

К 90-ЛЕТИЮ ХИМИЧЕСКОГО  
ФАКУЛЬТЕТА МГУ

УДК 544.65,544.54

ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ С УЧАСТИЕМ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ  
НА ХИМИЧЕСКОМ ФАКУЛЬТЕТЕ МГУ

© 2019 г. В. И. Фельдман<sup>а</sup>, Г. А. Цирлина<sup>а,\*</sup>

<sup>а</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

\* e-mail: tsir@elch.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 15.04.2019 г.

После доработки 15.04.2019 г.

Принята к публикации 14.05.2019 г.

Дан обзор работ кафедры электрохимии Химического факультета МГУ, посвященных исследованию электродных реакций, реакций с участием радикалов и сольватированных электронов. Сделан акцент на аспектах, связанных с выявлением роли отдельных элементарных стадий с участием заряженных частиц в стадийных процессах, а также с количественным описанием кинетики таких стадий.

**Ключевые слова:** гетерогенный перенос электрона, реакции катион-радикалов, реакции сольватированных электронов

**DOI:** 10.1134/S0044453719110104

## ВВЕДЕНИЕ

Развитие химической кинетики в XX веке обозначило значительный разрыв между быстро совершенствующимися количественными моделями элементарных реакций и доступной экспериментальной информацией. В эксперименте наблюдали, как правило, “эффективные” кинетические параметры, относящиеся к совокупности элементарных стадий. Здесь мы обсуждаем сужение такого разрыва и его современное состояние для реакций с участием заряженных частиц на примере ряда научных результатов кафедры электрохимии Химического факультета МГУ. Мы рассматриваем два ключевых направления работы кафедры, относящиеся к электрохимии и к химии высоких энергий. В первом случае экспериментальные исследования выполняются в “макроскопической” физико-химической традиции, и на пути к отнесению данных к тем или иным элементарным стадиям необходим анализ влияния на скорость реакции факторов, выступающих в качестве управляющих параметров теоретических описаний разных типов элементарных процессов. По существу, это связано с решением обратной задачи (восстановление микроскопической картины на основе анализа формально-кинетических данных, раздел 1). Во втором (химико-физическом) случае речь идет о достаточно прямом спектроскопическом эксперименте для реакций при низких температурах, с акцентами на природу/строение интермедиатов и на наблюдение химических превращений с высоким разрешением по времени. В этом случае принци-

пальное значение имеет анализ каналов релаксации первичных “дырок” и электронов, возникших при ионизации молекул в конденсированных средах, и подход подразумевает решение прямой задачи (прогнозирование скорости и направления реакций на основе представлений о механизмах элементарных стадий с явным учетом среды, разделы 2, 3).

## 1. ГЕТЕРОГЕННЫЕ РЕАКЦИИ ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА

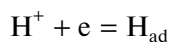
Перенос электрона на границе электрод/электролит – ключевой феномен процессов электролиза, которые оказались в центре внимания фундаментальной и прикладной электрохимии на самых ранних этапах ее развития. Рассматривать стадию переноса электрона в общем ряду химических стадий, нередких в многостадийных электрохимических процессах (и, в частности, допускать возможность лимитирования процесса этой стадией) стали незадолго до создания кафедры электрохимии в 1933 г. Основоположник кафедры, Александр Наумович Фрумкин, активно использовал в этой связи термин “замедленный разряд”. В мировой электрохимии имя Фрумкина тесно связано не только с исследованиями электрокапиллярных явлений и адсорбции на заряженных межфазных границах (эти важнейшие направления должны быть предметом отдельного обзора), но – в не меньшей степени – с введением электростатики в количественные соотношения электрохимической кинетики. Им была предло-

жена [1, 2] важная модификация феноменологического соотношения для скорости электродного процесса, учитывающая, что заряженный реагент и/или продукт реакции переноса электрона взаимодействуют с заряженной поверхностью электрода. Эта идея последовательно развивалась в экспериментальных работах кафедры на всех этапах ее существования.

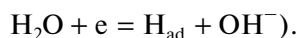
В качестве модельного параметра для описания электростатического взаимодействия использовался потенциал в плоскости локализации реакции (историческое название — пси-прим-потенциал  $\psi_1$ ), для оценки которого в [1, 2] привлекались экспериментальные данные о  $\zeta$ -потенциалах, а в дальнейшем — расчеты по теории Гуи—Чапмена. Такое описание могло быть формализовано в виде сомножителя  $\exp[(\alpha - z)F\psi_1/RT]$  в уравнении для зависимости плотности тока (скорости электродной реакции  $i$ ) от потенциала электрода  $E$  ( $\alpha$  — коэффициент переноса, имеющий смысл коэффициента симметрии для поверхности потенциальной энергии,  $z$  — заряд реагирующей частицы). Поэтому в некоторых источниках фрумкинская фундаментальная идея получила название “поправки” (Frumkin correction). Следует, однако, понимать, что это физически прозрачная поправка к гораздо менее очевидному феноменологическому соотношению, которое восходит к эмпирическому соотношению Брэнстеда. “Поправка” остается в силе и в случае применения более реалистичных описаний зависимости скорости реакции от потенциала электрода (например, теории Маркуса).

#### *Разряд ионов гидроксония*

В период становления современной электрохимической кинетики наиболее популярным исследуемым процессом был процесс выделения водорода. Дебаты о “замедленном разряде” относились к одной из стадий этого процесса, которая в широком интервале потенциалов является медленной на металлах с низкой энергией адсорбции атомов водорода:



(или, при не слишком низких рН,



Именно для реакции выделения водорода на ртути в кислых растворах, лимитируемой разрядом иона гидроксония, было впервые дано реалистичное объяснение зависимости ее скорости от концентрации кислоты с учетом того, что последняя определяет не только концентрацию реагента в объеме раствора, но и степень изменения этой концентрации в зоне реакции [2]. В последующих работах (репрезентативные примеры могут быть найдены в [3–6]) концепция последовательно

проверялась для растворов разного состава, в которых электростатическая и специфическая адсорбция тех или иных ионов приводила к существенным изменениям распределения заряда в зоне реакции переноса электрона. Обобщения работ этого “водородного” периода доступны в фундаментальном учебнике [7] и обзоре [8]. Они свидетельствуют о безусловной значимости Фрумкинской поправки и последовательно демонстрируют возможность описания зависимости скорости электродной реакции от природы и концентрации электролита фона, который сам по себе в электродном процессе не участвует. Экспериментально доступный интервал концентраций электролита фона составляет не менее трех порядков, и величины  $\psi_1$  в этом интервале могут меняться очень значительно (например, для достаточно высоких свободных зарядов электрода — от ~50 до ~250 мВ по абсолютной величине). Соответственно, сомножитель  $\exp[(\alpha - z)F\psi_1/(RT)]$  в этом интервале концентраций может изменить скорость реакции на два и более (для многозарядных реагентов) порядка.

Яркие примеры использования фрумкинской “поправки” (называемой также  $\psi_1$ -эффектом) для анализа кинетики элементарного акта разряда иона гидроксония были продемонстрированы Л.И. Кришталиком и сотр. [9] в эксперименте с изотопами Н/D, проводившихся в Институте электрохимии АН СССР (позднее — ИЭЛАН им. А.Н. Фрумкина). В то же время, вся совокупность этих и других экспериментов указывает на существенные проблемы в строгом количественном описании электростатического вклада сомножителем, в котором величина  $\psi_1$ , во-первых, чувствительна к неизвестному в общем случае положению плоскости локализации реакции и, во-вторых, вынужденно рассчитывается в рамках доступных моделей нелокальной электростатики. Последнее обстоятельство особенно существенно при специфической адсорбции заряженных компонентов раствора, создающих локальные центры притяжения или отталкивания.

Дальнейшее развитие представлений о роли электростатических взаимодействий в реакции переноса электрона оказалось возможным благодаря обнаружению большой группы реакций, в которых соответствующий вклад в измеряемую плотность тока был не просто значительным, но доминирующим и приводящим к качественному изменению характера  $i, E$ -зависимостей.

#### *Электровосстановление анионов*

Впервые обнаруженное Т.А. Крюковой [10] немонотонное поведение  $i, E$ -зависимостей при восстановлении аниона пероксодисульфата в разбавленных растворах положило начало исследу-

дованию явления снижения тока при увеличении отклонения потенциала от равновесного значения (перенапряжения) в случае восстановления анионов на отрицательно заряженной поверхности электрода. Эта ситуация замечательна тем, что поправка  $\exp[(\alpha - z)F\psi_1/(RT)]$  работает против фактора, который всегда рассматривался в химической кинетике как решающий – против увеличения свободной энергии реакции, вклад которой в случае электрохимических реакций выражается как  $\exp(\alpha FE/(RT))$ . Если восстановление анионов начинается на положительно заряженной поверхности, рост свободной энергии реакции (смещение  $E$  в сторону более отрицательных значений) рано или поздно неизбежно приводит к изменению знака заряда поверхности и, соответственно, знака  $\psi_1$ -потенциала. Вблизи точки нулевого заряда изменение  $\psi_1$  происходит довольно резко, и возникает ситуация, в которой вклад  $\exp[(\alpha - z)F\psi_1/(RT)]$  в снижение скорости реакции больше, чем вклад  $\exp(\alpha FE/(RT))$  в увеличение этой скорости. В результате на привычно монотонных  $i, E$ -кривых возникает спад тока вблизи точки нулевого заряда. Однако при дальнейшем смещении  $E$  в сторону еще более отрицательных значений зависимость  $\psi_1$  от  $E$  становится более плавной, в первом приближении логарифмической (что можно, например, наглядно показать расчетом по Гуи–Чапмену). Поэтому  $\exp(\alpha FE/(RT))$  постепенно начинает “выигрывать” у  $\exp[(\alpha - z)F\psi_1/(RT)]$ . Это приводит к появлению минимума тока. Ничего подобного не может происходить в случае восстановления иона гидроксония, поскольку в этой реакции с ростом по абсолютной величине отрицательного заряда поверхности (и притяжения реагент/электрод) обе упомянутые экспоненты способствуют росту тока.

