

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

# УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 4

АПРЕЛЬ — 1977 г.

ТОМ XLVI

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ  
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 542.91 : 547.539.16 : 546.2.2

## ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ПРОЦЕССЫ С УЧАСТИЕМ РАДИКАЛОВ И ТРИПЛЕТНЫХ МОЛЕКУЛ В РАСТВОРАХ

*Р. З. Сагдеев, К. М. Салихов, Ю. Н. Молин*

Рассмотрены результаты работ по влиянию постоянного магнитного поля на реакции с участием свободных радикалов и триплетных молекул в растворах. Изложены теоретические основы влияния магнитного поля на процессы рекомбинации свободных радикалов (с учетом спиновых эффектов) и тушения триплетов. Теоретические модели сопоставлены с экспериментальными результатами.

Библиография — 95 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	569
II. Механизмы влияния магнитного поля на химические реакции в рамках модели рекомбинации радикальных пар в «клетке» . . . . .	571
III. Динамика спинов радикальных пар . . . . .	573
IV. Феноменологические модели рекомбинации радикалов в «клетке» . . . . .	576
V. Приближенные расчеты эффекта магнитного поля в радикальных реакциях . . . . .	577
VI. Обобщение теории диффузионной рекомбинации радикальных пар и радикалов в гомогенных растворах . . . . .	579
VII. Уравнения, описывающие рекомбинацию радикалов в рамках экспоненциальной модели . . . . .	582
VIII. Спиновые эффекты в радикальных реакциях . . . . .	583
IX. Экспериментальные результаты по влиянию магнитного поля на радикальные реакции . . . . .	586
X. Процессы с участием триплетных молекул . . . . .	592
XI. Другие системы . . . . .	598
XII. Заключение . . . . .	599

## I. ВВЕДЕНИЕ

Поиски эффектов магнитного поля в кинетике химических реакций ведутся еще с конца прошлого века. Тем не менее круг систем, в которых наблюдались достоверные эффекты, до последнего времени был весьма ограничен.

В 1913 г. было обнаружено влияние магнитного поля на флуоресценцию паров иода<sup>1</sup>. Этот эффект был интерпретирован Франком и Гро-трианом<sup>2</sup> как результат изменения в магнитном поле скорости конкури-

© Издательство «Наука»,  
«Успехи химии», 1977 г.

рующего безызлучательного процесса — магнитной предиссоциации. С тех пор магнитная предиссоциация молекул неизменно привлекала внимание исследователей (см. например, <sup>3-8</sup>). Однако молекулы иода продолжают, по-видимому, оставаться пока единственным примером, для которого экспериментально изучена магнитная предиссоциация.

Влияние магнитной предиссоциации непосредственно на скорость химической реакции удалось наблюдать в<sup>9</sup>. В этой работе обнаружено, что катализируемая парами I<sub>2</sub> фотоизомеризация бутена-2 ускоряется при наложении магнитного поля напряженностью 85 кэ.

Внимание многих исследователей привлекали магнитные эффекты в гетерогенных каталитических реакциях. Эти работы, однако, не привели к определенным воспроизводимым результатам (см. например, <sup>10</sup>), за исключением *ортого* — *пара*-конверсии водорода <sup>11, 12</sup>.

Еще одним интересным примером влияния магнитного поля на физико-химические процессы является ускорение гибели позитрония (см. <sup>13</sup>). Зеемановское взаимодействие позитрония с магнитным полем смешивает *ортого*- и *пара*-состояния и тем самым уменьшает время жизни долгоживущего триплетного состояния.

Поиски влияния магнитного поля на реакции в растворах до последнего времени, как правило, приводили к отрицательным результатам, а сообщение о наблюдении эффекта часто не подтверждалось последующими экспериментами. В своем обзоре <sup>14</sup>, охватывающем исследования до 1945 г., Селвуд отметил только одну работу <sup>15</sup>, в которой наблюдалось влияние магнитного поля на скорости гомогенных реакций. Эффекты порядка нескольких процентов были найдены в тех реакциях, в ходе которых изменялась суммарная магнитная восприимчивость системы. Эта работа цитировалась впоследствии во многих статьях. Однако и эти результаты были поставлены под сомнение. Авторам работы <sup>16</sup> при повторении экспериментов для двух реакций, наиболее чувствительных по данному <sup>15</sup> к магнитному полю, подтвердить эффект не удалось. Селвуд сообщил также <sup>14</sup>, что он пытался воспроизвести некоторые результаты патентной литературы по управлению химическими реакциями магнитным полем. Во всех случаях были получены отрицательные результаты.

Сообщения о наблюдении эффектов магнитного поля, которые не подтверждались другими авторами, появлялись и впоследствии. Так, в <sup>17</sup> сообщалось о восьмикратном замедлении полимеризации стирола в поле 16 000 э при 80° С. В работе <sup>18</sup> этот эффект воспроизвести не удалось. Магнитное поле не влияло также на скорость разложения перекиси бензоила <sup>19</sup> — инициатора полимеризации стирола.

Подобное положение вызывало скептическое отношение к проблеме в целом. Этому же способствовало длительное отсутствие каких-либо идей о возможных физических механизмах заметного влияния магнитного поля на химические реакции в растворах. Теоретически рассматривалась возможность смещения химического равновесия за счет изменения магнитной восприимчивости в ходе реакции <sup>20</sup>. Даже в наиболее благоприятных случаях относительное изменение константы равновесия по этим оценкам не превышало 10<sup>-4</sup> при комнатной температуре.

Неоднократно обсуждалась идея о влиянии ориентирующего действия магнитного поля на электронные спины свободных радикалов или других парамагнитных частиц. Однако при обычных условиях эксперимента (комнатная температура, магнитные поля до 10 000 э) Больцмановская разность вероятностей различных спиновых ориентаций слишком мала, чтобы привести к заметным эффектам.

Наконец, рассматривалась возможность ориентации молекул как целиком в магнитном поле, что тем или иным способом могло бы повлиять

на их химическую реакционную способность. Этот эффект, как показано в<sup>21</sup>, может оказаться существенным для очень больших молекул (или конгломератов молекул) с анизотропной магнитной восприимчивостью (например, для молекул ДНК, для реакций в жидких кристаллах). Имеются экспериментальные наблюдения влияния магнитного поля на реакции в жидких кристаллах<sup>22</sup>. Однако в общем случае этот эффект не может играть сколько-нибудь заметную роль.

Все сказанное привело к тому, что лет десять назад большинство исследователей считало, что магнитное поле не может оказывать заметного влияния на реакции в растворах, за исключением, может быть, биологических систем. В последнее время, однако, отношение к проблеме коренным образом изменилось. Этому способствовало обнаружение двух явлений. Во-первых, были найдены магнитные эффекты в процессах с участием триплетных экситонов в твердых телах<sup>23-25</sup> (подробное обсуждение этих процессов содержится в обзорной статье Соколика и Франкевича<sup>26</sup>). Эти работы дали толчок поискам аналогичных эффектов в растворах. Во-вторых, было открыто явление химической поляризации ядер<sup>27, 28</sup> и дано его объяснение<sup>29, 30</sup>, что позволило сформулировать четкий физический механизм возможного влияния магнитного поля на radicalные химические реакции в растворах.

В последние годы выполнен ряд экспериментальных исследований по влиянию магнитного поля на химические реакции свободных радикалов и на процессы с участием триплетных возбужденных молекул в растворах. Разработана достаточно детальная теория влияния магнитного поля на скорости этих процессов, существенной особенностью которой является учет клеточных эффектов, свойственных реакциям в растворах. В данном обзоре суммируются результаты этих работ.

## II. МЕХАНИЗМЫ ВЛИЯНИЯ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В РАМКАХ МОДЕЛИ РЕКОМБИНАЦИИ РАДИКАЛЬНЫХ ПАР В «КЛЕТКЕ»

Рассмотрим сначала radicalные реакции — наиболее широкий класс химических реакций, в которых можно ожидать влияния магнитного поля. Это влияние, как теперь известно, может возникать на стадии реакции рекомбинации\* двух радикалов, оказавшихся в одной «клетке» и образующих radicalную пару (РП). «Клетка» понимается в довольно широком смысле — это некоторая область эффективной рекомбинации радикалов данной пары друг с другом<sup>31</sup>. Пока два радикала находятся в этой области, вероятность их реакции с другими молекулами пренебрежимо мала по сравнению с вероятностью их рекомбинации между собой. За время жизни в «клетке» радикалы могут испытывать многократные повторные столкновения. В теории radicalных реакций в растворах различают два случая рекомбинации в клетке. Первый — это рекомбинация коррелированных РП, т. е. РП в определенном спиновом состоянии — синглетном или триплетном. Такие РП возникают, например, в результате мономолекулярного распада под действием тепла, света или ионизирующего излучения. Второй случай представляет реакция некоррелированных РП (так называемый случай F-пар), когда рекомбинируют два случайным образом встретившихся радикала. В таких парах статистический вес синглетного состояния равен 1/4, а триплетного — 3/4. Реакция рекомбинации РП селективна по спину и, как правило, происходит из синглетного состояния. Поэтому вероятность реакции из-

\* Термин «рекомбинация» применяется здесь в широком смысле и включает также реакции диспропорционирования.

менится, если за время жизни РП в клетке произойдет изменение ее мультиплетности (см. рис. 1).

Остановимся более подробно на обсуждении механизмов синглет-триплетных ( $S \rightarrow T$ ) переходов в РП, так как, согласно результатам теоретического рассмотрения, именно скорости этих переходов могут быть чувствительны к внешнему магнитному полю. Впервые физически обоснованную идею о возможном механизме влияния магнитного поля на синглет-триплетные переходы в РП высказал в 1969 г. Броклехурст<sup>32</sup>. Он рассмотрел типичный для радиационной химии элементарный процесс рекомбинации электрона (или анион-радикала) со своим материн-

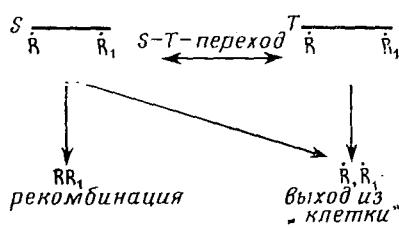


Рис. 1. Схема процессов, протекающих при рекомбинации РП в «клетке». Эффективность рекомбинации синглетной РП уменьшается за счет  $S \rightarrow T$ -перехода. Триплетная РП может рекомбинировать только после  $T \rightarrow S$ -перехода

ским катион-радикалом. Эти две частицы, согласно<sup>32</sup>, образуют синглетную РП, поскольку исходная ионизируемая молекула была в синглетном состоянии. По предположению Броклехурста, переход пары в триплетное состояние может произойти вследствие релаксации электронных спинов. Поскольку времена электронной парамагнитной релаксации радикалов могут зависеть от напряженности магнитного поля, магнитное поле может оказывать влияние на отношение выхода синглетных и триплетных возбужденных молекул, образующихся в результате рекомбинации этих ион-радикалов. Хотя теперь ясно, что в случае свободных радикалов или ион-радикалов имеются более эффективные механизмы, вызывающие синглет-триплетные переходы, идея Броклехурста не утратила своего значения для предсказания эффектов поля в системах с короткими временами парамагнитной релаксации. Она нашла применение при разработке теорий влияния магнитного поля на тушение триплетных возбужденных состояний в растворах<sup>33</sup>.

Определяющий шаг в формулировке наиболее существенных механизмов  $S \rightarrow T$ -переходов в РП был сделан в 1971 г. уже на базе достижений в области химической поляризации ядер Лоулером и Эвансом<sup>34</sup>. Они первыми сформулировали идею о том, что синглет-триплетные переходы в РП, привлекаемые для объяснения химической поляризации ядер должны сказываться и на вероятности рекомбинации радикалов пары. Лоулер и Эванс рассмотрели два механизма синглет-триплетного перехода в паре: за счет различия зеемановских частот радикалов ( $\Delta g$ -механизм) и за счет сверхтонкого взаимодействия (СТВ-механизм), и показали, что эффективность обоих механизмов зависит от напряженности магнитного поля. Впоследствии эти механизмы были детально рассмотрены в ряде работ. Проявление  $\Delta g$ -механизма было проанализировано в работах<sup>35-40</sup>, а СТВ-механизма — в работах<sup>38, 41-48</sup>.

В рамках  $\Delta g$ -механизма синглетное состояние РП смешивается только с одним из триплетных состояний  $T_0$  с нулевой проекцией суммарного спина неспаренных электронов РП на направление внешнего магнитного поля, т. е. индуцируются только  $S \rightarrow T_0$ -переходы. Этот механизм не затрагивает двух триплетных состояний  $T_{+1}$  и  $T_{-1}$ . Существо  $\Delta g$ -механизма эволюции РП демонстрирует рис. 2. Синглетное спиновое состояние РП

схематически можно изобразить в виде двух магнитных моментов, прецессирующих вокруг направления поля  $H_0$ , таким образом, что их сумма сохраняется равной нулю (рис. 2а). В тройном состоянии суммарный спин РП равен 1. Поэтому состояние  $T_0$  можно изобразить с помощью модели, представленной на рис. 2б. Если ларморовские частоты прецессии спиновых моментов радикалов пары отличаются, то в ходе прецессии периодически будут происходить переходы между двумя взаимными конфигурациями векторов, изображенными на рис. 2, т. е. различие ларморовских частот спинов РП ведет к  $S-T_0$ -конверсии. Частота этих переходов пропорциональна разности ларморовских частот радикалов пары и растет линейно с напряженностью внешнего постоянного магнитного поля.

Проявление СТВ-механизма конверсии РП в сильных магнитных полях ( $\geq 1000$  э) сходно с  $\Delta g$ -механизмом: вызванное СТВ локальное поле, добавляясь к внешнему, создает разность частот прецессии спиновых моментов неспаренных электронов РП, что ведет к  $S-T_0$ -переходу. Однако в слабых внешних магнитных полях, сравнимых с локальным полем, обнаруживается принципиальное отличие этих двух механизмов: СТВ начинает индуцировать переходы из синглетного состояния во все три тройплетных состояния. Качественное отличие СТВ-механизма связано с тем, что спиновые магнитные моменты неспаренных электронов РП прецессируют вокруг суммарного внешнего и локального (СТВ) полей. В сильных внешних полях направление суммарного поля практически совпадает с направлением внешнего магнитного поля, и поэтому проекции спиновых моментов электронов на  $H_0$  сохраняются. В слабых же полях суммарное поле по своему направлению не совпадает с внешним, и в результате появляется возможность переходов не только в  $T_0$ , но и в  $T_{\pm 1}$ -состояния.

