

УДК 541.1,541.124,541.15

ЯВЛЕНИЕ КВАНТОВОГО НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО  
ПРЕДЕЛА СКОРОСТИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

В. И. Гольданский

Рассматривается влияние квантово-механических эффектов на один из основных законов химической кинетики — закон Аррениуса. Приводится критерий, характеризующий границы низкотемпературной области, где квантово-механические туннельные переходы экспоненциально преобладают над надбарьерными. Кратко упоминаются работы, посвященные низкотемпературному туннелированию электронов и атомов водорода. Вкратце рассматривается история работ по низкотемпературной радиационной полимеризации в твердой фазе, развитие которых привело к открытию явления квантового низкотемпературного предела скорости химических реакций на примере полимеризации формальдегида.

Излагаются результаты экспериментов с калориметрами малой инерционности, позволивших непосредственно определить среднее время ( $\tau_0$ ) прибавления одного нового звена полимерной цепи формальдегида при его полимеризации в поле облучения и постполимеризации и установить, что ниже 80 К рост  $\tau_0$  замедляется, и при  $T \approx 10-4$  К значение  $\tau_0$  выходит на плато ( $\tau_0 \sim 10^{-2}$  сек). Критически рассматриваются возможные объяснения наблюдаемого низкотемпературного предела скорости химической реакции. Дается полукваликативное объяснение этого явления, которое, в частности, может иметь широкое распространение в комбинированных электронно-конформационных переходах в сложных биомолекулах и играть определенную роль в химической и биологической эволюции (холодная предистория жизни?).

Библиография — 56 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|  |      |
|--|------|
| I. Введение  | 2121 |
| II. Туннельный эффект в химической кинетике (общие положения)  | 2124 |
| III. Примеры туннелирования атомов водорода и электронов при низких и очень низких температурах                              | 2128 |
| IV. Радиационная твердофазная полимеризация при низких и очень низких температурах   | 2131 |
| V. Низкотемпературная радиационная полимеризация формальдегида. Обнаружение низкотемпературного предела скорости роста цепей | 2135 |
| VI. Интерпретация низкотемпературного предела скорости химических реакций  | 2140 |

## I. ВВЕДЕНИЕ

Немногим более ста лет прошло с момента появления (1869 г.) первого количественного закона химической кинетики — закона действующих масс Гульдберга и Вааге. Второй основной закон кинетики моложе

первого на 20 лет — в 1889 г. Сванте Аррениус дал объяснение сильной температурной зависимости скорости химических реакций, вывел свою знаменитую экспоненциальную формулу, согласно которой константа

скорости реакции  $k$  пропорциональна  $e^{-\frac{E}{k_B T}}$ , где величина  $E$  называется ныне энергией активации ( $k_B$  — константа Больцмана).

Интересно вспомнить сейчас некоторые обстоятельства открытия закона Аррениуса. Шведский ученый исследовал инверсию тростникового сахара кислотами в водном растворе и предположил, что сахар существует в двух равновесных формах — активной и неактивной, равновесие же между этими формами подчиняется закону действующих масс. Скорость инверсии пропорциональна концентрации активной формы. Вдобавок, Аррениус считал, что скорость инверсии гораздо меньше скорости взаимного превращения друг в друга активной и неактивной форм сахара, т. е. что химическая реакция не уменьшает концентрации активной формы по сравнению с ее — и без того малым — равновесным значением, не нарушает равновесия между активной и неактивной формами:

$\frac{C_a}{C} = K$  ( $C_a$  — концентрация активных,  $C$  — неактивных молекул). Тогда скорость инверсии активных молекул сахара

$$-\frac{dC_a}{dt} \approx -\frac{dC}{dt} = k_a C_a = k_a K C = kC, \quad (1)$$

где  $k_a$  — фактическая, а  $k$  — наблюдаемая константа скорости.

Аррениус предположил, что константа скорости инверсии активных молекул сахара  $k_a$  от температуры не зависит, возрастание же наблюдаемой скорости инверсии с увеличением температуры всецело определяется уравнением изохоры реакции Вант-Гоффа (выведенным из термодинамических соображений пятью годами ранее — в 1884 г.):

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{d \ln K}{dT} = \frac{Q}{k_B T^2}, \quad (2)$$

где  $Q$  — энергия, необходимая для превращения неактивной молекулы сахара в активную.

Основная идея Аррениуса осталась неизменной до нашего времени. Правда, Аррениус считал, что активная форма исходного реагента представляет особую химическую модификацию, тогда как сейчас мы рассматриваем активную форму, как отличающуюся от неактивной большим содержанием энергии. Но эти два подхода отнюдь не разделены непроходимой стеной. Напротив, первоначальное звучание идеи Аррениуса в какой-то мере даже оказалось воскрешенным теорией активированного комплекса, трактующей скорость реакции на основе равновесия между исходными реагентами и переходным состоянием.

Так или иначе, мы определяем теперь энергию активации как разность между средней энергией молекул, вступающих в химическую реакцию, и средней энергией всех исходных молекул. Иными словами, энергию активации  $E$  можно определить как высоту потенциального барьера, который препятствует сближению вступающих в реакцию атомов и молекул.

Поскольку константа скорости химической реакции  $k$  пропорциональна доле реагирующих молекул с энергией, превышающей энергию активации  $E$ , то описываемое уравнением Больцмана (1868 г.) распределение молекул по величине кинетической энергии  $W$ :

$$\frac{1}{N} \cdot \frac{dN}{dW} = \frac{2\pi}{(\pi k_B T)^{3/2}} \sqrt{W} \cdot e^{-\frac{W}{k_B T}} \quad (3)$$

естественно приводит к температурной зависимости скорости реакций по экспоненциальному закону Аррениуса:

$$k = A e^{-\frac{E}{k_B T}} \quad (4)$$

Закон Аррениуса был подтвержден многими тысячами примеров в широком интервале температур, и энергия активации стала одним из важнейших параметров, которыми оперирует ныне химическая кинетика.

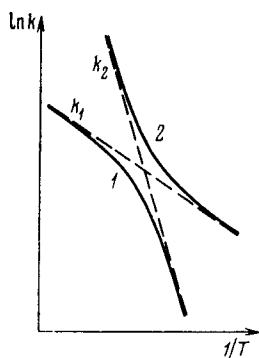


Рис. 1

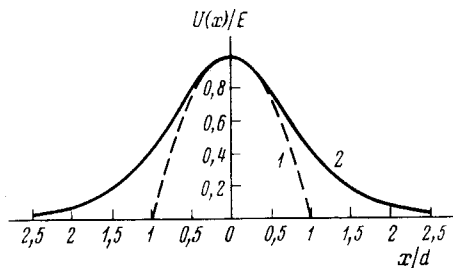


Рис. 2

Рис. 1. Характерная зависимость наблюдаемой скорости ( $k$ ) исчезновения исходных реагентов или появления продуктов реакции от температуры для двух последовательных (кривая 1) и двух параллельных (кривая 2) реакций с разными энергиями активации ( $E_2 > E_1$ )

Рис. 2. Типичные примеры одномерных потенциальных барьеров — параболический (1) и эккартовский (2)

Ясно, что если в системе осуществляется совокупность многих химических реакций, то наблюдаемая температурная зависимость скорости превращения может оказаться сложнее и не описываться законом Аррениуса. Сказанное иллюстрируется двумя модельными примерами на рис. 1. Пусть в системе происходят две реакции: 1)  $A \rightarrow B$  и 2)  $A \rightarrow C$  с энергиями активации  $E_1$  и  $E_2$ , причем  $E_2 > E_1$ . Если образованию  $C$  в реакции 2 должна обязательно предшествовать реакция 1 (например, реакция 2 идет как  $A + B \rightarrow C + B$ ), то с уменьшением температуры будет наблюдаться кажущееся увеличение энергии активации образования  $C$ , постепенный переход от  $E = E_1$  к  $E = E_2$ . Наблюдаемая скорость появления  $C$  в этом случае определяется наиболее медленной из реакций 1 и 2. Если же эти две реакции — параллельные, то с уменьшением температуры происходит кажущееся уменьшение энергии активации исчезновения  $A$ , постепенный переход от  $E = E_2$  к  $E = E_1$  — наблюдаемая скорость убыва  $A$  определяется более быстрой из реакций 1 и 2, и при понижении температуры происходит «автоматический» отбор того канала превращения  $A$ , который обладает наименьшей энергией активации. Забегая вперед, отметим, что общий характер зависимости  $k(T)$  при этом оказывается схожим с зависимостью, которая получается для одного единственного канала превращения с учетом квантовых эффектов туннелирования.

Появление квантовой механики обусловило три важнейших следствия для химической кинетики. Во-первых, квантовая механика объяснила само наличие потенциального барьера химических реакций. Барьер этот возникает как следствие того, что электроны подчиняются статистике Ферми — Дирака, т. е. на них распространяется принцип Паули — число мест в каждом энергетическом состоянии ограничено, а потому возникает обменное отталкивание между электронами. Во-вторых, при рассмотрении вопроса об избыточной энергии вступающих в реакцию атомов или молекул в общем случае надо учитывать квантование вращательной, колебательной и электронной форм этой энергии. В-третьих — и сейчас для нас самое главное — квантовая механика вскрыла возможность осуществления различных переходов не только над потенциальными барьерами, но и сквозь эти барьеры — так называемых туннельных переходов.

## II. ТУННЕЛЬНЫЙ ЭФФЕКТ В ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКЕ (ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ)

Вопрос о возможной роли туннельного эффекта в химической кинетике был впервые поставлен Д. Бургеом еще в 1929 г.<sup>1</sup>, важное значение в теоретическом анализе этой проблемы имели работа Рогинского и Розенкевича (1930 г.)<sup>2</sup> и большой цикл статей Белла, начиная с 1933—1937 гг.<sup>3</sup>.

Однако попытки экспериментального обнаружения вклада туннельного эффекта при относительно высоких температурах не давали однозначных результатов, область же низких температур, где туннельный эффект должен проявиться более ярко, долгое время оставалась неизученной. Лишь в 50-е годы пробудился интерес к протеканию всевозможных химических реакций при низких температурах, и появились экспериментальные возможности наблюдения даже очень медленных подобных реакций (например, методы радиоспектроскопии, меченых атомов и т. д.). В этой связи в 1959 г. нами были даны критерии, характеризующие границы низкотемпературной области, где туннельный эффект преобладает над аррениусовскими, надбарьерными переходами, и проведено общее рассмотрение кинетики туннельных переходов сквозь симметричные потенциальные барьеры<sup>4, 5</sup>.

Качественный анализ температурных критериев очень прост. Чтобы туннельный эффект был силен, требуется «квантовость» системы, превышение ее «квантового размера»,  $\lambda$ , над классическим размером  $d$ . С другой стороны, чтобы надбарьерные переходы были медленными, требуется малое значение отношения  $k_B T/E$ . Поэтому для преобладания туннельного эффекта необходимо выполнение неравенства:  $\frac{\lambda}{d} > \frac{k_B T}{E}$ ,

иными словами  $\frac{\hbar}{d \sqrt{2mE}} > \frac{k_B T}{E}$  или  $T < \frac{\hbar}{k_B d \sqrt{2}} \sqrt{\frac{E}{m}}$ , где  $E$  — высота барьера,  $d$  — его полуширина,  $m$  — масса туннелирующей частицы. Точное рассмотрение дает дополнительный множитель  $\pi$ , так что значение температуры  $T_i$ , ниже которой туннельные эффекты экспоненциально преобладают над аррениусовскими, для любых барьеров, описываемых у вершины параболы, таково:

$$T_i = \frac{\hbar}{k_B \pi d \sqrt{2}} \sqrt{\frac{E}{m}}. \quad (5)$$

При  $E \sim 1$  эв и  $d \approx 3$  Å,  $T_i \sim 50$  К для протонов и  $T_i \sim 1600$  К для электронов.

В формулах, описывающих проницаемость потенциальных барьеров, удобно рассматривать характеристическую энергию системы  $\epsilon = \hbar^2/md^2$  и сопоставлять два безразмерных параметра:  $E/\epsilon$  и  $E/k_B T$ .

Типичные формы потенциальных барьеров — параболический барьер  $U(x) = (1 - x^2/d^2)E$  или так называемый эккартовский барьер  $U(x) = E \cdot \text{Ch}^{-2}x/d$  (см. рис. 2). Зависимость  $\lg k$  от  $1/T$  без учета и с учетом туннельного эффекта для обоих этих барьеров при  $a = \pi\sqrt{2} - \sqrt{\frac{E}{\epsilon}} = 25$  и 50 показана на рис. 3. В области низких температур ( $T < T_i$ ) вместо обычной аррениусовской зависимости константа скорости мономолекулярной реакции при эккартовском барьере убывает как  $T^{3/2}$ , стремясь к нулю, ибо «дно» барьера такой формы имеет бесконечную ширину. В случае же параболического барьера константа скорости мономолекулярной химической реакции при низких температурах выходит на плато, стремясь к определенному пределу.