Минимумы тока на кривых восстановления анионов подробно исследовались в растворах с разной концентрацией электролита фона, непосредственно определяющей величину тормозящего электростатического эффекта. Уже в ранних работах [11–13] усилия были направлены на то, чтобы описать этот яркий эффект количественно в рамках все тех же уравнений теории замедленного разряда с фрумкинской “поправкой”. Хотя эти попытки во многом были успешны полуколичественно, они явно указывали на существование внутреннего противоречия в феноменологической части используемых соотношений с “линейным” членом  $\exp(\alpha FE/(RT))$ : при реалистичных  $\psi_1$  анализ экспериментальных данных приводил к зависимости брэндстедовского коэффициента  $\alpha$  от  $E$ . С современной точки зрения в этом нет ничего удивительного, поскольку исследуемые реакции с достаточно высокими равновесными потенциалами “достигают” области отрицатель-

ных зарядов поверхности при очень высоких перенапряжениях. Однако речь идет о периоде до распространения теории Маркуса на гетерогенные реакции переноса электрона. Еще одна существенная проблема, не находившая количественного объяснения, оказалась связана с “катионным катализом”: при исправлении экспериментально измеренных скоростей процесса на электростатический вклад достигалось согласие для растворов разных концентраций с одним и тем же электролитом фона, но поправленные величины оказывались разными для растворов одной и той же концентрации, но с разной природой катиона: наблюдался систематический рост скорости в ряду фоновых катионов  $\text{Li} \dots \text{Cs}$ .

Следующий этап развития исследований реакций с сильным электростатическим отталкиванием был связан с попытками сравнить кинетику этих реакций в одних и тех же растворах, но на электродах из разных металлов, отличающихся потенциалами нулевого заряда. Итоги этих попыток, а также устойчиво наблюдавшихся эффектов природы фонового катиона, обобщены в [14]. В целом к 1975 году было понятно, что по крайней мере без вовлечения каких-либо инструментов локальной электростатики точного количественного описания достичь не удастся. Кроме того, были наконец осознаны проблемы влияния на наблюдаемые результаты равновесий в растворах, и для многозарядных анионов пришлось признать возможность параллельного восстановления как свободных реагентов, так и ионных пар. Уже в [12, 13], а затем в более явной форме в [14] была сформулирована проблема *неопределенности строения реакционного слоя*, на том этапе – в терминах неопределенности его локализации и ограничений нелокального описания электростатики в рамках взаимодействия точечного заряда с равномерно заряженной плоскостью.

В 1960-е годы обсуждаемые выше исследования находились в центре внимания всей электрохимической науки. Л. Гирстом (например, [15]) была экспериментально подтверждена универсальность представлений об электростатическом торможении: обнаружены минимумы тока аналогичной природы при окислении катионов на положительно заряженной поверхности. Это еще один возможный случай действия электростатики “против” свободной энергии реакции. В.Р. Фосетт (например, [16]) производил последовательные попытки усовершенствовать описание взаимодействий в реакционном слое с учетом реальных размеров реагентов и локальности электростатических взаимодействий. Другие примеры могут быть найдены в фундаментальной монографии Делахей [17], воспроизводящей, в частности, результаты Фрумкина и сотр. по электровосстановлению анионов. Однако обозначенные выше курсивом проблемы существенно тор-

мозили дальнейшее продвижение, а на развитие электрохимии в целом именно в этот период значительное влияние стало оказывать изменение ее социального и технологического статуса: эпоха космических программ выдвинула на первый план проблему развития автономных источников тока, все более востребованных и в наземной жизни. Вплоть до настоящего времени развитие электрохимии жестко диктуется государственными и международными программами по созданию топливных элементов, аккумуляторов, электрохимических конденсаторов, а также все в большей степени устройств для электролиза, составляющих часть современного “энергетического” рынка. Однако даже на этом фоне оказалось возможно постепенное продвижение тонких задач электрохимической кинетики, и работы кафедры продолжали вносить в него некоторый вклад, хотя и менее яркий, чем в фрумкинскую эпоху.

#### *Кинетика элементарного акта гетерогенного переноса электрона*

На нобелевский уровень проблему элементарного акта реакций неадиабатического переноса электрона вывели, хотя и далеко не сразу, работы Р. Маркуса. В частности, в [18] его описание энергии активации переноса электрона было распространено на электрохимические процессы. Одновременно российская теоретическая школа в ИЭЛАН существенно продвинула вопрос об описании предэкспоненциального множителя в соотношении для скорости электрохимической реакции (см., например, в обзоре [19]). Экспериментальная проверка этих результатов встречалась с значительно более серьезными сложностями, чем в случае гомогенных темновых и фотохимических реакций переноса электрона, по двум причинам. Одной из них является обозначенная выше неопределенность строения реакционного слоя, расположенного в области существенно неравномерного распределения как вещества, так и заряда вблизи межфазной границы – это превращает в большую проблему даже определение концентрации реагента в реакционном слое. Второй причиной следует признать более сильно, чем для гомогенных реакций, выраженную многофакторность (например, изменение природы растворителя или температуры приводит не только к изменению вязкости и диэлектрической проницаемости среды, но и к существенной трансформации всего реакционного слоя из-за различий адсорбционных свойств растворителя).

Тем не менее, в 1980-е годы физическая теория начала определять прогресс в развитии обсуждаемого направления, чему в первую очередь мы обязаны тонким исследованиям М. Вивера и сотрудников (см., например, [20, 21]). Это почти сразу привело к существенному прогрессу в про-

гнозировании хотя бы порядков величин скоростей простых электрохимических реакций на основании оценок соответствующих энергий реорганизации. Однако совершенствование и детализация таких оценок неизбежно были связаны с молекулярным моделированием реагентов и реакционных слоев. Вклад кафедры и ее коллабораций с российскими и зарубежными коллегами в этот процесс в 1990-е и последующие годы коротко рассмотрен ниже.

Стартовой точкой этого этапа была работа [22], в которой акцентировался вопрос о возможном влиянии электронного строения металлического электрода на скорость внешнесферного (т.е. не осложненного адсорбцией) гетерогенного переноса электрона на скорость этого процесса. Это безусловно было возвращением на новом уровне к вопросам, поставленным ранее в [14]. Появившийся в 1990-е годы теоретический прогноз зависимости предэкспоненциального множителя (электронного перекрытия металл/реагент) от природы металла активно проверяла группа М. и Дж. Слуйтерсов [23], сравнивая скорости электродных реакций на различных амальгамах и галламах. Речь шла о втором факторе влияния природы металла, действующим наряду с ранее обсуждавшимся влиянием положения потенциала нулевого заряда на электростатические взаимодействия в реакционном слое. Особенностью [22] был подробный анализ как электростатического взаимодействия электрод/реагент, так и особенностей внутримолекулярной реорганизации. Рассматривалась реакция восстановления комплекса  $\text{Cr(III)}$  с ЭДТА, которая была подробно исследована на кафедре в этот период экспериментально и продемонстрировала значительный (около 1.5 порядков) эффект увеличения скорости процесса на кадмии по сравнению с его скоростью на ртути для величин, уже исправленных на вклад электростатических взаимодействий.

Для экспериментальных работ кафедры в этот период характерно существенное расширение круга модельных реагентов и преимущественное исследование крупных реагентов – прочных комплексов с полидентатными лигандами. Это позволяло внести некоторую определенность в геометрию реакционного слоя, но неизбежно усугубляло отклонения от упрощенной фрумкинской модели точечного (или равномерно заряженного сферического) реагента. Значительные усилия были направлены на организацию анализа влияния зарядового распределения в частицах реагента на величину  $\psi_1$ -эффекта, который в рамках современной теории описывается величиной работы подвода. Для описания зарядовых распределений использовались методы квантовой химии, а затем приближенно решались задачи о работах подвода таких наборов зарядов, находящихся в диэлектрической полости, к заряженной

поверхности (см., например, [24, 25]). Развитие методы позволили существенно уточнить количественные оценки электростатических взаимодействий и для ряда традиционных фрумкинских реагентов. На этом этапе описание распределения потенциала вблизи поверхности по-прежнему не выходило за рамки нелокальной электростатики. Определенный прогресс в описании “молекулярных  $\psi_1$ -эффектов” позволил достаточно быстро расширить развиваемый подход и перейти к анализу главной проблемы – нелинейной зависимости энергии активации электродных процессов от потенциала. Как наиболее характерную можно указать работу [26], которая впервые соединила общий принцип анализа экспериментальных данных с учетом  $\psi_1$ -эффектов и маркусовское описание энергии активации, предполагающее ее нелинейную зависимость от потенциала электрода. Это позволяло исключить из используемых соотношений феноменологический коэффициент переноса и оперировать с физически прозрачным параметром энергии реорганизации.

Основным модельным объектом в [26] стал “неклассический” анион  $\text{Ce(IV)}$ -декавольфрамата (полиоксометаллат с редокс-активным центральным ионом, претерпевающим одноэлектронное восстановление в широком интервале потенциалов до начала восстановления лиганда). Именно [26] обозначает прямую связь с ранними исследованиями восстановления анионов и демонстрирует ограниченную применимость маркусовского уравнения в случае “классических” объектов фрумкинской эпохи – анионов пероксодисульфата и гексацианоферрата. Причиной является очень высокое перенапряжение, отвечающее наблюдаемым процессам восстановления этих анионов – часть интервала потенциалов однозначно относится к области безактивационного разряда (аналог инвертированной маркусовской области в случае гомогенных реакций). Следует отметить, что электростатическое торможение при восстановлении анионов позволяет снять диффузионные ограничения в интервалах потенциалов шириной  $\sim 1$  В, тогда как для других внешнесферных электродных реакций кинетические наблюдения возможны в интервалах шириной  $\sim 0.2$  В (затем, из-за быстрого роста скорости переноса электрона с потенциалом, достигается диффузионный предел). Именно широкий интервал потенциалов необходим для того, чтобы наглядно проследить в эксперименте маркусовское нелинейное поведение энергии активации, и в этом смысле процессы в условиях сильного электростатического отталкивания уникальны для проверки теории.

Развитие работ кафедры по обсуждаемой тематике в XXI веке отражено в статьях обзорного характера [27–30]. Оно представляло собой продол-

жение борьбы за внесение определенности в строение реакционных слоев, в том числе с учетом локальных электростатических взаимодействий, а также постепенно распространялось на описание процессов переноса электрона, сопровождаемых разрывом связи (случай существенно асимметричных реакционных термов), к каковым относится, в частности, и “классический” процесс восстановления пероксодисульфата. Формировалось также параллельное направление – исследование кинетики адиабатических реакций, управляемых динамикой растворителя (см., например, [31–33]). Именно оно в последнее десятилетие сыграло принципиальную роль в переходе к исследованиям процессов гетерогенного переноса электрона в ионных жидкостях и на электродах, модифицированных искусственными барьерными слоями.