Таким образом, в настоящее время получили признание два основных механизма влияния внешнего магнитного поля на кинетику radicalных химических реакций:  $\Delta g$ - и СТВ-механизмы. В первом случае с ростом напряженности поля усиливается само взаимодействие, ответственное за синглет-тройплетные переходы РП в клетке. Во втором — эффект поля связан с зависимостью от напряженности поля числа эффективно работающих каналов синглет-тройплетных переходов для РП в «клетке».

### III. ДИНАМИКА СПИНОВ РАДИКАЛЬНЫХ ПАР

Рассмотрим процесс синглет-тройплетной эволюции РП. Для  $\Delta g$ -механизма получена следующая вероятность  $S-T_0$ -перехода<sup>34-40</sup>:

$$p_{ST_0} = \sin^2 \left( \frac{1}{2} \Delta g \beta \hbar^{-1} H_0 t \right), \quad (1)$$

где  $\Delta g$  — разность  $g$ -факторов радикалов пары,  $\beta$  — магнетон Бора. Отсюда видно, что РП осциллирует между  $S$ - и  $T_0$ -состояниями с частотой

$$\omega_{ST_0} = |\Delta g| \beta \hbar^{-1} H_0. \quad (2)$$

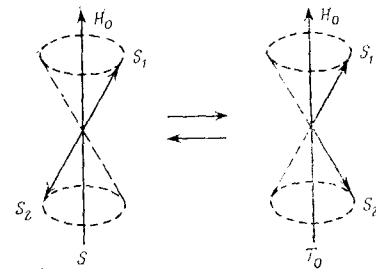


Рис. 2. Схема  $S-T_0$ -конверсии,  $\Delta g$ -механизм. Различие ларморовских частот прецессии спинов  $S_1$  и  $S_2$  приводит к переходам между  $S$ - и  $T_0$ -состояниями РП

При малых временах, когда  $\omega_{st_0}t < 1$ , вероятность  $S-T_0$ -перехода квадратично зависит от напряженности магнитного поля  $H_0$ :

$$p_{ST_0} \approx \frac{1}{4} (g_1 - g_2)^2 \beta^2 \hbar^{-2} H_0^2 t^2. \quad (3)$$

За большой промежуток времени  $\omega_{st_0}t > 1$  РП в среднем поровну распределяется между  $S$ - и  $T_0$ -состояниями.

Синглет-триплетная эволюция РП в случае СТВ-механизма носит более сложный характер, так как в этом случае могут происходить переходы во все триплетные состояния, причем переходы по разным каналам интерферируют друг с другом. Сравнительно простые результаты получаются только при малых временах, когда  $|A| \cdot t < 1$  ( $A$  — константа изотропного СТВ), и переходы по различным каналам складываются аддитивным образом. В этом случае взаимодействие неспаренных электронов со всеми магнитными ядрами можно характеризовать одной, среднеквадратичной константой СТВ<sup>45</sup>:

$$A_{\text{эфф}} = \left\{ \sum_k A_{1k}^2 + \sum_n A_{2n}^2 \right\}^{1/2}, \quad (4)$$

где  $A_{1k}$  и  $A_{2n}$  — константы СТВ радикалов пары. В нулевом внешнем магнитном поле вероятность конверсии РП из синглетного состояния в триплетное равна

$$p_{ST}^0 \approx \frac{3}{16} A_{\text{эфф}}^2 t^2. \quad (5)$$

Соответственно для сильных полей, когда  $g\beta\hbar^{-1}H_0 > A_{\text{эфф}}$ , получено

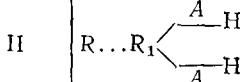
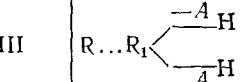
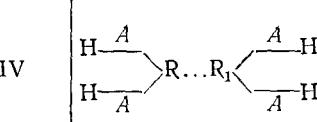
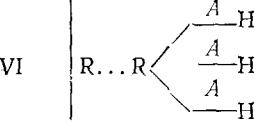
$$p_{ST}^\infty \approx \frac{1}{16} A_{\text{эфф}}^2 t^2. \quad (6)$$

Таким образом, для РП с достаточно короткими временами жизни, т. е. при выполнении условия  $A_{\text{эфф}} \cdot t < 1$ , отношение вероятностей  $S-T$ -переходов в нулевом поле и в сильном равно 3, что в точности соответствует числам каналов конверсии, эффективно работающих в слабых и сильных полях.

Для произвольных времен жизни расчеты вероятности  $S-T$ -переходов РП становятся более сложными даже в этих предельных случаях нулевого и сильного полей. Поэтому расчеты были проведены только для простейших модельных РП<sup>44-47</sup>. В табл. 1 приведены вероятности  $S-T$ -переходов для некоторых систем. Как и следовало ожидать, для малых времен эти расчеты дают  $p_{ST}^0 = 3p_{ST}^\infty$ . Однако для сравнительно долгоживущих РП обнаруживается весьма любопытная особенность СТВ-механизма: вероятность  $S-T$ -переходов в слабых полях, когда работают три интерферирующих канала конверсии  $S-T_0, T_{+1}, T_{-1}$ , иногда может быть меньше, чем в сильных полях, когда работает только один канал  $S-T_0$ . Такие аномальные свойства обнаруживают РП с номерами V и VI в табл. 1. Подробное обсуждение этой особенности СТВ-механизма дано в работе<sup>46</sup>.

Приведенные выше результаты получены в предположении, что обменное взаимодействие неспаренных электронов РП несущественно. Это соответствует исходной модели, в которой  $S-T$ -переходы происходят не в момент непосредственного контакта радикалов пары, а в промежутке между двумя их повторными столкновениями, когда расстояния между неспаренными электронами достаточно велики и обменный интеграл  $J$

ТАБЛИЦА 1  
Вероятность  $S-T$ -переходов индуцированных сверхтонким взаимодействием  
(спин ядер  $I=1/2$ )

Номер пары	РП	$P_{ST}^0$	$P_{ST}^\infty$
I	$H-A-R \dots R_1-A-H$	$\frac{3}{16} \sin^2(At) + \frac{3}{4} \sin^2\left(\frac{A}{2}t\right)$	$\frac{1}{2} \sin^2\left(\frac{1}{2}At\right)$
II		$\frac{2}{3} \sin^2\left(\frac{3}{4}At\right)$	$\frac{1}{2} \sin^2\left(\frac{1}{2}At\right)$
III		$\frac{2}{3} \sin^2\left(\frac{\sqrt{3}}{4}At\right) + \frac{1}{3} \sin^2\left(\frac{\sqrt{3}}{2}At\right)$	$\frac{1}{2} \sin^2\left(\frac{1}{2}At\right)$
IV		$\frac{20}{27} \sin^2\left(\frac{3}{4}At\right) + \frac{4}{27} \sin^2\left(\frac{3}{2}At\right)$	$\frac{1}{2} \sin^2\left(\frac{A}{2}t\right) + \frac{1}{8} \sin^2(At)$
V	$R \dots R_1-A-H$	$\frac{3}{4} \sin^2\left(\frac{A}{2}t\right)$	$\sin^2\left(\frac{A}{4}t\right)$
VI		$\frac{15}{32} \sin^2(At) + \frac{3}{8} \sin^2\left(\frac{A}{2}t\right)$	$\frac{1}{4} \sin^2\left(\frac{3}{4}At\right) + \frac{3}{4} \sin^2\left(\frac{A}{4}t\right)$

мал. Однако можно ожидать, что в некоторых случаях обменное взаимодействие будет существенным, и это изменит динамику процесса. В частности, такая ситуация может иметь место в бирадикальных системах<sup>49</sup>.

Сравнительно легко можно предсказать характер влияния обменного взаимодействия на  $S-T$ -переходы для  $\Delta g$ -механизма. Действительно, без учета обменного взаимодействия уровни энергии  $S$ - и  $T_0$ -состояний совпадают, так что переходы происходят между двумя резонансными уровнями. Обменное взаимодействие расщепляет  $S$ - и  $T_0$ -уровни, выводит их из резонанса и уменьшает вероятность  $S-T$ -конверсии<sup>37</sup>.

В случае СТВ-механизма влияние обменного взаимодействия на зависимость  $S-T$ -смешивания от поля качественно отличается: эффективность  $S-T$ -переходов проходит через максимум в области таких магнитных полей, в которых зеемановское расщепление триплетных уровней сравнивается с величиной синглет-триплетного расщепления и синглет оказывается в резонансе с одним из триплетных состояний  $T_+$  или  $T_-$ .

Однако обменное взаимодействие перестает играть роль в процессе синглет-триплетных переходов, если времена жизни РП в «клетке» достаточно малы. Действительно, можно показать, что для короткоживущих РП, когда  $(\omega_{ST_0}^2 + 4J^2)^{1/2}t < 1$ , вероятность конверсии за счет  $\Delta g$ -механизма не зависит от  $J$  и совпадает с результатом (3) для  $J=0$ . Аналогичным образом и в случае СТВ-механизма синглет-триплетной конверсии для короткоживущих РП, когда  $(A_{\text{эфф}}^2 + J^2)^{1/2}t < 1$ , результаты (5) и (6) остаются справедливыми независимо от обменного взаимодействия.

Таким образом, для  $\Delta g$ -механизма конверсии имеется полное описание динамики спинов РП. Для СТВ-механизма проведены расчеты зависимости конверсии РП от напряженности поля в простейших системах,

которые позволили выявить некоторые общие закономерности синглет-триплетной эволюции РП. Однако в общем случае для количественного обсуждения эффектов, обусловленных СТВ-механизмом, по-видимому, необходимо проводить расчеты для каждой конкретной пары радикалов, так как вероятность конверсии существенно зависит от числа магнитных ядер, от величин и знаков констант СТВ.

#### IV. ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ РЕКОМБИНАЦИИ РАДИКАЛОВ В «КЛЕТКЕ»

Для феноменологического описания рекомбинации радикалов в «клетке» рассматриваются две модели: диффузионная<sup>31</sup> и экспоненциальная<sup>25, 29</sup>. Согласно диффузионной модели, «клеткой» для РП является область с радиусом  $\sim 10^{-7}$  см, а время жизни радикалов в «клетке» определяется временем диффузионного прохождения радикалами этой области. Для растворов, в которых коэффициент диффузии радикалов равен  $10^{-5}$  см<sup>2</sup>·сек<sup>-1</sup>, время жизни радикалов в «клетке» составляет  $10^{-9}$ — $10^{-10}$  сек<sup>31</sup>. Это время может существенно возрасти, например, для растворов с большой вязкостью. Реакция рекомбинации РП рассматривается феноменологически. Принимается, что имеется реакционная область, заключенная между двумя близкими сферами с радиусами  $r_0$  —  $a$  и  $r_0$ , и что в реакционной области рекомбинация синглетных РП характеризуется мономолекулярной константой  $k$ , сек<sup>-1</sup>.

Радикалы с высокой реакционной способностью рекомбинируют при первом же контакте друг с другом, если РП оказывается в синглетном состоянии. Однако, если реакционная способность не столь велика, помимо первого контакта в суммарную вероятность рекомбинации вклад вносят и повторные столкновения радикалов пары. Синглет-триплетные переходы в рамках диффузионной модели происходят в промежутках между столкновениями.

Статистика повторных столкновений радикалов в «клетке» была подробно рассмотрена Нойесом<sup>31</sup>. На основании численных расчетов повторных столкновений молекул в рамках «прыжков», (так называемая flight model) Нойесом предложена следующая аппроксимация для статистического веса  $f(t)$  радикалов в «клетке», которые испытывают повторную встречу через время  $t$ , если в начальный момент расстояние между радикалами пары превышает радиус их столкновения на длину одного элементарного прыжка<sup>50</sup>:

$$f(t)dt = \frac{0,24}{\tau} \frac{dt}{(t/\tau + 0,44)^{3/2}}, \quad (7)$$

где  $\tau$  есть среднее время одного элементарного прыжка, типичное значение которого  $\tau \sim 10^{-11}$  сек.

Экспоненциальная модель рекомбинации по своим физическим предпосылкам существенно отличается от диффузионной. В этой модели повторные столкновения радикала не учитываются и принимается, что синглет-триплетные переходы осуществляются непосредственно в реакционной зоне. Выход радикалов из «клетки» описывается как мономолекулярный распад пары с пуссоновским распределением по временам жизни РП

$$f(t)dt = \frac{dt}{\tau_c} \exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right), \quad (8)$$

где  $\tau_c$  является средним временем жизни РП в «клетке». С процессом выхода из «клетки» конкурирует рекомбинация РП из синглетного терма. Описанная модель нашла применение в теории явления химической поляризации ядер<sup>29</sup> и в теории триплет-триплетной аннигиляции электронно-возбужденных состояний в кристаллах<sup>30</sup>.

Экспоненциальная модель может адекватно описывать кинетику рекомбинации РП в «клетке» в ряде ситуаций. Если в растворе содержится большое количество ловушек для радикалов, то вероятность повторного контакта двух данных радикалов становится пренебрежимо малой, и рекомбинация в «клетке» будет соответствовать экспоненциальной модели. Эта модель может быть полезной и тогда, когда радикалы удерживаются в «клетке» в результате образования комплексов или благодаря кулоновскому притяжению (в случае рекомбинации ион-радикалов).

#### V. ПРИБЛИЖЕННЫЕ РАСЧЕТЫ ЭФФЕКТА МАГНИТНОГО ПОЛЯ В РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЯХ

Для приближенных оценок характера и масштаба полевой зависимости вероятности рекомбинации радикалов в «клетке» в рамках диффузионной модели достаточно ограничиться учетом одного повторного столкновения. Тогда можно рассчитать усредненную по ансамблю РП вероятность  $S-T$ -перехода, воспользовавшись, например, распределением (7) по временам повторных столкновений. В рамках экспоненциальной модели для такой оценки следует найти усредненную с помощью распределения (8) вероятность  $S-T$ -переходов за время жизни радикалов в «клетке» без учета рекомбинации. Можно предполагать, что эффективность рекомбинации РП пропорциональна усредненной заселенности синглетного состояния РП. Результаты точных расчетов подтверждают разумность этого предположения.

Обсудим результаты оценок для исходной синглетной РП. Для вероятности  $S-T_0$ -переходов, индуцированных  $\Delta g$ -механизмом, получено

а) в рамках экспоненциальной модели<sup>34</sup>:

$$\bar{p}_{ST_0} = \frac{1}{2} \frac{\omega_{ST_0}^2 \tau_c^2}{1 + \omega_{ST_0}^2 \tau_c^2}; \quad (9)$$

б) в рамках диффузионной модели<sup>50</sup>:

$$\bar{p}_{ST_0} = 0,30 \sqrt{\omega_{ST_0} \tau}. \quad (10)$$

Отметим, что последний результат получен при дополнительном предположении о малости величины под знаком корня, которое в большинстве случаев выполняется.