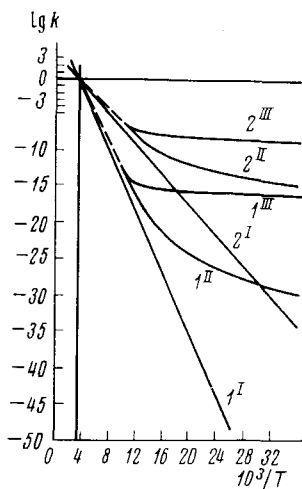


Рис. 3

Рис. 3. Температурная зависимость скорости реакций для надбарьерных переходов ( $1^I, 2^I$ ), и с учетом туннелирования сквозь эккартовский ( $1^{II}, 2^{II}$ ) или параболический ( $1^{III}, 2^{III}$ ) барьеры. Параметры барьеров  $a=50$  (кривые 1) или  $a=25$  (кривые 2)

Рис. 4. Схема барьера, образованного наложением двух «встречных» потенциальных кривых Морзе

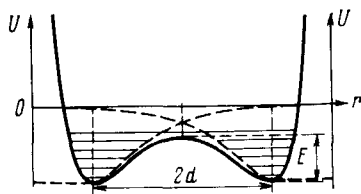


Рис. 4

Переход от непрерывного (больцмановского) к дискретному, квантовому распределению туннелирующей массы по энергиям в типовом случае симметричного перехода между системами, описываемыми потенциальными кривыми Морзе (рис. 4), не меняет приведенного выше критерия для граничной температуры «туннельной области»  $T_i$ . При квантовом распределении по энергетическим уровням уже для любой формы барьера константа скорости реакции при низких температурах выходит на плато, которому отвечает туннельный переход с нулевого уровня колебаний.

Описанная картина весьма проста, однако, к сожалению, применима в таком виде очень редко. В общем случае состояния системы по одну и по другую сторону потенциального барьера различны, и это в корне меняет дело. Лишь тогда, когда туннелирующая частица по обе стороны барьера находится в свободном состоянии, описывается плоской волной, проникновение ее сквозь барьер является нерезонансным процессом, и его вероятность монотонно меняется с энергией. Но химическая реакция отнюдь не представляет собой прохождения сквозь барьер плоской волны, а связана с переходом какой-то частицы или группы частиц из одной потенциальной ямы в другую — поверх разделяющего эти ямы барьера или сквозь него.

Энергетические состояния системы в каждой из потенциальных ям квантованы, они характеризуются набором дискретных уровней, и туннелирование возможно лишь в условиях резонанса, т. е. при совпадении уровней в обеих ямах. Поясним сказанное рис. 5. Если сблизить две одинаковых «ловушки», в которых может находиться электрон, к примеру — два протона, то мы получаем систему из двух эквивалентных потенциальных ям. В каждой из этих ловушек, взятых порознь, электрон находился бы на некотором стационарном (в основном состоянии — бесконечно узком) уровне. При наличии системы из двух совершенно одинаковых ям электрон оказывается делокализованным, он беспрерывно туннелирует из одной ямы в другую, и характерное время такого под-

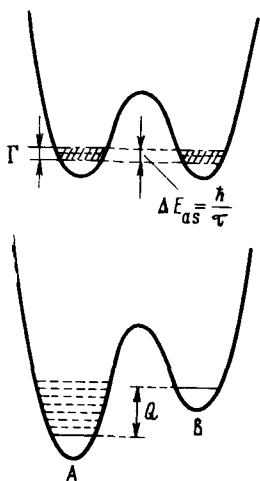


Рис. 5

Рис. 5. Схема расположения уровней в двух идентичных или различных потенциальных ямах

Рис. 6. Иллюстрация уширения уровней и соответствующего уменьшения максимальной вероятности резонансных переходов  $\omega_{\text{тунн}}$ ;  $(\Gamma_A)_1 < (\Gamma_A)_2 < (\Gamma_A)_3$

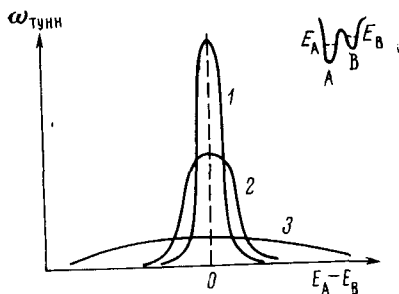


Рис. 6

барьерного перехода  $\tau_0$  тем короче, чем уже и ниже разделяющий ямы барьер. Ни пребывание электрона в левой яме, ни его наличие в правой яме уже не являются стационарными состояниями системы, а уровни электрона в каждой из ям теперь обладают конечной шириной  $\Gamma = \frac{\hbar}{\tau_0}$ . Иными словами, ни волновая функция  $\Psi_l$  (электрон в левой яме), ни функция  $\Psi_r$  (электрон в правой яме) теперь не являются стационарными собственными функциями системы — такими функциями оказываются их комбинации — симметричная:  $\Psi_s = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_l + \Psi_r]$  и антисимметричная:  $\Psi_a = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_l - \Psi_r]$ . Это значит, что система может находиться в двух энергетических состояниях, различающихся по энергии на  $\Delta E_{as} = \frac{\hbar}{\tau}$  (см. рис. 5), и лишь при  $\tau \rightarrow \infty$  (раздвижение двух ям на бесконечное расстояние) пара состояний  $\Psi_s$  и  $\Psi_a$  совпадают друг с другом, с  $\Psi_l$  и  $\Psi_r$ .

Но абсолютное равенство двух ям — случай исключительно редкий, если вообще невозможный\*. В общем же случае, когда две ямы раз-

\* К примеру, даже переход электрона  $H + H^+ \rightarrow H^+ + H$  или атома  $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$  мог бы рассматриваться как переход между двумя абсолютно одинаковыми ямами лишь в приближении полного отсутствия или совершенного равенства взаимодействия  $H$  и  $H^+$ ,  $H$  и  $H_2$  с окружающей средой, что, как правило, не выполняется.

лично между собой, уровни в этих ямах становятся нестационарными, а туннельные переходы между ямами — возможными лишь при совпадении уровней с точностью до  $\Delta E = \frac{\hbar}{\tau}$ , где  $\tau \geq \tau_0$ ;  $\tau_0$  — время туннелирования в идеализированном случае идентичных ям, т. е. абсолютно симметричного барьера.

Рассмотрим такой общий случай двух различных ям для экзотермического перехода некоторой частицы  $m$  между молекулами А и В:  $A + Bm \rightarrow Am + B$ . Для конкретности пусть  $m$  — электрон, так что А — окислитель, а  $Bm$  — восстановитель. Поскольку нас интересует область низких температур, будем считать, что в исходном состоянии все молекулы  $Bm$  находятся на нижнем энергетическом уровне — уровне нулевых колебаний.

Если ближайший (снизу) к исходному уровень в потенциальной яме А удален от исходного уровня на величину  $\Delta E \gg \Delta E_0$ , где  $\Delta E_0 = \hbar/\tau_0$ , то в адиабатических условиях, т. е. при отсутствии взаимодействий между электронами, ядрами молекул А и В и окружающей средой, туннельный переход невозможен, и состояние электрона в яме В является стационарным (с точностью до ничтожно малой скорости радиационного перехода:  $A + Bm \rightarrow Am + B + h\nu$ ). В самом деле, при таких условиях просто некуда передать энергию перехода —  $\Delta E$ .

Для того, чтобы переход стал возможным, надо либо найти «сток» этой энергии, либо так изменить форму потенциальных ям (а тем самым — и положение уровней в этих ямах), чтобы уровни в обеих ямах совпали, т. е. оказалось выполненным условие  $\Delta E \leq \Delta E_0$ . «Стоком» может служить передача энергии  $\Delta E$  как отдельной молекуле, так и кристаллической решетке. В области малых энергий (при  $\Delta E \leq 0,02$  эв) диссипация энергии  $\Delta E$  связана с возбуждением колебательных квантов решетки — фононов. В данном случае речь идет о наиболее «мягком» участке колебательного спектра решеток — его акустических ветвях, причем возможны не только однофононные, но и многофононные, в частности двухфононные переходы с поглощением энергии  $\Delta E$ . При больших энергиях (вплоть до 0,2—1 эв) энергия  $\Delta E$  расходуется на возбуждение нормальных колебаний в молекулах или высокочастотных, оптических ветвей колебательных спектров решеток молекулярных кристаллов.

Взаимодействие электронов и ядер, обуславливающее диссипацию энергии электронного возбуждения по колебательным степеням свободы, обеспечивает возможность неадиабатических электронных переходов, в которых не выполняется принцип Франка — Кондона, меняется межъядерное расстояние. Вместе с тем взаимодействие электронов и ядер уширяет уровни примерно в  $\sqrt{\frac{M}{m}}$  раз, где  $M$  — масса ядра,  $m$  — электрона, и этим также способствует туннелированию, уменьшая  $\Delta E$  благодаря возможности сближения и перекрытия краев уширенных уровней. Уширение уровней возникает и за счет характерного для конденсированной фазы взаимодействия молекул с их окружением, когда система из двух потенциальных ям уже не является адиабатической. Именно такое взаимодействие приводит к появлению полос оптических ветвей колебательных спектров решеток вместо колебательных спектральных линий отдельных молекул.

Как это бывает при всяком уширении уровней, интеграл вероятности перехода на каждый данный уровень по энергии остается неизменным, и, следовательно, присущая узким уровням максимальная резонансная вероятность перехода резко падает (рис. 6). Картина чрезвычайно вы-

сокой вероятности туннельных переходов в узких резонансах при полном отсутствии таких переходов между резонансами сменяется гораздо более слабым (т. е. медленным), но относительно мало зависящим от энергии возбуждения туннельным переходом в широком интервале энергий. Поэтому экспоненциальное падение скорости реакции с уменьшением температуры должно постепенно замедляться с выходом на плато — как и в случае двух одинаковых ям; но даже при  $T \rightarrow 0$  сохраняется конечная, а подчас и измеримая вероятность туннельного перехода с нулевого уровня колебаний в исходной потенциальной яме в практически сплошной спектр колебаний в конечной потенциальной яме.

Другой вариант осуществления туннельных переходов — за счет выравнивания уровней в двух ямах ( $\Delta E \leq \Delta E_0$ ) — связан с флуктуациями во времени силы поляризационного взаимодействия  $A_m$  и  $B_m$  с окружающей средой, например, взаимодействия заряженных молекул с движущимися вокруг них диполями<sup>6, 7</sup>. Подобные флуктуации отвечают изменению во времени конфигураций (глубины и формы) обеих потенциальных ям, показанных на рис. 5. При этом уровни в этих ямах перемещаются (во времени) вверх и вниз, и в ходе такого перемещения положение уровней в А и В на короткое время может совпадать, что означает возникновение резонансного условия, необходимого для туннелирования. В этом варианте, однако, при очень низких температурах флуктуации замораживаются, и если в «застывших» ямах уровни не перекрываются, а взаимодействие с окружением (речь о котором шла выше) не учитывается, то скорость реакции стремится к нулю, точнее к чрезвычайно малому значению, характерному для радиационных переходов.

Таким образом, хотя квантово-механические свойства вещества, а именно наличие уровня нулевых колебаний и существование эффекта туннельного проникновения сквозь потенциальные барьеры, открывают принципиальные возможности химических превращений даже при самых низких температурах, отнюдь нельзя было априорно утверждать, что вблизи абсолютного нуля могут с измеримой скоростью протекать химические реакции. Ответить на этот вопрос могли лишь эксперименты.

### III. ПРИМЕРЫ ТУННЕЛИРОВАНИЯ АТОМОВ ВОДОРОДА И ЭЛЕКТРОНОВ ПРИ НИЗКИХ И ОЧЕНЬ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ \*

Все экспериментальные исследования проблемы туннельных переходов, проведенные до недавнего времени, можно разбить на две группы — соответственно тому, наблюдались ли процессы с переносом атомов водорода или электронов.

Известные ныне (и носящие количественный или полуколичественный характер) данные о реакциях перехода атомов H, которые могут свидетельствовать о заметном вкладе туннельных переходов, приведены в таблице. Наиболее полными среди таких данных являются результаты исследования перемещения свободно-радикального состояния в радикальных парах  $\gamma$ -облученного диметилглиоксима (Якимченко и Лебедев<sup>8</sup>). В этом исследовании показано, что температурная зависимость скорости реакции в области низких температур сильно ослабевает —

\* Понятие «низких температур» довольно условно и к тому же различно в физике и химии. В физике под низкими температурами обычно понимают температуры ниже 4 К (жидкий гелий). В химии интервал температур от 195 К (сухой лед) до 77 К (жидкий азот) относят к низким температурам, а температуры ниже 77 К рассматривают как сверхнизкие.



