

Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова
Химический факультет
Кафедра электрохимии
Лаборатория химии высоких энергий

ЛУКЬЯНОВА МАРИЯ АНТОНОВНА

РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
МОЛЕКУЛ БЕНЗОЛА В МАТРИЦАХ ТВЁРДЫХ ИНЕРТНЫХ
ГАЗОВ

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

Научный руководитель:
к. х. н., с. н. с. Саночкина Е. В.

Москва, 2018

Оглавление

Список использованных сокращений	4
Введение	5
1 Обзор литературы	8
1.1 Метод матричной изоляции	8
1.2 Радиоллиз бензола	12
1.2.1 Конечные продукты радиоллиза бензола	12
1.2.2 Промежуточные частицы при радиоллизе бензола . .	16
1.2.2.1 Возбуждённые состояния при радиоллизе бензола	16
1.2.2.2 Радикалы при радиоллизе бензола	18
1.3 Фотолиз бензола	20
2 Экспериментальная часть	26
2.1 Используемые вещества	26
2.2 Приготовление газовых смесей	26
2.3 Криостат	27
2.4 Осаждение образца и определение толщины слоя	29
2.5 Радиоллиз и фотолиз	30
2.6 Регистрация ИК-спектров	32
2.7 Квантово-химические расчёты	32
3 Результаты и их обсуждение	33
3.1 Радиоллиз бензола	33
3.2 Радиоллиз бензола- d_6	43
4 Заключение	52
5 Выводы	54
Список литературы	55

Список использованных сокращений

ВУФ — вакуумный ультрафиолет

ИК — инфракрасный

КР — катион-радикал

ПАУ — полициклические ароматические углеводороды

СТВ — сверхтонкое взаимодействие

СТС — сверхтонкая структура

УФ — ультрафиолетовый

ЭПР — электронный парамагнитный резонанс

Ng — noble gas (обозначение атома благородного газа)

Введение

Проблема молекулярной эволюции органического вещества в космическом пространстве находится в фокусе современного естествознания на протяжении нескольких десятилетий и привлекает постоянное внимание специалистов в области физики, химии и биологии. Один из наиболее широко обсуждаемых аспектов заявленной проблемы связан с механизмом образования полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), обнаруженных в межзвёздных объектах различных типов.

В последние два десятилетия интерес к этой проблеме возрос в связи с успехами современной радиоастрономии и молекулярной астрофизики, позволившими надёжно зарегистрировать наличие достаточно большого числа относительно сложных молекул в различных космических объектах, а также планированием и осуществлением амбициозных космических миссий по исследованию дальнего космоса. Несмотря на очевидные успехи этих работ в последние годы, их выводы отчасти спекулятивны и нуждаются в экспериментальном и теоретическом обосновании.

Гипотеза об образовании ПАУ в межзвёздном пространстве была сформулирована на основе наблюдательных данных более 30 лет назад. С тех пор появилось большое число работ в этом направлении. Наличие ПАУ и других ароматических молекул (в основном, в ионизированном состоянии) в холодных межзвёздных средах не вызывает никаких сомнений, но в настоящее время остаётся открытым вопрос о механизмах, которые могут приводить к образованию столь сложных молекул ПАУ в межзвёздном пространстве.

Центральное место на пути построения сложных ароматических структур отводится бензолу, обнаруженному в диффузных молекулярных облаках. Реакции радикальных и ионных интермедиатов, возникающих из бензола ($\text{C}_6\text{H}_5^\bullet$, C_6H_5^+ , C_6H_7^+), имеют ключевое значение для синтеза ПАУ во всех вариантах предложенных схем. Однако такие пути вовсе не очевидны с точки зрения традиционных представлений о фотохимии и радиационной химии бензола. Известно,

что фотолиз бензола в конденсированных средах, в основном, приводит к образованию различных валентных изомеров, в которых не сохраняется ароматическое кольцо, а фенильных радикалов практически не образуется. Те же основные продукты, хотя и в другом соотношении, были обнаружены при УФ/ВУФ фотолизе матрично-изолированного бензола (в твёрдом пара-водороде наблюдался также радикал $C_6H_7^\bullet$ вследствие реакций атомов водорода из матрицы). Природа возбуждённых состояний, ответственных за реализацию различных каналов, остаётся дискуссионной, практически нет данных о реакциях высших триплетных состояний. С другой стороны, в радиационной химии имеется устойчивый стереотип о «радиационной стойкости» бензола на молекулярном уровне (очень низкий выход молекулярного водорода и фенильных радикалов). В действительности, однако, эти данные относятся не к молекулам бензола, а к жидкому или твёрдому бензолу для которого характерна эффективная диссипация энергии вследствие образования эксимеров.