Для свободных радикалов типичные значения разности  $g$ -факторов равны  $\Delta g \sim 10^{-4} - 10^{-3}$ . Считая, что времена жизни РП в «клетке» лежат в интервале  $\tau_c \sim 10^{-10} - 10^{-9}$  сек, а  $\tau \sim 10^{-11}$  сек получаем, что  $\Delta g$ -механизм должен оказывать сравнительно слабое влияние на вероятность рекомбинации радикалов в лабораторных полях  $H_0 \sim 10^4$  э. Однако при увеличении вязкости на один-два порядка или для систем с большей разницей  $g$ -факторов эффекты магнитного поля могут оказаться значительными.

В табл. 2 и 3 суммированы результаты расчетов усредненной вероятности  $S-T$ -переходов для СТВ-механизма в тех же системах, для которых в табл. 1 приведены решения динамических задач синглет-трипл-

ТАБЛИЦА 2

Усредненная вероятность  $S-T$ -перехода РП для диффузионной модели с учетом только одного столкновения ( $A\tau_c < 1$ )

Номер пары	$\overline{p}_{ST}^0$	$\overline{p}_{ST}^\infty$	Номер пары	$\overline{p}_{ST}^0$	$\overline{p}_{ST}^\infty$
I	$0,30 \sqrt{A\tau_c}$	$0,15 \sqrt{A\tau_c}$	IV	$0,34 \sqrt{A\tau_c}$	$0,20 \sqrt{A\tau_c}$
II	$0,24 \sqrt{A\tau_c}$	$0,15 \sqrt{A\tau_c}$	V	$0,22 \sqrt{A\tau_c}$	$0,21 \sqrt{A\tau_c}$
III	$0,30 \sqrt{A\tau_c}$	$0,15 \sqrt{A\tau_c}$	VI	$0,31 \sqrt{A\tau_c}$	$0,24 \sqrt{A\tau_c}$

Примечание: для всех РП выполняется соотношение  $\overline{p}_{ST}^0 > \overline{p}_{ST}^\infty$ .

ТАБЛИЦА 3

Усредненная вероятность  $S-T$ -перехода РП для экспоненциальной модели

Номер пары	$\overline{p}_{ST}^0$	$\overline{p}_{ST}^\infty$
I	$\frac{3}{8} \left\{ \frac{A^2 \tau_c^2}{1+4A^2 \tau_c^2} + \frac{A^2 \tau_c^2}{1+A^2 \tau_c^2} \right\}$	$\frac{1}{4} \frac{A^2 \tau_c^2}{1+A^2 \tau_c^2}$
II	$\frac{3}{4} \frac{A^2 \tau_c^2}{1+\frac{9}{4}A^2 \tau_c^2}$	$\frac{1}{4} \frac{A^2 \tau_c^2}{1+A^2 \tau_c^2}$
III	$\frac{1}{4} \frac{A^2 \tau_c^2}{1-\frac{3}{4}A^2 \tau_c^2} + \frac{1}{2} \frac{A^2 \tau_c^2}{1+3A^2 \tau_c^2}$	$\frac{1}{4} \frac{A^2 \tau_c^2}{1+A^2 \tau_c^2}$
IV	$\frac{5}{6} \frac{A^2 \tau_c^2}{1+\frac{9}{4}A^2 \tau_c^2} + \frac{2}{3} \frac{A^2 \tau_c^2}{1+9A^2 \tau_c^2}$	$\frac{1}{4} \frac{A^2 \tau_c^2}{1+A^2 \tau_c^2} + \frac{1}{4} \frac{A^2 \tau_c^2}{1+4A^2 \tau_c^2}$
V*	$\frac{3}{8} \frac{A^2 \tau_c^2}{1+A^2 \tau_c^2}$	$\frac{1}{8} \frac{A^2 \tau_c^2}{1+\frac{1}{4}A^2 \tau_c^2}$
VI*	$\frac{15}{16} \frac{A^2 \tau_c^2}{1+4A^2 \tau_c^2} + \frac{3}{16} \frac{A^2 \tau_c^2}{1+A^2 \tau_c^2}$	$\frac{9}{32} \frac{A^2 \tau_c^2}{1+\frac{9}{4}A^2 \tau_c^2} + \frac{3}{32} \frac{A^2 \tau_c^2}{1+A^2 \tau_c^2/4}$

Примечание: для РП с номерами V и VI соотношение между  $\overline{p}_{ST}^0$  и  $\overline{p}_{ST}^\infty$  зависит от  $A\tau_c$ :

$\overline{p}_{ST}^0 > \overline{p}_{ST}^\infty$ , если  $A\tau_c \leq 1$ ;  $\overline{p}_{ST}^0 < \overline{p}_{ST}^\infty$ , если  $A\tau_c > 1$ ; для остальных пар  $\overline{p}_{ST}^0 > \overline{p}_{ST}^\infty$ .

летной эволюции РП. Оценки по приведенным в табл. 2 и 3 формулам при типичных значениях параметров СТВ  $A \approx 10^8 - 10^9$  сек $^{-1}$  и параметров диффузии радикалов в растворе  $\tau_c \sim 10^{-9}$  сек,  $\tau \sim 10^{-11}$  сек показывают, что вероятность  $S-T$ -конверсии изменяется на  $\sim 0,1$  при увеличении напряженности магнитного поля от нуля до  $H_0 \gg A$ . Соответственно изменяется вероятность рекомбинации радикалов в «клетке». Как следует из данных табл. 2, величина эффекта поля зависит от конкретной структуры радикалов. Эффект мал для таких РП, в которых обнаруживается аномальный временной ход  $S-T$ -переходов (например, РП V и VI в табл. 1). В этом случае при усреднении по времени вклады от коротко- и долгоживущих РП частично компенсируются, и эффект уменьшается (см. табл. 3).

Для ядер со спином  $I > 1/2$  вероятность  $S-T$ -переходов была рассчитана только для РП с одним магнитным ядром<sup>43, 45</sup>. В рамках экспоненциальной модели для исходной синглетной РП получены следующие результаты

$$\begin{aligned} \bar{p}_{ST}^0 &= \frac{1}{2} \frac{I(I+1) A^2 \tau_c^2}{1 + \left(I + \frac{1}{2}\right)^2 A^2 \tau_c^2}, \\ \bar{p}_{ST_0}^\infty &= \frac{1}{2(2I+1)} \sum_{m=-J}^I \frac{A^2 m^2 \tau_c^2}{1 + A^2 m^2 \tau_c^2}. \end{aligned} \quad (11)$$

Соотношения (11) позволяют рассматривать изменения вероятности рекомбинации радикалов при изотопном замещении.

## VI. ОБОБЩЕНИЕ ТЕОРИИ ДИФФУЗИОННОЙ РЕКОМБИНАЦИИ РП И РАДИКАЛОВ В ГОМОГЕННЫХ РАСТВОРАХ

Более детальное описание влияния магнитного поля на radicalные реакции, а также описание эффектов поляризации ядерных и электронных спинов в ходе химических реакций, потребовали пересмотра традиционной теории рекомбинации радикалов в растворах с учетом синглет-триплетных переходов. Такое обобщение теории в случае рекомбинации коррелированных РП было сделано в работах<sup>37, 45, 47, 51, 52</sup>. Теория рекомбинации радикалов при случайных встречах в объеме, которая последовательным образом учитывает спиновые правила отбора в реакции и роль взаимодействий, снимающих спиновый запрет, была сформулирована в работах<sup>38, 45</sup>.

В обобщенной теории необходимо одновременно учитывать изменение спиновых и пространственных координат радикалов. Это можно сделать, используя формализм матрицы плотности<sup>53</sup>. Согласно<sup>37, 45, 47</sup>, матрица плотности  $\rho(\mathbf{r}, t)$  подансамбля РП, у которых в момент  $t$  радиус-вектор между радикалами принимает значение  $\mathbf{r}$ , удовлетворяет уравнению

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \hat{Q}_0 \rho(\mathbf{r}, t) - \frac{i}{\hbar} [\hat{V}(\mathbf{r}), \rho(\mathbf{r}, t)] + D \Delta \rho(\mathbf{r}, t), \quad (12)$$

где первое слагаемое в правой части задает изменение парной спиновой матрицы плотности без учета взаимодействия между радикалами,  $\hat{V}$  представляет собой гамильтониан взаимодействия неспаренных электронов РП, а последнее слагаемое описывает кинематическое изменение парной матрицы плотности за счет взаимной диффузии радикалов.

В работах<sup>51, 52</sup> в правой части уравнения (12) еще добавлено слагаемое, которое учитывает гибель РП в результате рекомбинации. Авторы работ<sup>37, 45, 47</sup> реакцию рекомбинации учитывают введением соответствующих условий на границе реакционной зоны. Вероятность рекомбинации РП равна

$$p_{rek} = 4\pi r_0^2 D \cdot Tr \int_0^\infty dt \nabla \rho(\mathbf{r}, t)|_{r=r_0}, \quad (13)$$

где  $Tr$  означает свертку по спиновым переменным РП.

Конкретные расчеты для РП были до настоящего времени реализованы только в  $S-T_0$ -приближении. Если в начальный момент для всех

РП расстояние между радикалами равно  $R_0$ , то для  $\Delta g$ -механизма  $S-T_0$ -конверсии полевая зависимость вероятности рекомбинации описывается соотношениями<sup>37</sup>:

а) в случае синглетного предшественника РП:

$$sp_{\text{рек}} = \frac{r_0}{R_0} \frac{1}{1+q} \left[ 1 + x - \cos \left( \frac{R_0 - r_0}{r_0} x \right) \exp \left( - \frac{R_0 - r_0}{r_0} x \right) \right] / \left( 2 + \frac{1+2q}{1+q} x \right), \quad (14)$$

б) в случае триплетного предшественника РП:

$$tp_{\text{рек}} = \frac{1}{3} \frac{r_0}{R_0} \frac{1}{1+q} \left[ 1 + x - \cos \left( \frac{R_0 - r_0}{r_0} x \right) \exp \left( - \frac{R_0 - r_0}{r_0} x \right) \right] / \left( 2 + \frac{1+2q}{1+q} x \right). \quad (15)$$

В этих выражениях введены следующие обозначения:

$$q = D/kar_0, \quad x = (\omega_{ST_0}\tau_D)^{1/2}, \quad \tau_D = r_0^2/2D. \quad (16)$$

Параметр  $q$  определяет характер рекомбинации: при  $q < 1$  процесс рекомбинации лимитируется взаимной диффузией радикалов, а при  $q > 1$  — реакцией радикалов в реакционной зоне (первичной «клетке»);  $k$  — константа скорости рекомбинации в синглетной паре ( $\text{сек}^{-1}$ ).

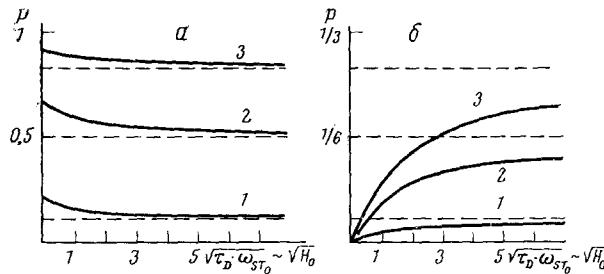


Рис. 3. Полевая зависимость вероятности рекомбинации синглетной (а) и триплетной (б) РП для  $\Delta g$ -механизма  $S-T$ -конверсии при разных значениях  $\lambda$ : 1 — 0,2, 2 — 0,66, 3 — 0,91

Если  $S-T_0$ -переходы происходят достаточно быстро и успевают существовать за время жизни РП в «клетке» многократно, то, как следует из (14), (15), скорость рекомбинации РП в реакционной зоне описывается усредненной эффективной константой, равной  $k/2$ . Зависимость вероятности рекомбинации от напряженности поля в умеренных полях описывается уравнениями, которые по характеру зависимости от  $H_0$  качественно совпадают с приближенными формулами, полученными выше с учетом только одной повторной встречи радикалов. Для иллюстрации на рис. 3 представлены рассчитанные по формулам, полученным в работе<sup>37</sup>, зависимости вероятности рекомбинации РП от магнитного поля. Кривые рис. 3 отвечают случаю таких РП, которые в начальный момент находятся на границе реакционной зоны, и соответствуют разным значениям параметра  $\lambda$ .

$$\lambda = \frac{k}{k + D/ar_0}. \quad (17)$$

Из рис. 3 видно, что с ростом магнитного поля вероятность рекомбинации исходной синглетной РП должна падать, а триплетной — возра-

стать. Условия для наблюдения эффекта поля в случае триплетной РП особенно благоприятны, так как в нулевых полях, где  $\Delta g$ -механизм неэффективен, продукт рекомбинации должен вообще отсутствовать.

В отличие от рекомбинации коррелированных РП при рекомбинации радикалов в объеме надо рассматривать реакцию ансамбля радикалов, случайным образом, распределенных в системе. Кинетические уравнения для изменения спиновой матрицы плотности радикалов  $A$  и  $B$  за счет реакции их рекомбинации получены в<sup>38, 45</sup> и имеют вид

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial \rho^A}{\partial t} \right)_{\text{рек}} &= -c_B(0) D \cdot Tr_B \int_{s(R)} ds \Delta \rho^{AB}(r, t), \\ \left( \frac{\partial \rho^B}{\partial t} \right)_{\text{рек}} &= -c_A(0) D \cdot Tr_A \int_{s(R)} ds \Delta \rho^{AB}(r, t), \end{aligned} \quad (18)$$

где  $c_A(0)$ ,  $c_B(0)$  — начальные концентрации радикалов в растворе. Правая часть этих уравнений описывает кинематический поток парной матрицы плотности  $\rho^{AB}$  из «клетки». Сюда в качестве  $\rho^{AB}$  надо подставлять решение уравнений (12). Однако в отличие от рекомбинации РП для реакции в гомогенном растворе при достаточно больших расстояниях между радикалами, в соответствии с предположением об ослаблении корреляции<sup>64</sup>, следует принять следующее граничное условие

$$\rho^{AB}(r, t) \xrightarrow[r \rightarrow \infty]{} \rho^A(t) \times \rho^B(t). \quad (19)$$

Кинетические уравнения для концентраций радикалов можно получить из (18), (19), если использовать соотношения

$$c_A(t) = c_A(0) \cdot Tr \rho^A(t), \quad c_B(t) = c_B(0) \cdot Tr \rho^B(t). \quad (20)$$

С помощью этих уравнений в работе<sup>38</sup> проанализирована зависимость константы скорости рекомбинации от магнитного поля для двух случаев: когда радикалы имеют разные  $g$ -факторы и когда один из партнеров имеет одно магнитное ядро со спином  $1/2$ . Для  $\Delta g$ -механизма константа скорости рекомбинации равна

$$k_0 = 4\pi r_0 DF, \quad F = \frac{1}{2} \frac{1+x}{2(1+q)+(1+2q)x}. \quad (21)$$

Отсюда следует, что  $k_0$  увеличивается с ростом напряженности внешнего магнитного поля. Это означает, что преобладающий вклад в эффект при случайных встречах дают триплетные РП. Влияние магнитного поля особенно сильно в случае диффузионно-контролируемых реакций, когда  $q < 1$ . На рис. 4а приведены результаты расчета полевой зависимости эффективности рекомбинации при встрече двух радикалов для двух значений  $\lambda$ .