#### *Гетерогенный перенос электрона в системах с барьерными слоями*

Принципиально новые возможности для прогнозирования гетерогенного переноса электрона и управления его скоростью были обнаружены в 1990-е годы, когда получили широкое развитие исследования кинетики переноса электрона через самоорганизованные барьерные слои, формируемые концевыми алкантиолами с разной (до  $\sim 20$   $\text{C}_2\text{H}_5$ -групп) длиной алкильной цепи [34]. Такие слои более-менее жестко регулировали расположение реагента в реакционном слое, повышая определенность в величинах как расстояния переноса электрона, так и электростатической “поправки”. Последняя оказалась очень существенна для реакций в этой новой конфигурации, особенно при использовании алкантиолов с функциональными группами на “внешней” поверхности барьерных слоев [35, 36]. На сегодняшний день электрохимические реакции на электродах с искусственными барьерными слоями представляют собой большое и разнообразное направление исследований, примыкающее к молекулярной электронике, так как эти системы оказались удобны для количественного определения молекулярной проводимости. С точки зрения собственно кинетики электродных процессов они предоставляют новую возможность экспериментального определения скоростей неадиабатических процессов в широком интервале потенциалов в отсутствие диффузионных ограничений, что оказывается возможным из-за чрезвычайно низких величин трансмиссионных коэффициентов при больших расстояниях туннелирования электрона (в случае длинных алкильных цепей в барьерных слоях).

Современные исследования систем с барьерными слоями на кафедре [37–39] являются продолжением предыдущей серии работ, описанной

выше: эксперимент сопоставляется с прогнозами теории, для получения которых параметры теории уточняются молекулярными расчетами. Такой подход, в сочетании с исследованиями на молекулярном уровне эффектов растворителя (молекулярные растворители и ионные жидкости [39–41]), позволил существенно уточнить строение межфазных границ алкантиольный слой/раствор, выявить проблемы несовершенства барьерных слоев при малой длине тиолов и развить реалистичные подходы к расчету работ подвода в системах с барьерными слоями. Одним из ключевых результатов исследований этих систем является обнаружение возможности перехода от неадиабатического к адиабатическому переносу электрона при уменьшении толщины барьерного слоя. Роль работ в ионных жидкостях в данном случае очень велика: в отличие от апротонных молекулярных растворителей, они позволяют стабилизировать алкантиольные слои на длительные время и, благодаря этому, сопоставлять процессы переноса электрона в воде и неводной низкополярной среде как для реагентов в растворе, так и для “пришитых” к алкановым цепочкам иммобилизованных реагентов [39].

Отметим, что работы по кинетике гетерогенного переноса электрона вовсе не являются оторванными от научно-технической реальности размышлениями. Стадии переноса электрона часто играют значительную роль в сложных многостадийных электродных процессах, лежащих в основе функционирования электрохимических устройств. Опыт молекулярного моделирования “простых” электродных реакций в рамках теории элементарного акта переноса электрона востребован на кафедре в настоящее время для исследования внешнесферных стадий крайне сложной реакции восстановления кислорода [42], которая играет ключевую роль в работах по топливным элементам. Менее прямо он используется в фундаментальных работах по электрохимической интеркаляции, непосредственно в связи с исследованиями процессов в металл-ионных аккумуляторах, в которых существенную роль играет стадия переноса иона [43–45]. Историческая аналогия состоит в данном случае в том, что и на раннем фрумкинском этапе опыт исследования электродной кинетики в контексте теории замедленного разряда существенно влиял на направления прикладного характера. Ближайшие соратники А.Н. Фрумкина по ранним исследованиям процессов выделения водорода – В.С. Багоцкий и З.А. Иофа – впоследствии многие годы посвятили работам в области химических источников тока и защиты металлов от коррозии, соответственно. Вне исторического аспекта следует отметить, что близость к прикладным горизонтам, при взвешенном выборе соотношения работ разной направленности, стала в настоящее время,

по-видимому, необходимым фактором поддержки фундаментальных направлений.

## 2. МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕЛАКСАЦИИ И РЕАКЦИЙ ПЕРВИЧНЫХ КАТИОН-РАДИКАЛОВ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ

При действии ионизирующих излучений на молекулярные системы в подавляющем большинстве случаев первоначально происходит активация электронной подсистемы вещества, связанная с ионизацией и электронным возбуждением. В связи с этим формальное уравнение начальной стадии любого радиационно-химического процесса может быть записано в общем виде:



где  $M^{+\bullet}$  – первичный катион-радикал (используются также термины “молекулярный положительный ион”, “дырка”),  $M^*$  – первичное электронно-возбужденное состояние. Уже из этой записи очевидно, что радиационная химия конденсированных сред должна иметь некоторые общие черты, с одной стороны, с электрохимией, изучающей кинетику ионных процессов, с другой стороны – с фотохимией, исследующей химическую динамику возбужденных состояний. Представления о сходстве процессов при электролизе и радиолитическом разложении были сформулированы еще в ранних работах Кэмерона, Рамзая и Линда в начале двадцатого века [46, 47]; они оказали значительное влияние на методологию исследований в области радиационной химии на химическом факультете МГУ на начальном этапе. Хотя количественное разделение вкладов первичной ионизации и электронного возбуждения в общем случае остается проблематичным, общепринятая точка зрения состоит в том, что в конденсированных средах ионизационные процессы преобладают [48]. Таким образом, процессы с участием первичных катион-радикалов в значительной мере определяют маршруты дальнейших радиационно-химических превращений. Кроме того, исследования динамики и химических реакций этих частиц важны для различных областей химии и химической физики (органическая электрохимия, фотоокисление органических соединений, гетерогенный катализ, органическая электроника, астрохимия).

Особенность катион-радикалов, образующихся в радиационной химии конденсированных сред, состоит в том, что при вертикальной ионизации молекул вторичными электронами широкого энергетического спектра первоначально образуются нерелаксированные частицы, обладающие избыточной энергией от десятых долей эВ до нескольких эВ (по отношению к равновесному состоянию в среде). Релаксационные процессы

обычно протекают за времена от 1 фс до 1 нс (в жидкостях) и могут затягиваться до очень больших времен в твердых телах. Они включают электронную и колебательную релаксацию, а также более медленные процессы ориентационной реорганизации среды, вплоть до формирования равновесной сольватной оболочки (последнее, впрочем, встречается сравнительно редко вследствие очень высокой реакционной способности большинства катион-радикалов). На всех стадиях (начиная с нескольких десятков фемтосекунд) могут происходить химические реакции из нерелаксированных состояний. Это означает, что в радиационной химии реакции катион-радикалов следует рассматривать в качестве конкурирующих каналов релаксации. Такая ситуация осложняет кинетическое описание процессов, но одновременно дает возможность для получения дополнительной информации, недоступной при других методах генерации катион-радикалов.

В силу высокой реакционной способности катион-радикалов для их исследований необходимо применение специальных экспериментальных методов. Первый вариант состоит в использовании импульсного радиолиза с прямой регистрацией быстротекущих процессов в наносекундном или пикосекундном диапазоне времени (как правило, с помощью электронной спектроскопии поглощения) [49]. Этот подход начал использоваться в радиационной химии применительно к катион-радикалам с конца шестидесятых годов прошлого века и получил развитие по мере совершенствования регистрирующих систем и методов генерации ультракоротких импульсов электронов. Однако, несмотря на впечатляющие методические успехи, результаты его использования для изучения кинетики и механизмов быстрых реакций катион-радикалов ограничены. Главные причины состоят в недостаточной структурной информативности электронных спектров поглощения катион-радикалов и отсутствии возможности однозначной идентификации продуктов их элементарных реакций. Оригинальный подход к исследованиям кинетики реакций органических катион-радикалов в неполярных жидкостях был разработан в 1970-е–1980-е годы в различных вариантах группами из ИХКГ СО РАН [50] и Аргоннской национальной лаборатории [51]. Он основан на регистрации спин-чувствительной рекомбинационной флуоресценции ион-радикальных пар во внешнем магнитном поле. Достоинства этого подхода – сочетание высокой чувствительности, характерной для флуоресцентных измерений, и уникальной структурной информативности метода ЭПР. Использование элегантных методов спиновой химии в различных вариантах и дополнительный анализ времязрешенных эффектов магнитных и электрических полей позволили по-

лучить уникальную кинетическую информацию о процессах переноса заряда и реакциях некоторых катион-радикалов (преимущественно углеводородных) [52, 53]. Однако этот метод также имеет существенные ограничения как с точки зрения выбора объектов исследований, так и с позиций доступного “временного окна” (1–100 нс).

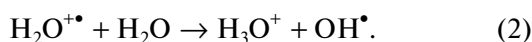
Таким образом, наиболее универсальными остаются компромиссные подходы, основанные на использовании низких температур (методы низкотемпературной стабилизации и матричной изоляции) и анализа стабильных или промежуточных продуктов реакций катион-радикалов с определенными соединениями (метод акцептора). В первом случае в пределе блокируются диффузионные процессы и любые химические реакции, за исключением чисто туннельных, что дает возможность зарегистрировать даже наиболее реакционноспособные катион-радикалы, недоступные для прямого исследования в жидкости в пикосекундном временном диапазоне. Практически бесконечное (в лабораторной шкале) время жизни катион-радикалов в условиях низкотемпературного эксперимента позволяет применять для его изучения наиболее структурно чувствительные спектроскопические методы и получать детальную информацию, пригодную для сравнения с квантово-химическими расчетами высокого уровня. Однако при этом приносится в жертву прямая кинетическая информация, и для прогнозирования кинетики реакций в реальных условиях необходима экстраполяция на основе теоретических моделей. Во втором случае (метод акцептора), по существу, проводится решение обратной задачи. Наиболее слабое место – неоднозначность интерпретации (в большинстве случаев используемые схемы не имеют достаточного независимого обоснования, и решение не является единственным). В чистом виде метод акцептора использовался, в основном, на раннем этапе радиационно-химических исследований (до 1970-х годов), а позднее он стал применяться в комбинации с методами импульсного радиолиза и низкотемпературной стабилизации.

Исследования процессов с участием первичных катион-радикальных стадий радиолиза различных соединений в лаборатории радиационной химии (в настоящее время – лаборатория химии высоких энергий кафедры электрохимии) химического факультета МГУ с использованием обоих указанных выше компромиссных подходов начались с шестидесятых годов прошлого века. Следует отметить, что оба эти направления прошли ряд кризисов и существенно изменили методологию – от преимущественно феноменологического подхода с применением формально-кинетического анализа к экспериментальному и теоретическому моделированию элементарных

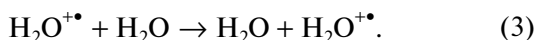
процессов. Ниже будут кратко рассмотрены некоторые аспекты этой эволюции.