Целью данной работы является моделирование важнейших элементарных стадий низкотемпературных радиационно-индуцированных процессов, приводящих в конечном итоге к образованию ПАУ. В качестве ключевой промежуточной структуры рассматривается молекула бензола — простейшая ароматическая молекула, обнаруженная в межзвёздном пространстве. Экспериментальный подход основан на сравнительном исследовании механизмов радиационно-индуцированных превращений изолированных молекул бензола и его изотопологов при рентгеновском облучении в различных низкотемпературных инертных матрицах с использованием метода ИК-спектроскопии. Стоит подчеркнуть, что смысл использованного подхода состоит не в имитации условий и состава среды, а в направленном варьировании характеристик матриц (потенциал ионизации, поляризуемость, жёсткость) для моделирования каналов превращений, протекающих через различные ионные и возбуждённые состояния. Таким образом, в результате изучения активации молекул бензола в низкотемпературных средах ожидается получить принципиально новую информацию, интересную не только

для астрохимии, но и для фундаментальной радиационной химии, фотохимии и спектроскопии.

1 Обзор литературы

В данном обзоре проведён анализ имеющихся работ по изучению радиолиза и фотолиза бензола, изложены основы метода матричной изоляции и особенности радиолиза в этих условиях.

1.1 Метод матричной изоляции

Изучение строения и свойств высокореакционноспособных частиц, таких как, например, радикалы и ион-радикалы, представляет собой нетривиальную экспериментальную задачу. Одним из подходов к её решению является применение метода матричной изоляции — замораживания молекул исследуемого вещества в жёстком окружении (матрице) химически инертного вещества. Кроме того, применение данного метода позволяет изучать «молекулярные» свойства вещества, которые обусловлены только свойствами отдельной молекулы вещества и не связаны с взаимодействием с окружающими молекулами в конденсированной фазе. Для его реализации необходимо создать малую концентрацию исследуемого вещества и выбрать в качестве матрицы инертное в условиях эксперимента вещество. Типичные для матричной изоляции разбавления составляют от 1:1000 до 1:10000 (иногда применяют разбавление 1:100). Уже при соотношении 1:1000 достигается изоляция почти 99% слабовзаимодействующих молекул [1].

При выборе матричного вещества руководствуются следующими требованиями:

- химическая инертность по отношению к исследуемому веществу и продуктам его реакций;
- жёсткость, препятствующая взаимодействию изолированных частиц;
- низкая поляризуемость;
- прозрачность в необходимом диапазоне электромагнитного спектра или отсутствие магнитных ядер (при применении ЭПР спектроскопии).

Перечисленным требованиям удовлетворяют матрицы твёрдых инертных газов (неон, аргон, криптон, ксенон) [1]. Неон обладает самой низкой поляризуемостью, меньше всего возмущает колебательную структуру изолированной частицы, а значит лучше всего подходит для определения спектроскопических характеристик исследуемых веществ. Однако его применение сильно ограничено его малым температурным диапазоном стабильности (10–11 К). Аргоновые матрицы наиболее распространены из-за малой поляризуемости и температурного диапазона стабильности до 38–40 К. Неон и аргон не имеют стабильных магнитных изотопов, что делает их привлекательными для изучения изолированных молекул методом ЭПР. Криптон и ксенон обладают большей поляризуемостью, однако такие матрицы устойчивы при более высоких температурах: до приблизительно 50 К и 80 К, соответственно. Криптон содержит 11,48% магнитных ядер ^{83}Kr , поэтому суперсверхтонкая структура в ЭПР-спектрах в данной матрице не разрешена. Ксенон содержит значительное количество изотопов ^{129}Xe и ^{131}Xe , за счёт этого в спектрах ЭПР появляется дополнительная сложная подструктура, затрудняющая их интерпретацию. В некоторых случаях применяют матрицу ^{136}Xe , не содержащую магнитных ядер, для получения хорошо разрешённых спектров ЭПР [2]. Изменяя матричное вещество, можно моделировать различное взаимодействие изолированной молекулы с окружением и таким образом изучать влияние слабых взаимодействий, например, на процессы фотолиза и радиолиза.