Интересной особенностью диффузионной рекомбинации радикалов в гомогенных растворах является то, что она выходит на стационарный режим только при временах порядка времени жизни РП в «клетке»<sup>55</sup>. В работе<sup>38</sup> показано, что синглет-триплетные переходы удлиняют время выхода реакции на кинетический режим. Для  $\Delta g$ -механизма скорость рекомбинации стремится к своему стационарному значению (21) по

закону

$$k_0(t) = k_0 \left( 1 + \frac{r_0}{(\pi D t)^{1/2}} 2F \right). \quad (22)$$

Отсюда следует, что магнитные эффекты могут проявляться и в области выхода кинетики рекомбинации на стационарный режим.

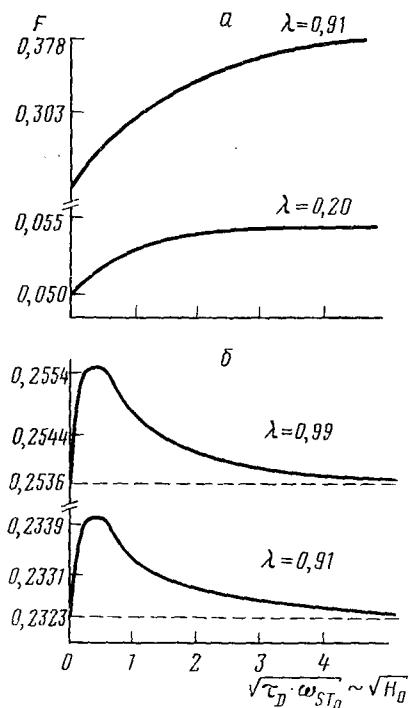


Рис. 4. Эффективность рекомбинации радикалов, случайно встретившихся в растворе при  $\Delta g$ -*(a)* и СТВ ( $\Delta t=0,01$ ) *(b)*-механизмах переходов РП в «клетке»

парная матрица плотности удовлетворяет уравнению

$$\frac{\partial \rho^{AB}}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}_{AB}, \rho^{AB}] - \frac{k}{2} (\hat{P}\rho^{AB} + \rho^{AB}\hat{P}) - \frac{1}{\tau_c} \rho^{AB}. \quad (23)$$

В этом уравнении последнее слагаемое описывает выход радикалов из «клетки», а предпоследнее — гибель РП в результате рекомбинации;  $\hat{P}$  — оператор проектирования в синглетное состояние РП.

Кинетические уравнения, описывающие рекомбинацию радикалов в гомогенных растворах, принимают вид<sup>25, 40, 45</sup>

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial \rho^A}{\partial t} \right)_{\text{рек}} &= -4\pi r_0 D \cdot c_B(0) \cdot Tr_B(\rho^A \times \rho^B - \rho^{AB}), \\ \left( \frac{\partial \rho^B}{\partial t} \right)_{\text{рек}} &= -4\pi r_0 D \cdot c_A(0) \cdot Tr_A(\rho^A \times \rho^B - \rho^{AB}), \end{aligned} \quad (24)$$

В том случае, когда основным механизмом  $S-T$ -переходов является СТВ, точные соотношения для полевой зависимости константы скорости получены пока только для случая, когда один из радикалов пары имеет одно магнитное ядро со спином  $1/2$ <sup>38</sup>. Полученные результаты приведены на рис. 4б. Рис. 4б демонстрирует одну из неожиданных, но возможных особенностей СТВ-механизма: в полях  $H_0$ , сравнимых с локальным полем, обусловленным СТВ, может появиться максимум эффективности реакции. Отметим, что изменения  $F$  в области максимума могут заметно превосходить различие значений  $F$  в нулевом и сильном магнитных полях. Можно предположить, что появление максимума не обязательно для любых радикалов и должно зависеть от их конкретной структуры.

## VII. УРАВНЕНИЯ, ОПИСЫВАЮЩИЕ РЕКОМБИНАЦИЮ РАДИКАЛОВ В РАМКАХ ЭКСПОНЕНЦИАЛЬНОЙ МОДЕЛИ

Учитывая, что экспоненциальная модель рекомбинации радикалов в растворах широко применяется при обсуждении спиновых эффектов, приведем соответствующие кинетические уравнения. В случае рекомбинации РП

в которых парная матрица находится из решения уравнения

$$\frac{\partial \rho^{AB}}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}_{AB}, \rho^{AB}] - \frac{k}{2} (\hat{P}\rho^{AB} + \rho^{AB}\hat{P}) - \frac{1}{\tau_c} (\rho^{AB} - \rho^A \times \rho^B), \quad (25)$$

где в отличие от (23) учтен еще процесс образования РП в результате случайного попадания двух радикалов в «клетку».

Отметим, что уравнения (24), (25) совпадают с исходными уравнениями теории триплет-триплетной аннигиляции экситонов в кристаллах<sup>25</sup> и тушения триплетных возбужденных молекул в растворах<sup>33</sup>. Поэтому при обсуждении тушения люминесценции в растворах ниже мы еще вернемся к этим уравнениям.

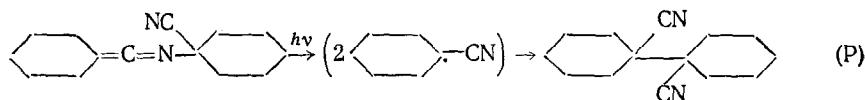
Решение этих уравнений показывает<sup>40</sup>, что экспоненциональная модель дает качественно такую же полевую зависимость эффективности реакции, как и диффузионная. Кроме этого, точные расчеты в рамках экспоненциальной модели подтверждают правильность выводов, сделанных на основании приближенных расчетов.

### VIII. СПИНОВЫЕ ЭФФЕКТЫ В РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЯХ

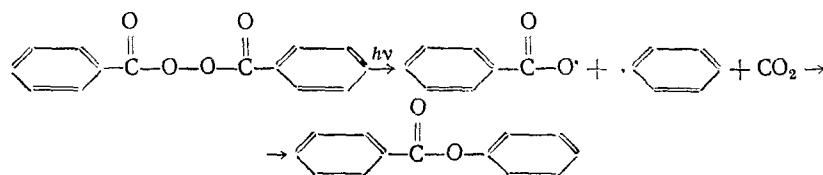
В основе перечисленных моделей для описания влияния магнитного поля на radicalные реакции лежит предположение о том, что спиновые эффекты играют важную роль в radicalных реакциях. Обсудим экспериментальные доказательства проявления спиновых запретов в реакциях рекомбинации свободных радикалов.

Рассмотрим прежде всего рекомбинацию коррелированных РП в «клетке», где, как можно ожидать, эффективность рекомбинации должна зависеть от спиновой мультиплетности РП (в отсутствие механизмов быстрой конверсии между различными спиновыми состояниями).

Влияние спиновой мультиплетности РП изучено в ряде работ при сравнении реакций прямого и сенсибилизированного фотолиза. Так, Фоксом и Хэммондом<sup>[56]</sup> обнаружено заметное различие величины выхода продукта рекомбинации двух цианоциклогексильных радикалов при фотолизе N-(1-цианоциклогексил)-пентаметиленкетенимина



При прямом фотолизе (через синглетное возбужденное состояние) в  $\text{CCl}_4$  образуется  $\sim 24\%$  сукционитрила (P). Триплетно-сенсибилизированное разложение при тех же условиях дает лишь 8% соединения (P). Таким образом, вероятность рекомбинации синглетных РП в данном случае втрое больше, чем для триплетных пар. Аналогичные эффекты были обнаружены при прямом и сенсибилизированном фотолизе перекиси бензоила<sup>[57]</sup>:



Выход фенилбензоата составил  $\sim 3\%$  для триплетных РП и  $\sim 8\%$  для синглетных.

Недавно для этой же системы были изучены эффекты спиновой мультиплетности сенсибилизатора на образование фенилбензоата<sup>58</sup>. Растворы перекиси бензоила в толуоле или бензоле облучались ртутной лампой высокого давления в присутствии ароматических углеводородов (нафталин, флуорен, фенантрен и т. д.), которые являются синглетными сенсибилизаторами, а также ароматических кетонов — ацетофенона, бензофенона и 2-метилбензофенона. Последние представляют собой типичные триплетные сенсибилизаторы. Показано, что для триплетных сенсибилизаторов выход фенилбензоата составляет  $\leq 3,0\%$ , для синглетных  $\geq 10\%$ .

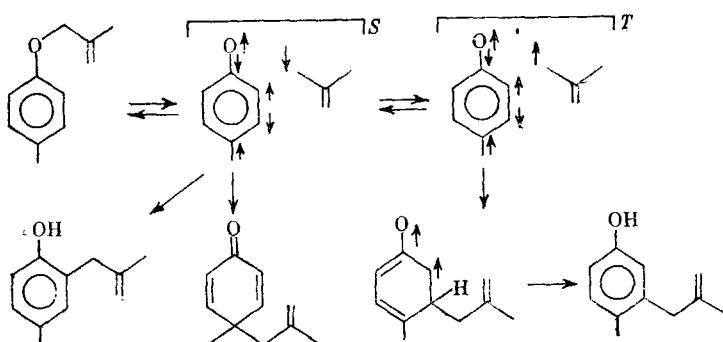
Другим классом реакций, в которых может проявиться спиновый запрет, являются реакции рекомбинации радикалов в объеме. Если два радикала реагируют при каждом столкновении, то скорость рекомбинации радикалов будет определяться только скоростью диффузии. Константа скорости таких диффузионно-контролируемых реакций определяется выражением

$$k_D = \left( \frac{4\pi N}{1000} \right) (\sigma_A + \sigma_B) (D_A + D_B), \quad (26)$$

где  $N$  — число Авогадро,  $D_A$  и  $D_B$  — коэффициенты диффузии радикалов А и В в реакционной среде,  $\sigma_A$  и  $\sigma_B$  — их реакционные радиусы.

Однако следует учесть, что два радикала рекомбинируют при столкновении только тогда, когда состояние радикальной пары, образованной при их встрече, будет синглетным. Поскольку вероятность синглетных встреч равна  $1/4$ , следует ожидать, что измеренные значения  $k_D$  должны быть вчетверо меньше предсказываемых соотношением (26). Анализ экспериментальных результатов по кинетике рекомбинации органических радикалов действительно обнаруживает эту закономерность. Расчитанные по уравнению (26) значения величины  $k_D$  для наиболее типичных экспериментальных условий составляют  $\sim 8 \cdot 10^9 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}^{-1}$ <sup>59</sup>. Измеренные же константы бимолекулярных радикальных реакций, как правило, не превышают  $2 \cdot 10^9 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}^{-1}$ <sup>59</sup>.

Отмеченная закономерность, по-видимому, не выполняется для реакций с участием атома Н, радикалов OH, HO<sub>2</sub> и сольватированного электрона<sup>60</sup>. Эти реакции представляют собой интерес для обсуждаемого вопроса, поскольку они не затруднены стерическими факторами и имеют нулевую энергию активации. Оказалось, однако, что экспериментальные значения  $k_D$  в этих реакциях близки к рассчитанным по уравнению (26). В<sup>60</sup> рассмотрены причины кажущегося отсутствия спиновых запретов в этом классе реакций. В работе<sup>61</sup> обсуждается очень интересная возможность влияния электронного спина на эффект ориентации в радикальных реакциях. В реакции фотоперегруппировки Кляйзена (фотолиз *n*-метилаллилового эфира-1) авторы обнаружили образование продукта замещения аллильной группы не только в *ортo*- и *пара*-, но и в *мета*-положении ароматического кольца. В аналогичной термической перегруппировке *мета*-продукты не образуются. Возможность образования *мета*-продуктов в реакции фотоперегруппировки становится понятной при рассмотрении следующей схемы, предложенной на основании анализа эффектов химической поляризации ядер в этой реакции.



Радикальные пары, образующиеся в синглетном состоянии, дают продукты *ортого*- и *пара*-замещения, которые являются основными. Для триплетных пар *ортого*- и *пара*-замещение запрещено по спину. Однако в *мета*-положении спиновая плотность отрицательна, и, следовательно, присоединение аллильного радикала в это положение триплетной РП может иметь место. Этим и объясняется, по мнению авторов, образование *мета*-продукта.

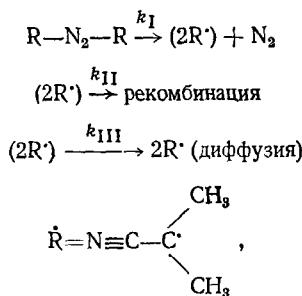
Приведенные выше примеры показывают, что электронные спиновые эффекты в ряде случаев оказывают очень сильное влияние на кинетику рекомбинации свободных радикалов. Следовательно, при рассмотрении скоростей радикальных реакций необходим учет электронных спиновых запретов.

Остановимся теперь на эффектах ядерного спина в реакциях рекомбинации радикалов. Как следует из проведенного выше теоретического анализа, сверхтонкое взаимодействие ядер с электронами в РП может привести к синглет-триплетной конверсии, т. е. к изменению мультиплетности РП. Поскольку энергии СТВ различны для разных ядерных изотопов, можно ожидать различия в эффективности рекомбинации радикальных пар, содержащих эти изотопы. Назовем это явление магнитным изотопным эффектом в отличие от обычного кинетического изотопного эффекта<sup>34, 37</sup>.

Экспериментальные исследования изотопных эффектов в радикальных реакциях сравнительно немногочисленны, и практически все они касаются скорости разложения органических перекисей и азосоединений (см. например,<sup>62, 63</sup>). В ряде случаев наблюдалась аномально большая вторичные изотопные эффекты при термолизе водород- и дейтеросодержащих соединений ( $k_H/k_D \sim 1,3 - 1,4$ <sup>63</sup>), которые было бы соблазнительно интерпретировать различием магнитных свойств водорода и дейтерия. Действительно, константы СТВ для H и D, как известно, отличаются в  $\sim 7$  раз. Следовательно, водородсодержащие РП имеют большую вероятность изменения спинового состояния (из S в T) и, таким образом, можно ожидать, что эффективность обратной рекомбинации первичных пар с образованием исходного соединения будет меньше, чем для дейтерированного аналога.