*Первичные катион-радикалы (“сухие дырки”) в водных и спиртовых растворах*

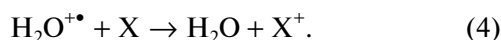
Механизм ранних стадий радиолиза воды остается одной из центральных проблем радиационной химии и радиобиологии на протяжении многих десятилетий. Основным каналом превращений первичного катион-радикала  $\text{H}_2\text{O}^{+\bullet}$ , образующегося при ионизации молекул воды, является ион-молекулярная реакция с переносом протона:



Относительно недавно было экспериментально показано, что характерное время образования радикала  $\text{OH}^\bullet$  в жидкой воде составляет около 200 фс [54], что формально дает оценку для константы скорости реакции  $k_2 > 10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ . Таким образом, речь идет об одной из самых быстрых известных бимолекулярных реакций с переносом тяжелой частицы в конденсированных средах. Более того, энергия активации этой реакции, по-видимому, близка к нулю, так что она протекает очень быстро и при криогенных температурах; катион-радикал  $\text{H}_2\text{O}^{+\bullet}$  удалось спектроскопически зафиксировать только в матрице твердого неона при 4 К [55]. В связи с этим возможность химических проявлений  $\text{H}_2\text{O}^{+\bullet}$  даже при радиолизе концентрированных растворов, на первый взгляд, практически исключена, и традиционно основной окислительной частицей считается гидроксильный радикал. Однако, следует иметь в виду, что механизм подвижности “дырки” в жидкой и замороженной воде не является диффузионным. По существу, речь идет о быстрой резонансной перезарядке (вырожденном электронном обмене), протекающим в структурированной среде:



Первые экспериментальные свидетельства возможной роли “дырки” в химических реакциях в водных растворах были получены в работах Хэмилла с соавт. [56, 57]. На основании исследований импульсного радиолиза водных растворов Огура и Хэмилл [58] предположили, что “дырка” может совершать до 20 элементарных скачков (актов обмена) до химической релаксации по реакции (2). Это означает потенциальную возможность захвата “дырки” в водных растворах акцепторами X, выступающими в качестве доноров электрона, даже при умеренных концентрациях (от 0.1 М):



Реакция (4) представляет собой “сверхбыстрый” неадиабатический перенос электрона, который может давать катион-радикал (X = нейтральная молекула), атом (X = элементарный анион), либо радикал (X = сложный анион). На протяжении последовавших десяти лет с использованием метода акцептора были получены многочисленные свидетельства участия окислительной частицы, отличной от радикала  $\text{OH}^\bullet$ , в радиолизе концентрированных водных растворов в жидком и стеклообразном состоянии. Основные аргументы заключались в следующем: (1) в концентрированных растворах наблюдается окисление некоторых акцепторов, которые не могут реагировать с радикалами  $\text{OH}^\bullet$  с точки зрения термодинамики (например, фторид-аниона); (2) относительная реакционная способность различных акцепторов по отношению к окислителю различается при радиолизе разбавленных и концентрированных растворов, причем для концентрированных растворов эта величина не коррелирует с реакционной способностью радикалов  $\text{OH}^\bullet$ , генерированных другими способами; (3) в концентрированных растворах некоторых соединений наблюдается образование продуктов превращения акцепторов, которые не могут возникнуть в результате реакций с гидроксильными радикалами.

Значительный вклад в развитие этих феноменологических представлений внесли работы, проведенные в лаборатории радиационной химии химического факультета МГУ. Систематические кинетические данные о реакциях прекурсоров гидроксильных радикалов с акцепторами были получены Белевским с соавт. при исследовании радиолиза стеклообразных замороженных водных растворов [59–61] с помощью метода ЭПР при 77 К. В этих работах регистрировалось как образование радикальных продуктов окисления акцептора, так и снижение выхода стабилизированных радикалов  $\text{OH}^\bullet$ . Как показала формальная оценка в рамках простой кинетической схемы, величина отношения  $k_4/k_2$  изменяется от 5 до 200 для различных акцепторов и достигает больших величин для акцепторов, которые не могут окисляться радикалами  $\text{OH}^\bullet$  ( $k_4/k_2 = 75$  для X = F<sup>-</sup>). Афанасьев и Калязин [62] предположили, что образование углеводородов при радиолизе водных растворов пропанолов связано с распадом возбужденных катион-радикалов спиртов, образующихся в результате высокоэкзотермичной передачи дырки по реакции типа (4). Однако наблюдаемый выход этих продуктов достаточно мал, а механизм их образования не вполне ясен. Позднее было показано, что основная реакция первичного катион-радикала во-



ды с метанолом, вероятнее всего, связана с переносом протона, а не электрона [63].

Ранние стадии радиолиза низших спиртов (в первую очередь, метанола) имеют значительное сходство с процессами при радиолизе воды. Как и в случае воды, первичный катион-радикал  $\text{CH}_3\text{OH}^{+\bullet}$ , по-видимому, имеет очень короткое время жизни (<10 пс) в жидком метаноле. Различие состоит в том, что реакции  $\text{CH}_3\text{OH}^{+\bullet}$  могут приводить к образованию как окислителей (радикалов  $\text{CH}_3\text{O}^\bullet$ ), так и восстановителей (радикалов  $\text{CH}_2\text{OH}^\bullet$ ), что осложняет интерпретацию результатов [64]. Кинетических данных о реакциях первичных окислительных частиц при радиолизе спиртов крайне мало. В исследованиях с использованием метода импульсного радиолиза, проведенных в лаборатории радиационной химии химического факультета МГУ совместно с ИНХ СО РАН [65], было впервые показано, что при радиолизе концентрированных растворов хлорида лития в метаноле наблюдается окисление хлорид-аниона с образованием анион-радикала  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ . Термодинамическая оценка [65] показала, что в качестве окислителя в данном случае, вероятнее всего, выступает именно первичный катион-радикал метанола.

Таким образом, уже к началу 1980-х годов было надежно установлено, что в радиационно-химических процессах в концентрированных водных растворах участвует короткоживущий прекурсор радикала  $\text{OH}^\bullet$  (по аналогии можно говорить об участии прекурсора радикалов  $\text{RO}^\bullet$  при радиолизе спиртовых растворов). Этот сильный окислитель в большинстве случаев идентифицировали как “сухую дырку” (*dry hole* в англоязычной терминологии). Проблема, однако, заключалась в том, что прямые аргументы в пользу идентификации прекурсора радикала  $\text{OH}^\bullet$  как молекулярно локализованного катион-радикала  $\text{H}_2\text{O}^{+\bullet}$  отсутствовали. В связи с этим в качестве возможных альтернатив рассматривались, в частности, нерелаксированный комплекс  $[\text{H}_3\text{O}^+\cdots\text{OH}]$  (продукт ион-молекулярной реакции (2), существующий в субпикосекундном диапазоне) [66], а также сверхвозбужденные состояния молекул воды. Поскольку достигнутый уровень развития теории не позволял однозначно решить этот вопрос, а возможности эксперимента были практически исчерпаны, исследования в этом направлении были практически свернуты с середины 1980-х годов во всех лабораториях мира, в том числе, и на химическом факультете МГУ. Однако недавно были предприняты новые попытки решения этой проблемы с использованием традиционной методологии (изучение им-

пульсного радиолиза концентрированных растворов “трудноокисляемых” акцепторов [67, 68]), но с более высоким временным разрешением. Эти работы подтвердили, что перенос электрона в реакции типа (4) происходит за очень короткое время (не превышающее нескольких пикосекунд), хотя по-прежнему не дали прямой информации об электронном состоянии и структуре окислителя. Для достижения решающего прогресса, по-видимому, необходимо детальное теоретическое моделирование фемтосекундной и пикосекундной динамики достаточно больших ионизированных кластеров воды (как чистых, так и допированных акцепторами), а также проведение экспериментов нового типа (в частности, исследований химической динамики ионизированных кластеров в “нанокаплях” жидкого гелия, а также экспериментов по матричной изоляции с пикосекундным временным разрешением).

#### *Органические катион-радикалы в апротонных жидкостях. Метод спиновых ловушек*

В отличие от водных и спиртовых “дырок”, многие органические катион-радикалы имеют значительно большее время жизни в жидких растворах. Катион-радикалы ряда углеводородов и некоторых функциональных соединений были непосредственно зафиксированы с использованием импульсного радиолиза с наносекундным временным разрешением [50], а также метода ОД ЭПР [51]. Механизм подвижности катион-радикалов в апротонных жидкостях, за редкими исключениями, является диффузионным, и часто полагают, что их время жизни лимитируется рекомбинацией с электронами. Тем не менее, имеются многочисленные свидетельства различных реакций, в которые могут вступать органические катион-радикалы в жидкой фазе (перенос протона, фрагментация, внутримолекулярные перегруппировки), причем некоторые из них могут конкурировать с ион-электронной рекомбинацией. Классический подход к исследованию таких процессов в ранних работах состоял в изучении влияния акцепторов “дырок” (аммиак, амины и др.) и электронов (закись азота, алкилгалогениды и др.) на состав и выходы конечных продуктов радиолиза. Именно в этом ключе были выполнены исследования механизма радиолиза углеводородов группы Сараевой на химическом факультете МГУ (сводку полученных результатов можно найти в монографиях [69, 70]). Основное ограничение подхода связано с тем, что однозначность интерпретации результатов определяется используемой схемой механизма, а образование наблюдаемых продуктов отделено от элементарной стадии реакции первичного катион-радикала последовательностью в несколько шагов, которые трудно верифицировать. В целом, эти работы внесли вклад в

формирование базы современной радиационной химии, однако потенциал их развития был практически исчерпан к началу 1980-х годов.