В условиях матричной изоляции могут быть применены различные спектроскопические методы изучения структуры и свойств изолированных частиц. Одним из широко распространённых высокоинформативных методов является ИК-спектроскопия [3]. При интерпретации спектроскопических данных необходимо учитывать различные эффекты, обусловленные матрицей. Так, в спектрах частиц, изолированных в матрице, полосы поглощения имеют гораздо меньшую ширину по сравнению со спектрами в твёрдой, жидкой или газовой фазах за счёт отсутствия сильных межмолекулярных взаимодействий. Частым явлением является «матричный сдвиг» — изменение частоты максимума

полосы поглощения частицы в матрице по сравнению со спектром в газовой фазе, возникающее за счёт возмущения матрицей колебательной структуры частицы. В матрице неона эти сдвиги минимальны, тогда как в более поляризуемых матрицах (в особенности, в ксеноне) могут достигать значительных величин. Встречается расщепление полос поглощения за счёт разных типов положения частицы в матрице («сайтов»). Для небольших молекул, способных вращаться в матрице, может наблюдаться вращательная подструктура.

Для генерации активных частиц при использовании матричной изоляции используют различные методы. Существует два основных подхода: генерация активных частиц в газовой фазе с последующим осаждением их вместе с матрицей и генерация непосредственно в осаждённой матрице. Для первого подхода применяют высокотемпературное испарение, лазерную абляцию, пиролиз, газовый разряд, фотолиз и радиолиз в газовой фазе. Для второго — фотолиз и радиолиз в матрице [1]. Последние указанные два метода принципиально отличаются по механизму взаимодействия с веществом. При фотолизе в матрице излучение поглощается селективно молекулами исследуемого вещества, матрица служит резервуаром для рассеивания энергии и стабилизирующей средой для продуктов, благодаря этому начальные этапы фотолиза в условиях матричной изоляции похожи на таковые в газовой фазе. В случае радиолиза основная часть энергии поглощается матрицей. Эффективность радиационно-индуцированного разложения вещества в матрице зависит от эффективности передачи энергии с матрицы на молекулы исследуемого вещества. Типичные значения радиационно-химических выходов разложения молекул в матрицах составляют несколько единиц на 100 эВ. Приведём несколько значений радиационно-химических выходов разложения различных веществ в матрице аргона: HCN — 3.8 молек./100 эВ, ацетонитрил — 5 молек./100 эВ [4], бутан — 2.9 молек./100 эВ, гептан — 1.8 молек./100 эВ [5]. Типичные процессы, происходящие при радиолизе органических веществ в условиях матричной изоляции представлены уравнениями 1.1–1.7 (где Ng — атом благородного газа, М — молекула изолированного вещества, Р —

продукты радиолиза) [3, 5, 6].



При взаимодействии излучения с матрицей образуются катион-радикалы матричных атомов, экситоны и электроны (уравнение 1.1). Затем происходит передача заряда и возбуждения с матрицы на молекулы изолированного вещества (уравнения 1.2, 1.3). При передаче «дырки» с матрицы на изолированную молекулу образуется катион-радикал в возбуждённом состоянии из-за разности потенциалов ионизации атомов матрицы и молекул рассматриваемого вещества. Это верно для многих органических веществ (часто потенциал ионизации около 10 эВ), так как инертные газы имеют высокие потенциалы ионизации (21.56 эВ для Ne, 15.75 эВ для Ar, 14.0 эВ для Kr, 12.13 эВ для Xe [7]). Полученный возбуждённый КР может релаксировать в основное состояние (уравнение 1.4) или приводить к образованию продуктов (уравнение 1.5). Кроме того, КР может рекомбинировать с электронами с образованием возбуждённой молекулы (уравнение 1.6). Возбуждённые состояния могут, в свою очередь, приводить к образованию продуктов (уравнение 1.7).

