение приобретает воздействие атомов Н на пептидную связь, приводящее к образованию фрагментов молекул меньшей молекулярной массы. Наличие в цепи молекул ароматических аминокислот приводит к большей устойчивости полипептида [152].

Важным, но мало изученным вопросом является внутримолекулярное распределение трития в меченых молекулах, получающихся действием атомов трития. В валине- 3H , α -, β - и γ -положения содержали 7,1; 32,7 и 60,2% трития соответственно [116]. Преимущественное содержание трития в β -положении наблюдалось и в меченых *L*-изолейцине и *L*-аллолейцине [152], что обусловлено различиями в энергиях связи и энергиях активации реакции отрыва водорода от разных положений молекулы. При расщеплении рибонуклеазы- 3H [147] на отдельные аминокислоты наибольшая доля трития приходилась на метионин, глицин и гистидин, тогда как в треонине, серине и аргинине содержание трития оказалось незначительным.

При взаимодействии атомов трития (0—0,2 эВ), полученных методом термической диссоциации, с ароматическими аминокислотами (тирозин, фенилаланин) помимо меченых материнских соединений обнаружены продукты реакций дезаминирования, декарбоксилирования и отрыва OH-группы высокой удельной активности [154].

Атомы трития со средней энергией $\sim 0,02$ эВ в основном отрывают атомы водорода из β -положения боковой цепи фенилаланина и тирозина [155, 156], что качественно согласуется с расчетом по методу МО [157, 158].

В интервале 30—200 К атомы трития также вступают в реакции с аминокислотами, причем экспериментально найденная энергия активации этих реакций близка к нулю, а ниже 60 К достигнут предел скорости химической реакции [156, 159]. Это дает возможность предположить протекание туннельных реакций и оценить параметры барьера. Вероятность реакций отрыва водорода от различных аминокислот атомами трития при 300 К сопоставлена [160] с индексами реакционной способности — граничной электронной плотностью и делокализуемостью, и найдено качественно удовлетворительное соответствие.

III. РЕАКЦИИ «ГОРЯЧИХ» АТОМОВ ВОДОРОДА

1. Модели химических реакций с участием «горячих» атомов водорода

Теоретические исследования реакций атомов, обладающих избытком кинетической энергии, развивались по двум направлениям. С одной стороны, предпринимались попытки связать выходы реакций с характеристиками процесса замедления, с другой — понять детали механизма элементарной химической реакции при высокой энергии.

В выражении (1) вероятность реакции $p(E)$ можно представить отношением

$$p(E) = \sigma_p(E) / [\sigma_p(E) + \sigma_n(E)],$$

где $\sigma_p(E)$ — сечение «реакционного» соударения, т. е. соударения, приводящего к реакции, а $\sigma_n(E)$ — сечение «нереакционного» соударения, при котором «горячий» атом теряет энергию, не вступая в реакцию с образованием стабильного продукта. Основные усилия были направлены на поиск аналитического выражения для $n(E, E')$. Так, Вольфганг [161] использовал представления физики замедления нейтронов, из которых следовало, что для нейтральных частиц, рождающихся с $E \gg E_2$ (E_2 — «верхняя граница» протекания химических реакций), энергетический спектр частиц может быть описан функцией Ферми:

$$n(E, E') dE' = n(E') dE' = dE' / \alpha E'$$

где α — средняя потеря энергии, определяемая как коэффициент замедления при двух последовательных столкновениях: $E_{i+1} = E_i e^{-\alpha}$. Выражение для α можно получить, задавшись механизмом замедления. Поскольку вид функции $p(E)$ неясен, был введен параметр

$$I = \int_0^{\infty} p(E) dE$$

названный интегральной вероятностью реакций [162].

При использовании перечисленных выше понятий получено выражение для выхода реакции

$$R = 1 - \exp\left(-\frac{f}{\alpha} I\right),$$

которое в настоящее время широко используется в химии «горячих» атомов (f — геометрическая вероятность соударения, рассчитываемая на основе мольных долей веществ и ковалентных радиусов атомов). В дальнейшем уравнение было дополнено поправками на влияние добавляемых веществ и явление «выгорания» частиц в процессе реакции [163]. Уравнение Вольфганга хорошо согласуется с экспериментом, т. е. зависимость типа

$$-\ln(1-R) = \frac{f}{\alpha} I$$

сохраняется при варьировании отношения f/α в широких пределах.

Отношение f/α рассчитывалось из условий эксперимента и эффективности замедления. Величина I определялась графически. Таким образом найдены интегральные вероятности многих реакций «горячих» атомов ^3H . Так для реакции $^3\text{H} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3^3\text{H} + \text{H}$ величина $I = 0,1$, т. е. примерно одно из 10 столкновений приводит к взаимодействию [161]. Возможность использования представлений физики замедления и реакций нейтронов для химических реакций оказалась плодотворной благодаря тому, что удалось заменить сечение реакции интегральной вероятностью, а процесс замедления — простой моделью столкновений.

Уравнение Вольфганга выполняется тем лучше, чем выше начальная энергия атомов и чем меньше влияние неупругих столкновений. В работах, выполненных до 1969 г., α рассчитывали по схеме замедления для жестких сфер. Затем в модели замедления учли возможность «мягких» столкновений, и было найдено, что выход реакции должен возрастать для более «мягкого» потенциала [164]. После учета анизотропии рассея-

ния было показано, что α при этом уменьшается, но вид функции плотности столкновений не меняется [165].

Рассмотренные модели справедливы для областей энергий, далеких от энергии источника «горячих» атомов, т. е. $E \ll E_0$ (но $E_0 \gg E_2$) [166]. В теории, развитой Портером [167—169], эти ограничения были сняты решением уравнения для вероятности реакции как функции энергии; учтено также тепловое движение частиц мишени. Уравнение Портера для выхода реакции с образованием i -го продукта имеет вид:

$$R_i(E) = p_i(E) + \left[1 - \sum_j p_j(E) \right] \int_0^\infty R_i(E') W(E, E') dE' \quad (5)$$

где $p_i(E)$ — вероятность образования продукта при первом столкновении; $[1 - \sum_j p_j(E)]$ — вероятность избежать реакции с образованием всех продуктов; $W(E, E')$ — вероятность изменения энергии атома ($E \rightarrow E'$) при нереакционном соударении; $p_i(E')$ — вероятность реакции при столкновении реагентов с $E = E'$. Портер вывел уравнение (5) строго математически, хотя оно может быть записано из самых общих интуитивных соображений. Аналитическое решение этого уравнения возможно в случае допущения простой модели замедления, а именно столкновений по типу жестких сфер [170].

Иное рассмотрение реакций дал Томсен [171]. Его постановка задачи отличается тем, что вместо поиска решения для стационарного распределения «горячих» атомов он предложил определять вероятность реакции для отдельного атома во время его замедления. При этом процесс замедления моделировался как непрерывный.