Для того, чтобы приблизиться к пониманию механизмов радиационно-химических процессов в жидкой фазе, с 1970-х годов стали использовать метод спиновых ловушек. Суть метода, предложенного Ивamura и Инамото [71], заключается в захвате короткоживущих свободных радикалов так называемыми спиновыми ловушками (в основном, нитрозосоединениями и нитронами) с образованием стабильных нитроксильных радикалов, которые могут быть исследованы методом ЭПР, например:



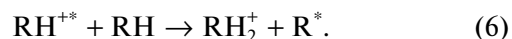
Спектр ЭПР аддукта несет информацию о структуре захваченного радикала, а экстраполяция концентрационной зависимости позволяет определить начальный радиационно-химический выход. Группа Белевского стала одной из первых и наиболее активных групп, использовавших метод спиновых ловушек в радиационной химии органических жидкостей [72]. Поскольку практически все спиновые ловушки являются эффективными акцепторами электронов, часто предполагают, что основные нейтральные радикалы, захватываемые спиновыми ловушками, возникают в результате реакций первичных катион-радикалов (“дырок”), что позволяет судить о каналах реакций последних. Анализ ранних результатов, полученных при использовании спиновых ловушек в радиационной химии, можно найти в обзоре Белевского [73], а некоторые общехимические аспекты и проблемы метода рассмотрены в монографии Зубарева [74]. Несмотря на то, что использование спиновых ловушек существенно уточнило и дополнило представления о реакциях органических катион-радикалов, проблема однозначности интерпретации также остро стоит для этого подхода. Возможные осложнения связаны с радиационной химией и химией самих ловушек, а также вторичными реакциями спиновых аддуктов. Эти соединения не являются акцепторами радикалов, инертными к другим продуктам радиолитиза, и при сравнительно больших концентрациях они могут захватывать возбужденные состояния и “дырки”, возникающие при ионизации растворителя, что существенно искажает картину ранних стадий. Некоторые спиновые аддукты могут вступать в реакции между собой и с продуктами радиолитиза до момента измерения, что делает ситуацию еще более сложной. В ряде случаев это привело к появлению взаимоисключающих интерпретаций результатов одних и тех же экспериментов, как это случилось, например, при радиолитизе спиртов [73, 74]. После десятилетия активного использования метода спиновых ловушек для исследований механизмов ради-

ационно-химических процессов к середине 1980-х годов наступило определенное разочарование в его возможностях, хотя отдельные работы в этом направлении продолжались в лаборатории радиационной химии МГУ до начала 2000-х годов.

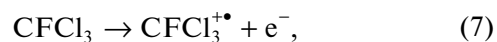
Оценивая состояние исследований кинетики и механизма реакций радиационно-генерированных катион-радикалов в органических жидкостях в целом, можно отметить, что после всплеска работ в 1970-е—1980-е годы в этом направлении также наблюдался почти двадцатилетний период охлаждения. В последние полтора десятилетия наблюдается оживление интереса к этой области. Так, недавние работы группы Йошида с использованием импульсного радиолитиза [75] позволили получить прямые данные о кинетике реакций “дырочных” частиц в углеводородах в пикосекундном диапазоне времени. Однако интерпретация этих результатов остается не вполне однозначной. Новые кинетические данные о реакциях органических катион-радикалов в наносекундном диапазоне были получены группой Боровкова [52]. Наиболее остро стоит вопрос о “сшивании” результатов, полученных с использованием различных методов в различных временных диапазонах, и критический анализ ранних работ, выполненных на химическом факультете МГУ может оказаться здесь весьма полезным.

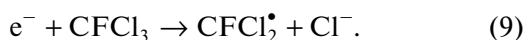
#### *Катион-радикалы в замороженных растворах. Метод фреоновых матриц*

Первичные катион-радикалы не стабилизируются при радиолитизе большинства замороженных органических жидкостей в условиях стационарного эксперимента при 77 К даже в присутствии акцепторов электронов. Причиной этого являются различные вторичные реакции, которые, по видимому, имеют достаточно низкий активационный барьер, либо являются безбарьерными. Наиболее универсальным процессом такого типа является ион-молекулярная реакция (6), аналогичная реакции (2) для воды:



Для преодоления этого ограничения, не позволяющего определить структурные характеристики катион-радикалов, в 1979 г. был предложен простой и эффективный вариант стабилизации этих частиц в электроноакцепторных средах с достаточно высокими потенциалами ионизации, получивший название “метод фреоновых матриц” [76]. Суть метода может быть проиллюстрирован на примере схемы процессов для одного из наиболее популярных растворителей — фреона-11 (CFCl<sub>3</sub>):





В этом случае первичная “дырка” эффективно мигрирует по матрице и захватывается органической молекулой RH с более низким потенциалом ионизации с образованием стабилизированного катион-радикала, а электрон реагирует с молекулами фреона по механизму диссоциативного захвата с образованием продуктов, не обладающих подвижностью при 77 К. Особенности СТВ в фторсодержащих радикалах приводят к тому, что эти частицы дают широкие и очень малоинтенсивные сигналы в спектрах ЭПР, что позволяет получать высокоинформативные спектры ЭПР катион-радикалов  $\text{RH}^{\bullet}$  (в качестве дополнительного метода исследований может быть использована также электронная спектроскопия поглощения). Кроме фреона-11, в качестве матриц в этом случае используются также другие фторхлоруглероды,  $\text{SF}_6$  и некоторые другие соединения. Интенсивные исследования с использованием этого метода на протяжении 1980-х годов позволили впервые получить детальную информацию о структуре и конформации многих десятков первичных катион-радикалов, а также изучить некоторые их реакции [77, 78]. Следует отметить, что именно в этот период получили развитие достаточно точные и экономичные методы квантово-химических расчетов систем с открытой электронной оболочкой на основе теории функционала плотности, что позволило надежно интерпретировать спектры ЭПР катион-радикалов и продуктов их реакций.

В лаборатории радиационной химии химического факультета МГУ работы в этом направлении были начаты группой В.Н. Белевского в 1985 г. [79]. В отличие от работ большинства других исследовательских групп в мире, основное внимание в этих исследованиях было уделено не структуре первичных катион-радикалов, а анализу и моделированию их возможных элементарных реакций. В частности, ион-молекулярная реакция типа (6) наблюдается непосредственно при облучении фреоновых растворов при 77 К с ростом концентрации RH [80], либо при разогреве облученных разбавленных растворов в некоторых фреонах (например,  $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$ ) до температур, при которых размораживается локальная подвижность, но не происходит рекомбинация нейтральных радикалов, разделенных достаточно большим расстоянием [81]. Примечательной особенностью этих реакций оказалась их высокая селективность: депротонирование катион-радикала в реакции (6) происходит по месту с наибольшей спиновой плотностью. Впервые этот эффект был обнаружен в исследованиях депротонирования катион-радикалов линейных алканов группой Ивасаки [82], причем оказалось, что депрото-

нирование характеризуется не только региоселективностью, но и конформационной селективностью. В работах, проведенных объединенной группой исследователей химического факультета МГУ, НИФХИ им. Л.Я. Карпова и ИСПМ РАН, было показано, что эта корреляция является общей для катион-радикалов различных классов органических соединений (исключения, по-видимому связаны с тем, что в некоторых случаях реакция (6) может представлять не депротонирование катион-радикала, а перенос атома водорода от молекулы к катион-радикалу [83]). Эти результаты легли в основу общей концепции селективности ранних стадий радиационно-химических процессов в молекулярных системах [84]. В некоторых случаях были также получены данные о корреляции между структурой катион-радикалов и вероятностью реакций их фрагментации и перегруппировки [85, 86].

Исследования структуры и реакций катион-радикалов в основном электронном состоянии стимулировали развитие оригинальных работ по фотохимии катион-радикалов во фреоновых матрицах в рамках количественного кинетического подхода (совместно с группой М.Я. Мельникова [87]). Работы в этом направлении продолжаются группой М.Я. Мельникова в настоящее время.

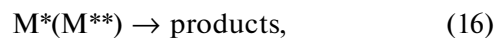
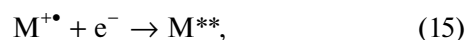
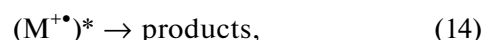
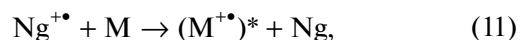
С середины 1990-х годов возможности экстенсивного развития исследований с использованием фреоновых матриц были, в основном, исчерпаны, и число исследователей работающих в этой области в мире значительно уменьшилось. К 2000 г. лаборатория радиационной химии химического факультета МГУ осталась одним из немногих исследовательских центров, в которых продолжались систематические работы в данном направлении. Оригинальные результаты исследований этого периода связаны с обоснованием эффектов “тонкой настройки” на ранних стадиях радиационно-химических процессов. В рамках этой постановки совместно с ИСПМ РАН были изучены процессы туннельного переноса “дырки” между различными типами молекул, распределенных во фреоновой матрице (“модель двух ловушек”) [88, 89]. На примере ароматических углеводородов было показано, что эти процессы могут приводить к селективной ионизации не только определенных химических типов ловушек, но и определенных конформеров (с учетом их различной сольватации), что имеет большое значение для обоснования локализации радиационно-химических эффектов в полимерах. Другое направление исследований эффектов “тонкой настройки” было связано с изучением структуры и реакций катион-радикалов бифункциональных соединений с метиленовым мостиком типа  $\text{X}-(\text{CH}_2)_n-\text{X}$  [90] и  $\text{X}-(\text{CH}_2)_n-\text{Y}$  [91], представляющих модельный интерес для молекулярной электроники и радиобиологии. Один из наиболее

интересных результатов в этом направлении связан с обнаружением так называемого “магического мостика” в катион-радикалах  $\text{NR}_2(\text{CO})(\text{CH}_2)_n\text{COOR}'$  и  $\text{NR}_2(\text{CH}_2)_n\text{OR}'$  [91, 92]. Как показали расчет и эксперимент, в любом случае в основном состоянии “дырка” локализована на атоме азота, однако при определенной длине мостика ( $n = 3$ ) реализуется конформация катион-радикала, которая обеспечивает селективный внутримолекулярный перенос атома водорода в возбужденном состоянии и может изменять направление радиационно-химических процессов. Общая характеристика особенностей реакций катион-радикалов бифункциональных соединений дана в обзоре [93].

В целом, исследования с использованием метода фреоновых матриц внесли значительный вклад как в понимание ранних стадий радиационно-химических процессов, так и в развитие общих представлений о структуре и реакционной способности катион-радикалов, и их потенциал до конца не исчерпан. Наиболее современную характеристику состояния этой области можно найти в обзоре [94]. Однако следует иметь в виду существенные ограничения этого подхода. Метод фреоновых матриц иногда характеризуют как вариант метода матричной изоляции, но по существу это неверно. Скорее в этом случае можно говорить о комбинации метода низкотемпературной стабилизации и традиционного метода акцептора. Замороженные фреоновые растворы не удовлетворяют классической постановке метода матричной изоляции: концентрация растворенного вещества часто достигает 1 мол. %, что заведомо не обеспечивает статистическую изоляцию, структура замороженного раствора неизвестна и обычно не контролируется. В отличие от статистических конденсатов, “фреоновые матрицы” получаются замораживанием истинных жидких растворов, и сольватация растворенных молекул играет большую роль, хотя этот вопрос изучен мало. Взаимодействие катион-радикалов с окружением может быть достаточно сильным и специфическим [77]. В определенном смысле стабилизацию большого числа “изолированных” катион-радикалов во фреоновых матрицах следует признать счастливым случаем, а не закономерностью. В этих условиях формулировка количественных кинетических моделей без явного учета среды проблематична, и практически все имеющиеся теоретические оценки барьеров реакций катион-радикалов находятся в лучшем случае в качественном согласии с данными эксперимента во фреоновых матрицах.