Катион-радикалы, образующиеся при передаче энергии с матрицы на изолированную молекулу, обладают избыточной энергией, близкой к разности потенциалов ионизации. Потому в матрицах с более высокими потенциалами ионизации КР могут не стабилизироваться, а сразу же претерпевать фрагментацию. При этом КР некоторых алканов могут быть стабилизированы в матрице ксенона [5]. Однако поляризуемость

матрицы влияет на стабилизацию КР противоположным образом. КР могут депротонироваться при наличии акцептора протонов. Способность принимать протон для инертных газов коррелирует с поляризуемостью, то есть увеличивается от неона к ксенону [8]. В матрицах аргона, криптона и ксенона зафиксированы стабилизированные протоны типа Ng_2H^+ , возникающие, по-видимому, в результате реакции 1.8 [9, 10]. Благодаря этой реакции, КР, обладающие значительной кислотностью (вода, метанол и др.) стабилизируются только в матрице неона [11, 12].



Соединения типа Ng_2H^+ имеют характерные полосы в ИК-спектрах: 903.3 и 1139.6 см^{-1} для Ar_2H^+ [9]; 852.5, 1007.7 и 1160.4 см^{-1} для Kr_2H^+ [9]; 730.6, 842.7 и 953.4 см^{-1} для Xe_2H^+ [10]. Аналогичные соединения образуются в случае стабилизации дейтрона. В ИК-спектре их можно наблюдать по полосам поглощения при 644 см^{-1} для Ar_2H^+ [9]; 606 см^{-1} для Kr_2D^+ [9]; 516.7 см^{-1} для Xe_2D^+ [10]. Соединения типа Ng_2H^+ неустойчивы и даже при температуре 7 К гибнут со временем в темноте, а также при фотолизе видимым светом [9].

1.2 Радиолиз бензола

Радиолизу бензола посвящено множество работ. Многие из них направлены на установление конечных продуктов разложения бензола, но не на установление детального механизма. Кроме анализа этих работ, в данном разделе приведены имеющиеся данные о промежуточных частицах, образующихся при радиолизе бензола.

1.2.1 Конечные продукты радиолиза бензола

Большое количество работ, направленных на идентификацию конечных продуктов радиолиза бензола, было опубликовано в 1960–1980 гг.

Радиолиз бензола в газовой фазе изучен слабо. Существует всего несколько работ, в которых рассмотрен этот процесс. Так, показано,

что при радиолизе бензола в газообразном состоянии радиационно-химический выход разложения составляет 4–6 молекул/100 эВ [13, 14]. В работе [13] исследовали радиолиз бензола при температурах 260–390°C. При помощи газовой хроматографии наблюдали образование водорода, метана, ацетилена, этана, этилена, бифенила и полимерных продуктов. Были установлены зависимости радиационно-химических выходов перечисленных продуктов от плотности и температуры (для всех продуктов, кроме ацетилена, выходы увеличиваются с ростом температуры и уменьшаются с увеличением плотности). Сильнее всего с ростом температуры менялся выход водорода (от 0.1 до 3 молекул/100 эВ). Авторы полагают, что при повышении плотности выход разложения бензола снижался из-за конкуренции между дезактивацией возбуждённых состояний и их превращением в продукты.

При радиолизе бензола в конденсированном состоянии наблюдаются низкие радиационно-химические выходы газообразных продуктов. Так, при облучении γ -лучами или электронами жидкого бензола выход водорода составляет около 0.04 молекул/100 эВ, выход ацетилена — 0.02 молекул/100 эВ [15, 16]. При радиолизе твёрдого бензола при 160 К радиационно-химические выходы ещё ниже: $G(\text{H}_2) = 0.0085$ молекул/100 эВ, $G(\text{CH}_4) = 0.008$ молекул/100 эВ, $G(\text{C}_2\text{H}_2) = 0.0016$ молекул/100 эВ [].

При радиолизе жидкого дейтерированного бензола образуется молекулярный дейтерий, его радиационно-химический выход меньше, чем выход молекулярного водорода (0.017 молекул/100 эВ). Выход дейтерированного ацетилена не сильно отличается от его недейтерированного аналога (0.0133 молекул/100 эВ). При радиолизе смеси C_6H_6 – C_6D_6 (1:1) образуется водород с соотношением изотопологов $\text{H}_2:\text{HD}:\text{D}_2 = 52.1 : 33.1 : 14.8$ [17].

Выход тяжёлых продуктов при радиолизе бензола на несколько порядков выше. Основным продуктом является так называемый «полимер» — смесь веществ, полученных объединением нескольких молекул бензола. Радиационно-химический выход превращения бензола в «полимер» составляет 0.75 молекул/100 эВ [18]. Отношение содержания углерода и водорода варьируется в «полимере» от 1.0 до 1.6, средняя

молекулярная масса растёт с поглощённой дозой и может достигать 430 г/моль при дозе около 10^7 Гр [18]. При помощи хроматографии показано, что при радиоллизе жидкого бензола образуются бифенил, циклогексадиены, фенилциклогексадиены, бициклогексадиены, а так же различные терфенилы [16, 19].