Проведенные теоретические исследования показали, что спектр атомов сильно зависит от свойств среды. Был сделан вывод, что сравнение вероятностей реакций «горячих» атомов с различными веществами следует проводить, изучая экспериментально выходы реакций в избытке какого-либо вещества-замедлителя. Естественно, что выбор пал на инертные газы. Для получения количественных оценок стали пользоваться различными вариантами стохастических методов. В частности, для атомов ^3H «промежуточных» энергий (0,5—2 эВ) и трех потенциалов (твердо-шарового, потенциала Леннарда-Джонса и $1/r^6$) выполнены расчеты плотности столкновений при различной температуре газовой среды. Показано, что при энергии источника, равной 0,5 эВ, наблюдаются осцилляции плотности столкновений, как это было теоретически предсказано для замедления нейтронов [172], а при $E < 0,5$ эВ наблюдается быстрое приближение к плотности столкновений, соответствующей спектру $1/E$. Влияние температуры проявляется в том, что в спектре распределения частиц по энергии появляется «хвост» в высокоэнергетической области при $E > 0,5$ эВ [173].

В дальнейшем была предложена стационарная теория замедления «горячих» частиц, в которой вводилось допущение о максвелловском распределении «горячих» атомов со средней температурой $T_R(t)$, зависящей от времени, прошедшего с момента рождения атомов [174]. Стационарное состояние имеет место, когда $dT_R(t)/dt = 0$. При этом оказывается возможным аналитическое решение уравнения переноса частиц Больцмана, а конечное выражение сходно с уравнением Аррениуса.

Для использования данной теории большое значение имеет условие установления стационарного состояния до того момента, когда начинают заметно протекать химические реакции. Методом Монте-Карло было установлено, однако, что стационарные состояния при замедлении не реализуются [175, 176]. В связи с этим было предпринято исследование

с целью более точного решения уравнения Больцмана и найдены четкие рамки приложения предложенной теории: временные шкалы при описании процессов замедления и реакций должны быть разделены [177]. Установлены условия, при которых решение уравнения Больцмана удовлетворяет расчетам по методу Монте-Карло или согласуется с распределением частиц по скоростям, соответствующим распределению Максвелла для некоторой эффективной температуры [178].

Перенесение представлений ядерной физики на замедление и реакции химических частиц оказалось настолько продуктивным, что вдохновило исследователей на рассмотрение более глубоких аналогий между химическими и ядерными реакциями. В ядерной физике широко известно описание резонансных реакций, происходящих на нейтронах. Формула Брейта—Вигнера связывает сечение реакции с параметрами резонанса. Было предположено, что резонансному сечению рассеяния «горячего» атома на атакуемом атоме молекулы соответствуют резонансные сечения рассеяния и реакции на многоатомной молекуле, и рассмотрен случай, когда сечение реакционного и нерекционного соударений «горячего» атома с молекулой имеет только один брейт-вигнеровский резонанс [37].

Эти качественные представления потребовали строгого математического обоснования, которое впоследствии было дано [38]. Для выхода «горячей» реакции получено выражение

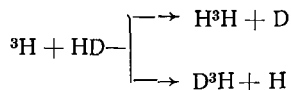
$$R \sim \Gamma/\beta$$

где Γ — ширина резонанса; $\beta = \mu'/(\mu' + m)$ — «изотопический» фактор, связанный с массами взаимодействующих атомов и характеризующий степень локальности «горячей» реакции; μ' — масса той части молекулы, которая участвует в образовании резонансного состояния; m — масса «горячего» атома. Авторы [38] считают веским доказательством протекания реакции через резонанс близость массы μ' к массе атакуемого атома (μ' рассчитывали по величине изотопного эффекта в реакциях отрыва водорода «горячими» атомами трития). Ценность предложенной интерпретации механизма «горячих» реакций заключается в том, что в рамках теории находят объяснение сильное влияние электронного строения молекул и различия в энергии связей на выход реакций — факт, хорошо известный в химии «горячих» частиц [179—181].

Рассмотрим достижения теоретических исследований в химии «горячих» атомов на примере двух реакций $\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$ и $\text{H} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$, а также реакции замещения типа $^3\text{H} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + ^3\text{H}$.

2. Реакция $\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$ и ее изотопные варианты

В работе [170] рассчитано отношение интегральных вероятностей реакций «горячих» атомов отдачи



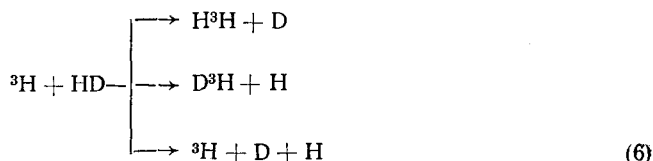
равное $I_{\text{H}^3\text{H}}/I_{\text{D}^3\text{H}} = 0,62 \pm 0,06$; в работе [182] то же значение, рассчитанное по данным траекторных вычислений, оказалось равным $0,7 \pm 0,1$. Для реакций $^3\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}^3\text{H} + \text{H}$ и $^3\text{H} + \text{D}_2 \rightarrow \text{D}^3\text{H} + \text{D}$ эксперимент дал $I_{\text{H}^3\text{H}}/I_{\text{D}^3\text{H}} = 1,14 \pm 0,06$, а расчет — $1,18 \pm 0,05$. Поскольку наблюдается хорошее согласие между расчетными и экспериментальными данными, имеет смысл несколько подробнее рассмотреть сущность расчетов, дающих ценные сведения о деталях механизма реакций.

Потенциальная поверхность для реакции типа $A+BC$ строилась [182] на основе функции Морзе с учетом уровней энергии, полученных при решении секулярного уравнения и с пренебрежением перекрывания (метод Хюккеля) [182]:

$$U = E_1 + E_2 + \sum_{ij} H_{ij}; H_{ij} = -D_{ij} \exp[-\beta_{ij}(r_{ij} - r_{0ij})]$$

где D_{ij} — энергия диссоциации, β_{ij} — константа Морзе, r_{0ij} — равновесное расстояние. Процедура дальнейших расчетов не отличалась от общепринятой. Было найдено, что при малых энергиях атомов ^3H (~ 10 эВ) сечения реакции максимальны при атаке вдоль связи $\text{H}-\text{H}$ ($\text{H}-\text{D}$, $\text{D}-\text{D}$). При энергиях ~ 35 эВ сечение максимально при атаке под прямым углом к связи $\text{H}-\text{H}$. Это соударение, приводящее к отрыву атома (механизм «срыва») относят к модели «наблюдателя»: процесс происходит так, как будто один атом отрывается, а другой оказывается пассивным свидетелем события. При дальнейшем увеличении E до ~ 100 эВ сечение сдвигается в сторону углов столкновения $> \pi/2$, что свидетельствует о рассеянии продукта реакции назад («срыв с отскоком»). В этом процессе третий атом является партнером при отводе избыточной энергии, переданной «горячим» атомом при столкновении. Молекула-продукт, образованная в результате такого процесса, имеет меньшую энергию, чем молекула, получившаяся по механизму «наблюдателя» (для одной и той же энергии столкновения).

Детальные расчеты для реакций вида



проведены недавно [170] методом траектории до $E_{\text{H}}=60$ эВ и получены значения сечений (в том числе и реакции (6)) и интегральной вероятности реакций с учетом вклада неупругих столкновений в спектр замедления атомов. Оказалось, что рассчитанное отношение $I_{\text{H}^3\text{H}}/I_{\text{D}^3\text{H}}=0,7$ достаточно хорошо согласуется с результатами расчетов по более простым схемам (столкновение по типу твердых сфер) и экспериментом только в области малых энергий (порядка нескольких эВ). Для атомов ^3H с $E=60$ эВ расчетное отношение $I_{\text{H}^3\text{H}}/I_{\text{D}^3\text{H}}=1,8$, что больше экспериментального (для «горячих» атомов отдачи) и рассчитанного по более простой модели (0,8). Причина такого расхождения, по мнению авторов [170], заключается в том, что их модель основана на допущении малой роли вторичных реакций диссоциации молекул H^3H и ^3HD . Согласие расчетов по простой модели и эксперимента достигается, видимо, за счет наложения двух ошибок — использования неверной функции распределения атомов по энергиям (ее расчет основан на допущении механизма замедления по закону твердо-шаровых столкновений) и пренебрежения вторичной диссоциацией.