наблюдаемая энергия активации падает с 7,3 ккал/моль при 190—220 К до 1,4 ккал/моль при 77—110 К и вдобавок наблюдается сильнейшее (на 3—5 порядков) замедление реакции при замещении водорода дейтерием. Таким образом, наличие туннельного эффекта было здесь четко продемонстрировано. Сопоставление опытных данных с нашими расчетами 1959 г.<sup>4</sup> (см. рис. 7) позволило определить параметры активационного барьера:  $E=15\pm 1$  ккал/моль и  $d=(0,6\pm 0,1)$  Å.

Однако все экспериментальные данные по туннелированию атомов Н относятся пока к относительно высоким (более 77 К) температурам, и ни в одной работе не наблюдался выход скорости таких реакций на плато — наблюдаемая энергия активации была не менее  $\sim 0,05$  эв. Достижение предельной скорости в области низких (вплоть до 4,2 К) температур (с непосредственным определением этой скорости) наблюдалось до самого последнего времени лишь в процессах переноса электронов. Так, де Во и Чанс<sup>9, 10</sup>, а также Григоров<sup>11</sup> установили независимость от температуры при 4,2—77 К скорости переноса электрона от цитохрома С к хлорофиллу (см. рис. 8). В нашей работе<sup>12</sup> исследовался захват электронов ионами  $O^-$  в облученном щелочном льду и было показано, что скорость такого захвата:  $e^-_{tr} + O^- \rightarrow O^{2-}$  не меняется между 4,2 и 120 К.

ТАБЛИЦА

Реакции с туннельным переносом атомов водорода

| Реакция   | T, К                                    | Предэкспонент,<br>$Z, \text{сек}^{-1}$   | E, кал/моль   | Система   | Примечание   |
|---|---|--|---|---|--|
| $\text{HON}(\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{NO})^+ \rightarrow \text{ON}(\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{NOH})$ , то есть $\text{R} : \text{NO}^+ + \text{R} : \text{NOH} \rightarrow \text{R} : \text{NOH} + \text{R} : \text{NO}^+$ | 77—110<br>190—220<br>270—310<br>310—340 | $\text{H} : 1,5$<br>$\text{D} : 6 \cdot 10^4$<br>$\text{H} : 3 \cdot 10^4$<br>$\text{D} : 1,7 \cdot 10^{13}$ | $1400 \pm 70$<br>$7300 \pm 700$<br>$17700 \pm 700$<br>$24200 \pm 400$ | $\gamma$ -облученные монокристаллы диметилглиоксима   | О. Е. Якимченко, Я. С. Лебедев, Int. J. Rad. Phys. Chem., 3, 17 (1971)<br>R. J. Le Roy et al. J. Phys. Chem., 76, 546 (1972) |
| $\dot{\text{C}}\text{H}_3 + \text{CH}_3\text{CN} \rightarrow \text{CH}_4 + \dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CN}$   | 77—87                                   | $(k_{\text{H}}/k_{\text{D}})^D > 140$ при 87 К   | $1400 \pm 100$  | $\gamma$ -облученный ацетонитрил  | Э. Л. Жуков, Диссертация, Новосибирск, 1973  |
| $\dot{\text{C}}\text{H}_3 + \sim \text{Si}-\text{O} \sim \rightarrow \text{CH}_4 + \sim \text{Si}-\text{O} \sim$<br>$\quad \quad \quad   \quad \quad \quad  $<br>$\quad \quad \quad \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{CH}_3$  | 77—105                                  | $\text{H} : 10^{0,6}$<br>$\text{H} : 10^{0,9}$<br>$\text{H} : 10^{1,5}$<br>$\text{H} : 10^{2,1}$             | 1500<br>1500<br>2200<br>2200  | полифенилметилсилоксан (аморфная фаза)<br>полидиметилсилоксан (аморфная фаза)<br>ПФМС, кристалл. фаза<br>ПДМС, кристалл. фаза |  |
| $\dot{\text{H}} + \sim \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2 \sim \rightarrow \text{H}_2 + \sim \text{C}(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{H} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \sim$                           | 100—150                                 | $\text{H} : 10^{6,2}$  | $2000 \pm 400$  | реакция на поверхности полиизобутилена  | А. М. Дубинская, П. Ю. Бутазин, ДАН, 211, 141 (1973)   |
| $\dot{\text{H}} + \sim \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{O} \sim \rightarrow \text{H}_2 + \sim \text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}\text{O} \sim$  | 100—150                                 | $\text{H} : 10^{1,9}$  | $1200 \pm 300$  | реакция на поверхности полиэтиленоксида   |  |

Во всех подобных случаях речь идет о туннельном переносе электронов на большие расстояния в несколько десятков Å (при  $d \sim 30$  Å и  $E \sim 1$  эв,  $T_i \sim 160$  K). Наличие такого переноса объясняет большие радиусы захвата электронов акцепторами<sup>13</sup>, малые концентрации ионных частиц, стабилизирующихся при радиоллизе<sup>14</sup>, и открывает богатые перспективы поисков целого ряда новых кинетических явлений. Так, например, при низкотемпературном радиоллизе твердых органических

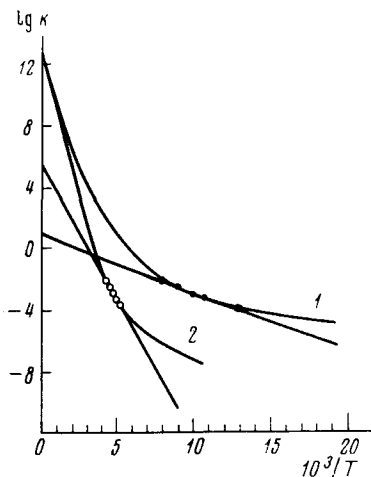


Рис. 7. Расчетные и экспериментальные температурные зависимости (в аррениусовских координатах) скоростей реакций переноса атомов водорода (1) или дейтерия (2) в  $\gamma$ -облученных кристаллах диметилглиоксима

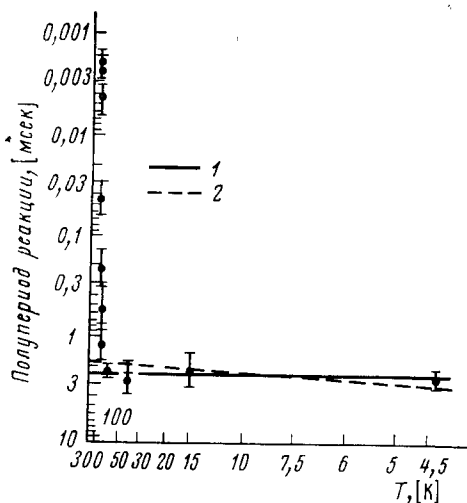
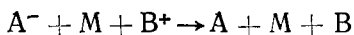


Рис. 8. Экспериментальные данные де Во и Чанса<sup>9, 10</sup> о скорости окисления цитохрома С хлорофиллом при разных температурах. По оси абсцисс — температура, по оси ординат — полупериод реакции. 1 —  $E=0$ ; 2 —  $E=4$  кал/моль

веществ при увеличении концентрации ловушек сверх предельных концентраций ионов  $[T] \geq [I]_{\text{пред}}$  должно наблюдаться уменьшение вероятности стабилизации электрона, так как если расстояние между ловушками будет меньше расстояния эффективного туннельного переноса, то электрон, туннелируя из одной ловушки в другую, будет скатываться к катиону  $B^+$ . Другой — более «химический» — эффект связан с тем, что перемещение реагентов в твердофазных реакциях обычно происходит с весьма малыми частотами ( $\nu_m \sim 1 \text{ сек}^{-1}$ ), поэтому частицы с разноименными зарядами ( $A^-$ ,  $B^+$ ) будут взаимно нейтрализоваться благодаря туннельному переходу электрона прежде, чем они встретятся в реакционной клетке, т. е. пока между ними еще находится несколько слоев нейтральных молекул матрицы М:



Дальнейшая реакция, если она и произойдет, будет идти уже по гомолитическому механизму.

Таким образом, обеспечивая протекание реакций между пространственно удаленными частицами в твердой фазе, туннельный эффект может изменить механизм реакции и даже образование конечных продуктов радиолиза. Оценки показывают возможность подобного перехвата электрона и разделения во времени зарядовой рекомбинации и дальнейшей химической реакции даже в вязких жидкостях. Вообще же в жидкой

фазе туннельный эффект существенно ослабляет влияние электростатического взаимодействия между одноименно заряженными реагентами.

В химии полимеров и биохимии туннельный эффект может обеспечить перенос электрона между такими фрагментами макромолекул, столкновение которых невозможно, например, из-за стерических препятствий. Теоретическая интерпретация картины туннельного переноса электронов на большие расстояния между сложными биомолекулами с учетом возможности одновременных конформационных изменений этих молекул была развита в последнее время Чернавским, Блюменфельдом и другими советскими учеными (см., например,<sup>15, 16</sup>), и мы еще вернемся к этой картине.

Пока, однако же, надо подчеркнуть, что перенос электрона от одной частицы к другой вряд ли можно назвать подлинной химической реакцией. Такая реакция обязательно включает в себя перегруппировку атомов или хотя бы изменение длин или углов валентных связей, т. е. перемещение атомов в пространстве.

#### IV. РАДИАЦИОННАЯ ТВЕРДОФАЗНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРИ НИЗКИХ И ОЧЕНЬ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

К числу примеров типичных химических реакций в полном смысле этого слова относятся реакции полимеризации. Реакции эти — цепные, и после того как под действием света, радиации или иных факторов появляется первичный активный центр, т. е. осуществляется эндотермический акт зарождения цепи, дальше уже спонтанно происходит экзотермический процесс роста цепи, завершающийся ее обрывом.

Неудивительно, что низкотемпературная твердофазная полимеризация (особенно радиационная, т. е. инициируемая проникающим излучением) уже давно привлекала к себе внимание исследователей. Первым примером такой полимеризации было наблюдение радиационной полимеризации твердого акриламида Месробьяном и др. в 1954 г.<sup>17</sup> В дальнейшем ряд фундаментальных работ по твердофазной радиационной полимеризации в области низких температур был выполнен Мага, Шапиро и др. во Франции, Окамурой, Табатой и др. в Японии, Бемфордом и др. в Англии.

История ранних исследований этой проблемы рассматривалась в ряде монографий и обзоров (см., например,<sup>18–25</sup>) и поэтому нет смысла подробно здесь на ней останавливаться. Общим для подобных ранних исследований являлось то, что выход полимера, отвечающий воздействию на замороженный мономер при какой-то определенной низкой температуре той или иной дозы облучения, определялся не при температуре эксперимента, а лишь после разогрева и плавления облученного мономера. В результате, даже в тех случаях, когда наклон кривых зависимости выхода полимера от дозы облучения, характеризующий радиационный выход полимеризации (т. е. число полимеризующихся молекул  $G$  на 100 эв энергии излучения), оказывался независимым от температуры, оставалось неясным, не связано ли это, к примеру, попросту с тем, что в ходе низкотемпературного облучения лишь возникают начальные активные центры полимеризации, а сами полимерные цепи растут уже после облучения или даже в ходе размораживания, например, всегда при одной и той же температуре — в точке плавления.