В работе группы Страццуллы [20] чистый замороженный бензол облучали ионами гелия с энергией 3 кэВ. По ИК-спектру облучённых образцов сделаны предположения о составе продуктов радиолиза. Широкие полосы молекулярной матрицы не дали возможности для точного отнесения. Однако авторы называют одними из основных продуктов ацетилен и монозамещённый ацетилен, кроме того наблюдают полосы, относимые к $C=C$ и $C-H$ колебаниям в замещённом бензольном кольце, $C-H$ колебаниям в алифатических фрагментах. Сделано предположение о существовании продукта со структурой $HC\equiv C-CH_2-C\equiv C-C_6H_5$.

Р. Х. Шулер и Дж. А. ЛаВерне проводили систематические исследования радиолиза бензола тяжёлыми ионами. Изучен радиационно-химический выход водорода при бомбардировке протонами, дейтронами, ионами гелия [21], 7Li [22], 9Be , ^{11}B , ^{12}C [23]. Показано, что даже при малых энергиях тяжёлых частиц выход водорода значительно превышает выход при облучении электронами или γ -лучами. Показан резкий рост радиационно-химического выхода водорода при увеличении ЛПЭ.

В работе [24] проведено сравнение радиолиза жидкого бензола γ -лучами и тяжёлыми ионами. При помощи газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием были определены выходы продуктов. Показано, что несмотря на то, что при γ -радиоллизе почти все возбуждённые состояния релаксируют до основного электронного состояния, при облучении тяжёлыми ионами реакции возбуждённых состояний приводят к значительным выходам продуктов. Основными зафиксированными продуктами названы бифенил, молекулярный водород и фенильный радикал. Последний регистрировали в экспериментах с добавками иода (по образованию иодбензола). Показано, что фенильный радикал может образовывать

с бензолом относительно долгоживущий аддукт, который затем ведёт к образованию «полимеров». Выход бифенила не зависел от типа облучения и составлял 0.075 молекул/100 эВ. Кроме того, авторы делают вывод о том, что предшественником молекулярного водорода является синглетное возбуждённое состояние на основании сходства зависимостей флюоресценции и выхода H_2 от ЛПЭ.

В 2005 году опубликована работа [25], в которой было проведено сравнение УФ-фотолиза и бомбардировки протонами бензола. Кроме облучения чистого бензола были проведены исследования поведения молекул бензола, изолированных в матрице твёрдого аргона, а также в модельных кислородсодержащих астрохимических льдах. Идентификацию продуктов и оценку эффективности разложения бензола проводили при помощи ИК-спектроскопии. Точное определение продуктов радиолиза и фотолиза не было основной целью работы, однако авторы полагают, что основными продуктами в случае матрично-изолированного бензола являются продукты распада: ацетилен и метилацетилен. Кроме того, часть полос поглощения авторы относят к ассоциатам ацетилена и предположительно к комплексам ацетилен-метилацетилен. В спектре облучённого бензола в аргоновой матрице появляются значительные количества CO_2 и CO . Авторы объясняют это загрязнением, появляющимся в процессе долгого эксперимента. Кроме того, в спектре имеется большое количество не отнесённых полос. Сделан вывод, что передача энергии происходит намного эффективнее при радиолизе, чем при фотолизе: бензол разлагается примерно в 300 раз эффективнее при радиолизе, чем при фотолизе в расчёте на один поглощённый протон или фотон.

Таким образом, состав конечных продуктов радиолиза бензола изучен хорошо. Среди основных газообразных продуктов названы водород и ацетилен. Кроме газообразных продуктов образуется так называемый «полимер». Показано, что радиационно-химические выходы газообразных продуктов низки. Однако, показано, что в отличие от γ -радиолиза и облучения электронами, использование тяжёлых ионов приводит к значительным выходам продуктов. Показано, что радиационно-химические выходы продуктов, полученных при радиолизе

бензола- d_6 ниже, чем соответствующих продуктов при радиоллизе недейтерированного бензола.