К сожалению, во всех этих случаях нельзя исключить возможности того, что изотопный эффект возникает при первичном распаде молекулы, а не в реакциях РП. Тогда возможно альтернативное объяснение природы наблюдаемых изотопных эффектов, связанное с различием энергии нулевых колебаний<sup>64</sup>. Отметим только, что количественная интерпретация вторичных изотопных эффектов в рамках этих представлений сталкивается с большими трудностями.

Из литературы нам известна лишь одна работа, в которой обнаружен изотопный эффект непосредственно на скорость рекомбинации РП<sup>65</sup>. Остановимся на ней подробнее. Было изучено термическое разложение азо-бис-изобутиронитрила (АИБН) и D<sub>12</sub>-АИБН в хлорбензоле при 65°С. Схему разложения можно представить в виде



круглые скобки обозначают клетку. Клеточный эффект в этой системе изучен в большом числе работ и хорошо известен. Авторам удалось измерить величину  $a = k_{III}/(k_{II} + k_{III})$ , которая обратно пропорциональна эффективности внутриклеточной рекомбинации. Оказалось, что  $a_H = 0,56 \pm 0,015$  и  $a_D = 0,51 \pm 0,015$ . Поскольку реакция рекомбинации радикалов ( $k_{II}$ ) имеет практически нулевую энергию активации, обычный кинетический изотопный эффект в ней невозможен. В работе<sup>65</sup> обнаружено различие  $a_H$  и  $a_D$  связывается с влиянием массы радикалов на диффузию радикалов из «клетки». По мнению авторов, вероятность диффузии тяжелых радикалов (с D) меньше и, следовательно,  $a_D < a_H$ . Однако это объяснение противоречит принятой теории рекомбинации радикалов в «клетке»<sup>66</sup>. Согласно<sup>66</sup>, должен наблюдаться обратный эффект — более тяжелые радикалы дадут меньший выход продукта рекомбинации (т. е.  $a_D > a_H$ ).

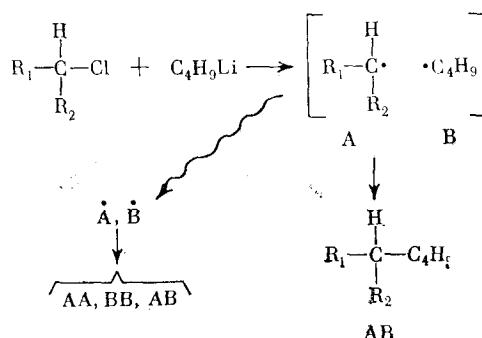
Обнаруженный эффект находит простое объяснение на основе различных магнитных свойств изотопов. В данном случае представляется возможность сделать количественную оценку ожидаемого масштаба изотопного эффекта.

Согласно (4), эффективные константы СТВ в РП равны  $4 \cdot 10^8$  и  $10^9$  рад/сек. для D<sub>12</sub>-АИБН и H<sub>12</sub>-АИБН соответственно. Подставляя эти значения в теоретическое выражение для вероятности рекомбинации РП (см. табл. 2, РП I), получим, что рассчитанная величина изотопного эффекта на эффективность рекомбинации радикалов (~10%) находится в хорошем соответствии с наблюдавшейся.

Проведенное обсуждение показывает, что при анализе природы экспериментальных кинетических изотопных эффектов в реакциях рекомбинации радикалов следует иметь в виду возможность проявления «магнитных» эффектов.

#### IX. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ПО ВЛИЯНИЮ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА РАДИКАЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

В настоящее время имеется ряд работ, в которых наблюдалось влияние магнитного поля на скорость радикальных реакций. Исследования<sup>41, 42, 47, 48, 67-69</sup> посвящены реакциям алкиллития с арилхлорметанами в растворах. Наблюдение и анализ эффектов химической поляризации ядер <sup>1</sup>H, <sup>19</sup>F и <sup>13</sup>C показали, что эти реакции протекают по радикальному механизму по схеме:



Таким образом, непосредственным предшественником конечного продукта является исходная РП двух алкильных радикалов в синглетном состоянии.

В работе<sup>42</sup> обнаружено, что при увеличении магнитного поля от земного ( $\sim 0,5$  э) до  $H=20\ 000$  э в реакции пентафторбензилхлорида ( $\text{R}_1=\text{C}_6\text{F}_5$ ,  $\text{R}_2=\text{H}$ ) с бутиллитием в кипящем гексане заметно меняется соотношение основных продуктов  $\text{AB}$  и  $\text{AA}$ . В высоком магнитном поле

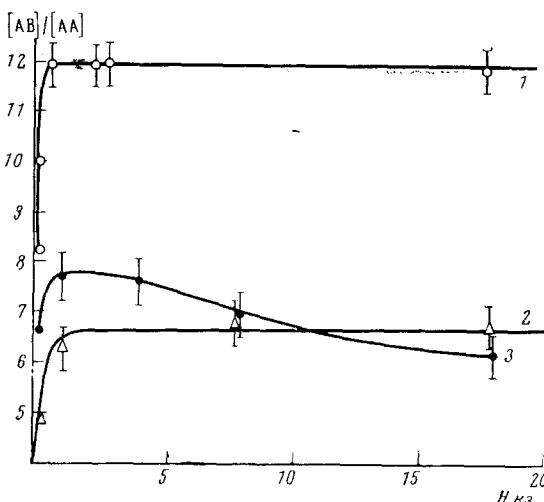


Рис. 5. Экспериментальные зависимости соотношения продуктов реакции  $\text{AB}$  и  $\text{AA}$  от напряженности магнитного поля в реакции  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$  с пентафторбензилхлоридом (1),  $n$ -фторбензилхлоридом (2) и декафтормифенилхлорметаном (3)

величина  $[\text{AB}]/[\text{AA}]$  возрастает на 30 %. Легко видеть, что наблюдаемый эффект находится в хорошем качественном соответствии с рассмотренным выше СТВ-механизмом влияния магнитного поля. Действительно, в сильном поле вероятность  $S-T$ -конверсии в паре пентафторбензильного и бутильного радикалов уменьшается, что приводит к увеличению вероятности внутриклеточной рекомбинации радикалов. Последнее в свою очередь приведет к увеличению величины  $[\text{AB}]/[\text{AA}]$  при возрастании напряженности магнитного поля.

Исследование всего хода зависимости величины  $[\text{AB}]/[\text{AA}]$  от поля для этой же реакции, проведенное в<sup>48</sup>, подтверждает, что наблюдаемый эффект обусловлен СТВ-механизмом. На рис. 5 приведена экспериментальная зависимость соотношения продуктов  $\text{AB}$  и  $\text{AA}$  от напряженности магнитного поля для реакции пентафторбензилхлорида с бутиллитием. Кривая имеет S-образный характер с переходной областью при  $H \sim 50-200$  э. Приближенные расчеты для модели СТВ предсказывают именно такую зависимость заселенности синглетного состояния  $p_s$  и

соответственно вероятности рекомбинации синглетных РП от магнитного поля<sup>48</sup>. На рис. 6 приведены зависимости величины  $p_s$  от напряженности магнитного поля при нескольких значениях константы СТВ для модельной РП с одним протоном, рассчитанные в рамках экспоненциальной модели. Как видно из рис. 6 (кривая 1), для РП с  $At < 1$  величина  $p_s$  с возрастанием магнитного поля увеличивается, и переходная область лежит при  $H \approx A/\gamma$ . В исследованной системе РП содержит несколько магнитных ядер, и заметное изменение  $p_s$  должно наблюдаться

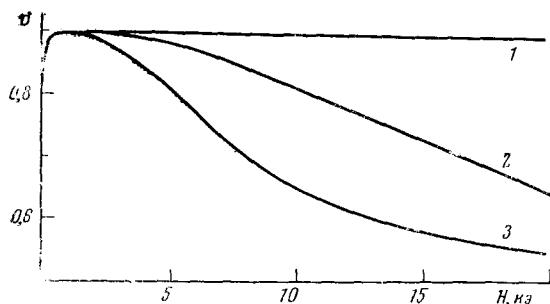


Рис. 6. Рассчитанные зависимости заселенности синглетного состояния для РП с одним магнитным ядром от внешнего магнитного поля:  $S$ -предшественник,  $\tau_c = 10^{-9}$  сек,  $A = 10^9$  рад/сек, значения  $\Delta g$  равны: 1 — 0, 2 — 0,005, 3 — 0,01

в полях  $H \approx A_{\text{эфф}}/\gamma = \frac{1}{\gamma} \left( \sum_i A_i^2 \right)^{1/2} \approx 60$  э. Таким образом, теоретические оценки в рамках СТВ-модели удовлетворительно согласуются с экспериментом.

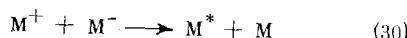
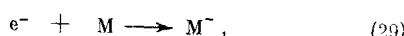
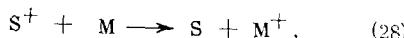
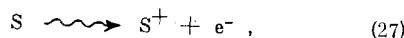
Исследования, проведенные в работе<sup>69</sup>, показали, что влияние магнитного поля удается также наблюдать в реакциях бутиллития с рядом других арилхлорметанов  $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} \gtreqless CHCl$ ;  $R_1 = C_6H_5$ ,  $R_2 = H$  (1);  $R_1 = C_6H_4F$ ,  $R_2 = H$  (2);  $R_1 = R_2 = C_6F_5$  (3)). Полевая зависимость величины  $[AB]/[AA]$  для соединения (2) имеет тот же вид, что и для реакции пентафторбензилхлорида с бутиллитием (см. рис. 5). Следовательно, и в этой системе эффекты магнитного поля описываются СТВ-механизмом. В случае же реакции декафтордифенилхлорметана в сильных полях вместо плато наблюдается заметное падение величины  $[AB]/[AA]$  (рис. 5). Возрастание величины  $[AB]/[AA]$  в полях от 0,5 до 1000 э для декафтордифенилхлорметана хорошо описывается механизмом СТВ. Падение этого отношения при дальнейшем росте  $H$  объяснено в<sup>68, 69</sup> различием зеемановских энергий электронов в РП ( $g_1\beta H - g_2\beta H$ ), что дает дополнительный механизм синглет-триплетной конверсии ( $\Delta g$ -механизм) и приводит к уменьшению вероятности внутриклеточной рекомбинации радикалов. Изучение эффектов химической поляризации ядер  $^1H$  и  $^{19}F$  действительно показало наличие заметного различия  $g$ -факторов декафтордифенилметильного и бутильного радикалов<sup>70</sup>. В работе<sup>68</sup> в рамках экспоненциальной модели рассчитан ход полевой зависимости заселенности синглетных состояний пары при одновременном рассмотрении СТВ- и  $\Delta g$ -механизма  $S-T$ -конверсии на примере РП с одним магнитным ядром. При надлежащем выборе параметров расчетная кривая удовлетворительно согла-суется с экспериментальной (ср. рис. 5 и 6).

В работе<sup>48</sup> обсуждается, каким значениям параметров, заложенных в теоретические модели, соответствует величина наблюдаемого эффекта влияния магнитного поля. Используя экспериментальные значения  $([AB]/[AA])_\infty = 12,2$  и  $([AB]/[AA])_0 = 8,5$ , для реакции пентафторбензилхлорида с  $C_4H_9Li$  в рамках диффузионной модели РП при  $A_{\text{эфф}} =$

$\approx 10^9$  рад/сек для времени диффузионного скачка получено  $\tau = 6 \cdot 10^{-10}$  сек. Эта величина значительно превышает типичные значения времен диффузионного скачка ( $10^{-11}$  сек) для растворителей с обычными вязкостями. Для объяснения этого расхождения в<sup>48</sup> используется гипотеза<sup>71</sup>, согласно которой радикалы в изученной системе участвуют в реакциях не в свободном состоянии, а в виде комплекса с ассоциатом литийорганического соединения. Естественно ожидать, что характерное время диффузии такого конгломерата будет значительно большим, чем для типичной РП ( $\sim 10^{-11}$  сек).

Таким образом, можно сделать вывод, что для получения заметных эффектов магнитного поля на radicalные реакции (десятки процентов) необходимо исследование реакций, в которых промежуточные свободные радикалы обладают аномально низкой подвижностью ( $10^{-9} - 10^{-10}$  сек). Одним из путей понижения диффузионной подвижности является проведение реакций в растворителях с высокой вязкостью. В работе<sup>42</sup> на примере рассмотренной выше реакции пентафторбензилхлорида с  $C_6H_5Li$  показано, что увеличение вязкости растворителя при переходе от гексана к циклогексану действительно увеличивает магнитный эффект. В обычных случаях протекания radicalных реакций в растворителях с нормальными вязкостями ( $\tau \sim 10^{-11}$  сек) следует ожидать незначительных магнитных эффектов ( $\lesssim 10\%$ ), которые могут быть недоступны для существующих методов анализа. Анализ литературы показывает, что все опубликованные примеры, в которых показано отсутствие влияния магнитного поля на radicalные реакции в растворах<sup>18, 49, 72</sup>, можно отнести именно к этому случаю.

Интересное наблюдение эффектов магнитного поля было сделано в<sup>73</sup> при изучении рекомбинации пары отрицательного и положительного ион-радикалов. Идея эксперимента заключается в следующем. Импульсным облучением быстрыми электронами производится ионизация молекул растворителя — сквалана. Находящиеся в растворе в небольшой концентрации молекулы флуорена захватывают как электрон, так и материнский положительный ион. В результате образуется синглетная пара ион-радикалов, которые связаны кулоновскими силами и неизбежно рекомбинируют. До рекомбинации может осуществиться  $S-T$ -конверсия РП. Процесс образования и рекомбинации ион-радикалов можно представить следующей схемой:



Здесь  $S$  — растворитель (сквалан),  $M$  — молекула флуорена,  $M^*$  — возбужденные синглетное и триплетное состояния флуорена. Можно ожидать, что, как и в случае рекомбинации нейтральных свободных радикалов, магнитное поле будет влиять на скорость  $S-T$ -конверсии и, следовательно, на соотношение синглетных и триплетных возбужденных молекул.