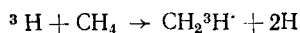
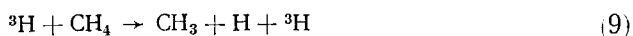
Таким образом, даже для простейших реакций точного описания механизма до сих пор не существует, хотя, безусловно, расчетные методы с применением ЭВМ многое в нем прояснили.

3. Реакция $\text{H} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_3$ и ее изотопные варианты

Для тепловых атомов водорода реакция отрыва хорошо известна. Для «горячих» атомов H^* , D^* , $^3\text{H}^*$, получаемых фотолизом или по ядерной реакции, кроме реакции отрыва



открыты другие каналы, а именно:



Расчетные пороги реакций отрыва и замещения, равные 0,66 и 1,54 эВ [183], согласуются с экспериментально найденными значениями 0,3 и 1,5 эВ [8, 184, 185]. Эксперименты со смесями $\text{CH}_4 + \text{CD}_4$ показали, что отношение $(\text{H}^3\text{H}/\text{CH}_4) : (\text{H}^3\text{H}/\text{CD}_4)$ равно 1,4, т. е. CD_4 несколько менее реакционноспособен относительно реакции отрыва, чем CH_4 . Отношение $(\text{CH}_3^3\text{H}/\text{CH}_4) : (\text{CD}_3^3\text{H}/\text{CD}_4)$, равное 6,9, свидетельствует о том, что относительно реакции замещения CD_4 существенно менее реакционноспособна, чем молекула CH_4 [186].

При первых траекторных исследованиях группа CH_3 аппроксимировалась бесструктурной единицей с массой 15, а в качестве поверхности потенциальной энергии брали потенциал ЛЭПС [187]. Найдено, что реакции отрыва и замещения являются «прямыми» и «согласованными», т. е. идут без образования долгоживущего комплекса: разрываемая связь монотонно удлиняется с одновременным образованием новой связи. Такой процесс, видимо, справедлив для $E \sim 1,5\text{—}2$ эВ. При большей энергии ($\sim 10\text{—}15$ эВ) преобладает по-прежнему отрыв, но механизм в этом случае иной — это реакция «срыва». Поскольку группа CH_3 была представлена единой частицей, вопрос о деталях механизма (есть ли вальденовское обращение) в работе [187] не обсуждался.

Некоторые теоретические доказательства механизма вальденовского обращения получены при рассмотрении движения всех атомов в реакции $\text{H} + \text{CH}_4$ по эмпирической потенциальной поверхности (при этом не учтено взаимодействие между смещаемым атомом H и тремя другими атомами водорода) [188, 189]. Порог реакции отрыва был оценен в 0,4 эВ, сечение максимально ($3,5 \text{ \AA}^2$) при 2,7 эВ. Авторы показали, что расчетное отношение вероятностей реакций (8) и (7) не равно 0,25, как это наблюдалось в экспериментах. Так как в расчетах принималось, что вальденовского обращения не происходит, то отмеченное несоответствие вызывает сомнение в правильности такого допущения.

В дальнейших исследованиях было отброшено ограничение на взаимодействие атомов, и все атомы водорода стали считать эквивалентными. Было показано [190], что в реакции $^3\text{H} + \text{CH}_2\text{D}_2$, протекающей с вальденовским обращением, замещение водорода и дейтерия должно быть равновероятным, что совпадает с результатами эксперимента [9, 186]. Однако расчеты были выполнены с использованием данных для реакций атомов трития с CH_4 и CD_4 , т. е. полуэмпирически. За указанными работами последовал ряд исследований, выполненных методами МО в различных приближениях, которые дали противоречивые сведения о роли вальденовского обращения в механизме реакции [191, 192].

Наиболее подробное исследование проведено Раффом [82], который рассчитал минимум на потенциальной поверхности CH_5 и выполнил расчеты сечений методом траекторий. Оказалось, что порог реакции отрыва

соответствует 0,25 эВ, а порог реакции замещения — 1,5÷1,6 эВ. Сечение реакции отрыва максимально при 1,5 эВ, а замещения — при 6 эВ. Процесс фрагментации (9), согласно этим расчетам, начинается при $E \simeq 5$ эВ, достигает максимума при 10 эВ, и его вероятность медленно уменьшается вплоть до 40 эВ. В реакции замещения инверсия осуществляется не более чем на 50%, т. е. вальденовское обращение не является единственным механизмом реакции. Это заключение сделано из рассмотрения углов $^3\text{H}-\text{C}-\text{N}$ при траекторных исследованиях реакции замещения. Чтобы сравнить результаты расчетов с экспериментами, проведенными ранее для атомов отдачи, Рафф использовал уравнение Портера для стационарной мишени [167] применительно к своим данным, полученным из траекторных исследований. Предел отношения $\text{H}^3\text{N}/\text{CH}_3^3\text{N}$ (для высоких значений E), равный 0,79, оказался в прекрасном согласии с экспериментальными данными Вольфганга для атомов отдачи [18]. Отношение $\text{CD}_3^3\text{N}/\text{D}^3\text{N}$ оказалось несколько меньше экспериментального. Согласия с экспериментальными данными для фотолитических атомов ($E \sim 2,8$ эВ) не получилось: расчет давал для отношения $\text{H}^3\text{N}/\text{CH}_3^3\text{N}$ значение 8,7, эксперимент ~ 4 . Возможно, это связано с тем, что при низкой энергии большую роль играет механизм вальденовского обращения.

4. Реакции отрыва и влияние энергии связи на их выход

В химии «горячих» атомов трития хорошо известен факт влияния на реакции отрыва небольшого изменения в энергии связи $E_{\text{св}}$ отрываемого атома [9, 180], причина которого была предметом дискуссии [17, 162, 179—181, 193]. Согласно одной концепции, влияние энергии связи возможно, если реализуется промежуточный комплекс соударения, согласно другой — если реакция отрыва происходит по механизму «срыва», аналогичному известному механизму ядерных реакций. То, что энергия связи должна влиять на вероятность реакции отрыва, если реализуется комплекс соударения, настолько очевидно, что не нуждается в разъяснении. Однако многочисленные данные свидетельствуют о том, что реакции «горячих» атомов протекают по «прямому» механизму. Поэтому такое объяснение не является удовлетворительным.

Механизм «срыва» объясняет зависимость сечений отрыва от энергии связи тем, что чем меньше $E_{\text{св}}$, тем с большего прицельного расстояния может произойти «срыв» атома, т. е. для одного и того же времени взаимодействия процесс может произойти при большей энергии «горячего» атома. Отсюда можно сделать вывод, что функция возбуждения химической реакции отрыва $\sigma_{\text{отр}}(E)$ определена в большей области энергий, чем для реакции замещения $\sigma_{\text{зам}}(E)$, для которой роль энергии связи проявляется гораздо меньше. В литературе имеется мало сведений об экспериментальных измерениях зависимостей $\sigma_{\text{отр}}(E)$ и $\sigma_{\text{зам}}(E)$ в широком интервале энергий. Расчеты по методу траекторий с использованием полуэмпирических поверхностей потенциальной энергии показали, что энергия связи влияет на сечение реакции отрыва благодаря изменению высоты барьера (подтверждение правила Семенова — Поляни). Отметим еще одно важное обстоятельство, вытекающее из расчетов: при меньшем барьере реакция осуществляется с больших прицельных расстояний; при высоком барьере ($\sim 0,5$ эВ) вероятность реакции уменьшается с ростом параметра столкновения, а при малом барьере ($\sim 0,2$ эВ) имеется максимум вероятности. Отсюда следует, что вывод о динамике реакции отрыва как процессе «срыва» траекторными расчетами подтверждается [179].