#### *Моделирование релаксации и реакций катион-радикалов с использованием метода матричной изоляции*

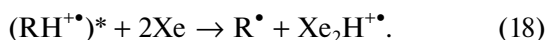
Строгий (классический) вариант метода матричной изоляции основан на использовании пленок статистических конденсатов одноатомных инертных газов (Ne, Ar, Kr, Xe), полученных при медленном контролируемом осаждении их газовых смесей с исследуемыми молекулами в условиях высокого разбавления (1:1000 и более). В традиционной постановке основное назначение метода – получение спектроскопических характеристик изолированных молекул и высокореакционноспособных интермедиатов в условиях слабого матричного возмущения и их сравнение с данными квантово-химических расчетов. Несмотря на то, что ионизирующее излучение использовалось для генерации ион-радикальных интермедиатов в некоторых ранних исследованиях по матричной изоляции, систематические исследования радиационно-химических процессов в условиях матричной изоляции с использованием комбинации высокоинформативных методов колебательной спектроскопии и ЭПР были начаты только в середине 1990-х годов в НИФХИ им. Л.Я. Карпова [95, 96]. Подход к моделированию ранних стадий радиолиза с использованием матриц благородных газов с различными физическими характеристиками развивался объединенной группой исследователей НИФХИ им. Л.Я. Карпова, ИСПМ РАН и химического факультета МГУ; с 2009 г. эти исследования полностью сосредоточены в лаборатории радиационной химии химического факультета МГУ. Обзор результатов, полученных до 2013 г., можно найти в работе [94]. Общая схема радиационно-химических превращений матрично-изолированных молекул может быть представлена следующим образом:



Здесь Ng – атом благородного газа, M – изолированная молекула. Было показано, что для молекул с относительно невысокими потенциалами ионизации (до 10–11 эВ) основную роль играют именно процессы передачи “дырки” (11), протекающие с высокой эффективностью [96]. Вслед-

стве высокой экзотермичности передачи “дырки” и относительно низкой эффективности диссипации энергии в среду, в этом процессе образуются нерелаксированные катион-радикалы ( $M^{+\bullet}$ )\*. В присутствии дополнительно введенных акцепторов электронов ион-электронная рекомбинация (15) блокируется, вследствие чего, в основном наблюдаются либо релаксированные катион-радикалы, либо продукты их реакций из нерелаксированного состояния (14). Величина избыточной энергии катион-радикалов в первом приближении определяется разностью потенциалов ионизации ( $\Delta IP$ ) атомов матрицы и исследуемых органических молекул и варьируется от 1–3 эВ в случае ксенона до 5–7 эВ в аргоне (неоновые матрицы неудобны для таких исследований), т.е. вероятность “горячих” каналов реакций из нерелаксированного состояния (14) снижается при переходе от аргона к ксенону. С другой стороны, рост поляризуемости матрицы от аргона к ксенону приводит к увеличению вероятности релаксации (13).

Таким образом, появляется уникальная возможность прямого моделирования влияния окружения на реакции нерелаксированных катион-радикалов в конденсированных средах и полуколичественной оценки энергетических порогов этих процессов для сравнения с данными газофазных экспериментов и расчетов. Проведенные исследования полностью подтвердили предположение о резком увеличении вклада “горячих” каналов в малополяризуемой аргоновой матрице с высоким потенциалом ионизации (см., например [96, 97]) и одновременно выявили большое различие между наблюдаемыми порогами фрагментации в твердом аргоне и в газовой фазе. Более того, в более поляризуемых матрицах была обнаружена возможность депротонирования некоторых наиболее кислых катион-радикалов из нерелаксированного состояния, например:



В некоторых случаях удалось наблюдать практически полное переключение каналов фрагментация/депротонирование при переходе от аргона к ксенону [98].

В настоящее время в лаборатории радиационной химии химического факультета МГУ в рамках описанного подхода проводятся исследования астрохимически важных молекул, направленные на моделирование ранних стадий холодной эволюции органического вещества в космосе [99]. Следует отметить, что подход “матричная изоляция для радиационной химии”, по видимому, наиболее близок к решению прямой задачи — моделирование элементарных стадий в строго контролируемых условиях с выявлением роли ключевых параметров химически инертной среды и последующей попыткой экстраполяции

на “реальные” системы. Однако в рамках такого подхода трудно моделировать бимолекулярные реакции катион-радикалов, играющие очень большую роль в радиационной химии конденсированных сред. Частично это ограничение можно преодолеть при исследовании радиационно-индуцированной динамики межмолекулярных комплексов, стабилизированных в матрицах. Исследования в этом направлении начаты на химическом факультете МГУ совсем недавно [100, 101]. В любом случае предстоит пройти еще очень большой путь для “сшивания” результатов двух основных направлений исследования элементарных стадий радиационно-химических процессов с участием первичных заряженных частиц, использующих предельно высокое временное разрешение и предельно низкие температуры.

### 3. РЕАКЦИИ “СУХИХ” И СОЛЬВАТИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

Вторичные, образующиеся при ионизации молекулы (1), очень быстро теряют свою энергию на взаимодействие с электронной подсистемой вещества в конденсированных средах. Низкоэнергетические электроны с энергией ниже потенциалов ионизации и электронного возбуждения (как правило, до 5–7 эВ), можно рассматривать как высокорекреационноспособные химические частицы. Их эволюция в конденсированных средах является достаточно сложной и многостадийной включает процессы термализации, резонансного захвата и сольватации. Первые два процесса протекают в фемтосекундном диапазоне, тогда как время сольватации зависит от динамических свойств растворителя и температуры и изменяется в жидкостях от 0.5 пс до нескольких нс, а в стеклах может достигать десятков и сотен наносекунд. Как и в случае с катион-радикалами, химические реакции представляют конкурирующие каналы релаксации и могут протекать с участием как “сухих” (предсольватированных), так и сольватированных электронов.

Экспериментальное обнаружение поглощения гидратированного электрона в жидкой воде Боугом и Хартом [102] стало одним из наиболее ярких событий в химической физике прошлого столетия, а изучение кинетики его химических реакций послужило важным стимулом развития радиационной химии и некоторых смежных дисциплин [103]. Интенсивные исследования и дискуссии, посвященные динамике сольватации, структуре и кинетике реакций сольватированных электронов в различных средах продолжались на протяжении нескольких десятилетий, и некоторые вопросы до сих пор далеки от окончательного разрешения. Следует отметить вклад выпускников лаборатории радиационной химии химического факультета МГУ (последователей школы

А.Н. Баха) в развитие раннего этапа этих исследований. Так, Б.Г. Ершов с соавт. в ИФХ РАН впервые обнаружил образование стабилизированного (гидратированного) электрона в стеклообразных водных растворах [104], а несколько позднее А.В. Ванников с соавт. в Институте электрохимии РАН получил и обобщил большой массив данных о сольватированных электронах в полярных органических жидкостях [105]. Между тем, в самой лаборатории радиационной химии на раннем этапе это направление было представлено скромнее, главным образом, вследствие отсутствия прямых экспериментальных методов с высоким временным разрешением. Как и в случае исследований катион-радикалов, основные результаты были получены с использованием методов акцептора и низкотемпературной стабилизации.

#### *Реакции прекурсоров гидратированного электрона при радиоллизе воды*

Гидратация электрона, как и релаксация “сухой дырки”, в жидкой воде происходит за очень короткое время ( $\tau_{\text{hydr}} < 1$  пс [106]). Между тем, некоторые данные, полученные на протяжении нескольких десятилетий, свидетельствуют о том, что в концентрированных растворах возможен захват электрона до завершения его гидратации (в этом случае обычно говорят о реакциях сухого или предсольватированного электрона). Эти представления в наибольшей степени получили развитие благодаря работам Лэма и Ханта [107], в которых было изучено влияние некоторых акцепторов электрона на “начальный” выход гидратированного электрона, измеренный в пикосекундном временном диапазоне.

В работах, проведенных в лаборатории радиационной химии (совместно с группой В.М. Бякова, ИТЭФ), было проанализировано влияние различных акцепторов на выход молекулярного водорода при радиоллизе воды [108] и показано, что в образовании водорода, скорее всего участвует прекурсор, отличный от гидратированного электрона. По мнению В.М. Бякова [109] этот же прекурсор участвует в образовании позитрония при аннигиляции позитронов в жидкой воде, и, скорее всего, его можно определить как “сухой” (предгидратированный) электрон. Обсуждение этих результатов продолжалось в течение последующих десятилетий, и эта дискуссия несомненно внесла вклад в развитие представлений о ранних стадиях радиолиза воды. Совсем недавно были получены новые свидетельства возможного участия “сухого” в химических реакциях в водных растворах [110], однако окончательное понимание до сих пор не достигнуто.

Следует отметить, что в данном случае, по-видимому, сама постановка вопроса в виде альтернативы “сухой электрон vs. гидратированный электрон” является не вполне корректной.

При описании реакций электронов в воде, протекающих в субпикосекундном диапазоне, следует рассматривать спектр энергетических состояний электрона, который эволюционирует во времени. При этом может оказаться полезным формализм “временязависимой константы скорости”, использовавшийся в ранних работах (в том числе, в некоторых работах лаборатории радиационной химии), однако аналитический вид  $k(t)$  получить невозможно.

#### *Реакции радиационно-индуцированных избыточных электронов в молекулярных стеклах*

Как уже отмечалось, стабилизированные электроны в облученных молекулярных стеклообразных средах были обнаружены еще в начале 1960-х годов, и их спектроскопические характеристики оказались достаточно близкими к параметрам спектров сольватированных электронов в жидкостях [103]. Наибольший интерес в этом направлении вызвали исследования кинетики и механизма реакций электронов с акцепторами, которые могут протекать как в результате непосредственного захвата электронов до стабилизации, так и вследствие туннелирования захваченных в структурных ловушках электронов на акцептор. Высокая эффективность захвата электронов различными акцепторами при облучении их замороженных растворов при низких температурах была обнаружена в ряде работ различных групп и интерпретировалась преимущественно в рамках представлений о туннельном механизме с типичными значениями эффективных радиусов туннелирования электрона от 2 до 4 нм [111]. Исследования в этой области проводились, в том числе, в лаборатории радиационной химии химического факультета МГУ. Так, изучение кинетики темновых и фотохимических реакций стабилизированных электронов в облученном стеклообразном диэтиловом эфире показало, что при фотовозбуждении захваченных электронов происходит их количественный захват нейтральными радикалами, присутствующими в матрице [112]. Этот механизм, вероятно, имеет общее значение для различных органических систем. Относительно недавно в совместной работе с группой Такахаша (Япония) с помощью метода ЭПР было впервые продемонстрировано образование физически стабилизированных электронов в стеклообразных ионных жидкостях [113], хотя структура ловушки остается дискуссионной.