Важным экспериментальным преимуществом при изучении этого процесса является то обстоятельство, что продукт рекомбинации ион-радикалов представляет собой молекулу в электронно-возбужденном состоянии. Существующие оптические методы позволяют с большой точ-

ностью определять концентрацию как синглетных (по флуоресценции), так и триплетных (по поглощению) состояний. Следует отметить, что в отличие от рассмотренных ранее радикальных реакций образующиеся в паре ион-радикалы не имеют возможности выйти из «клетки» и с вероятностью, равной единице, рекомбинируют, так как первоначальное расстояние между зарядами (50—150 Å) меньше онзагеровского радиуса для изученного растворителя (300 Å).

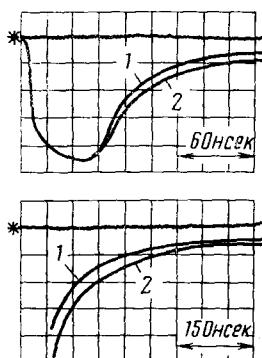


Рис. 7

Рис. 7. Осциллограмма эмиссии, наблюдаемой при импульсном радиолизе на электронном ускорителе мощностью 3 Мэв 0,01 M раствора флуорена в сквалане 73; 1 — без магнитного поля, 2 — в поле 1000 э

Рис. 8. Влияние постоянного магнитного поля на интенсивность флуоресценции (1) и поглощения (2) при импульсном радиолизе растворов флуорена в сквалане 73. Флуоресценция и поглощение наблюдаются через 100 нсек после импульса

Рис. 9. Влияние магнитного поля на интенсивность флуоресценции ( $\Delta I_{\text{отн.}}$  увеличение интенсивности) при  $\gamma$ -радиолизе растворов флуорена: в сквалане (1), в циклогексане (2), в бензоле (3) 74

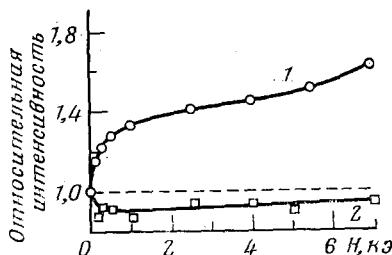


Рис. 8

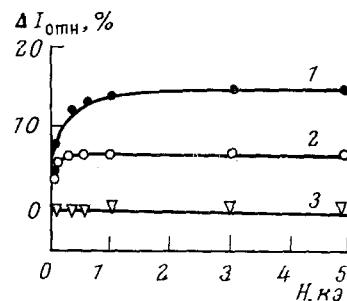


Рис. 9

На рис. 7 представлена осциллограмма эмиссионного спектра, наблюдавшегося при импульсном радиолизе раствора флуорена (0,01 M) в сквалане на электронном ускорителе с энергией 3 Мэв. Видно, что в магнитном поле ( $H=1000$  э) интенсивность эмиссии после действия импульса ( $\sim 50$  нсек) заметно увеличена. Наблюденный эффект означает, что в магнитном поле заселенность предшествующих синглетных ион-радикальных пар возрастает, что находит качественное объяснение в рамках модели СТВ. Исследование полевой зависимости интенсивности флуоресценции, проведенное в 73, подтверждает этот вывод. Как видно из рис. 8, общий вид экспериментальной кривой аналогичен расчетанным для СТВ-механизма (ср. с рис. 6). Поскольку выход синглетных состояний в магнитном поле увеличивается, следует ожидать одновременного уменьшения выхода триплетных возбужденных состояний. Хотя в последнем случае картина заметно усложняется из-за большого времени жизни триплетных состояний, авторам работы 73 все же удалось экспериментально наблюдать небольшое уменьшение концентрации триплетов в магнитном поле (рис. 8). Следует отметить, что в контрольных экспериментах с анионом, где рассмотренные механизмы магнит-

ных эффектов не имеют места, магнитное поле практически не влияет на выход.

В работе<sup>74</sup> аналогичные эксперименты по исследованию магнитных эффектов на рекомбинацию ион-радикалов флуорена в растворах проведены с использованием источника  $\gamma$ -излучения. Результаты измерения интенсивности флуоресценции при радиолизе в различных магнитных полях приведены на рис. 9. Следует отметить, что в отличие от<sup>73</sup> здесь изучена рекомбинация ион-радикалов в растворителях с различной вязкостью. Для наиболее вязкого растворителя — сквалана — эффект магнитного поля на выход флуоресценции и, следовательно, на заселенность синглетных РП максимален. В бензole, имеющем минимальную вязкость, эффект поля вообще не удается наблюдать, для циклогексана наблюдается промежуточная ситуация. Эти результаты, как и обсуждавшиеся выше<sup>42</sup>, подтверждают вывод теории о том, что увеличение вязкости растворителя может существенно увеличить эффекты магнитного поля в процессе рекомбинации РП.

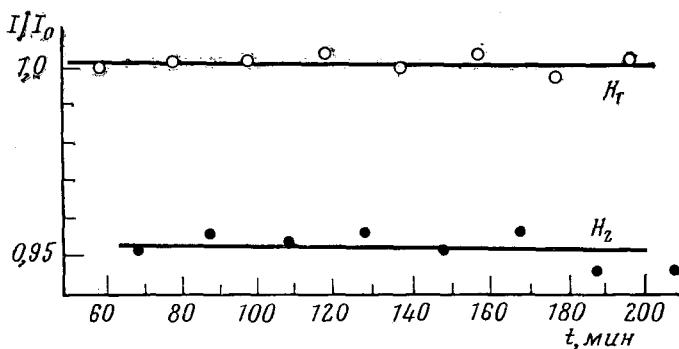
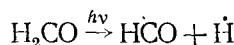


Рис. 10. Влияние магнитного поля на фотостационарную концентрацию формильных радикалов при низкотемпературном фотолизе формальдегида при 77° К<sup>75</sup> ( $H_1 > H_2$ )

В заключение остановимся на возможностях влияния магнитного поля на radicalные реакции в твердых телах. В этом случае уменьшение диффузионной подвижности, вообще говоря, должно благоприятствовать магнитным эффектам в рамках рассмотренных механизмов с участием РП. К настоящему времени в литературе уже появилось несколько сообщений об экспериментальных наблюдениях таких эффектов.

В работе<sup>75</sup> методом ЭПР исследовано влияние магнитного поля на концентрацию свободных радикалов при низкотемпературном фотолизе формальдегида. Эта система интересна тем, что образующаяся в процессе фотолиза пара



содержит радикалы с очень большими константами СТВ: атомарный водород с  $A=500$  э и формильный радикал с  $A=132$  э. В спектре ЭПР при 77 К наблюдается только формильный радикал, атом Н недостаточно устойчив в этих условиях. Кинетику накопления радикалов  $\text{H}\dot{\text{C}}\text{O}$  исследовали в магнитных полях 75 и 6200 э непосредственно в резонаторе спектрометра ЭПР (остаточное поле магнита равнялось 75 э). Эксперименты показали, что стационарная концентрация формильных радикалов выше при фотолизе в высоком поле (рис. 10). Наиболее су-

щественные механизмы гибели радикалов  $\text{H}\dot{\text{C}}\text{O}$ , приводящие к установлению стационарной концентрации, связаны со следующими реакциями:



В работе<sup>75</sup> предполагается, что магнитное поле влияет на рекомбинацию формильного радикала и атома водорода при случайной встрече в матрице (реакции (32) и (33)). Действительно, знак эффекта качественно соответствует СТВ-механизму влияния магнитного поля на F-пары.

Аналогичные эксперименты, проведенные с дейтероформальдегидом<sup>76</sup>, не обнаружили заметного эффекта магнитного поля на фотостационарную концентрацию радикалов  $\text{D}\dot{\text{C}}\text{O}$ . По мнению авторов, это может быть связано как с уменьшением констант СТВ в радикалах  $\dot{\text{D}}$  и  $\text{D}\dot{\text{C}}\text{O}$  по сравнению с  $\dot{\text{H}}$  и  $\text{H}\dot{\text{C}}\text{O}$ , так и с меньшей подвижностью атомарного дейтерия.

В работах<sup>76, 77</sup> изучены эффекты магнитного поля на радиационную полимеризацию метилметакрилата и ацетальдегида при низких температурах. При этом оказалось, что магнитное поле влияет как на скорость полимеризации, так и на молекулярный вес образующихся полимеров. Поскольку эти процессы могут протекать по свободно-радикальному механизму, можно полагать, что и в этих случаях действуют рассмотренные механизмы влияния магнитного поля на реакции РП. Магниточувствительными стадиями в процессе радикальной полимеризации могут быть как инициирование, так и квадратичный обрыв цепей.

В заключение этого раздела отметим, что в настоящее время имеется достаточно хорошее понимание влияния магнитного поля на радикальные реакции. Вместе с тем ясно, что экспериментом до сих пор еще не затронуты области, где ожидаемые эффекты должны быть максимальными. Это, во-первых, проведение реакций в условиях, когда диффузионная подвижность радикалов на один-два порядка меньше обычной. Во-вторых, это изучение внутристекловых продуктов триплетных радикальных пар, где эффект относительного изменения скорости реакции должен быть особенно велик.

## X. ПРОЦЕССЫ С УЧАСТИЕМ ТРИПЛЕТНЫХ МОЛЕКУЛ

Процессы с участием триплетных молекул, как и реакции свободных радикалов, могут быть селективными по спину и зависеть по этой причине от внешнего магнитного поля. Как уже отмечалось во введении, такая зависимость впервые была обнаружена в твердых органических кристаллах<sup>23-26</sup>. Эти работы стимулировали проведение аналогичных исследований в жидкостях. Ниже перечислены селективные по спину процессы, которые исследованы экспериментально в жидкостях и для которых обнаружено влияние магнитного поля.

1. Тушение триплетного возбужденного состояния свободным радикалом<sup>78, 79</sup>. Конечное состояние для этого процесса дублетное, и поэтому акт тушения может произойти только при таких столкновениях, когда триплетная молекула и радикал оказываются в коллективном дублетном состоянии.

2. Триплет-триплетная аннигиляция<sup>80</sup>. При случайной встрече в растворе пара триплетных молекул может образовать синглетное, триплетное и квинтетное состояния по полному спину. Тушение осуществляется из синглетного состояния, поскольку оно приводит к образованию синглетных основной и возбужденной молекул.

3. Тушение триплетных возбужденных состояний кислородом<sup>81</sup>. Так как основное состояние кислорода является триплетным, то этот процесс аналогичен триплет-триплетной аннигиляции и также является селективным по спину.

4. Фотохимическая реакция окисления ароматических углеводородов<sup>82</sup>. Первичной стадией этой реакции является образование синглетной возбужденной молекулы кислорода в результате столкновения триплетной возбужденной молекулы углеводорода с кислородом в основном состоянии. Влияние магнитного поля на этот процесс установлено пока только для реакции в твердой фазе.

Влияние магнитного поля на перечисленные процессы интерпретируется по схеме, формально совпадающей с рассмотренной для реакции рекомбинации свободных радикалов. Господствующей является точка зрения, согласно которой магнитное поле влияет на динамику спинов двух парамагнитных частиц, т. е. на скорость процессов изменения мультиплетности пары встретившихся в растворе парамагнитных частиц. Изменение мультиплетности может происходить как при непосредственном контакте частиц, так и за время их жизни в «клетке», в промежутках между повторными столкновениями данной пары парамагнитных частиц.

Опять, как и в случае рекомбинации радикалов, изменение спиновой мультиплетности может индуцироваться Дg- и СТВ-механизмами. Однако для триплетных молекул более эффективными оказываются переходы, обусловленные диполь-дипольным взаимодействием неспаренных электронов в каждой из триплетных молекул. В растворах тепловое движение триплетных молекул случайным образом модулирует это диполь-дипольное взаимодействие, что приводит к эффективной парамагнитной релаксации триплетных молекул. Эти релаксационные переходы смешивают состояния двух парамагнитных частиц с различной мультиплетностью. Таким образом, влияние магнитного поля на элементарные процессы с участием триплетных молекул в растворах интерпретируется как результат зависимости от поля релаксационных переходов, вызванных флуктуирующими диполь-дипольным взаимодействием в триплетных молекулах. Отметим еще раз, что такая интерпретация совершенно эквивалентна схеме, предложенной Броклеурстом<sup>32</sup> для объяснения эффекта магнитного поля в радиационно-химических превращениях.

Влияние магнитного поля на процессы с участием триплетных молекул в растворах теоретически рассмотрено Аткинсом и Эвансом<sup>33</sup>. Ими исследован случай сравнительно маловязких растворов, когда вращение молекул происходит достаточно быстро, так что для расчета кинетических коэффициентов, описывающих релаксационные переходы, можно применять стохастическую теорию возмущений и использовать уравнение Редфильда<sup>83</sup>. Теорию рассматриваемых процессов можно развивать, исходя из тех же самых основных уравнений, которые были выше приведены в связи с обсуждением реакции рекомбинации радикалов ((12)–(25)). Специфика конкретной системы находит свое отражение при написании уравнений для парной матрицы плотности  $\rho^{AB}$ .

Аткинс и Эванс рассчитали вероятность триплет-триплетной анни-

гиляции в произвольных магнитных полях. Для отношения интенсивностей флуоресценции, сопровождающей эту аннигиляцию, в сильных магнитных полях ( $\sim 10\ 000$  э) и в нулевом магнитном поле получено следующее выражение:

$$I_H/I_0 = 1 - 0,61 \Phi_{TT} (k(0) \tau_a)^{1/2}, \quad (34)$$

где  $\tau_a$  — время элементарного акта поступательной диффузии;  $\Phi_{TT}$  связано с вероятностью  $\lambda_T$ , что произойдет аннигиляция столкнувшихся триплетов при условии, что при встрече пара оказалась в синглетном состоянии, соотношением

$$\Phi_{TT} = \lambda_T / (1 - \lambda_T); \quad (35)$$

$k(0)$  — спектральная плотность диполь-дипольного взаимодействия на нулевой частоте:

$$k(0) = (D^2 + 3E^2) \tau_r. \quad (36)$$

Здесь  $D$  и  $E$  — главные значения тензора диполь-дипольного взаимодействия,  $\tau_r$  — характерное время вращательной релаксации.

Аналогичные рассуждения для случая тушения триплетных молекул радикалами приводят к следующему результату<sup>33</sup>:

$$I_H/I_0 = 1 + 0,95 \Phi_{DT} (k(0) \tau_a)^{1/2}, \quad (37)$$

где  $\Phi_{DT}$  связано с вероятностью тушения триплета  $\lambda_D$  при таком столкновении, когда пара оказалась в дублетном состоянии, соотношением:

$$\Phi_{DT} = \lambda_D^2 / \left( 1 - \frac{4}{3} \lambda_D + \lambda_D^2 \right). \quad (38)$$

Теоретический анализ показывает, что вероятности триплет-триплетной аннигиляции и тушения триплетов радикалами в растворах должны падать с ростом напряженности магнитного поля. Для интенсивности флуоресценции в таком случае должна наблюдаться противоположная зависимость от поля. Теория предсказывает, кроме того, что переходная область лежит в полях, определяющихся равенством зеемановской и вращательной частот.