5. Реакции замещения

Наибольший интерес вызывает не наблюдающаяся в тепловой химии реакция замещения типа $RX + H^* \rightarrow RH + X$ ($X = H$ и др.). Установлено, что в результате такой реакции получают колебательно-возбужденные молекулы, претерпевающие распад при низких давлениях. При теоретических расчетах выходов реакции замещения вносят поправки на распад, исходя из соотношения энергии, перешедшей при столкновении во внутреннюю энергию молекул, и энергии диссоциации. Экспериментально получают зависимость от давления, концентрации посторонних веществ и оценивают вклад распада. Для реакции атомов отдачи трития с CH_3X ($X = F, Cl, Br, H$) наблюдаемые выходы продукта CH_2^3HX составили 58 ± 2 , 40 ± 2 , 33 ± 3 и $83 \pm 3\%$ соответственно, а исправленные на распад (первичные выходы): 64 ± 3 , 75 ± 3 , 78 ± 5 и $100 \pm 5\%$ по отношению к выходу *цикло*- $C_4H_9^3H$, образуемому из *цикло*- C_4H_{10} , который брали в качестве стандарта.

Полученные результаты согласуются с моделью «ударов» [194]: чем больше радиус экранирующего атома, тем меньше выход реакции замещения водорода. Однако выходы, исправленные на распад, показывают обратную зависимость. По-видимому, ранее принятое описание процесса замещения с учетом только физических характеристик системы — массы атомов, их размеров, углов связи, углов атаки — недостаточно. Проявляются более глубокие движущие силы в реакции замещения, например взаимное влияние атомов в молекуле на реакционную способность «горячих» атомов. Выдвинута концепция определяющего влияния электроотрицательности заместителей на процесс замещения водорода [193]. Вероятность замещения водорода зависит от электронной плотности на связи $C-H$: в CH_3F она наименьшая, что приводит к наименьшему выходу реакции замещения. Выходы реакции замещения атомов X составляют 4,4; 7,1; 12,0 и 7,7%, что согласуется с изменением энергии связи $C-X$, а не диаметров соударения, как считали ранее, основываясь на модели столкновений.

Некоторые детали процесса замещения становятся более понятными при исследовании изотопных эффектов [9, 186, 190, 193, 195]. Найдено, что изотопный эффект замещения H и D на 3H составляет $1,30 \pm 0,03$ для разных соединений. Сначала это приписывали различиям в замедляющей способности веществ, что вызывает изменение в плотности столкновений «горячих» атомов с молекулами. Однако для таких веществ, как $(CH_3)_3CH$ и $(CH_3)_3CD$, $(CD_3)_3CH$ и $(CD_3)_3CD$ изотопный эффект оказался таким же. Более того, изотопный эффект замещения фтора в CH_3F и CD_3F равен $1,4 \pm 0,05$ [196]. Таким образом, изотопный эффект проявляется не только на первом этапе процесса — выбивании атома, но и на втором — образовании связи с остатком молекулы. Образование связи в реакции замещения подчиняется «инерционному» механизму: тем скорее связь образуется, чем легче остаток [194].

Очень интересным явилось бы исследование изотопных эффектов в CH_2D_2 : если основную роль играет процесс прямого замещения, т. е. выбивание атома, то изотопный эффект должен быть $\sim 1,3$, если же важен второй этап — образование связи — то в силу «инерционного» [17] механизма выход замещения дейтерия должен быть на $\sim 10\%$ выше. Теперь преодолены технические трудности разделения CH_2D^3H и CH^3HD_2 и показано, что их выходы одинаковы. Это свидетельствует о том, что действуют оба механизма, причем в противоположные стороны. Изотопный эффект для атомов с меньшей энергией намного выше: так, для атомов 3H с $E = 2,8$ эВ в смеси $CH_4 + CD_4$ отношение (CH_3^3H/CH_4) :

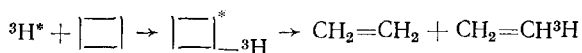
: ($\text{CD}_3^3\text{H}/\text{CD}_4$) оказалось ~ 7 , для CH_3D — 2,4, а для CH_2D_2 — 1,0. Общий выход реакции замещения падает с ростом числа атомов дейтерия в молекуле. Вероятность реакции замещения для атома Н в $1,6 \pm 0,2$ раза больше, чем для атома D, независимо от того, замещается ли атом или он находится в остаточном радикале, т. е. подтвержден двухступенчатый механизм замещения [9].

Пороговая энергия реакции замещения водорода в углеводородах на его изотопы, определяемая экспериментально, составляет 1,5 эВ [184, 186]. Для реакции замещения Н в 1-хлорбутане на атомы ^3H , ускоренные в «химическом» ускорителе, получена $E_{\text{порог}} = 1,2$ эВ с максимумом в сечении реакции при 8 эВ [196]. Пороговая энергия замещения Н на ^3H совпадает с теоретической оценкой Эйринга [197] для реакции замещения Н на D в CH_4 , основанной на допущении механизма инверсии. Некоторыми работами, выполненными впоследствии, это подтвердилось [190—191], но в других указывается, что пороговая энергия замещения, равная $\sim 1,6$ эВ, получается, если инверсия происходит не более чем на 50% [82]. В случае тяжелых заместителей в метане на достаточном количестве примеров доказано сохранение исходной конфигурации в реакциях замещения. Это дало право Вольфгангу сформулировать по аналогии с известным принципом Франка — Кондона «золотое правило горячей химии»: «Если для перемещения атомов (с образованием данного продукта реакции) требуется время, большее времени столкновения, то такая реакция запрещена» [194].

Одним из интересных моментов реакции замещения является образование возбужденных молекул. Возникает вопрос, происходит ли распределение энергии по степеням свободы в таких молекулах перед распадом или перед дезактивацией. Исследования показали, что в результате замещения атома Н на атом отдачи ^3H молекулы оказываются колебательно-возбужденными до энергии 5 эВ [16], а предположение о статистическом распределении энергии оправдывается. Действительно, согласно теории мономолекулярного распада [198], вероятность распада пропорциональна избытку энергии над E_a :

$$k \simeq A[(E - E_a)/E]^{s-1}$$

где $s = \frac{1}{2}(3N - 6)$, N — число атомов в молекуле, участвующих в процессе. Вероятность распада можно оценить из данных по выходам продуктов, а E_a известна из «обычной» химии. На примере реакций ^3H с циклобутаном [199] и метилциклогексеном [198] рассчитаны значения $E \sim 5$ эВ. Схема реакции в данном случае проста:



В более позднем исследовании было установлено, что продукты реакции могут получаться не только путем мономолекулярного распада, но и прямой реакцией замещения [200], т. е. молекула после замещения Н на ^3H может распадаться до того, как энергия столкновения равномерно распределится по всем колебательным степеням свободы. Этот процесс может быть описан как реакция прямого замещения группы атомов.