Один из наиболее интересных вопросов, имеющих фундаментальное значение для моделирования процессов с участием избыточных электронов в конденсированных средах, связан с описанием процессов захвата электрона акцепторами, имеющими слабо отрицательное молекулярное (газофазное) сродство к электрону. К этому клас-

су относится большое число традиционных органических акцепторов, используемых в радиационной химии, в частности, практически все карбонильные соединения. Очевидно, что определяющую роль в этом случае играют эффекты локального окружения, которые могут, в принципе, изменять вероятность захвата электрона в очень широких пределах. В последнее десятилетие в лаборатории радиационной химии МГУ был предложен оригинальный подход к экспериментальному и теоретическому исследованию реакций захвата электронов молекулами акцепторов, не имеющими собственного электронного сродства, на основе микросольватационной (кластерной) модели [114]. В рамках этого подхода с использованием квантово-химических расчетов анион-сольватных кластеров на уровне MP2 удалось сформулировать критерии захвата электрона молекулами простых кетонов и бифункциональных карбонильных соединений в стеклообразных матрицах различной полярности. Его дальнейшее развитие может способствовать прогрессу в понимании механизма реакций избыточных электронов в организованных системах различных типов (от “нанополостей” до биологических структур). Основная проблема в части эксперимента состоит в трудности получения информации о реальной структуре и статистике кластеров в молекулярных стеклах (существенно неравновесных системах), поскольку спектроскопические методы здесь недостаточно информативны. Один из вариантов решения связан с использованием матричной изоляции для моделирования захвата электрона комплексами и кластерами определенной структуры с регистрацией с помощью комбинации методов ИК и ЭПР-спектроскопии. Исследования в этом направлении начаты в настоящее время.

В целом, исследования ранних стадий ионных процессов в радиационной химии конденсированных сред занимали центральное место в тематике работ лаборатории радиационной химии — химии высоких энергий на протяжении всего периода ее существования. В идейном плане эти работы во многом определили ее лицо как в профильном научном сообществе, так и в составе кафедры электрохимии химического факультета МГУ. Ранние работы (до 1980-х годов) проводились, в основном, с использованием традиционных химических методов. Несмотря на достаточно скромные экспериментально-методические возможности (по сравнению с ведущими мировыми лабораториями), эти исследования вполне отвечали мировому уровню (в первую очередь, в идейном плане) и внесли оригинальный вклад в развитие представлений радиационной химии конденсированных сред, хотя и не принесли окончательного решения “проклятых проблем”. Кризис в этой области исследований, наблюдав-

шийся в последующие полтора десятилетия, был связан как с осознанием ограниченности традиционных подходов, так и с рядом специфических причин (как внутренних, так и внешних). Тем не менее следует отметить, что лаборатория радиационной химии — химии высоких энергий оставалась одним из немногих научных коллективов в мире (и, вероятно, единственным в России), сохранивших сквозную преемственность фундаментальных исследований в этом направлении. Преодоление кризиса и переход на новый этап были связаны с использованием теоретических и вычислительных методов (прежде всего, прогрессом квантово-химических расчетов сравнительно больших молекулярных систем), а также с внедрением в практику исследований лаборатории метода матричной изоляции, допускающих прямое сравнение с данными расчетов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на существенные постановочные и методические различия, рассмотренные выше группы физико-химических и химико-физических исследований обнаруживают много общего. В обоих случаях исследовательский сценарий определяется параллельной проверкой разных гипотез о природе элементарного акта реакций, а к выбору наиболее реалистичной гипотезы привлекаются молекулярные модели реакционных слоев/центров (в первую очередь, по результатам квантово-химических расчетов). Опыт организации совместных семинаров и образовательного процесса на кафедре показал, что сосуществование электрохимии и химии высоких энергий взаимно способствует сближению представлений и подходов, характерных для физической химии и химической физики.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Frumkin A.* // *Z. Phys. Chem. A.* 1932. Bd. 160. № 1/2. S. 116. [Перевод: *Фрумкин А.Н.* Избранные труды: Перенапряжение водорода / Отв. ред. акад. Б.П. Никольский. М.: Наука, 1988. С. 5].
2. *Frumkin A.* // *Ibid.* 1933. Bd. 164. № 1/2. S. 121. [Перевод: *Фрумкин А.Н.* Избранные труды: Перенапряжение водорода / Отв. ред. акад. Б.П. Никольский. М.: Наука, 1988. С. 7–16].
3. *Иофа З.А., Кабанов Б.Н., Кучинский Е., Чистяков Ф.* // *Журн. физ. химии.* 1939. Т. 13. С. 1105.
4. *Багоцкий В.С., Яблокова И.Е.* // Там же. 1949. Т. 23. № 4. С. 413.
5. *Тза Чуань-синь, Иофа З.А.* // *Докл. АН СССР.* 1959. Т. 126. С. 1308.
6. *Мазниченко Э.А., Дамаскин Б.Б., Иофа З.А.* // Там же. 1961. Т. 138. С. 1377.
7. *Фрумкин А.Н., Багоцкий В.С., Иофа З.А., Кабанов Б.Н.* *Кинетика электродных процессов.* М.: МГУ, 1952. 319 с.

8. *Frumkin A.N.* Hydrogen Overvoltage and Adsorption Phenomena. Pt I. Mercury // *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering* / Ed. P. Delahay. N.Y.: Interscience, 1961. V. 1. P. 65–121 [Перевод: Фрумкин А.Н. Избранные труды: Пере-напряжение водорода / Отв. ред. акад. Б.П. Никольский. М.: Наука, 1988. С. 87–126].
9. *Кристаллик Л.И.* Электродные реакции. Меха-низм элементарного акта. М.: Наука, 1979. 224 с.
10. *Крюкова Т.А.* // Докл. АН СССР. 1949. Т. 65. С. 517.
11. *Фрумкин А.Н., Флорианович Г.М.* // Там же. 1951. Т. 80. С. 907.
12. *Петрий О.А., Фрумкин А.Н.* // Там же. 1962. Т. 146. С. 1121.
13. *Фрумкин А.Н., Петрий О.А.* // Там же. 1962. Т. 144. С. 418.
14. *Frumkin A.N., Nikolaeva-Fedorovich N.V., Berezina N.P., Keis K.E.* // *J. Electroanal. Chem.* 1975. V. 58. P. 189.
15. *Gierst L., Cornelissen P.* // *Coll. Czech. Chem. Com-mun.* 1960. V. 25. P. 3004.
16. *Fawcett W.R.* // *J. Electroanal. Chem.* 1969. V. 22. № 1. P. 19.
17. *Delahay P.* Double-Layer and Electrode Kinetics. N.Y.: Intersci. Publ., 1965. 319 p. [Перевод: Делахей П. Двойной слой и кинетика электродных про-цессов. М.: Мир, 1967. 351 с.]
18. *Marcus R.* // *J. Chem. Phys.* 1965. V. 43. № 10. P. 3477.
19. *Догонадзе Р.Р., Кузнецов А.М.* В сб. Итоги науки и техники. Сер. Физическая химия. М.: ВИНТИ, 1973. Т. 2. С. 5.
20. *Hupp J.T., Liu H.Y., Farmer J.K. et al.* // *J. Electroanal. Chem.* 1984. V. 168. P. 313.
21. *Liu H.Y., Hupp J.T., Weaver M.J.* // *J. Electroanal. Chem.* 1984. V. 179. P. 219.
22. *Nazmutdinov R.R., Tsirlina G.A., Kharkats Y.I. et al.* // *J. Phys. Chem. B.* 1998. V. 102. P. 677.
23. *Van Venrooij T.G.J., Sluyters-Rehbach M., Sluyters J.H.* // *J. Electroanal. Chem.* 1996. V. 419. № 1. P. 161.
24. *Цирлина Г.А., Петрий О.А., Назмутдинов Р.Р., Глу-хов Д.В.* // *Электрохимия.* 2002. Т. 38. № 2. С. 132.
25. *Rusanova M.Y., Tsirlina G.A., Nazmutdinov R.R., Faw-cett W.R.* // *J. Phys. Chem. A.* 2005. V. 109. P. 1348.
26. *Zagrebin P.A., Tsirlina G.A., Nazmutdinov R.R. et al.* // *J. Solid State Electrochem.* 2006. V. 10. P. 157.
27. *Nazmutdinov R.R., Tsirlina G.A., Petrii O.A. et al.* // *Electrochim. Acta.* 2000. V. 45. P. 3521.
28. *Petrii O.A., Nazmutdinov R.R., Bronshtein M.D., Tsir-lina G.A.* // *Electrochim. Acta.* 2007. V. 52. P. 3493.
29. *Nazmutdinov R.R., Bronshtein M.D., Zinkicheva T.T., Glukhov D.V.* // *Int. J. Quantum Chem.* 2016. V. 116. P. 189.
30. *Tsirlina G.A.* // *J. Solid State Electrochem.* 2017. V. 21. P. 1833.
31. *Laurinavichyute V.K., Titova N.V., Kuz'minova Z.V., Tsirlina G.A.* // *Chem. Physics.* 2008. V. 352. P. 345.
32. *Nazmutdinov R.R., Bronshtein M.D., Tsirlina G.A., Ti-tova N.V.* // *J. Phys. Chem. B.* 2009. V. 113. P. 10277.
33. *Zagrebin P.A., Buchner R., Nazmutdinov R.R., Tsir-lina G.A.* // *J. Phys. Chem. B.* 2010. V. 114. P. 311.
34. *Finklea H.O.* // In: *Bard A.J., Rubinstein I.* Eds. Elec-troanalytical chemistry: a series of advances. V. 19. N.Y.: Marcel Dekker, 1996. P. 110.
35. *Miller C., Gratzel M.* // *J. Phys. Chem.* 1991. V. 95. P. 5225.
36. *Becka A.M., Miller C.J.* // *Ibid.* 1993. V. 97. P. 6233.
37. *Nikitina V.A., Rudnev A.V., Tsirlina G.A., Wandlowski Th.* // *J. Phys. Chem. C.* 2014. V. 118. № 2. P. 15970.
38. *Kislenko S.A., Nikitina V.A., Nazmutdinov R.R.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. V. 17. P. 31947.
39. *Nikitina V.A., Rudnev A.V., Nazmutdinov R.R. et al.* // *J. Electroanal. Chem.* 2018. V. 819. P. 58.
40. *Nikitina V.A., Gruber F., Jansen M., Tsirlina G.A.* // *Electrochim. Acta.* 2013. V. 103. P. 243.
41. *Nikitina V.A., Kislenko S.A., Nazmutdinov R.R. et al.* // *J. Phys. Chem. C.* 2014. V. 118. № 2. P. 6151.
42. *Nikitina V.A., Kurilovich A.A., Bonnefont A. et al.* // *J. Electrochem. Soc.* 2018. V. 165. P. J3199.
43. *Nikitina V.A., Fedotov S.S., Vassiliev S.Yu. et al.* // *Ibid.* 2017. V. 164. P. A6373.
44. *Levin E.E., Vassiliev S.Yu., Nikitina V.A.* // *Electro-chim. Acta.* 2017. V. 228. P. 114.
45. *Vassiliev S.Yu., Sentyurin V.V., Levin E.E., Nikitina V.A.* // *Electrochim. Acta.* 2019. V. 302. P. 316.
46. *Cameron A.T., Ramsay W.* // *J. Chem. Soc.* 1908. V. 92. P. 966.
47. *Lind S.C.* // *J. Phys. Chem.* 1912. V. 16. P. 564.
48. *Каплан И.Г., Мутерев А.М.* // *Химия высоких энергий.* 1985. Т. 19. С. 208.
49. *Radical Ionic Systems. Properties in Condensed Phases* / Eds. A. Lund, M. Shiotani. Dordrecht: Klu-wer, 1991. P. 231.
50. *Radical Ionic Systems. Properties in Condensed Phases* / Eds. A. Lund, M. Shiotani. Dordrecht: Klu-wer, 1991. P. 195.
51. *Radical Ionic Systems. Properties in Condensed Phases* / Eds. A. Lund, M. Shiotani. Dordrecht: Klu-wer, 1991. P. 285.
52. *Боровков В.И.* Развитие метода кинетической ра-диофлуорометрии для исследований ион-радика-лов и их реакций в облученных неполярных рас-творах. Дисс... докт. физ.-мат. наук. Новоси-бирск: ИХКиГ СО РАН, 2008. ...с.
53. *Borovkov V.I., Ivanishko I.S.* // *Radiat. Phys. Chem.* 2012. V. 80. P. 540.
54. *Li J.L., Nie Z.G., Zheng Y.Y., Dong S., Loh Z.H.* // *J. Phys. Chem. Lett.* 2013. V. 4. P. 3698.
55. *Knight L.B., Steadman J.* // *J. Chem. Phys.* 1983. V. 78. P. 5940.
56. *Bevan P.L.T., Hamill W.H.* // *Trans. Farad. Soc.* 1970. V. 66. P. 2563.
57. *Sawai T., Hamill W.H.* // *J. Phys. Chem.* 1970. V. 74. P. 3914.
58. *Ogura H., Hamill W.H.* // *Ibid.* 1973. V. 77. P. 2952.
59. *Белевский В.Н., Белопушкин С.И., Бугаенко Л.Т.* // *Химия высоких энергий.* 1975. Т. 9. С. 252.
60. *Белевский В.Н., Белопушкин С.И., Бугаенко Л.Т.* // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2: Химия.* 1976. Т. 17. С. 689.