Следующим этапом явилось проведение такого исследования твердофазной полимеризации ряда мономеров в Институте химической физики АН СССР, когда обычное, гравиметрическое определение выхода полимеров после размораживания облученных мономеров было допол-

нено калориметрическим наблюдением процесса размораживания<sup>25-28</sup>. Поскольку при этом не удалось наблюдать дополнительного тепловыделения за счет полимеризации, был сделан вывод, что полимеризация твердых мономеров происходила непосредственно в ходе облучения. Результаты подобных экспериментов представлены на рис. 9. Из них, казалось бы, можно было сделать вывод об отсутствии энергии активации полимеризации многих твердых мономеров уже при относительно высоких температурах — от точки плавления и до температуры жидкого азота. Дальнейшее развитие событий показало, однако, что в то время

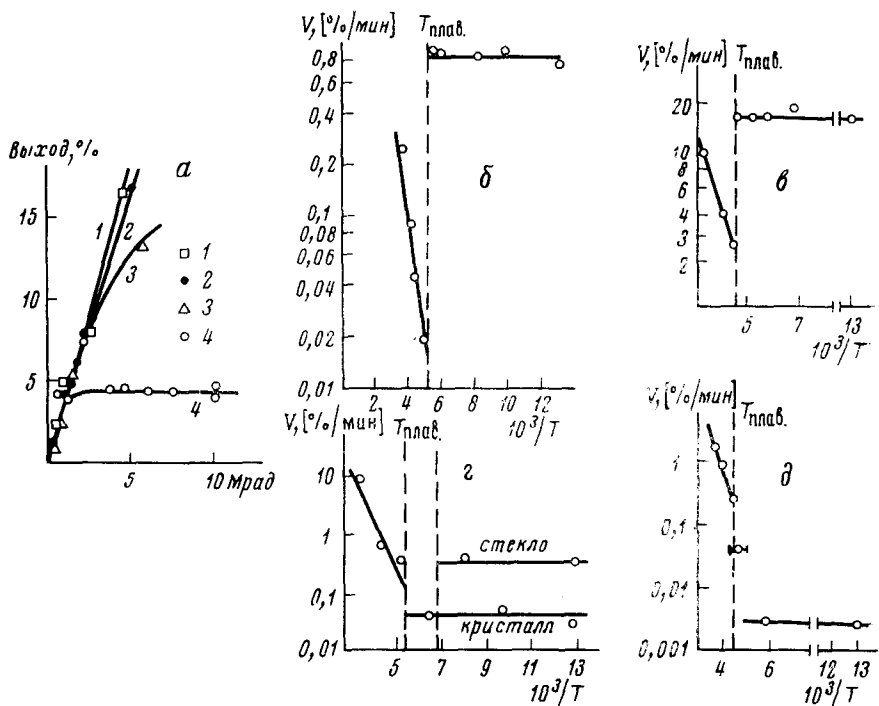


Рис. 9. а — Кривые выход полимера — доза для акрилонитрила (АН) в твердой фазе при температуре: 1 — 166, 2 — 153, 3 — 133, 4 — 77 К, б, в, г. д — зависимость начального наклона ( $V$ ) кривых выход полимера — доза от обратной температуры для четырех мономеров — АН (б;  $I \approx 0,3$  Мрад/мин), формальдегида ФА (в;  $I \sim 10$  Мрад/мин), винилацетата ВА (г;  $I \approx 10$  Мрад/мин) и метилметакрилата ММА (д;  $I \approx 0,75$  Мрад/мин), по данным работ<sup>26-28</sup>, в которых гравиметрическое определение выхода полимера в размороженных облученных мономерах было дополнено калориметрическим наблюдением процесса размораживания. Плато в области низких температур (кажущееся отсутствие энергии активации) отвечает таким значениям радиационного выхода полимеризации:  $G \approx 400$  (АН),  $G \approx 10$  (ВА — стекло)  $G$  и  $\approx 1$  (ВА — кристалл),  $G \approx 5 \cdot 10^8$  (ФА),  $G \approx 3$  (ММА). Данные рис. 9 взяты из работ ИХФ АН СССР начала 60-х годов<sup>25-28</sup>

подобный вывод был бы еще преждевременным и неоправданным.

В ряде случаев картина температурной зависимости выхода радиационной твердофазной полимеризации оказалась существенно отличающейся от простого плато, и притом сильно зависящей от фазового состояния облучаемых мономеров (особенно сложным явился пример акрилонитрила<sup>29, 30</sup>). Стало ясным, что чувствительность калориметров, применявшихся в<sup>25-28</sup>, далеко не всегда могла обеспечить наблюдение постполимеризации в ходе размораживания.

И, наконец, надо особенно подчеркнуть, что независимость от температуры радиационного выхода полимеризации (ведь именно эта величина, а не подлинная скорость роста полимерных цепей определяется во всех работах, где наблюдаются кривые выход полимера — доза) еще отнюдь не доказывает безактивационного характера твердофазной низкотемпературной полимеризации, ибо величина радиационного выхода  $G$  зависит (как об этом еще будет сказано ниже) от двух кинетических констант — роста и обрыва полимерных цепей, и температурная зависимость  $G$  соответственно определяется не менее чем двумя элементарными энергиями активации. Никакие, даже самые прецизионные измерения наклона кривых выход полимера — доза (т. е. определение радиационных выходов полимеризации) не могут дать сами по себе сведений о скорости полимеризации, не позволяют судить о величинах констант скоростей элементарных процессов роста и обрыва полимерных цепей, о наличии или отсутствии энергии активации у этих элементарных процессов, пока разрешающее время измерительного метода не становится меньше характерного времени роста полимерных цепей. Стало ясно, что необходимо не только резко повысить прецизионность калориметрического метода, но и уменьшить в то же время его инерционность, что нужно научиться наблюдать величину и скорость тепловыделения не столько в ходе постполимеризации и размораживания облученных мономеров, сколько во время самого облучения. Поскольку замедление любых активационных процессов должно проявляться тем ярче, чем ниже температура среды, то крайнюю актуальность приобрело развитие работ по изучению радиационной твердофазной полимеризации в сторону низких температур — к температуре жидкого гелия (4,2 К).

В 1965 г. Абкиным с сотр. в НИФХИ им. Л. Я. Карпова было обнаружено образование полимеров в тетрафторэтилене и акрилонитриле, облученных при температуре жидкого гелия<sup>31</sup>. Почти одновременно и группа сотрудников ИХФ направила в печать сообщения об образовании полимеров в облученных при 4 К акрилонитриле и гексаметилциклотрисилоксане<sup>32</sup>. В начале 1966 г. обе публикации увидели свет. Однако в свете того, что говорилось выше о кажущемся отсутствии энергии активации радиационной твердофазной полимеризации выше 77 К (см. рис. 9), ясно, что данные<sup>31, 32</sup> не могли ответить на вопрос о том, действительно ли названные полимеры образовались в ходе облучения при температуре жидкого гелия (и тем более — с какой скоростью росла при этом полимерная цепь) или в постпроцессе в ходе размораживания. Таким образом, вопрос о возможности полимеризации непосредственно вблизи 4 К продолжал оставаться дискуссионным.

Ряд интересных работ, направленных на разрешение этого вопроса, был выполнен в последующие годы Абкиным с сотр. Они исследовали полимеризацию четырех мономеров: тетрафторэтилена (ТФЭ), акролеина, винилацетата и акрилонитрила; особенно подробно — двух первых. Опыты с добавлением ингибиторов к облученному при низких температурах ТФЭ или с его «отбеливанием» (освещением видимым или УФ-светом, приводящим к гибели активных центров полимеризации) позволили разделить эффекты полимеризации в ходе облучения и постполимеризации. После введения поправок на постполимеризацию выход полимеризации при 77 К оказался близок к 2% (для дозы облучения  $\sim 50$  Мрад<sup>33</sup>). Что же касается облучения в жидком гелии, то здесь в<sup>33</sup> были «с помощью метода радиотермолюминесценции получены дополнительные данные, указывающие на образование небольших количеств полимера в кристалле ТФЭ, облучаемом при 4,2 К». В пользу такого

вывода свидетельствовали и наблюдения методом ЭПР образования фторалкильных макрорадикалов типа  $\sim\text{CF}_2-\dot{\text{C}}\text{F}-\text{CF}_2\sim$  при облучении ТФЭ вблизи 4 К<sup>34</sup>.

Вторым объектом подробных исследований Абкина с сотр. явился акролеин<sup>35-36</sup>. Воспользовавшись обнаруженным ими методом ИК-спектроскопии изменением соотношения изотактического и синдиотактического присоединения новых звеньев к растущей полимерной цепи с температурой облучения твердого мономера, авторы<sup>35-38</sup> показали, что часть полимера образуется непосредственно в ходе облучения даже при температуре жидкого гелия. Макроскопическая начальная скорость полимеризации, определяемая как

$$\frac{dP}{dt} = \frac{k_n k_p}{k_o} I [M_0] \quad (\text{где } k_n, k_p \text{ и } k_o —$$

константы скорости соответственно инициирования, роста и обрыва полимерных цепей;  $I$  — интенсивность (мощность дозы) ионизирующей радиации;  $[M_0]$  — исходная концентрация мономера), равнялась  $\sim 0,1\%$  час при  $I = 1800 \text{ рад/сек}$ <sup>37</sup>.

Интерпретируя результаты своих опытов, авторы<sup>37</sup> заключили, что образование полиакролеина при очень низких температурах указывает на значительную подвижность молекул мономера в облучаемом кристалле, а «запределивание» выхода полимера (т. е. появление плато на кривых выход — доза) при очень малых процентах превращения говорит о том, что подобной высокой подвижностью обладают лишь малая доля молекул мономера. Абкин и его сотрудники высказали мнение, что такие подвижные молекулы располагаются в областях дислокаций и протяженных дефектов на границах зерен мономера, и что в этих областях диффузия значительно облегчена и может протекать практически безактивационно.

Анализируя роль ионизирующего излучения в процессах низкотемпературной полимеризации, Абкин и сотр. пришли к выводу, что «при полимеризации в твердой фазе действие излучения проявляется не только в актах инициирования, но и в реакциях роста цепи в результате перехода энергии излучения в энергию движения молекул, локализованных вблизи дислокаций»<sup>30</sup>. Наряду с излучением они считают возможным фактором, обеспечивающим рост цепей, также и энергию самой полимеризации: «радиационная полимеризация в кристалле возможна лишь в результате превращения энергии излучения в энергию межмолекулярного движения. Это превращение, вероятно, является только начальным актом роста полимерной цепи; в дальнейшем цепи развиваются уже за счет энергии, выделяющейся при полимеризации»<sup>40</sup>.

При расчете (из указанных выше численных характеристик зависимостей выхода от дозы) так называемых радиационных выходов полимеризации  $G$ , т. е. числа молекул, полимеризующихся на 100 эв энергии излучения, получаются такие значения:  $G \approx 4$  для ТФЭ при 77 К и  $G \approx 2,5$  для акролеина при 4 К. Обычно для цепных реакций характерны гораздо большие радиационные выходы. Однако в предположении, что полимерные цепи могут прорасти не во всем объеме кристалла, а лишь в дислокациях и протяженных дефектах, следует относить выход полимера уже не ко всей энергии излучения, поглощенной твердым мономером, но лишь к той части энергии, которая поглотилась в полимеризационно-способных областях, что может существенно повысить значения  $G$  по сравнению с приведенными выше.

Развитие наших работ, продолжающих наблюдение образования полимера в облученных при температуре жидкого гелия мономерах<sup>32</sup>, пошло иными путями. Мы исходили из необходимости непосредственного

определения кинетических констант роста ( $k_p$ ) и обрыва ( $k_o$ ) полимерных цепей.

Как известно, длина кинетических цепей  $\nu$  определяется соотношениями вероятностей продолжения и обрыва этих цепей:  $\nu = \frac{k_p}{k_o}$ . Опре-

деляемая из кривых выход — доза константа макроскопической скорости накопления полимера в облучаемом мономере — это сложная величина, равная, как уже указывалось выше,  $k = k_n \cdot k_p / k_o = k_n \nu$ . Поэтому отсутствие температурной зависимости этой эффективной константы (иными словами, независимость радиационного выхода полимера  $G$  от температуры) само по себе означает лишь малость разности энергий активации роста и обрыва цепей, но не каждой из этих величин порознь.

При твердофазной полимеризации возможен и другой вариант, приводящий к кажущемуся отсутствию энергии активации. Этот вариант был указан нами еще в 1963—1965 гг.<sup>26-28</sup> для объяснения изображенного на рис. 9 кажущегося отсутствия энергии активации при полимеризации ряда мономеров в твердой фазе — от температуры плавления до 77 К. «Речь идет о таком механизме полимеризации, при котором длина цепи определяется не конкуренцией обрыва и продолжения цепи на каждом звене, но какими-то пространственными условиями, т. е. когда длина цепи заранее задана свойствами материала. Тогда в выражении для скорости радиационной полимеризации ( $k_n [M_0] \nu$ ), где единственным зависящим от температуры членом обычно является длина цепи, исчезает всякая температурная зависимость. Однако в этом случае время развития цепи будет определяться наличием энергии активации в каждом звене цепи...»<sup>26, 28</sup>.

В свете этих соображений мы и поставили своей задачей непосредственное определение времени роста полимерных цепей  $\tau = 1/k_p = \nu/k_p$  и его зависимости от температуры с тем, чтобы установить, как влияет температура на длительность элементарных актов продолжения полимерной цепи  $\tau_o = \tau/\nu = 1/k_p$ , стремится ли скорость этих элементарных актов по мере снижения температуры к какому-то пределу или становится исчезающе малой.

#### В. НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ РАДИАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА. ОБНАРУЖЕНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПРЕДЕЛА СКОРОСТИ РОСТА ЦЕПЕЙ

В цикле работ 1971—1972 гг. группе сотрудников ИХФ и Отделения ИХФ в Черноголовке в составе Баркалова, Каплана, Кирюхина и автора данного обзора удалось впервые наблюдать явление низкотемпературного предела скорости химической реакции на примере радиационно-инициируемой полимеризации формальдегида (ФА). В качестве элементарного химического акта роста полимерной цепи здесь может выступать, как это показано на рис. 10, туннельный перенос либо электрона, либо атома водорода. Однако в обоих случаях полимеризация должна сопровождаться приближением молекулы ФА, как целого, к полимерной цепи, поскольку плотность полиформальдегида выше, чем плотность исходного мономера. Следовательно, элементарный акт роста полимерной цепи включает уменьшение эффективного расстояния между соседними группами  $\text{CH}_2\text{O}$  на некоторую величину  $\Delta d = d_o - d_i$ , где  $d_o$  — такое расстояние в кристалле мономера, а  $d_i$  — в полимерной цепи. Вместе с тем меняются и валентные углы связей  $\text{CH}$  и  $\text{CO}$ . Таким

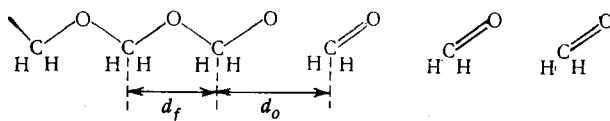
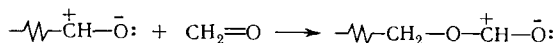
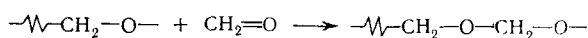


Рис. 10. Элементарные процессы и упрощенная геометрическая схема полимеризации формальдегида

образом, здесь осуществляется элементарный акт химической реакции в полном смысле этого слова.