6. Реакции присоединения

Реакции присоединения тепловых атомов водорода по двойным связям сопровождаются выделением колебательной энергии ~ 30 ккал/моль. Некоторых исследователей заинтересовала возможность получения сверхвозбужденных радикалов путем присоединения «горячих» атомов. В серии работ [12, 201], выполненных с фотохимическими ато-

мами с $E=1,8$ эВ, доказано образование таких радикалов путем сопоставления коэффициентов скоростей характерных реакций радикалов — отрыва водорода и рекомбинации.

Согласно уравнению Аррениуса, с ростом энергии взаимодействующих частиц вероятность реакции должна приближаться к значению стерического фактора. Однако в ряде исследований показано, что стерические факторы присоединения водорода к этилену возрастают на три порядка при переходе от тепловой энергии атомов H, соответствующей комнатной температуре, до 6 эВ [12]. Аналогичная картина наблюдалась для реакций атомов отдачи трития в смеси циклогексан — циклогексен [202]: отношение коэффициентов скоростей реакций отрыва и присоединения составило $0,34 \pm 0,01$, что в 100 раз превышает соответствующее отношение для тепловых атомов и в 5—20 раз — отношение для атомов водорода, получающихся при радиолизе под действием излучений различных видов. По данным работы [202] оценена доля «горячих» атомов водорода в общем выходе атомов водорода при радиолизе ($<15\%$). Аналогичный результат получен ранее для смеси $\text{CH}_3\text{OH}-\text{C}_6\text{H}_6$, где соответствующее отношение констант скоростей реакций отрыва и присоединения было близко к 1, в то время как при радиолизе оно составляло $\sim 10^{-2}$ [203]. Это совпадает с количественными оценками вклада реакций «горячих» атомов, получающихся при радиолизе, в выход H_2 .

Поскольку для тепловых атомов водорода стерический фактор реакции отрыва составляет 0,1—1, а реакции присоединения — 10^{-3} — 10^{-4} , то при $E \gg E_a$, $k_{\text{отр}}/k_{\text{прис}}$ должно быть равно 10^{-2} — 10^{-4} . Так как опытные значения отношений коэффициентов скоростей для «горячих» атомов близки к 1, то, видимо, стерические факторы реакций также зависят от энергии.

7. Другие реакции «горячих» атомов водорода

В ряде исследований отмечены реакции «горячих» атомов водорода, не наблюдавшиеся в «обычной», тепловой химии: реакции замещения групп атомов [9, 17, 162, 204], разрыв связей C—C [205—207]. Исследованы некоторые реакции полимеризации с участием «горячих» атомов трития [208, 209]. Эти реакции, первоначально отмеченные для атомов отдачи трития, в дальнейшем изучались с помощью ускорительной техники [10, 210]. Найдены энергетические пороги некоторых реакций, например реакции раскрытия кольца циклогексана ($\sim 4,5$ эВ) [210]. В настоящее время в литературе нет ясных представлений о механизме указанных процессов.

При изучении химических процессов с точки зрения элементарных актов реакционных соударений наиболее ценным является знание сечения реакции. Классическая экспериментальная химия оперирует понятием константы скорости, которая совпадает с коэффициентом скорости при максвелл-больцмановском распределении частиц. Из численных значений констант скоростей получить сведения о сечении нельзя, так как сечение является характеристикой реакции для определенных квантовых состояний реагентов и продуктов.

Возможности расчета сечений и оценка других характеристик реакций подробно рассмотрены в обзоре [211], где приведена сводная таблица коэффициентов скоростей, интегральных вероятностей и сечений реакций атомов водорода, получаемых различными способами.

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Тепловые атомы водорода проявляют высокую реакционную способность вплоть до ~ 30 К относительно соединений практически всех классов. Общепринятой становится точка зрения о протекании реакций при низких температурах по туннельному механизму, хотя высказаны соображения о том, что отклонение от аррениусовской зависимости при низких температурах может быть вызвано изменением энергии активации в твердом теле.

Существенные успехи в понимании механизма реакций с участием атомов водорода достигнуты благодаря развитию физических представлений о динамике реакций. Широко используются методы МО в сочетании с машинными расчетами. В настоящее время стали возможны расчеты потенциальной энергии взаимодействия шести тел, что существенно расширяет прикладные возможности расчетов.

Для «горячих» атомов водорода установлены, помимо известных, новые каналы реакций: замещение атомов, групп атомов. Поскольку в реакциях «горячих» атомов находятся продукты мономолекулярного распада исходных молекул, то считают, что в результате замещения получают колебательно-возбужденные молекулы, вероятность распада которых может быть рассчитана. Возможно присоединение «горячих» атомов по двойной связи с образованием колебательно-«сверхвозбужденных» радикалов. Количественной характеристикой «горячих» реакций являются такие понятия как коэффициент скорости реакции (а не константа скорости, так как отсутствует больцмановское распределение по энергиям), вероятность реакции, сечение. Существенна их зависимость от энергии столкновения.

Исследования с «горячими» атомами дали толчок изучению зависимости вероятности реакции от энергии сталкивающихся частиц. В теоретическом плане для успешного развития исследований необходимо знание вида потенциальных поверхностей реакций. Методом траекторий получают зависимость сечений реакции от энергии. Переход от сечений к вероятностям и выходам реакций не представляет труда. Если же учесть ориентацию молекулы относительно вектора скорости атакующей частицы, то можно получить зависимость дифференциального сечения реакции от угла атаки. Это, однако, применимо только для количественного описания простых реакций. Для более сложных процессов возможно лишь качественное сопоставление с экспериментом. Тем не менее расчетные методы дали многое для понимания динамики химических реакций. По-видимому, Малликен был прав, предсказывая наступление эры «рассчитывающих» химиков, которые сотнями пойдут к ЭВМ и при этом добьются существенного понимания механизма реакций.

В экспериментальном отношении исследования с «горячими» частицами требуют конструирования сложных ускорителей, поскольку традиционными методами генерирования частиц (фотолиз, радиолиз, ядерные реакции) нельзя получать поток монохроматических атомов заданной энергии, и поэтому ценность таких экспериментов в теоретическом отношении невелика. Для сопоставления экспериментальных данных с теоретическими расчетами необходимы сведения о квантовом состоянии реагентов и продуктов. Это также требует количественно нового развития экспериментальной техники.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chang S., Scattergood T., Aronowitz S., Flores J. J. *Geophys. Space Phys.*, 1979, v. 17, p. 1923.
2. Koschmieder H., Raible V. *Rev. Sci. Instr.*, 1975, v. 46, p. 536.