Результаты теории<sup>33</sup> находятся в хорошем качественном и количественном согласии с многочисленными экспериментами<sup>80-90</sup>. В табл. 4—6 приведены системы, для которых наблюдался эффект магнитного поля на элементарные процессы с участием триплетных молекул.

Первое успешное наблюдение влияния магнитного поля было сделано в 1969 г. Фолкнером и Бардом при исследовании замедленной флуоресценции антрацена в растворе при фотовозбуждении<sup>80</sup>. Как известно, замедленная флуоресценция (ЗФ) возникает в результате образования синглетного возбужденного состояния при аннигиляции двух триплетных  $T + T \rightarrow S + S_0$  ( $T$  и  $S$  — триплетное и синглетное возбужденные состояния,  $S_0$  — основное состояние молекулы). При этом интенсивность ЗФ определяется выражением:

$$I_{3\Phi} = \frac{1}{2} \Phi_f k_a (I_a \Phi_T \tau)^2, \quad (39)$$

где  $\Phi_f$  — вероятность флуоресценции,  $k_a$  — константа скорости триплет-триплетной аннигиляции,  $I_a$  — скорость поглощения света,  $\Phi_T$  — вероятность образования триплетного состояния и  $\tau$  — время жизни трип-

ТАБЛИЦА 4

Экспериментальные результаты по влиянию магнитного поля на скорость триплет-триплетной аннигиляции в растворах (по замедленной флуоресценции)

Реакция	Изменение интенсивности люминесценции, % (для $H=8$ кэ) **	Ссылка на литературу
$T+T \rightarrow S+S_0$		
(Антрацен) <sup>T</sup> + (Антрацен) <sup>T</sup>		
в диметилформамиде	4—5	80
в ацетонитриле	2	81
(Пирен) <sup>T</sup> + (Пирен) <sup>T</sup>		
в диметилформамиде	2—3	81
в ацетонитриле	1—2	81
в циклогексане	6—7	84
(1,2-бензантрацен) <sup>T</sup> + (1,2-бензантрацен) <sup>T</sup>		
в циклогексане	4	84
(Антрацен) <sup>T</sup> (Антрацен) <sup>T</sup> в $\text{CH}_2\text{Cl}_2$	5	85
$T+T \rightarrow \text{Э}^*+S_0$		
(Пирен) <sup>T</sup> + (Пирен) <sup>T</sup>		
в циклогексане	6—7	84
(1,2-бензантрацен) <sup>T</sup> (1,2-бензантрацен) <sup>T</sup>		
в циклогексане	3	84

\* Э — эксимер.

\*\* В магнитном поле интенсивность люминесценции уменьшается, что свидетельствует об уменьшении скорости реакции.

летного состояния. В работе<sup>80</sup> обнаружено, что интенсивность ЗФ уменьшается при увеличении напряженности магнитного поля (см. рис. 11 и табл. 4). Магниточувствительными величинами могут являться, в принципе, как  $\Phi_t$ , так и  $k_a$ . Эксперименты по сенсибилизированному фотолизу позволили решить этот вопрос более однозначно. Если при прямом фотолизе триплетные состояния антрацена возникают в результате интеркомбинационной конверсии из возбужденных синглетных состояний, то при сенсибилизации они заселяются в процессе триплет-триплетного переноса энергии. Следовательно, в этих случаях эффективности образования триплетных состояний  $\Phi_t$  определяются различными процессами. В работе<sup>80</sup> показано, что зависимости интенсивности ЗФ от магнитного поля для прямого и сенсибилизированного фотолиза идентичны. Это позволило авторам<sup>80</sup> заключить, что наблюдаемое изменение интенсивности ЗФ в магнитном поле обусловлено влиянием магнитного поля на величину константы скорости триплет-триплетной аннигиляции. Уменьшение скорости триплет-триплетной аннигиляции в магнитном поле (до 7%), проявляющееся в спектрах ЗФ, впоследствии было обнаружено еще для ряда систем (см. табл. 4). Следует отметить, что величина эффекта магнитного поля сильно зависит от растворителя, что, по-видимому, указывает на существенную роль среды в процессах аннигиляции. При исследовании ЗФ в растворах пирена и 1,2-бензантрацена<sup>84</sup> удалось наблюдать влияние магнитного поля не только на флуоресценцию мономерных молекул, но и димеров (эксплексов).

Значительное число экспериментальных работ посвящено исследованию тушения триплетных состояний свободными радикалами (табл. 5). В присутствии радикалов времена жизни ЗФ заметно укора-

ТАБЛИЦА 6

**Экспериментальные результаты по влиянию магнитного поля на тушение триплетных состояний кислородом<sup>81</sup>**

Реакция	Давление кислорода, атм	Изменение интенсивности ЭФ, % ( $H=8$ кэ)
(Антрацен) <sup>T</sup> + (Антрацен) <sup>T</sup> в диметилформамиде *	0	-3
	$3,0 \cdot 10^{-3}$	+3
	$6,0 \cdot 10^{-3}$	+5
(Пирен) <sup>T</sup> + (Пирен) <sup>T</sup> в диметилформамиде **	0	-2
	$6,0 \cdot 10^{-3}$	+1

\* Концентрация антрацена  $2,1 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

\*\* Концентрация пирена  $2,6 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

ТАБЛИЦА 5

**Экспериментальные результаты по влиянию магнитного поля на тушение триплетных состояний ион-радикалами**

Реакция $R+T \rightarrow R+S_0$	Концентрация радикалов (молекул), моль/л	Изменение интенсивности люминесценции, % ( $H=8$ кэ) *	Метод регистрации	Ссылка на литературу
Катион-радикал Вюрстера гольбой + (Антрацен) <sup>T</sup> в $\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$1,8 \cdot 10^{-7} (8,0 \cdot 10^{-5})$ $2,1 \cdot 10^{-7} (1,1 \cdot 10^{-5})$ $3,6 \cdot 10^{-7} (1,0 \cdot 10^{-5})$ $1,6 \cdot 10^{-7} (1,0 \cdot 10^{-5})$	2 6 9 3	ЗФ ЗФ ЗФ ЗФ	79 85 85 85
Анион-радикал <i>n</i> -бензохинона + (Антрацен) <sup>T</sup> в $\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$1,0 \cdot 10^{-3}*** (5,0 \cdot 10^{-3})$ $1,0 \cdot 10^{-3} (1,0 \cdot 10^{-3})$	8 20	ЭХЛФ ЭХЛ	84 84
Катион-радикал Вюрстера гольбой + (Пирен) <sup>T</sup> в диметилформамиде	$1,5 \cdot 10^{-3} (1,0 \cdot 10^{-3})$	30	ЭХЛ	86
Анион-радикал <i>n</i> -бензофенона + (Рубрен) <sup>T</sup> в диметилформамиде	$2,4 \cdot 10^{-3} (1,0 \cdot 10^{-3})$	15	ЭХЛ	86
Ион-радикал рубrena + (Рубрен) <sup>T</sup> в диметилформамиде	$1,0 \cdot 10^{-3}$	12	ЭХЛ	86
Катион-радикал Вюрстера Гольбой + (1,3,6,8-тетрафенилпирен) <sup>T</sup> в диметилформамиде	$0,23 \cdot 10^{-3} (0,15 \cdot 10^{-3})$	26**	ЭХЛ	86
Катион-радикал 10-метилфенотиазена + (Фторантен) <sup>T</sup> в диметилформамиде	$2,4 \cdot 10^{-3} (3,0 \cdot 10^{-3})$	14	ЭХЛ	86
Катион-радикал Вюрстера гольбой + (Антрацен) <sup>T</sup> в диметилформамиде	$14,4 \cdot 10^{-3} (10,3 \cdot 10^{-3})$	18	ЭХЛ	87
Катион-радикал Вюрстера Гольбой + (9,10-дифенилантрацен) <sup>T</sup> в диметиоформамиде	$14,6 \cdot 10^{-3} (10,5 \cdot 10^{-3})$	5	ЭХЛ	87
Катион-радикал три- <i>n</i> -толиламина + (9,10-дифенилантрацен) <sup>T</sup> в тетрагидрофуране	$1,0 \cdot 10^{-3} (1,0 \cdot 10^{-3})$	15	ЭХЛ	88

\* В магнитном поле интенсивность ЗФ и ЭХЛ увеличивается, что свидетельствует об уменьшении скорости реакции.

\*\*  $H = 6$  кэ.

\*\*\* Для экспериментов по ЭХЛ в колонке «концентрация радикалов» приведена концентрация исходного соединения, из которого образуются ион-радикалы.

чиваются, а эффект магнитного поля на интенсивность флуоресценции имеет обратный знак (интенсивность увеличивается с повышением напряженности поля). Общая схема процесса имеет вид;



где  $R$  — тушитель в дублетном состоянии (свободный радикал).

Магнитное поле влияет на процессы (40) и (41) одинаковым образом, уменьшая величины  $k_a$  и  $k_R$ . Однако легко видеть, что если процесс (41) превалирует над (40), то интенсивность ЗФ, определяемая общей

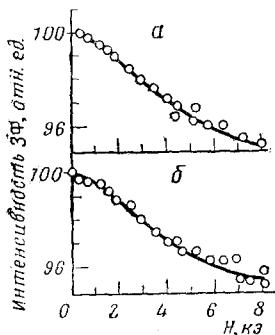


Рис. 11. Эффект магнитного поля на интенсивность ЗФ, наблюдаемой при фотолизе антрацена в растворе хлороформа (а) и диметоксиэтана (б)<sup>80</sup>

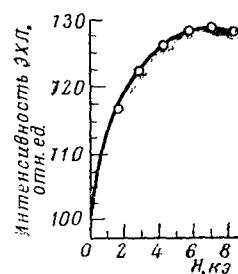
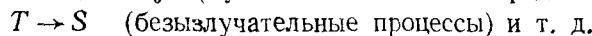
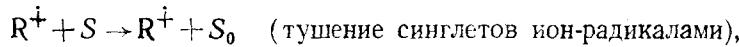
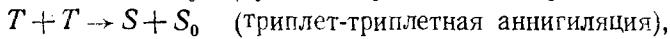
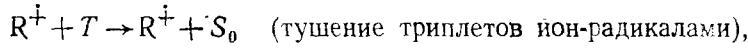
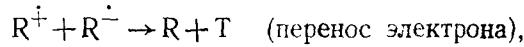


Рис. 12. Влияние магнитного поля на интенсивность ЭХЛ в системе, содержащей рубрен и катион-радикал Бюрстера голубой<sup>86</sup>

концентрацией триплетов, будет уменьшаться в магнитном поле. Изменение характера влияния магнитного поля на ЗФ хорошо прослеживается при варьировании относительной концентрации радикалов (см. табл. 5): эффект увеличивается при возрастании концентрации ион-радикалов.

Наряду с методикой ЗФ для изучения эффекта магнитного поля на элементарные процессы с участием триплетных состояний в литературе широко применяется электрогенерированная хемилюминесценция (ЭХЛ). Идея таких экспериментов заключается в следующем. В электрохимической ячейке, содержащей электролит (как правило, перхлорат тетрабутиламмония) и исследуемое соединение (например, антрацен), приложении напряжения возникают ион-радикалы  $R^+$  и  $\bar{R}$ . Ниже представлены дальнейшие процессы:



В экспериментах регистрируется интенсивность люминесценции, обусловленная синглетными возбужденными состояниями.

Практически все системы, в которых обнаружено влияние магнитного поля на ЭХЛ, относятся к классу реакций с «дефицитом энергии», поскольку энергию, выделяемой при переносе электрона, недостаточно для непосредственного образования возбужденного синглетного состояния. В ряде работ показано, что в таких системах интенсивность люминесценции возрастает при увеличении напряженности магнитного поля (до 30%). Этот эффект можно объяснить тем, что в реакциях важную роль играют ион-радикалы, как тушители триплетов. Так как возбужденные состояния, генерированные в процессах ЭХЛ, образуются наряду с ион-радикалами, скорость тушения последними частицами, несомненно, основной фактор, влияющий на интенсивность люминесценции. Возбужденные синглетные состояния тушатся менее эффективно вследствие малого времени жизни. В табл. 5 приведены эффекты магнитного поля для одного значения  $H \sim 8$  кэ для исследованных систем. На рис. 12 изображена в качестве примера типичная зависимость интенсивности ЭХЛ от магнитного поля. Отметим, что характер зависимости находится в полном соответствии с теорией Аткинса и Эванса<sup>33</sup>.

В работе<sup>81</sup> обнаружено влияние магнитного поля на тушение замедленной флуоресценции антрацена и пирена молекулярным кислородом (см. табл. 6). Так же как и в случае тушения радикалами, магнитное поле увеличивало интенсивность ЗФ. Обнаруженный эффект объяснен в<sup>81</sup> с помощью следующей схемы процесса



При больших концентрациях кислорода реакция (44) преобладает, и, следовательно, интенсивность ЗФ должна возрасти. Образование синглетного кислорода в результате реакции с триплетной возбужденной молекулой углеводорода (реакция типа (44)), вероятно, является первичной стадией реакции фотоокисления. Поскольку эта реакция зависит от магнитного поля, можно ожидать, что и скорость реакции фотоокисления ароматических углеводородов будет чувствительной к величине магнитного поля. К настоящему времени эффект магнитного поля в реакции фотоокисления наблюдался лишь в твердой фазе<sup>82</sup>. Авторы<sup>82</sup> обнаружили влияние магнитного поля на поверхностную фотопроводимость твердого тетрацена в присутствии кислорода. Обнаруженный эффект объясняется влиянием поля на реакцию фотоокисления, приводящую к увеличению фотопроводимости.

## XI. ДРУГИЕ СИСТЕМЫ

Два класса рассмотренных процессов не исчерпывают все системы, в которых наблюдались эффекты магнитного поля. Просто механизмы таких эффектов в этих случаях можно считать достаточно хорошо понятыми. Наряду с этим имеются сообщения о магнитных эффектах, механизм которых остается неясным.

Имеется довольно много работ о влиянии магнитного поля на биохимические процессы, включая эффекты предварительного намагничивания. Польские авторы<sup>91-93</sup> опубликовали несколько сообщений о влиянии магнитного поля на реакции с участием перекиси водорода. При этом в ряде случаев также отмечались эффекты предварительного

намагничивания. Отметим, что с другой стороны, в работе <sup>18</sup> не обнаружено магнитных эффектов в разложении самой перекиси водорода.