В ряде наших экспериментов по низкотемпературной радиационной полимеризации формальдегида (ФА) в твердой фазе <sup>41-44</sup> калориметрическим методом была прямо определена продолжительность времени

Рис. 11. Схема адиабатического пленочного калориметра малой инерционности

Рис. 12. а — Осциллограмма калибровки пленочного калориметра: 1 — зависимость от времени сигнала калориметра, 2 — ток через калибровочный нагреватель калориметра; б — кинетика тепловыделения при полимеризации ФА в поле тормозного  $\gamma$ -излучения. Температура 80 К; вес ФА 0,03 г (толщина слоя  $\sim 0,2$  мм); мощность дозы 7 рад/сек. Стрелками указаны моменты включения и выключения электронного пучка. Пунктирная линия — сигнал калориметра в калибровочном эксперименте

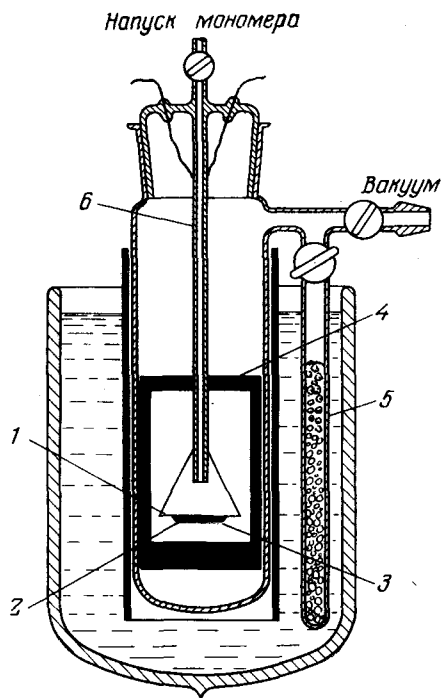


Рис. 11

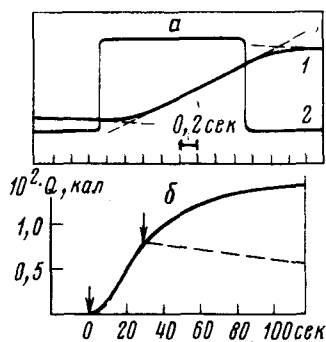


Рис. 12

роста полимерных цепей. При температурах более 80 К это время устанавливалось с помощью пленочного адиабатического калориметра малой инерционности <sup>42</sup>. Схема этого калориметра представлена на рис. 11. Калориметр представлял собой алюминиевый диск (1) диаметром 20 мм и толщиной 0,05 мм. Снизу к диску были приклеены термометр сопротивления (2) и калибровочный нагреватель (3). На тонких подводящих



проводах этот диск подвешивался в медном тепловом экране (4). Всю сборку помещали в стеклянной вакуумной рубашке, снабженной угольным адсорбционным насосом (5). Весь калориметр погружали в сосуд Дьюара с жидким азотом.

Газообразный ФА намораживали на диск калориметра через обогреваемый коваровый капилляр (6). Вес исследуемого вещества в опытах с этим калориметром варьировали от 15 до 75 мг, что отвечало толщине слоя исследуемого вещества на диске калориметра 0,1—0,5 мм. Для регистрации сигнала калориметра использовали многоточечный шлейфовый осциллограф. При определении инерционности калориметра на этом приборе одновременно регистрировали импульс калибровочного тока и отклик калориметра. Калибровку осуществляли двумя способами — с использованием калибровочного нагревателя и путем нагрева калориметра  $\gamma$ -излучением (при этом осуществлялся равномерный прогрев калориметрического диска с мономером). Как видно из рис. 12, инерционность калориметра составляла 0,3—0,5 сек.

Большая часть наших опытов по радиационной полимеризации проводилась на  $\gamma$ -излучении  $^{60}\text{Co}$ -установки. Поскольку, однако, источники излучения на этой установке поднимаются в рабочее положение механически, так что мощность дозы достигает максимума за 60—70 сек, кинетика начальной стадии полимеризации могла быть искажена изменением интенсивности иницирующего излучения во времени. Чтобы избежать этого, в качестве инициатора полимеризации в описываемых опытах использовалось тормозное излучение ускорителя электронов с энергией 5 Мэв. Этот источник излучения можно было включать и выключать всего за микросекунды.

Вначале при помощи пленочного калориметра были измерены мощности дозы тормозного излучения — они линейно изменялись в пределах от 3 до 40 рад/сек с увеличением тока электронов на тормозной мишени от 1 до 12 мка. На рис. 12 представлены результаты экспериментов по полимеризации твердого ФА в поле тормозного излучения. Скорость полимеризации достигала постоянного значения (выход на участок линейного возрастания тепловыделения со временем) за 2—3 сек — это и есть время роста полимерных цепей, по истечении которого скорость их обрыва оказывается равной скорости радиационного иницирования, т. е. число одновременно растущих в системе цепей становится постоянным.

При температурах 4—80 К для измерений времени развития полимерных цепей в твердом ФА использовался диатермический калориметр, конструкция которого показана на рис. 13. Тело калориметра представляло собой тонкостенный коваровый капилляр диаметром 2 мм (1), который после помещения в него исследуемого мономера откачивали, заполняли теплообменным гелием и запаивали. На наружной поверхности коварового капилляра был намотан калибровочный нагреватель (2) и прикреплена термопара Cu—Au—Fe (3). Эта термопара регистрировала с точностью  $\pm 0,5$  К перепад температуры на диатермической оболочке, т. е. между телом калориметра (1) и медным экраном (6), который находился в тепловом контакте с жидким гелием, т. е. при 4,2 К. Таким образом, с помощью этой термопары, калиброванной во ВНИИФТРИ Госстандарта СССР, осуществлялось абсолютное измерение температуры опыта. Калориметр подвешивали в стеклянной вакуумной рубашке (4), окруженной медным экраном. Вся сборка помещалась в гелиевую ванну стеклянного криостата (5), так что температуру можно было варьировать, подымая капилляр с ФА на ту или иную высоту над уровнем жидкого гелия в ванне, а также путем балансировки

нагревателя-испарителя и нагревателя калориметра. Калибровку калориметра проводили как с помощью калибровочного нагревателя, так и нагревая калориметр самим  $\gamma$ -излучением, причем в этих опытах использовалось специальное малоинерционное устройство с падающей свинцовой заслонкой для быстрого ( $\sim 0,05$  сек) включения поля излучения.

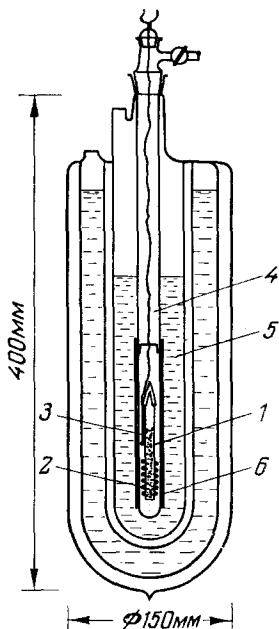


Рис. 13

Рис. 13. Схема диатермического калориметра, применявшегося в низкотемпературных опытах

Рис. 14. Изменение скорости тепловыделения в начальный период облучения образцов в диатермическом калориметре. 1 — облучение ампулы с мономером (0,25 г); 2 — облучение ампулы с полиформальдегидом (навеска полимера 0,25 г, вместе с ампулой около 1 г). Мощность дозы  $I = 45$  рад/сек

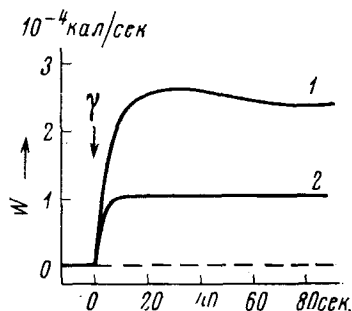


Рис. 14

Апроксимируя представленную на рис. 14 (кривая 1) кинетику нарастания скорости полимеризации после включения иницирующего излучения кривой  $W = W_0(1 - e^{-t/\tau})$ , можно было определять характеристическое время процесса  $\tau$ , т. е. среднее время роста полимерной цепи в ФА. Это время при температурах ниже 10 К приближалось к 10 сек. Аналогичные опыты с полиформальдегидом, разогрев которого целиком определялся поглощением  $\gamma$ -излучения, давали возможность измерить характеристическое время калориметра  $\tau_k$  при разных температурах ( $\tau_k \approx 1-4$  сек при 4–20 К) — см. кривую 2 на рис. 14.

Для корректной интерпретации экспериментов, проведенных вблизи гелиевой температуры (5–20 К), весьма существенным является вопрос о возможном повышении температуры внутри облучаемого мономерного блока за счет энергии излучения и теплоты полимеризации. Как известно, теплоемкость вещества вблизи абсолютного нуля резко падает с понижением температуры. Представление о максимально возможном разогреве внутри мономерного блока можно получить, оценив адиабатический разогрев системы за время 2–3 сек, т. е. за время, в течение которого в системе устанавливалось тепловое равновесие. В литературе отсутствуют данные о величинах теплоемкости твердого ФА. С помощью этого же калориметра нами была проведена оценка удельной теплоемкости ФА при 6–7 К, давшая величину  $\sim 2 \cdot 10^{-3}$  кал/г·град (точность этих определений не превышала 50%). Отметим, что найденная величина оказалась того же порядка, что и низкотемпературная теплоемкость других органических веществ, например акрилонитрила —  $6 \cdot 10^{-3}$  кал/г·

град при 10 К и бензола —  $0,8 \cdot 10^{-3}$  кал/г·град при 6 К. Она оказалась близка к оценкам в дебаевском приближении, если принять дебаевскую температуру  $\theta \sim 100$  К, какой она была определена для ряда молекулярных кристаллов.

Как видно из кривой 2 рис. 14, тепловыделение от поглощаемого излучения (45 рад/сек) в образце весом 0,25 г (а вместе с подложкой — около 1 г) не превышало  $10^{-4}$  кал/сек. При указанном значении теплоемкости ФА это отвечает адиабатическому разогреву около 0,1 град за 2—3 сек. Тепловыделение за счет полимеризации ФА при названной мощности дозы составляло около  $1,5 \cdot 10^{-4}$  кал/сек в образце весом 0,25 г (кривая 1 на рис. 14). Это тепловыделение могло дать разогрев, в несколько раз более сильный, чем от излучения, но не превышающий 0,5 град за 2—3 сек.

В специальных опытах с адиабатическим калориметром при 80—140 К нами была определена теплота полимеризации ФА, оказавшаяся равной  $8,5 \pm 1$  ккал/моль. Принимая это же значение и при более низких температурах и определяя на опыте скорость тепловыделения за счет полимеризации при разных заданных мощностях дозы, мы могли непосредственно определить радиационный выход низкотемпературной твердофазной полимеризации  $G$ . Этот выход оказался порядка  $10^7$  при 140 К,  $10^5$  при 80 К и  $10^3$  вблизи 4 К. Столь высокие радиационные выходы, которые никогда раньше не наблюдались при низких температурах, уже сами по себе представляют значительный интерес, доказывая возможность спонтанного развития длинных цепей даже вблизи абсолютного нуля. Но еще больший интерес представляют значения  $G$  в сочетании с определением времени роста цепей.

В самом деле, определив из опытов с малоинерционными калориметрами продолжительность роста полимерных цепей  $\tau$  при разных температурах (зависимость  $\lg \tau$  от  $1/T$  представлена кривой 1 на рис. 15), мы могли сделать довольно определенные выводы о средних значениях времени  $\tau_0$ , необходимого для осуществления элементарного акта приращения одного нового звена к растущей полимерной цепи. Если радиационный выход инициирования цепей, т. е. создания их начальных активных центров, равняется  $g$ , то при отсутствии передачи цепей длина полимерной молекулы составляет  $v = G/g$  звеньев мономера, а среднее время прибавления к цепи нового звена  $\tau_0 \approx \tau/v$ . Эффективность инициирования цепей ионизирующим излучением можно считать не зависящей от температуры:  $g \approx \text{const}$ . Положив для определенности  $g \approx 1$  (значение, характерное для образования ионов или радикалов), мы приняли в качестве достаточно точной оценки  $\tau_0 \approx \tau/G$ . Кривая 2 на рис. 15 изображает зависимость  $\lg \tau_0$  от  $1/T$ .