3. Шоу Т. В кн.: Образование и стабилизация свободных радикалов, М.: ИЛ, 1962, с. 65.
4. Weaver L., Hughes R. J. Chem. Phys., 1970, v. 52, p. 2299.
5. Inosuke K., Kenichiro T. Ibid., 1980, v. 72, p. 4858.
6. Марголин А. Д., Мищенко А. В., Шмелев В. Н. Химия высок. энергий, 1980, т. 14, с. 162.
7. Voevodsky V., Molin Yu. Rad. Res., 1962, v. 17, p. 366.
8. Chou C., Rowland F. S. J. Chem. Phys., 1969, v. 50, p. 5133.
9. Rowland F. Proc. Int. School on Physics 1968, «Enrico Fermi», 1970, № 44, p. 108.
10. LeRoy R., Yench A., Menzinger H., Wolfgang R. J. Chem. Phys., 1973, v. 58, p. 1741.
11. Lee J. Hot Atom Chemistry Status Reports (Proc. Panel, Vienna, 1974). Vienna, IAEA, 1975, p. 123.
12. Дзантиев Б. Г., Унукович М. С., Шишков А. В. Химия высок. энергий, 1973, т. 2, с. 571.
13. Karplus M., Porter R., Sharma R. J. Chem. Phys., 1966, v. 45, p. 3871.
14. Дубинская А. М. Успехи химии, 1978, т. 47, с. 1169.
15. Trush B. Progress in Reaction Kinetics. Ed. Porter G., New York — London: Pergamon Press, 1965, v. 3, p. 63.
16. Rowland F. Proc. Int. School on Physics 1968, «Enrico Fermi», 1970, № 44, p. 127.
17. Филатов Э. С. Успехи химии, 1965, т. 34, с. 1607.
18. Wolfgang R. Ann. Rev. Phys. Chem., 1965, v. 16, p. 15.
19. Фурсова Л. П. Успехи химии, 1977, т. 46, с. 377.
20. Шведчиков А. П. Там же, 1967, т. 36, с. 494.
21. Christov S., Parlapaniski M. Int. J. Chem. Kinetics, 1979, v. 11, p. 665.
22. Marcus R., Coltrin M. J. Chem. Phys., 1977, v. 67, p. 2609.
23. Garrett C., Truhlar D. J. Phys. Chem., 1979, v. 83, p. 200.
24. Marcus R. J. Phys. Chem., 1979, v. 83, p. 204.
25. Никитин Е. Е. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. М.: Химия, 1970.
26. Miller W. J. Chem. Phys., 1976, v. 65, p. 2216.
27. Pollak E., Pechukas P. Ibid., 1979, v. 70, p. 325.
28. Базилевский М. В. Метод молекулярных орбит и реакционная способность органических соединений. М.: Химия, 1969.
29. Реакционная способность и пути реакций. Ред. Клоппман Г. М.: Мир, 1977.
30. Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958.
31. Fukui K., Kato H., Yonezawa T. Bull. Chem. Soc. Japan, 1961, v. 34, p. 111.
32. Fukui K., Kato H., Yonezawa T. Ibid., 1962, v. 35, p. 147.
33. Fujimoto H., Yambe S., Fukui K. Ibid., 1971, v. 44, p. 97.
34. Пирсон Р. Правила симметрии в химических реактивах. М.: Мир, 1979.
35. Nagase S., Takatsuka K., Fueno T. J. Am. Chem. Soc., 1975, v. 98, p. 383.
36. Триндл К. Успехи химии, 1971, т. 40, с. 2102.
37. Бродский А. М., Темкин А. Я. Химия высок. энергий, 1967, т. 1, с. 4.
38. Бродский А. М., Темкин А. Я. Там же, 1970, т. 4, с. 499.
39. Темкин А. Я. Там же, 1967, т. 1, с. 421.
40. Porter R. Ann. Rev. Phys. Chem., 1974, v. 25, p. 317.
41. Garrett B. C., Truhlar D. G., Crev R. S., Walner R. W. J. Chem. Phys., 1980, v. 73, p. 235.
42. Garrett B. C., Truhlar D. G. Ibid., 1980, v. 72, p. 3460.
43. Garrett B. C., Truhlar D. G. Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1979, v. 76, p. 475.
44. Yung Y. Y., Choi B. H., Tang K. T. J. Chem Phys., 1980, v. 72, p. 621.
45. Mayne H. R. Ibid., 1980, v. 73, p. 217.
46. Geddes Y., Krause H. F., Fite W. L. Ibid., 1970, v. 52, p. 3296.
47. Kwei G., Lo V. W. S. Ibid., 1980, v. 72, p. 6265.
48. Webeler R. Ibid., 1976, v. 64, p. 2250.
49. Rosen G., Webeler R. Lett. Nuovo cim., 1979, v. 26, p. 579.
50. Connor J. N. L., Jakubetz W., Lagana A. J. Phys. Chem., 1979, v. 83, p. 73.
51. Child M., Whaley K. Faraday Disc. Chem. Soc., 1979, № 67, p. 57.
52. Garrett B., Truhlar D. J. Phys. Chem., 1980, v. 84, p. 805.
53. Connor J., Jakubetz W., Manz J., Whitehead J. J. Chem. Phys., 1980, v. 72, p. 6209.
54. Polanyi J., Schreiber Y., Skrlac W. Faraday Disc. Chem. Soc., 1979, № 67, p. 66.
55. Langmuir I. J. Am. Chem. Soc., 1912, v. 34, p. 1310.
56. Clyne M. Phys. Chem. Fast React., 1973, v. 1, p. 245.
57. Ishikawa Y., Sugawara K. Bull. Chem. Soc. Japan, 1980, v. 52, p. 3505.
58. Wagner H. G., Welzbacher U., Zellner R. Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1976, B. 10, S. 1023.
59. Bemand P. P., Clyne M. A. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1977, v. 73, p. 394.
60. Stief J., Payne W. A. J. Chem. Phys., 1976, v. 64, p. 4892.
61. Dunning Th. H. J. Ibid., 1977, v. 66, p. 2752.