Интересные данные получены Хэммондом <sup>94</sup> при изучении фотохимической *цис* — *транс*-изомеризации стильтбена и пиперилена. Магнитное поле (до 9 кэ) влияет как на скорость реакции, так и на фотостационарное отношение изомеров, если реакцию сенсибилизировать ароматическими кетонами. Масштаб эффекта  $\sim 10\%$ . В то же время магнитное поле не оказывает влияния, если процесс проводить без сенсибилизатора.

Единственное имеющееся в литературе объяснение этому эффекту аналогично объяснению  $\Delta g$ -эффекта в радикальных парах <sup>95</sup>.

## XII. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

К настоящему времени надежно установлено наличие влияния постоянного магнитного поля на процессы с участием свободных радикалов и возбужденных триплетных состояний в растворах (рекомбинация радикалов, триплет-триплетная аннигиляция, тушение триплетных состояний свободными радикалами, взаимодействие триплетов с молекулярным кислородом и др.) и предложены физически обоснованные модели этих явлений. В основе теоретических моделей лежит предпосылка, что магнитное поле меняет вероятность интеркомбинационной конверсии в парах реагирующих частиц. Примечательно, что даже слабые в энергетическом масштабе воздействия (меньше  $kT$ ), такие как сверхтонкие взаимодействия и различие зеемановских частот, могут приводить к заметным эффектам магнитного поля. Роль этих взаимодействий заключается не в преодолении энергетических барьеров реакций, а в том, что они являются своеобразным «ключом», который может изменять мультиплетность пары реагентов, переводить их из мультиплета, в котором реакция запрещена по спину, в реакционноспособное состояние и наоборот. Таким образом, обсуждаемые эффекты магнитного поля обнаруживают наличие правил спинового запрета в реакциях свободных радикалов и триплетных молекул. Еще одним важным проявлением спиновых запретов в реакциях рекомбинации радикалов можно считать магнитный изотопный эффект. Он обусловлен тем, что разные ядерные изотопы отличаются величиной сверхтонкого взаимодействия, ответственного за синглет-триплетные переходы в парах радикалов.

Подводя итоги развития этих исследований, следует отметить, что существующие теоретические модели хорошо описывают имеющиеся в литературе экспериментальные результаты не только качественно, но и количественно. При этом ясно очерчены круг процессов, в которых могут наблюдаться магнитные эффекты, масштаб этих эффектов и условия, наиболее благоприятные для их наблюдения.

## ЛИТЕРАТУРА

1. W. Steubing, Verhandl. Deut. Phys. Ges., 15, 1181 (1913).
2. J. Franck, W. Grotian, Z. Phys., 6, 35 (1921).
3. L. A. Turner, Там же, 65, 464 (1930).
4. J. H. Van Vleck, Phys. Rev., 40, 544 (1932).
5. Г. Герцберг, Спектры и строение двухатомных молекул, Изд. иностр. лит. М., 1949.
6. K. D. Bowers, R. A. Kupper, C. D. Lustig, Proc. Phys. Soc. (London), B70, 1176 (1957).
7. J. Viguë, Etude de l'Etat  $B^3\Pi_{0+}u$  de  $I_2$ : Facteurs de Lande, durees de vie, predissociations, Doct. These, Univ. de Paris, 1974.
8. В. С. Летохов, Ю. Е. Лозовик, Квантовая электроника, 1, 2496 (1974).

9. W. E. Falconer, E. Wasserman, *J. Chem. Phys.*, **45**, 1843 (1966).
10. F. Figueras Roca, *Ann. Chim.*, **2**, 255 (1967).
11. P. W. Selwood, *J. Catalysis*, **19**, 353 (1970).
12. А. В. Головин, Р. А. Буянов, *Кинетика и катализ*, **16**, 121 (1975).
13. В. И. Гольданский, *Физическая химия позитрона и позитрония*, «Наука», М., 1968.
14. P. W. Selwood, *Chem. Rev.*, **38**, 41 (1946).
15. S. S. Bhatnagar, R. N. Mathur, R. N. Kapur, *Philos. Mag.*, **8**, 457 (1929).
16. В. П. Казаков, *Ж. физ. химии*, **39**, 1798 (1965).
17. K. Schmid, L. Muhr, M. Marek, *Z. Electrochem.*, **51**, 37 (1945).
18. S. Collins, W. A. Bryce, *J. Chem. Phys.*, **18**, 1297 (1950).
19. J. E. Leffler, *Там же*, **17**, 741 (1949).
20. C. Chen, R. J. Heinson, L. N. Mulay, *J. Phys. Soc. Japan*, **25**, 319 (1968).
21. Я. Г. Дорфман, *Биофизика*, **7**, 733 (1962).
22. T. Svedberg, *Z. Kolloid.*, **18**, 54, 101 (1916); **21**, 19 (1917).
23. Е. Л. Франкевич, Б. М. Румянцев, *Письма в ЖЭТФ*, **6**, 553 (1967).
24. R. C. Johnson, R. E. Merrifield, P. Avakian, R. B. Flippin, *Phys. Rev. Lett.*, **19**, 285 (1967).
25. R. S. Johnson, R. E. Merrifield, *Phys. Rev.*, **B1**, 896 (1970).
26. И. А. Соколик, Е. Л. Франкевич, *Успехи физ. наук*, **111**, 261 (1973).
27. J. Bargon, H. Fisher, V. Johnson, *Z. Naturforsch.*, **22a**, 1551 (1967).
28. H. Ward, R. Lawler, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5518 (1967).
29. R. Kaptein, L. Oosterhoff, *Chem. Phys. Letters*, **4**, 195, 214 (1969).
30. G. L. Closs, L. E. Closs, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 4549, 4550 (1969).
31. R. Noyes, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5486 (1956).
32. B. Brocklehurst, *Nature*, **221**, 921 (1969).
33. P. W. Atkins, G. T. Evans, *Mol. Phys.*, **29**, 921 (1975).
34. R. G. Lawler, G. T. Evans, *Ind. Chim. Belg.*, **36**, 1087 (1971).
35. А. Л. Бучаченко, *Химическая поляризация электронов и ядер*, «Наука», М., 1974.
36. А. Л. Бучаченко, Ш. А. Маркарян, *Сообщения по кинетике и катализу*, **1**, 157 (1974).
37. К. М. Салихов, Ф. С. Сарваров, Р. З. Сагдеев, Ю. Н. Молин, *Кинетика и катализ*, **16**, 279 (1975).
38. Ф. С. Сарваров, К. М. Салихов, *Сообщения по кинетике и катализу*, **4**, 33 (1976).
39. S. I. Kubarev, E. A. Pshenichnov, A. S. Shustov, *Chem. Phys. Letters*, **28**, 66 (1974).
40. С. И. Кубарев, Е. А. Пшеничнов, А. С. Шустов, *Тезисы докл. Всес. конф. «Поляризация ядер и электронов и эффекты магнитного поля в химических реакциях»*, Новосибирск, 1975, стр. 38.
41. Р. З. Сагдеев, К. М. Салихов, Т. В. Лёшина, М. А. Камха, С. М. Шейн, Ю. Н. Молин, *Письма в ЖЭТФ*, **16**, 599 (1972).
42. Р. З. Сагдеев, Ю. Н. Молин, К. М. Салихов, Т. В. Лёшина, М. А. Камха, С. М. Шейн, *Organic Magnet. Res.*, **5**, 603 (1973).
43. B. Brocklehurst, *Chem. Phys. Letters*, **28**, 357 (1974).
44. R. P. Groff, A. Suna, P. Avakian, R. E. Merrifield, *Phys. Rev.*, **B9**, 2655 (1974).
45. К. М. Салихов, Докт. дисс. Ин-т химич. кинетики и горения, Новосибирск, 1974.
46. Ф. С. Сарваров, К. М. Салихов, *Теор. и эксперим. химия*, **11**, 435 (1975).
47. К. М. Салихов, Ф. С. Сарваров, Р. З. Сагдеев, Ю. Н. Молин, Т. В. Лёшина, М. А. Камха, С. М. Шейн, *Тезисы XI Европейского конгресса по молекулярной спектроскопии*, Таллин, V 1973, стр. 363.
48. Р. З. Сагдеев, Т. В. Лёшина, А. В. Подоплелов, К. М. Салихов, Ф. С. Сарваров, Ю. А. Гришин, Ю. Н. Молин, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, (в печати).
49. G. Closs, C. Doubleday, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 9248 (1972).
50. F. Y. Adrian, *J. Chem. Phys.*, **53**, 3347 (1970).
51. G. T. Evans, P. D. Fleming, R. G. Lawler, *Там же*, **58**, 2071 (1973).
52. J. B. Pedersen, J. H. Freed, *Там же*, **58**, 2746 (1973).
53. Л. Л. Ландай, Е. М. Лицшиц, *Квантовая механика*, Изд-во АН СССР, М., 1963.
54. Н. Н. Боголюбов, *Проблемы динамической теории в статистической физике*, ГНТИ, М., 1946.
55. R. Noyes, *Progress in Reaction Kinetics*, v. 1, Pergamon Press, London, 1961, p. 300.
56. J. R. Fox, G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4031 (1964).
57. T. Nakata, K. Tokumaru, O. Simamaru, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **43**, 3315 (1970).
58. K. Tokumaru, A. Ohshima, T. Nakata, H. Sakuragi, T. Mishima, *Chemistry Letters*, **1974**, 571.
59. K. U. Ingold, *Rate Constants for Free Radical Reactions in Solution*, In: *Free Radicals*, v. 1, ed. J. K. Kochi, John Wiley, N. Y., 1973, v. 1, p. 37.
60. В. М. Бердников, Ю. М. Молин, *Тезисы Всес. конф. «Поляризация ядер и электронов и эффекты магнитного поля в химических реакциях»*, Новосибирск, 1975, стр. 41.
61. W. Adam, H. Fischer, H. J. Hansen, H. Heimgartner, H. Schmid, H. R. Waespe, *Angew. Chem.*, **58**, 669 (1973).
62. S. Seltzer, E. J. Hamilton, *J. Amer. Chem. Soc.*, **28**, 3775 (1966).
63. S. Rummel, H. Hübner, P. Krumbiegel, *Z. Chem.*, **7**, 351 (1967).

64. *L. Мелландер*, Изотопные эффекты в скоростях реакций, «Мир», М., 1964.
65. *S. Rummel, H. Hübner, P. Krumbiegel*, Z. Chem., 7, 392 (1967).
66. *T. Koenig, H. Fischer*, Cage Effects, In: «Free Radicals», v. 1, ed. *J. K. Kochi*, John Wiley, N. Y. (1973), p. 157.
67. *P. З. Сагдеев, Т. В. Лёшина, М. А. Камха, С. М. Шейн, Ю. Н. Молин*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 2128.
68. *A. В. Подоплелов, Р. З. Сагдеев, Т. В. Лёшина, Ю. Н. Молин, Ю. А. Гришин*, ДАН СССР, 225, 866 (1975).
69. *P. З. Сагдеев, Т. В. Лёшина, А. В. Подоплелов, Ю. Н. Молин, Ф. С. Сарваров, К. М. Салихов, Ю. А. Гришин*, Тезисы Всес. конф. «Поляризация ядер и электронов и эффекты магнитного поля в химических реакциях», Новосибирск, 1975, стр. 34.
70. *A. В. Подоплелов, Т. В. Лёшина, Р. З. Сагдеев, Ю. Н. Молин, С. М. Шейн, М. А. Камха*, Ж. орган. химии, (в печати).
71. *Ф. С. Дьячковский, А. Е. Шилов*, Успехи химии, 35, 699 (1966).
72. *H. Sakuragi, M. Sakuragi, T. Mishima, S. Watanable, M. Hasegawa, K. Tokumaru*, Chemistry Letters, 1975, 231.
73. *B. Brocklehurst, R. S. Dixon, E. M. Gardy, V. J. Lopata, M. J. Quinn, A. Singh, F. P. Sargent*, Chem. Phys. Letters, 28, 361 (1974).
74. *R. S. Dixon, E. M. Gardy, V. J. Lopata, F. P. Sargent*, Там же, 30, 463 (1975).
75. *Р. З. Сагдеев, В. И. Первухин, А. А. Обыночный, Ю. Н. Молин*, Тезисы Всес. конф. «Поляризация ядер и электронов и эффекты магнитного поля в химических реакциях», Новосибирск, 1975 г., стр. 43.
76. *K. Mori, Y. Tabaka, K. Osshima*, Kogyo Kagaku Zassi, 73, 815 (1970).
77. *K. Mori, Y. Tabaka, K. Osshima*, Kogyo Kagaku Zassi, 73, 1215 (1970).
78. *G. J. Hoytink*, Disc. Faraday Soc., 45, 14 (1968).
79. *L. R. Faulkner, A. J. Bard*, J. Am. Chem. Soc., 91, 6497 (1969).
80. *L. R. Faulkner, A. J. Bard*, Там же, 91, 6495 (1969).
81. *H. Tachikawa, A. J. Bard*, Там же, 95, 1672 (1973).
82. *Е. Л. Франкевич, И. А. Соколик*, Химия высоких энергий, 6, 433 (1972).
83. *Ч. Сликтер*, Основы теории магнитного резонанса, «Мир», М., 1967.
84. *H. Tachikawa, A. J. Bard*, Chem. Phys. Letters, 26, 568 (1974).
85. *H. Tachikawa, A. J. Bard*, Там же, 26, 10 (1974).
86. *L. R. Faulkner, H. Tachikawa, A. J. Bard*, J. Am. Chem. Soc., 94, 691 (1972).
87. *L. R. Faulkner, A. J. Bard*, Там же, 91, 209 (1969).
88. *C. P. Kerzthelyi, N. E. Tokel-Takvoryan, H. Tachikawa, A. J. Bard*, Chem. Phys. Letters, 23, 219 (1973).
89. *H. Tachikawa, A. J. Bard*, Там же, 19, 287 (1973).
90. *H. Tachikawa, A. J. Bard*, Там же, 26, 246 (1974).
91. *F. Domka, B. Marciniec*, Roczn. chem., 46, 1093 (1972).
92. *F. Domka, S. Lielinski, B. Marciniec*, Lerz. nauk Univ. A. Mickiewicza Poznan, Mat.-fiz.-chem., 11, 113 (1967).
93. *F. Domka, B. Marciniec*, Ann. Chim. France, 7, 315 (1972).
94. *A. Gupta, G. S. Hamond*, J. Chem. Phys., 57, 1789 (1972).
95. *P. W. Atkins*, Chem. Phys. Letters, 18, 355 (1973).

Институт химической кинетики  
и горения СО АН СССР,  
г. Новосибирск