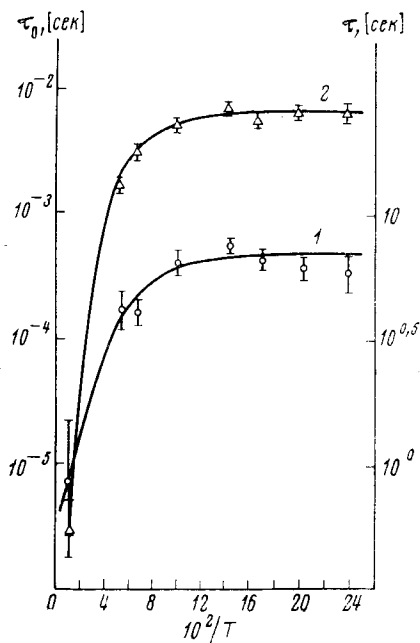


Рис. 15. Температурная зависимость (в аррениусовских координатах) полного времени роста полимерных цепей  $\tau$  (кривая 1) и среднего времени приращения одного нового звена к цепи полиформальдегида  $\tau_0 = \tau/G$  (кривая 2)

В области 80—150 К значение  $\tau_0$  с уменьшением температуры возрастает по закону Аррениуса, с энергией активации  $E \approx 2000$ —2500 кал/моль, и достигает  $\tau_0 \sim 10^{-5}$  сек при 80 К. При более низких температурах наблюдается сильнейшее отклонение от закона Аррениуса — среднее время развития одного звена цепи стремится к постоянному значению  $\tau_0 \sim 10^{-2}$  сек, тогда как экстраполяция по уравнению Аррениуса дала бы невообразимо большие значения — около  $10^{30}$  лет при 10 К и около  $10^{400}$  лет при 4,2 К.

Естествен вопрос — не происходил ли в наших опытах макроскопический разогрев образцов ФА за счет энергии излучения  $^{60}\text{Co}$  и теплоты полимеризации. Выше, однако, мы привели оценки, позволяющие дать с полной определенностью отрицательный ответ на этот вопрос. В принципе мыслима возможность более высоких локальных разогревов по соседству с только что образовавшимся новым звеном полимерной цепи за счет теплоты элементарного акта роста цепи. Однако за время порядка  $10^{-2}$  сек подобный разогрев при изотропном его распространении должен был бы охватить область с линейным размером порядка десятков микрон и потому совершенно ничтожен.

#### VI. ИНТЕРПРЕТАЦИЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПРЕДЕЛА СКОРОСТИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Итак, для скорости роста цепей радиационно-инициированной твердофазной полимеризации формальдегида при низких температурах был обнаружен на опыте своеобразный предел. После этого чрезвычайную актуальность приобрел общий вопрос об интерпретации низкотемпературного предела скорости химических реакций, ибо возможны различные варианты конкретной его трактовки.

Согласно уже цитировавшимся выше представлениям Абкина и его сотрудников<sup>35-40</sup>, рост полимерных цепей при низких температурах является не спонтанным, но обусловленным действием внешних излучений, как бы подталкивающих растущие цепи. Необходимость такого «подталкивания» может приводить к уменьшению радиационного выхода цепных реакций от  $G = g\nu$  до  $g$ . При этом температура окружающей среды должна была бы, естественно, играть сугубо второстепенную роль в скорости образования полимера. В исследованном нами случае ФА против такого объяснения свидетельствуют уже упоминавшиеся выше огромные значения радиационных выходов полимеризации. Но решающим опровержением того, что низкотемпературный рост полимерных цепей ФА происходит за счет «подпитки» энергией излучения, явился выполненный в ИХФ в самое последнее время опыт<sup>46</sup> по наблюдению постполимеризации формальдегида непосредственно при температуре жидкого гелия, при которой производилось и само облучение мономера. В этом опыте применялась уже описанная выше техника диатермического калориметрирования (см. рис. 13, 14) — с той разницей, что благодаря использованию специального магнитного затвора удавалось весьма быстро, за сотые доли секунды, осуществлять не только включение, но и выключение поля излучения  $^{60}\text{Co}$ . По положениям плато в начальной части кривых 1 и 2 на рис. 16 (кривая 1 — для навески ФА 0,25 г, кривая 2 — для аналогичной навески полиформальдегида; полный вес облучаемой ячейки калориметра около 1,5 г, мощность излучения  $I \sim 60$  рад/сек) видно, что в поле радиации при  $T \sim 4$ —5 К калориметр регистрирует полимеризацию ФА с радиационным выходом  $G \sim 2 \cdot 10^3$ . После быстрого выключения  $\gamma$ -излучения полимеризация не прекращается мгновенно (как это имеет место с тепловыделением за

счет облучения полиформальдегида, где характерное время спада тепловыделения определяется релаксацией калориметра и составляет для кривой 2 примерно 2—3 сек), но скорость ее спада с характерным временем (кривая 1)  $\tau \sim 10\text{--}20$  сек, т. е. практически таким же, как время нарастания скорости полимеризации при температуре жидкого гелия в поле излучения. Таким образом, экспериментально продемонстрирован рост полимерных цепей ФА при 4—5 К и в отсутствие облучения и определена его скорость, которая оказалась практически той же, что и в зоне облучения.

По предложению Н. Н. Семенова, безактивационные процессы полимеризации в твердой фазе могут развиваться по механизму энергетических цепей, как движение экситона (кванта возбуждения) вдоль растущей цепи<sup>25, 47</sup>. Однако при этом линейная скорость роста цепи ожидалась бы порядка скорости звука в твердом теле ( $\sim 10^5$  см/сек), время приращения нового звена к растущей полимерной цепи  $\tau_0 \sim 10^{-13}$  сек, а полное время роста цепей при указанных выше значениях  $G$  — в пределах  $\tau \sim 10^{-10}$  —  $10^{-6}$  сек. Опыт дает на много порядков большие значения  $\tau$ .

По данным Бендерского и др.<sup>48</sup>, в молекулярных кристаллах при их освещении возникают относительно длиннопробежные оптические фононы, время превращения которых в акустические фононы, в тепло довольно велико ( $\sim 10^{-6}$  сек). Поскольку конец растущей полимерной цепи может рассматриваться как ловушка для оптического фонона, возникает возможность «подпитки» полимерной цепи энергией за счет любой другой одновременно растущей цепи. В этом случае время  $\tau_0 \sim 10^{-2}$  сек являлось бы уже длительностью не спонтанного возрастания цепи на одно звено, а попадания на конец цепи фонона от любой другой «чужой» цепи. Однако тогда  $\tau_0$  было бы обратно пропорционально полному числу одновременно растущих в системе цепей или — иными словами — мощности дозы инициирующего полимеризацию излучения ( $I$ ). Между тем наши опыты показали независимость  $\tau_0$  от  $I$ .

Расчеты Овчинникова<sup>49, 50</sup> указывают на возможность существования в молекулярных кристаллах локализованных долгоживущих колебательных состояний со временем жизни вплоть до нескольких секунд (результат расчета для азота  $N_2$  при  $T=30$  К). Замедленность «девозбуждения» таких состояний обусловлена как раз тем обстоятельством, о котором уже много говорилось выше, а именно нерезонансностью процесса одноквантовой передачи энергии от возбужденного осциллятора к невозбужденному: из-за ангармонизма внутримолекулярных колебаний разность энергии двух высоких уровней  $\Delta E_n = E_n - E_{n-1}$  меньше, чем  $\Delta E_1 = E_1 - E_0$ , и передача энергии  $\Delta E_n$  невозбужденной соседней молекуле возможна лишь при одновременном поглощении фононов, т. е. при использовании энергии решетки. При полном отсутствии связи между двумя осцилляторами скорость такого процесса вблизи абсолют-

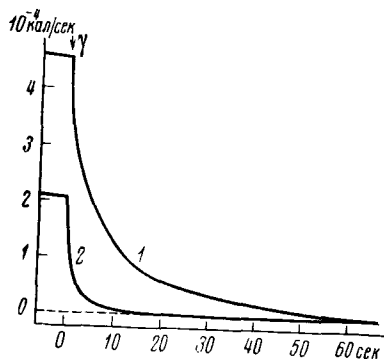


Рис. 16. Кривая скорости теплового выделения в ходе облучения образцов в диатермическом калориметре и после снятия облучения (момент снятия обозначен стрелкой). Общий вес ячеек с веществом около 1,5 г, вес образцов ФА (кривая 1) и полиформальдегида (кривая 2) — около 0,25 г. Мощность излучения  $^{60}\text{Co}$   $I \approx 60$  рад/сек. Температура опыта  $T \sim 4\text{--}5$  К

ного нуля становилась бы исчезающе малой, и время жизни молекулы на уровне  $E_n$  определялось бы очень медленными радиационными переходами  $E_n \rightarrow E_0$  или многоквантовой резонансной передачей всей энергии  $E_n$ .

Участие долгоживущих колебательных состояний в низкотемпературной полимеризации в качестве активных концевых групп требовало бы постоянной «подпитки» растущей цепи за счет ее собственной теплоты полимеризации — притом с вероятностью почти равной единице (точнее,  $\frac{\nu-1}{\nu}$  или  $\frac{G-1}{G}$ ). Кроме того, имеются экспериментальные дан-

ные, свидетельствующие в пользу того, что активными центрами растущей полимеризационной цепи твердого ФА при низкой температуре

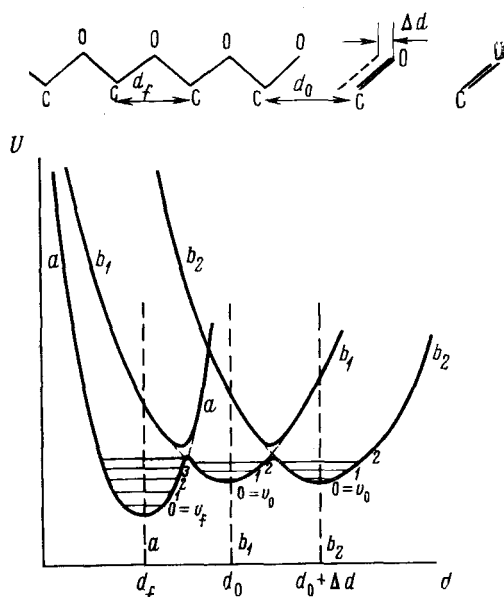


Рис. 17. Сверху — упрощенная схема расположения молекул твердого мономера ФА и полимерной цепи. Снизу — схема, иллюстрирующая туннельные переходы  $\text{CH}_2\text{—O}$ -групп при полимеризации ( $b_1 \rightarrow a$ ) и при заполнении возникающей при полимеризации «пустоты» вблизи концевой группы полимерной цепи ( $b_2 \rightarrow b_1$ );  $a$  — диабатическая потенциальная кривая для молекулы формальдегида, присоединенной к растущей полимерной цепи;  $b_1$  — аналогичная кривая для исходной молекулы мономера;  $b_2$  — аналогичная кривая для следующей молекулы мономера (нуль по оси абсцисс смещен для этой кривой вправо на величину  $\Delta d$ )

щие зачастую с геометрическими или надгеометрическими сечениями. Начало изучению подобных реакций в газовой фазе было положено работами Тальрозе<sup>51, 52</sup>, в литературе неоднократно упоминалась и их возможная роль в конденсированной фазе. Однако время приращения одного нового звена к растущей цепи твердого полиформальдегида при низких температурах ( $\tau_0 \sim 10^{-2}$  сек при  $T \rightarrow 0$ ), будучи слишком мало для надбарьерного перехода, оказывается в то же время слишком велико для безбарьерного, безактивационного перехода и заставляет нас вер-

являются скорее не какие-либо возбужденные состояния, а стабилизированные долгоживущие ионы. При размораживании облученного ФА вне зоны облучения калориметр обнаруживает довольно интенсивную постполимеризацию — при тем более низких температурах, чем ниже температура и чем выше доза облучения, чем чувствительнее калориметр (как упоминалось выше, после облучения при 4 К нам удалось в последнее время наблюдать постполимеризацию даже при той же температуре<sup>46</sup>). Между тем при оптическом отбеливании облученного образца постполимеризация его в твердом состоянии (до плавления) полностью подавляется. Эффект отбеливания характерен именно для ионов и объясняется их выбрасыванием из ловушек и нейтрализацией. Отсюда и можно делать вывод об ионной природе активных центров низкотемпературной полимеризации ФА.

Как известно, для ионных активных центров характерно вступление в ионно-молекулярные реакции, не требующие энергии активации и протекаю-

нуться к картине квантово-механических переходов сквозь активационные барьеры, с которой мы и начали этот обзор.