62. Endo H., Glass G. P. J. Phys. Chem., 1976, v. 80, p. 1519.
63. Gill P., Toomley R., Moser H. Carbon, 1967, v. 5, p. 43.
64. Snelson A. Coal Gasification New York: Amer. Chem. Soc., 1974, p. 54.
65. Sherwood P. J. Chem. Soc. (A), 1971, p. 2478.
66. Тихонов А. С., Гришкевич В. А., Шагисултанова Г. А. Химия высок. энергий, 1974, т. 3, с. 461.
67. Blodgett K., Langmuir I. Phys. Rev., 1932, v. 40, p. 78.
68. Филатов Э. С., Симонов Е. Ф., Шишков А. В., Могильников В. П. Радиохимия, 1979, т. 21, с. 909.
69. Hickmott T. J. Appl. Phys., 1960, v. 31, p. 128.
70. Сорокин В. А., Сутягин Ю. А. Химия высок. энергий, 1976, т. 10, с. 549.
71. Крылов О. В. Катализ неметаллами. Л.: Химия, 1967.
72. Parr N., Lee H. J. Magn. Res., 1975, v. 19, p. 245.
73. Азатян В. В., Шавард Н. А., Гуссак Б. А., Интезарова Е. И. Докл. АН СССР, 1975, т. 224, с. 841.
74. Wood B., Wise H. J. Phys. Chem., 1961, v. 65, p. 1976.
75. Moser H., Nordin P., Senne J. Int. J. Appl. Rad. Isot., 1964, v. 15, p. 557.
76. Кислюк М. У., Третьяков И. И. Кинетика и катализ, 1973, т. 14, с. 1479.
77. Anderson J., Ritchie I. J. Phys. Chem., 1966, v. 70, p. 3681.
78. Oates W., Ffianagan T. Canad. J. Chem., 1975, v. 53, p. 694.
79. DeCarlo V., Rice R. J. Phys. Chem., 1961, v. 65, p. 1913.
80. Caracciolo G., Ianno S., Scoles G., Valbusa U. J. Chem. Phys., 1980, v. 72, p. 4491.
81. Walch S. Ibid., 1980, v. 72, p. 4932.
82. Raff L. Ibid., 1974, v. 60, p. 2220.
83. Shores R., Moser H. J. Phys. Chem., 1961, v. 65, p. 870.
84. Sheer M., Klein R. Ibid., 1959, v. 63, p. 1617.
85. Shores R., Moser H. Ibid., 1968, v. 72, p. 1.
86. Азатян В. В., Филиппов С. Б., Хачатрян М. С. Кинетика и катализ, 1971, т. 12, с. 5.
87. Johnsen R., Hagopian A., Yun H. J. Phys. Chem., 1972, v. 71, p. 1139.
88. Hughes A., Purnell J. Nature, 1966, v. 210, p. 255.
89. Макаров В. А., Филатов Э. С., Несмеянов А. Н. Химия высок. энергий, 1969, т. 3, с. 413.
90. Ермолаев В. К., Молин Ю. Н., Бубен Н. Я. Кинетика и катализ, 1962, т. 3, с. 58.
91. Макаров В. А., Филатов Э. С. Химия высок. энергий, 1970, т. 4, с. 467.
92. Obi K., Sandhu H., Gunning H., Strausz O. J. Phys. Chem., 1972, v. 76, p. 3911.
93. Mihelcic D., Schubert V., Schindler R., Polzinger P. Ibid., 1977, v. 81, p. 1543.
94. Nomura O., Owata S. Bull. Chem. Soc. Japan, 1980, v. 53, p. 61.
95. Hagopian A., Johnsen R. J. Phys. Chem., 1968, v. 72, p. 1949.
96. Klein R., Scheer M. Ibid., 1958, v. 62, p. 1011.
97. Klein R., Scheer M. Ibid., 1962, v. 66, p. 2677.
98. Klein R., Scheer M. Ibid., 1963, v. 67, p. 1875.
99. Kassal T., Szwarc H. Ibid., 1964, v. 68, p. 381.
100. Ключихин В. Л., Пищежеский С. Я., Трахтенберг Л. М. Докл. АН СССР, 1978, т. 239, с. 879.
101. Hagopian A., Johnsen R. J. Chem. Commun., 1974, p. 837.
102. Kelley R., Klein R., Scheer M. J. Phys. Chem., 1970, v. 74, p. 4, p. 4301.
103. Hughes A., Purnell J. Trans. Faraday Soc., 1965, v. 61, p. 2710.
104. Wagner H., Zellner R. Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1973, B. 76, S. 667.
105. Klein R., Scheer M., Waller J. J. Phys. Chem., 1960, v. 64, p. 1247.
106. Пономарев А. Н., Тальрозе В. Л. Докл. АН СССР, 1960, т. 130, с. 120.
107. Азатян В. В., Филиппов С. Б. Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, с. 1186.
108. Макаров В. А., Филатов Э. С., Несмеянов А. Н. Химия высок. энергий, 1969, т. 3, с. 463.
109. Макаров В. А., Филатов Э. С., Несмеянов А. Н. Там же, 1970, т. 4, с. 465.
110. Meagher J., Kim P., Lee J., Timmons R. J. Phys. Chem., 1974, v. 78, p. 2650.
111. Aders W., Wagner H. Z. Phys. Chem., 1971, B. 74, S. 224.
112. Aders W., Wagner H. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1973, B. 77, S. 712.
113. Шатров В. Д., Чхеидзе И. И., Шамшев В. Н., Бубен М. Н. Докл. АН СССР, 1968, т. 181, с. 376.
114. Cole T., Heller H. J. Chem. Phys., 1965, v. 42, p. 1668.
115. Jensen H., Henriksen T. Acta Chem. Scand., 1968, v. 22, p. 2263.
116. Ehrenkaufer R., Wolf A., Hembree W., Lieberman S. J. Labell. Comp. Radiopharm., 1977, v. 13, p. 367.
117. Aders W., Wagner H. Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1973, B. 77, S. 332.
118. Su H., Becker R. J. Phys. Chem., 1979, v. 83, p. 1929.
119. Фирсова Л. П., Кремякова Н. Ю. Радиохимия, 1980, т. 22, с. 164.
120. James D., Stuart R. Trans. Faraday Soc., 1968, v. 64, p. 2735.
121. Бажин Н. М., Чхеидзе И. И., Шамшев В. Н., Бубен Н. Я. Химия высок. энергий, 1968, т. 2, с. 413.