61. Белевский В.Н., Белопушкин С.И., Бугаенко Л.Т. // Химия высоких энергий. 1980. Т. 14. С. 315.
62. Афанасьев А.М., Калязин Е.П. // Там же. 1973. Т. 7. С. 472.
63. Фельдман В.И., Белевский В.Н., Бугаенко Л.Т., Кабакчи С.М. // Докл. Акад. наук СССР. 1982. Т. 266. С. 662.
64. Dainton F.S., Salmon G.A., Wardman P. // Proc. Roy Soc. Lond. A. 1969. V. 313. P. 1.
65. Фельдман В.И., Попов В.И., Белевский В.Н., Бугаенко Л.Т., Моралев В.М. // Химия высоких энергий. 1986. Т. 20. С. 131.
66. Кабакчи С.А., Зансохова А.А., Пикаев А.К. // Докл. Акад. наук СССР. 1975. Т. 221. С. 1107.
67. Ma J., Schmidhammer U., Pernot P., Mostafavi M. // J. Phys. Chem. Lett. 2013. V. 5. P. 258.
68. Ghalei M., Ma J., Schmidhammer U. et al. // J. Phys. Chem. B. 2016. V. 120. P. 2434.
69. Сараева В.В. Радиолит углеводородов в жидкой фазе. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1986. 256 с.
70. Радиационная химия углеводородов / Под ред. Г. Фельдиака. М.: Атомиздат, 1985. 304 с.
71. Iwamura M., Inamoto M. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1967. V. 40. P. 703.
72. Зубарев В.Е., Белевский В.Н., Бугаенко Л.Т. // Успехи химии. 1979. Т. 48. С. 1361.
73. Белевский В.Н. // Химия высоких энергий. 1981. Т. 15. С. 3.
74. Зубарев В.Е. Метод спиновых ловушек. Применение в химии, биологии и медицине. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1984. 186 с.
75. Kondoh T., Jinfeng Y., Norizawa K. et al. // Radiat. Phys. Chem. 2013. V. 84. P. 30.
76. Shida T., Kato T. // Chem. Phys. Lett. 1979. V. 68. P. 106.
77. Symons M.C.R. // Chem. Soc. Rev. 1984. V. 13. P. 393.
78. Shiotani M. // Magn. Res. Rev. 1987. V. 12. P. 333.
79. Белевский В.Н., Ин Хван О., Белопушкин С.И., Фельдман В.И. // Докл. Акад. наук СССР. 1985. Т. 281. С. 869.
80. Белевский В.Н., Белопушкин С.И., Фельдман В.И., Ракитин Ю.В. // Там же. 1985. Т. 282. С. 1161.
81. Белевский В.Н., Белопушкин С.И., Фельдман В.И. // Там же. 1990. Т. 310. С. 897.
82. Iwasaki M., Toriyama K., Fukaya M. et al. // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 5278.
83. Баранова И.А., Белевский В.Н., Фельдман В.И. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2: Химия. 1990. Т. 31. С. 480.
84. Фельдман В.И. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2: Химия. 2001. Т. 42. С. 194.
85. Varanova I.A., Feldman V.I., Belevskii V.N. // J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett. 1988. V. 126. P. 39.
86. Tyurin D.A., Shiryayeva E.S., Feldman V.I. // Mendeleev Communs. 2010. V. 20. P. 205.
87. Фельдман В.И., Мельников М.Я. // Химия высоких энергий. 2000. Т. 34. С. 279.
88. Зезин А.А., Фельдман В.И. // Докл. Акад. наук. 2000. Т. 370. С. 481.
89. Егоров А.В., Баранова И.А., Зезин А.А., Андриянова А.А., Фельдман В.И. // Химия высоких энергий. 2007. Т. 41. С. 465.
90. Nuzhdin K.B., Feldman V.I., Kobzareno A.V. // J. Phys. Chem. A. 2007. V. 11. P. 3294.
91. Nuzhdin K.B., Feldman V.I. // Radiat. Phys. Chem. 2008. V. 77. P. 416.
92. Nuzhdin K.B., Kobzareno A.V., Barabanov I.I., Feldman V.I. // Mendeleev Communs. 2009. V. 19. P. 268.
93. Feldman V.I. // Isr. J. Chem. 2014. V. 54. P. 284.
94. EPR of Free Radicals in Solids II. Trends in Applications and Methods, 2<sup>nd</sup> Ed. / Eds. A. Lund, M. Shiotani. Springer, 2014. P. 25–70.
95. Feldman V.I. // Acta Chem. Scand. 1997. V. 51. P. 181.
96. Feldman V.I. // Radiat. Phys. Chem. 1999. V. 55. P. 565.
97. Feldman V., Sukhov F., Orlov A., Tyulpina I. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. V. 5. P. 1769.
98. Feldman V.I., Sukhov F.F., Orlov A.Yu., Shmakova N.A. // J. Phys. Chem. A. 2000. V. 104. P. 3792.
99. Feldman V.I., Ryazantsev S.V., Saenko E.V. et al. // Radiat. Phys. Chem. 2016. V. 124. P. 7.
100. Kameneva S.V., Tyurin D.A., Nuzhdin K.B., Feldman V.I. // J. Chem. Phys. 2016. V. 145. 214309.
101. Kameneva S.V., Tyurin D.A., Feldman V.I. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. V. 19. P. 24348.
102. Boag J.W., Hart E.J. // Nature. 1963. V. 197. P. 45.
103. Харп Э., Анбар М. Гидратированный электрон. М.: Атомиздат, 1973. 280 с.
104. Еришов Б.Г., Пикаев А.К., Глазунов П.Я., Спицын В.И. // Докл. АН СССР. 1963. Т. 149. С. 363.
105. Ванников А.В. // Успехи химии. 1975. Т. 44. С. 1931.
106. Migus A., Gauduel Y., Martin J.L., Antonetti A. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. P. 1559.
107. Lam K.Y., Hunt J.W. // Int. J. Radiat. Phys. Chem. 1975. V. 7. P. 317.
108. Бяков В.М., Калязин Е.П. // Химия высоких энергий. 1970. Т. 4. С. 255.
109. Vyakov V.M. // Int. J. Radiat. Phys. Chem. 1976. V. 8. P. 283.
110. Wang F.R., Archirel P., Muroya Y. et al. // Phys. Chem. Phys. Chem. 2017. V. 19. P. 23068.
111. Замараев К.И., Хайрутдинов Р.Ф., Жданов В.П. Туннелирование электрона в химии. Химические реакции на большом расстоянии. Новосибирск: Наука, 1985. 317 с.
112. Баранова И.А., Фельдман В.И., Белевский В.Н. // Химия высоких энергий. 1986. Т. 20. С. 387.
113. Saenko E.V., Takahashi K., Feldman V.I. // J. Phys. Chem. Lett. 2013. V. 4. P. 2896.
114. Saenko E.V., Laikov D.N., Baranova I.A., Feldman V.I. // J. Chem. Phys. 2011. V. 135. 101103.