Сопоставив все экспериментальные данные, мы остановились на варианте объяснения квантового низкотемпературного предела скорости полимеризации ФА на основе картины туннельных переходов с уровня нулевых колебаний, которые, естественно, невозможны для любых эндотермических реакций<sup>45</sup>. Ниже мы попытаемся дать качественное описание этой картины, без подробного описания ее математического аппарата и почти без формул.

Как уже говорилось выше, полимеризация может включать перенос электрона или атома водорода, но в любом случае связана с перемещением молекулы мономера, как целого. Туннельное перемещение молекулы ФА на расстояние  $\Delta d = d_0 - d_1$  есть безусловно более медленный

процесс, чем туннелирование электрона, поскольку  $\frac{M}{m} = 5,5 \cdot 10^4$  ( $M$  — масса ФА,  $m$  — электрона). Что же касается туннелирования протона на расстояние, близкое к  $d_0$ , то нельзя априорно утверждать, что этот процесс быстрее туннелирования ФА на расстояние  $\Delta d \ll d_0$ . Однако наши прямые эксперименты показали отсутствие существенного различия в скоростях полимеризации обычного и дейтерированного ФА при низких ( $\sim 4$  К) температурах<sup>53</sup>. На этом основании можно считать, что независимо от механизма полимеризации именно туннелирование молекул ФА, как целого, является лимитирующей скоростью процесса при низких температурах стадией.

Рассмотрим реакцию присоединения молекул формальдегида к растущей полимерной цепи, основываясь на квантовой теории релаксационных процессов<sup>54-56</sup>. Эта теория возникла в основном в связи с проблемой безызлучательной релаксации возбужденных электронных состояний в молекулах. Она основывается на адиабатической теории Борна — Оппенгеймера и имеет весьма широкую область применимости.

В адиабатическом приближении различные состояния молекул ФА изображаются в виде потенциальных кривых, представленных на рис. 17. Адиабатическая потенциальная кривая  $a$  описывает состояние молекулы ФА, присоединенной к растущей полимерной цепи, кривая  $b_1$  — состояние исходной молекулы мономера, кривая  $b_2$  — следующей, соседней с ней молекулы (нуль по оси абсцисс для этой кривой смещен вправо на величину  $\Delta d = d_0 - d_1$ ). Кривые  $a$  и  $b_1$ ,  $b_1$  и  $b_2$  не пересекаются. По правилам квантовой механики такое пересечение снимается благодаря наличию тех или иных взаимодействий в описываемой кривыми системе и вместо пересечения кривых между ними возникает щель.

В начальный момент две данных молекулы мономера занимают состояния  $b_1$  и  $b_2$ , а яма  $a$  свободна. В рамках адиабатического приближения такая ситуация отвечает стационарному, устойчивому состоянию\*, коль скоро ни один из уровней ямы  $b_1$  (а при сверхнизких температурах в этой яме заселен лишь уровень нулевых колебаний) не перекрывается ни с одним из уровней более глубокой ямы  $a$ .

Иными словами, не только молекула мономера и растущий полимерный активный центр устойчивы сами по себе, порознь, но при отсутствии как «свободного» надбарьерного перехода (т. е. при достаточно низких температурах) между двумя ямами, так и перекрытия их уровней даже соседняя с концевой группой молекула мономера была бы вполне устойчива. Однако благодаря взаимодействию реагирующих

\* С точностью до чрезвычайно медленных переходов  $b_1 \rightarrow a$  с излучением фотона.

молекул с окружающей средой, благодаря обмену энергией с решеткой положение меняется, возникает возможность экзотермической химической реакции, в нашем примере — полимеризации ФА — даже при абсолютном нуле.

Состояния  $a$  и  $b_1$  можно рассматривать как два различных электронных состояния системы полиформальдегидный активный центр (поли-ФА \*) — ФА. Состояние  $a$ , отвечающее смещению ФА к растущей цепи и «перескоку» концевой свободной валентности вправо, соответствует основному электронному состоянию системы на рис. 18. Состояние  $b_1$ , в котором молекула ФА отделена от растущей полимерной цепи, соответствует электронно-возбужденному состоянию. Вследствие взаимодействия электронов и ядер в системе поли-ФА \* — ФА адиабатическое приближение нарушается и становится возможным переход  $b_1 \rightarrow a$ , т. е. релаксация системы путем осуществления акта химической реакции удлинения цепи. Математически такая релаксация связана с наличием в гамильтониане члена более высокого порядка по малому параметру Борна — Оппенгеймера  $\kappa = (m/M)^{1/4}$ , называемого оператором неадиабатичности.

Следующая молекула ФА может резонансно перейти из состояния  $b_2$  в освободившуюся яму  $b_1$  с последующим присоединением к полимерной цепи ( $b_1 \rightarrow a$ ) и т. д.

В исходном состоянии (индекс 0) система находится на уровне нулевых колебаний:  $v_0 = 0$ , и частота колебаний мономерной молекулы ФА равняется  $\omega_0$ , что много меньше частоты колебаний мономерного звена  $\text{CH}_2\text{—O}$  в конечном состоянии (индекс  $f$ ), т. е. в полимерной цепи, равной  $\omega_f$ . Вследствие взаимодействия между электронными состояниями 0 и  $f$ , обусловленного оператором неадиабатичности  $\hat{L}$ , может произойти безызлучательный переход  $0 \rightarrow f$  на ближайший по энергии колебательный уровень конечного состояния. Вероятность подобного перехода определяется выражением (см., например, <sup>54</sup>):

$$W_{0f} = \frac{2\pi}{\hbar} L_e^2 F_{0,v_f} \rho_f, \quad (6)$$

где  $L_e = \int \Psi_0 \hat{L} \Psi_f \cdot dt_e$ ;  $\Psi_0$  и  $\Psi_f$  — адиабатические (без учета взаимодействия со средой) электронные волновые функции исходного и конечного состояний;  $F_{0,v_f}$  — так называемый фактор Франка — Кондона (квадрат интеграла наложения колебательных волновых функций начального и конечного состояний \*).

Множитель  $\rho_f$  определяется как плотность колебательных уровней в конечном состоянии. В отсутствие неоднородного уширения уровней  $\rho_f$  отличается от нуля лишь в пределах ширины уровня  $\Gamma$  (формула Брейта — Вигнера), и переход  $0 \rightarrow f$  может произойти лишь при совпадении уровней в ямах  $b_1$  и  $a$ , т. е. при наличии резонанса. В случае сильного уширения можно оценивать  $\rho_f$  просто как  $\rho_f \sim 1/\hbar\omega_f$ . При этом множитель  $\rho_f$  оказывается в  $\hbar\omega_f/\Gamma$  раз меньше, чем в максимуме не уширенной резонансной линии (ширины  $\Gamma$ ).

Из свойств оператора неадиабатичности следует, что  $\left| \frac{L_e}{\hbar\omega_e} \right| \sim \kappa^3$ , где  $\omega_e$  — характерная частота электронных переходов. Фактор Франка —

\* Формула (6) учитывает лишь одно из упомянутых выше осложнений, затрудняющих экзотермические туннельные переходы между неидентичными потенциальными ямами — необходимость нарушения принципа Франка — Кондона, существования электронно-ядерного взаимодействия. Скорость передачи энергии перехода окружению здесь не учитывается — предполагается, что она много больше скорости самого перехода.



Кондона чрезвычайно сильно (экспоненциально) зависит от расстояния туннелирования  $\Delta d$  и массы туннелирующей группы  $M$ :

$$F_{0,v_f} \propto f(v_f, \beta) \cdot \exp\left[-\frac{1}{1+\beta^2} \cdot \frac{M\omega_f}{\hbar} \cdot (\Delta d)^2\right], \quad (7)$$

где  $v_f = \frac{Q}{\hbar\omega_f}$ ,  $Q$  — теплота полимеризации,  $\beta = \sqrt{\omega_f/\omega_0}$ , функция  $f$  содержит полиномы Эрмита.

Для оценок мы приняли  $\frac{\omega_e}{2\pi} \sim 10^{15} \text{ сек}^{-1}$ ,  $\frac{\omega_f}{2\pi} \sim 1000 \text{ см}^{-1}$ ,  $\frac{\omega_0}{2\pi} \sim 100 \text{ см}^{-1}$ , взяли из опыта значение  $Q \approx 0,37 \text{ эв}$  (так что  $v_f = 3$ ). Однако весьма важная для расчетов величина  $\Delta d$  осталась неизвестной, ибо мы не смогли найти в литературе данных о геометрии кристаллов мономера формальдегида и даже о плотности твердого ФА при низких температурах. Ясно только, что плотность мономера должна быть меньше, чем плотность полимера, ибо расстояние между соседними молеку-

лами мономера ФА (плоскими треугольниками)  $\begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H} \end{matrix}$  определяет

ся относительно большими ван-дер-ваальсовскими радиусами атомов С и О, а расстояние между соседними  $\text{CH}_2\text{O}$ -группами в полимерной цепи — меньшими длинами валентных связей (в полиоксиметиле, например, длина  $\text{C—O}$  связи равняется  $1,43 \text{ \AA}$ , что отвечает при валентных углах, близких к тетраэдрическому, расстоянию между двумя соседними атомами С или О в полимерной цепи  $d_f \approx 2,4 \text{ \AA}$ ).

Экстраполяция к точке плавления значений плотности жидкого ФА при более высоких температурах дает  $\rho_0 \approx 1 \text{ г/см}^3$ , плотность полиоксиметилена  $\rho_f \approx 1,43 \text{ г/см}^3$ . Полагая  $\Delta d \approx d_f \cdot \left[\left(\frac{\rho_f}{\rho_0}\right)^n - 1\right]$ , где  $n = 1/3 \div 1$ , получаем очень широкий диапазон значений  $\Delta d \sim 0,3\text{—}1 \text{ \AA}$ .

Мы предпочли поэтому поступить следующим образом — взяли из опыта величину  $W_{of} \approx \frac{1}{\tau_0} \sim 10^2 \text{ сек}^{-1}$  и проверили, отвечает ли эта величина разумному значению  $\Delta d$  в предположении туннелирования группы  $\text{CH}_2\text{O}$ , как целого. Такой «обратный» расчет дал  $\Delta d \approx 0,4\text{—}0,5 \text{ \AA}$ , что не противоречит приведенным только что оценкам.

Заполнение образовавшейся при полимеризации «пустоты» соседними молекулами ФА происходит путем их туннельного, резонансного перехода между уровнями нулевых колебаний двух соседних эквивалентных ям  $b_{n+1} \rightarrow b_n$  (рис. 17), т. е. как бы за счет диффузии образующейся при полимеризации полости в решетке мономера.

Наблюдаемая скорость полимеризации лимитируется либо элементарным актом приращения нового звена полимерной цепи ( $0 \rightarrow f$ ), либо транспортом молекул мономера к концевому звену ( $0 \rightarrow 0$ )\*. Важно, однако, то, что при очень низких температурах оба этих процесса имеют квантовую природу и обусловлены туннельными переходами с уровня нулевых колебаний. При повышении температуры по мере заполнения более высоких колебательных уровней исходного и конечного состоя-

\* Транспорт молекул мономера к концевому звену (переход ФА из ямы  $b_{n+1}$  в яму  $b_n$ , диффузия полости) может идти в отличие от роста цепи ( $b_1 \rightarrow a$ ) как резонансный туннельный переход. Тем не менее, скорость такого перехода отнюдь не обязательно превышает скорость собственно роста цепи, ибо, как это видно из рис. 17, благодаря экзотермичности химической реакции ширина барьера при переходе  $b_1 \rightarrow a$  заметно меньше, чем при переходах  $b_{n+1} \rightarrow b_n$ .

ний все большую роль начинают играть надбарьерные переходы, и скорость реакции начинает подчиняться закону Аррениуса (при  $M=30$ ,  $E \sim 0,1$  эв и  $\Delta d \sim 0,5$  Å граница между туннельной и аррениусовской областями  $T_i \sim 25$  К).

Таким образом, хотя для точного расчета вероятности протекания при абсолютном нуле наблюдавшейся нами химической реакции полимеризации ФА пока недостает необходимых данных, полученные оценки находятся в разумном согласии с результатами опытов. Тем не менее, было бы, конечно, желательно хотя бы полуколичественно проанализировать и другие возможные модели и примеры происхождения низкотемпературного предела скорости этой и других химических реакций.

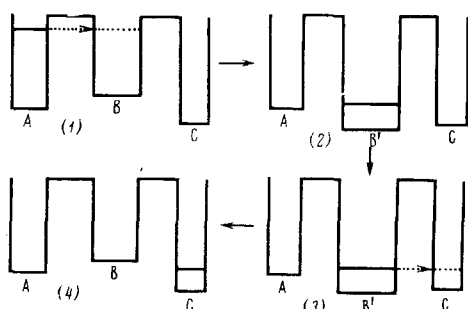


Рис. 18. Схематическое изображение переноса электрона от восстановителя (А) к окислителю (С), сопровождающегося конформационными переходами переносчика ( $B \rightleftharpoons B'$ )

Следует при этом иметь в виду, что при прочих равных условиях параметром, определяющим вклад туннельного эффекта в наблюдаемую скорость процесса, является произведение  $md^2$  (или  $\sqrt{m} \cdot d$  — см. формулу (5) для характерной «туннельной температуры»), где  $m$  — масса туннелирующей частицы, а  $d$  — расстояние туннелирования.