122. Шатров В. Д., Чхеидзе И. И. Там же, 1971, т. 5, с. 44.
123. Трофимов В. И., Комлева Е. Н., Чхеидзе И. И. Там же, 1971, т. 5, с. 131.
124. *Cambell D., Symons M., Verma G. J. Chem. Soc. (A)*, 1969, p. 2480.
125. *Liming F., Gordy W., Herak J. Bull. Amer. Chem. Soc.*, 1967, v. 12, p. 543.
126. Абазян Г. В., Апресян А. С., Дубинская А. М. Ж. физ. химии, 1976, т. 50, с. 28.
127. Шатров В. Д., Беленький Л. И., Чхеидзе И. И. Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, с. 1497.
128. *Henderson R., Pryor W. J. Am. Chem. Soc.*, 1975, v. 97, p. 7437.
129. Шатров В. Д., Чхеидзе И. И., Шамшев В. Н., Бубен Н. Я. Химия высок. энергий, 1968, т. 2, с. 413.
130. Шатров В. Д. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1980.
131. Краснянский А. В., Несмеянов А. Н., Фирсова Л. П. Деп. ВИНТИ, 1975, № 3287-75.
132. Краснянский А. В., Несмеянов А. Н., Фирсова Л. П. Вестн. Моск. ун-та, сер. химия, 1976, № 2, с. 145.
133. Фирсова Л. П., Кремлякова Н. Ю. Радиохимия, 1980, т. 22, с. 160.
134. Дубинская А. М., Бутягин П. Ю. Докл. АН СССР, 1973, т. 211, с. 141.
135. Шатров В. Д., Беленький Л. И., Чхеидзе И. И. Химия высок. энергий, 1970, т. 4, с. 235.
136. Дубинская А. М., Юсубов Н. Н. Кинетика и катализ, 1976, т. 17, с. 1459.
137. *Tideman G., Ingalls R. J. Phys. Chem.*, 1967, v. 71, p. 3092.
138. Дубинская А. М., Душкина Л. И. Высокомолекул. соед., 1972, т. 14А, с. 1467.
139. *Wall L., Ingalls R. J. Chem. Phys.*, 1964, v. 41, p. 1112.
140. Дубинская А. М., Юсубов Н. Н. Высокомолекул. соед., 1977, т. 19А, с. 1313.
141. Гольдманский В. И. Успехи химии, 1975, т. 44, с. 2121.
142. Симонов Е. Ф., Унукович М. С., Филатов Э. С., Шишков А. В. Химия высок. энергий, 1978, т. 12, с. 8.
143. Гоникберг Э. М., Дегтярев И. А., Унукович М. С., Шишков А. В., Филатов Э. С. Докл. АН СССР, 1976, т. 229, с. 112.
144. *Hembree W., Ehrenkaufner R., Lieberman S., Wolf A. J. Biol. Chem.*, 1973, v. 248, p. 5532.
145. *Ehrenkaufner R., Wolf A., Hembree W., Lieberman S. J. Labell. Comp. and Radiopharm.*, 1977, v. 13, p. 359.
146. *Hembree W., Wolf A., Ehrenkaufner R., Lieberman S. Methods Enzimol.*, 1975, v. 37B, p. 313.
147. *Noyer M., Schnen A., Leonis J., Winand M. J. Labell. Comp.*, 1976, v. 12, p. 305.
148. Михайлов К. С., Мясоедов Н. Ф., Лавров О. В., Сидоров Г. В., Тельковская Т. Д., Гаврилов В. Ю. В сб.: Производство изотопов, М., Атомиздат, 1973, с. 175.
149. *Liming F., Gordy W. Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.*, 1968, v. 60, p. 794.
150. *Liming F. Rad. Res.*, 1969, v. 39, p. 252.
151. *Sinclair J., Hanna M. J. Phys. Chem.*, 1967, v. 71, p. 84.
152. *Snipes W., Schmidt J. Rad. Res.*, 1966, v. 29, p. 194.
153. *Henriksen T. J. Chem. Phys.*, 1969, v. 50, p. 4653.
154. Орлова М. А., Несмеянов А. Н. Радиохимия, 1978, т. 20, с. 787.
155. Орлова М. А., Симонов Е. Ф., Филатов Э. С. Химия высок. энергий, 1979, т. 13, с. 468.
156. Филатов Э. С., Орлова М. А., Симонов Е. Ф. Вестник Моск. ун-та, сер. химия, 1980, № 1, с. 49.
157. Филатов Э. С., Орлова М. А., Симонов Е. Ф. Там же, 1980, № 2, с. 160.
158. Филатов Э. С., Орлова М. А., Симонов Е. Ф. Радиохимия, 1980, т. 22, с. 614.
159. Орлова М. А., Симонов Е. Ф., Филатов Э. С. Там же, 1981, т. 23, с. 614.
160. Филатов Э. С., Симонов Е. Ф., Бательман В. Д. Химия высок. энергий, 1981, т. 15, с. 73.
161. *Estrup P., Wolfgang R. J. Am. Chem. Soc.*, 1960, v. 82, p. 2665.
162. *Wolfgang R. Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1965, v. 16, p. 15.
163. *Wolfgang R. J. Chem. Phys.*, 1963, v. 39, p. 2983.
164. *Estrup P. Ibid.*, 1964, v. 41, p. 164.
165. *Felder R., Kostin M. Ibid.*, 1965, v. 43, p. 3082.
166. *Frere R. Bull. Classe Sci. Acad. Roy. Belg.*, 1962, v. 48, p. 216.
167. *Porter R. J. Chem. Phys.*, 1966, v. 45, p. 2284.
168. *Porter R., Kunt S. Ibid.*, 1970, v. 52, p. 3240.
169. *Adams J., Porter R. Ibid.*, 1973, v. 59, p. 4105.
170. *Wright J., Gray S., Porter R. J. Phys. Chem.*, 1979, v. 83, p. 1033.
171. *Thomsen P. J. Chem. Phys.*, 1968, v. 49, p. 756.
172. *Prisant M., Ollison W., Cross R. Ibid.*, 1978, v. 69, p. 4797.
173. *Rebick C., Dubrin J. Ibid.*, 1970, v. 53, p. 2079.
174. *Keizer J. Ibid.*, 1973, v. 58, p. 4524.
175. *Koura K. Ibid.*, 1977, v. 66, p. 4078.
176. *Koura K. Ibid.*, 1976, v. 65, p. 3883.

177. Shizgal B. *Ibid.*, 1978, v. 69, p. 5355.
178. Koura K. *Ibid.*, 1980, v. 72, p. 1756.
179. Chapman S., Valencich T., Bunker D. *Ibid.*, 1974, v. 60, p. 329.
180. Root J., Breckenridge W., Rowland F. *Ibid.*, 1965, v. 43, p. 3694.
181. Gann R., Ollison W., Dubrin J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, v. 92, p. 450.
182. Malcolme-Lawes D. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II*, 1975, v. 71, p. 1183.
183. Dubrin J. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1973, v. 24, p. 97.
184. Chou C., Rowland F. *J. Chem. Phys.*, 1969, v. 50, p. 2763.
185. Gann R., Ollison W., Dubrin J. *Ibid.*, 1971, v. 54, p. 2304.
186. Chou C., Rowland F. *J. Phys. Chem.*, 1971, v. 75, p. 1283.
187. Kuntz P., Nemeth E., Polanji J., Wong W. *J. Chem. Phys.*, 1970, v. 52, p. 4654.
188. Bunker D., Pattengill M. *Chem. Phys. Letters*, 1969, v. 4, p. 315.
189. Bunker D., Pattengill M. *J. Chem. Phys.*, 1970, v. 53, p. 3041.
190. Valencich T., Bunker D. *Chem. Phys. Letters*, 1973, v. 20, p. 50.
191. Morokuma K., Davis R. *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, v. 94, p. 1060.
192. Weston R., Jr., Ehrenson S. *Chem. Phys. Letters*, 1971, v. 9, p. 351.
193. Rowland F. Hot Atom Chemistry Status Report (Proc. Panel, Vienna, 1974). Vienna: IAEA, 1975, p. 139.
194. Odum R., Wolfgang R. *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, v. 85, p. 1050.
195. Chou C., Wilney D., Rowland F. S. *Chem. Phys. Letters*, 1973, v. 20, p. 53.
196. Durana S., LeRoy R., Menzinger M., Yencha A. *J. Chem. Phys.*, 1974, v. 60, p. 2568.
197. Gorin E., Kauzmann W., Eyring H., Walter J. *Ibid.*, 1939, v. 7, p. 633.
198. Fee D., Markowitz S. *J. Phys. Chem.*, 1974, v. 78, p. 354.
199. Hosaka A., Rowland F. *Ibid.*, 1971, v. 75, p. 3781.
200. Nogar N., Callahan M., Spicer L. *Radiochim. Acta*, 1976, v. 23, p. 92.
201. Несмеянов А. Н., Дзантиев Б. Г., Филатов Э. С., Шишков А. В. *Радиохимия*, 1976, т. 18, с. 676.
202. Кукин П. П., Филатов Э. С. *Химия высок. энергий*, 1973, т. 7, с. 316.
203. Филатов Э. С., Дубовой В. П., Кукин П. П. Там же, 1968, т. 2, с. 6, 502.
204. Urch D. *Radioanalyt. Radiochem. Letters*, 1976, v. 25, p. 273.
205. Кукин П. П., Вандлик Я., Филатов Э. С. *Химия высок. энергий*, 1969, т. 3, с. 445.
206. Urch D., Wolfgang R. *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, v. 83, p. 2982.
207. Avdonina E. N., Urch D., Winter G. *Radiochim. Acta*, 1969, v. 12, p. 215.
208. Filatov E. S., Kukun P. P., Ivanov Yu. A. *Radioanalyt. Radiochem. Letters*, 1973, v. 15, p. 157.
209. Garland J., Rowland F. *Radiochim. Acta*, 1965, v. 4, p. 115.
210. Menzinger M., Wolfgang R. *J. Chem. Phys.*, 1969, v. 50, p. 2991.
211. Филатов Э. С., Лебедев В. А., Несмеянов А. Н. *Химия высок. энергий*, 1977, т. 11, с. 291.
212. Hoyer mann K., Sievert R., Wagner H. *Ber. Bunsenges. phys. Chem.* 1981, B. 85, S. 149.

Московский государственный университет,
химический факультет