Если для электрона при низких температурах может оказать характерным туннелирование на десятки ангстрем, а для протона — на 1–2 Å, то для групп с молекулярным весом  $M$  непреодолимым для туннелирования, неиз-

менно медленным оказывается уже прохождение сквозь барьер шириной  $d \sim 1/\sqrt{M}$  Å. Не исключено поэтому, что мы счастливо «наткнулись» на формальдегид, который оказался одним из весьма редких удачных объектов, где удастся обнаружить и количественно исследовать туннелирование целых молекул или молекулярных групп.

Существенно, что наблюдавшиеся нами для низкотемпературной полимеризации ФА факты могут оказаться в известной мере модельными для уже упоминавшегося выше туннельного переноса электронов между сложными биомолекулами, когда такой перенос требует, как обязательно сопутствующего ему процесса, конформационной перестройки биомолекул. Хотя наличие подобного сложного переноса электрона и не наблюдалось до сих пор на опыте, но оно постулировалось<sup>15, 16</sup> как промежуточные звенья процесса, в котором меняется лишь местоположение электрона, но не геометрия валентных связей окислителя и восстановителя. Взаимодействие в условиях, когда возможность нерезонансного туннельного перехода электрона обеспечивается благодаря тому, что он сопровождается конформационными изменениями биологических макромолекул, иллюстрируется рис. 18<sup>15, 16</sup>.

Переход электрона от восстановителя (потенциальная яма А) к окислителю (яма С), идущий с выделением энергии  $Q$ , происходит при участии промежуточного переносчика. Равновесное состояние окисленной формы молекулы-переносчика описывается потенциальной ямой В, равновесное состояние ее восстановленной формы из-за поляризации среды — иное, и описывается потенциальной ямой В'. Попадание электрона в яму В — на уровень, резонансный с исходной ямой А, приводит

к поляризации среды и конформационному переходу  $B \rightarrow B'$ , и если в результате этого перехода новый электронный уровень в яме  $B'$  оказывается в резонансе с уровнем в яме  $C$ , то может произойти перенос электрона в  $C$  и обратный конформационный переход  $B' \rightarrow B$ .

Таким образом, нерезонансный переход электрона  $(1) \rightarrow (4)$  (см. рис. 18) рассматривается как сумма двух резонансных туннельных переходов электрона:  $(1) A \rightarrow B$  и  $(3) B \rightarrow C$  и двух конформационных превращений:  $B_1 \rightarrow B_2'$  и  $B_3' \rightarrow B_4$ . Основное выделение энергии при такой картине переходов происходит на стадии  $(3) \rightarrow (4)$  за счет конформационного перехода отдавшей электрон молекулы переносчика в равновесную для окисленной формы конфигурацию:  $B_3' \rightarrow B_4$ .

В соответствии с уже сказанным выше, диссипация выделяющейся энергии  $Q$  может обеспечиваться возбуждением либо фононов, либо таких нормальных колебаний в молекулах переносчиков, которые достаточно сильно связаны с электронным состоянием системы.

Скорость комбинированных электронно-конформационных переходов при снижении температуры должна, видимо, стремиться к некоторому пределу, подобно тому, как это описано выше для полимеризации ФА. Поскольку процессы описанного типа должны зависеть от разности энергий занятого электронного уровня восстановителя и вакантного уровня окислителя, то их регуляторами могут, по мнению авторов<sup>15, 16</sup>, служить мембранные потенциалы.

Но принципиальная значимость изложенных выше результатов, роль низкотемпературного туннелирования не только электронов и протонов, но и целых сегментов биомолекул или молекулярных групп отнюдь не исчерпывается такой важной проблемой молекулярной биологии, как связь электронных и конформационных переходов.

Детальное изучение явления низкотемпературного предела скорости химических реакций, расширение круга исследуемых реакций, продвижение в область еще более низких, чем 4 К, температур могут иметь и еще более широкое принципиальное значение. К примеру, наличие химических превращений при сверхнизких температурах заставляет гораздо серьезнее задуматься над тем, можно ли будет вернуть к жизни организм, подвергшийся длительному замораживанию в условиях, когда не исключено действие внешних инициаторов химических реакций (например, разных излучений).

Однако еще важнее другое — вблизи абсолютного нуля перестают играть роль столь важные в термодинамике химических реакций энтропийные факторы, и потому равновесия всех превращений смещены в сторону протекания экзотермических реакций — даже таких, в которых образуются высокоупорядоченные системы. Следует, вдобавок, иметь в виду возможность своеобразной авторегулировки направления таких спонтанных превращений — с большей вероятностью должны идти процессы с относительно малым тепловыделением (более близкие к резонансным), и по мере усложнения образующихся молекул возрастает вероятность диссипации выделяющейся энергии на внутримолекулярных степенях свободы. Правда, скорость реакций вблизи абсолютного нуля сильно снижена, но — применительно к процессам естественной эволюции — смело можно вспомнить слова Маяковского: «У меня, да и у вас в запасе — вечность, что нам стоит потерять часок — другой».

Вполне возможно, что в условиях космического холода при наличии инициирования космическим излучением могут — хотя и весьма медленно, но верно — идти процессы образования даже самых сложных молекул, вплоть до белков, и что медленные, но четко направленные в сторону наибольшего тепловыделения химические реакции при низких и

сверхнизких температурах могут играть определенную роль в процессах химической и биологической эволюции. Возникает возможность того, что можно назвать «холодной предысторией жизни».

#### ЛИТЕРАТУРА

1. D. G. Bourgin, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1929, № 15, 357.
2. С. З. Рогинский, Л. Розенкевич, Z. Phys. Chem., 10, B 47 (1930).
3. R. P. Bell, Proc. Roy. Soc. (A), 139, 466 (1933); 148, 241 (1935); 158, 128 (1937).
4. В. И. Гольданский, ДАН, 124, 1261 (1959).
5. В. И. Гольданский, ДАН, 127, 1037 (1959).
6. V. G. Levich, Kinetics of Reactions with Charge Transport (from Physical Chemistry, ed. H. Eyring, D. Henderson, W. Jost, v. 9—b.), Academic Press, N. Y., 1970, p. 985.
7. Р. Р. Догонадзе, А. М. Кузнецов, Кинетика химических реакций в полярных растворителях, В сб. Физическая химия. Кинетика, II (Сер. Итоги науки и техники), ВИНТИ, М., 1973.
8. О. С. Якимченко, Я. С. Лебедев, Int. J. Radiat. Phys. Chem., 3, 17 (1971).
9. R. De Vault, B. Chance, Biophys. J., 6, 825 (1966).
10. B. Chance, R. De Vault, V. Legallais, L. Mela, T. Yonetani, Fast Reactions and Primary Processes in Chemical Kinetics, Nobel Symposium 5, Stockholm, 1967, p. 437.
11. Л. Н. Григоров, Кандид. диссерт., М., 1970.
12. К. И. Замаев, Р. Ф. Хайрутдинов, А. И. Михайлов, В. И. Гольданский, ДАН, 199, 650 (1971).
13. Р. Ф. Хайрутдинов, А. И. Михайлов, К. И. Замаев, ДАН, 200, 905 (1971).
14. А. И. Михайлов, ДАН, 197, 136 (1971).
15. Л. Н. Григоров, Д. С. Чернавский, Биофизика, 17, 195 (1972).
16. L. A. Blumenfeld, D. S. Chernavskii, J. Theor. Biol., 39, 1 (1973).
17. R. B. Mesrobian, R. Adler, D. C. Ballantine, J. I. Diens, J. Chem. Phys., 22, 565 (1964).
18. М. Мага, Химия и технология полимеров, 1960, № 7—8.
19. P. G. Garrat, Polymer, 3, 323 (1962).
20. М. Мага, Химия и технология полимеров, 1963, № 3.
21. S. Okamura, Chimia, 1, 9 (1963).
22. А. Шапиро, Химия и технология полимеров, 1964, № 4.
23. М. А. Брук, Сб. Успехи химии полимеров, М., 1966, стр. 42.
24. Х. Моравец, Сб. Физика и химия твердого состояния органических соединений, «Мир», М., 1967, стр. 242.
25. Н. Н. Семенов, Н. С. Ениколопан, В. И. Гольданский, Revue de Chimie, 7, 501 (1962).
26. И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Н. С. Ениколопан, С. Ф. Терехова, Г. М. Трофимова, Industrial Uses of Large Radiation Sources, IAEA, Vienna, v. I, 193 (1963).
27. I. M. Barkalov, V. I. Goldanskii, N. S. Enikolopyan, S. F. Terekhova, G. M. Trofimova, J. Polym. Sci., 1963, C, 897, 909.
28. И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Н. С. Ениколопан, С. Ф. Терехова, Г. М. Трофимова, Высокомолекуляр. соед., 6, 92, 98 (1964).
29. И. Г. Гусаковская, В. И. Гольданский, Химия высоких энергий, 2, 46 (1968).
30. Д. А. Крицкая, А. Н. Пономарев, В. Л. Тальрозе, Там же, 2, 54 (1968).
31. М. А. Брук, В. Ф. Громов, И. В. Черных, П. М. Хомиковский, А. Д. Абкин, Высокомолекуляр. соед., 8, 961 (1966).
32. И. М. Баркалов, Д. А. Гареева, В. И. Гольданский, Н. С. Ениколопан, Ал. Ал. Берлин, Там же, 8, 1140 (1966).
33. М. А. Брук, К. К. Чуйко, Л. В. Ерошина, В. А. Аулов, А. Д. Абкин, Там же, 14, А, 794 (1972).
34. В. И. Муромцев, Р. А. Асатурян, М. А. Брук, А. Д. Абкин, И. Г. Ахведиани, Химия высоких энергий, 3, 252 (1969).
35. Е. И. Финкельштейн, А. Д. Абкин, Э. Я. Горбатов, Там же, 3, 466 (1969).
36. Е. И. Финкельштейн, А. Д. Абкин, Там же, 3, 447 (1969).
37. Е. И. Финкельштейн, А. Д. Абкин, Там же, 3, 449 (1969).
38. Е. И. Финкельштейн, А. Д. Абкин, Высокомолекуляр. соед. IIA, 855 (1969).
39. А. Д. Абкин, П. М. Хомиковский, Е. В. Волкова, В. И. Луховицкий, Журнал ВХО им. Д. И. Менделеева, 18, 246 (1973).
40. А. Д. Абкин, А. П. Шейнкер, Г. Н. Герасимов, В кн. Радиационная химия полимеров, ред. В. А. Каргин, «Наука», М., 1973.

41. Д. П. Кирюхин, А. М. Каплан, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, *Высокомол. соед.*, 12Б, 491 (1970).
42. Д. П. Кирюхин, А. М. Каплан, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, *ДАН*, 199, 857 (1971).
43. Д. П. Кирюхин, А. М. Каплан, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, *Высокомол. соед.*, 14А, 2115 (1972).
44. Д. П. Кирюхин, А. М. Каплан, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, *ДАН*, 206, 147 (1972).
45. В. И. Гольданский, М. Д. Франк-Каменецкий, И. М. Баркалов, *ДАН*, 211, 133 (1973).
46. Д. П. Кирюхин, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, *Высокомол. соед.*, 16Б, 565 (1974).
47. Н. Н. Семенов, *Химия и технология полимеров*, 1960, № 7—8.
48. V. A. Benderskii, V. Kh. Brikenstein, V. L. Broude, A. G. Lavrushko, *Solid State Comm.*, 15, 1235 (1974).
49. А. А. Овчинников, *ЖЭТФ*, 57, 263 (1969).
50. А. А. Овчинников, Н. С. Эрихман, *ЖЭТФ*, 61, 2391 (1971).
51. В. Л. Тальрозе, А. К. Любимова, *ДАН*, 86, 909 (1952).
52. В. Н. Кондратьев, Е. Е. Никитин, *Кинетика и механизм газофазных реакций*, «Наука», М., 1974, Гл. X (автор главы В. Л. Тальрозе).
53. В. И. Гольданский, Д. П. Кирюхин, И. М. Баркалов, *Химия высоких энергий*, 8, 279 (1974).
54. B. R. Henry, M. Kasha, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 19, 161 (1968); перевод *Усп. физ. наук*, 108, 118 (1972).
55. W. Siebrand, *J. Chem. Phys.*, 46, 440 (1967).
56. S. H. Lin, H. Eyring, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 69, 3192 (1972).

Ин-т химической физики АН СССР,  
Москва

---