1.2.2 Промежуточные частицы при радиоллизе бензола

Перейдём к рассмотрению промежуточных частиц, образующихся в процессе радиолиза бензола. Так, радиационно-химический выход ионных пар в жидком бензоле, оценённый при помощи метода растягивающего поля, составляет по различным данным от 0.052 до 0.081 и.п./100 эВ [26–28]. Рассмотрим далее более подробно образование возбуждённых состояний молекул бензола и радикалов в процессе радиолиза.

1.2.2.1 Возбуждённые состояния при радиоллизе бензола

Были предприняты попытки оценить радиационно-химические выходы возбуждённых состояний при радиоллизе жидкого бензола различными способами. Так, оценку радиационно-химического выхода триплетных возбуждённых состояний проводили с использованием *цис-транс*-изомеризации алкенов. Считалось, что изомеризация происходит при передаче возбуждения с бензола на алкен. Были получены значения выходов триплетно-возбуждённых молекул бензола 4.0–4.7 молекул/100 эВ [29, 30]. Однако эти результаты стоит подвергнуть сомнению, так как было показано, что акцептор понижает выход триплетных состояний [31], а изомеризация *цис*-бутена-2 является цепным процессом (выход около $4 \cdot 10^3$ молекул/100 эВ) [32].

Другой подход к определению выходов возбуждения — метод импульсного радиолиза. Флуоресценцию облучённого бензола с максимумами при длинах волн 279 и 285 нм относят к синглетному возбуждённому состоянию мономера бензола, а с максимумом при длине волны 320 нм — к эксимерному возбуждённому состоянию [33, 34]. В работе [35] с помощью наносекундного радиолиза бензола с добавками нафталина и антрацена радиационно-химический выход возбуждённого состояния S_1 бензола оценён как 1.6–1.7 молекул/100 эВ. Позднее с помощью пикосекундного импульсного радиолиза было изучено образование возбуждённых состояний в бензоле [36]. Показано, что

синглетное возбуждённое состояние образуется за время меньшее 10 пс и имеет время жизни около 20 нс. Зафиксировано образование эксимерного возбуждённого состояния бензола, характерное время его формирования оценено как 7 пс.

Из экспериментальных данных по радиолизу бензола с добавками акцепторов (COS и N₂O) был оценён радиационно-химический выход возбуждённых состояний S₁, образующихся не при рекомбинации электронов с катион-радикалами, а путём прямого возбуждения. Он составляет не более 0.2 молекул/100 эВ [37].

В работе [38] радиационно-химический выход S₁ состояний бензола, образующихся при прямом возбуждении и путём внутримолекулярной конверсии, оценён с использованием добавок с низколежащими уровнями возбуждённых состояний, выход составил 0.4 молекул/100 эВ.

В работе [39] был оценён выход триплетно-возбуждённых молекул бензола при помощи техники импульсного радиолиза. Авторы провели ряд экспериментов с акцепторами (бифенил, антрацен, нафталин). Зависимости выходов триплетных состояний от концентрации акцептора являются линейными в координатах $1/G(T)-1/C$ (кинетика Штерна-Вольмера). Начальный выход триплетных возбуждённых состояний составил 4.2 молекул/100 эВ. Период полураспада оценён как 20 нс.

Существуют другие оценки радиационно-химических выходов триплетных и синглетных возбуждённых состояний. Так, в работе [40] по фосфоресценции биацетила при микросекундном импульсном радиолизе получены оценки: выход триплетов — 1.24 молекул/100 эВ, выход синглетов — 1.43 молекул/100 эВ. В работе [41] при помощи наносекундного импульсного радиолиза бензола с добавкой пиперилина выход триплетов оценён как 1.85 молекул/100 эВ, выход синглетов — 1.62 молекул/100 эВ.

В работе [42] исследовали зависимость радиационно-химического выхода триплетно-возбуждённых состояний от концентрации добавки (акцептора: нафталина, антрацена или бифенила) в бензоле. Авторы делают вывод о том, что при концентрациях добавки ниже 0.1 М, в основном, происходит перенос энергии с возбуждённых молекул бензола на молекулу акцептора, однако при более высоких концентрациях

возможно формирование дополнительного количества триплетно-возбуждённых молекул акцептора за счёт нейтрализации ионов добавки.

Несмотря на неоднозначность данных о выходах возбуждённых состояний при радиоллизе бензола, автор [43] называет наиболее вероятными значения радиационно-химических выходов триплетно-возбуждённых состояний бензола 4.2 молекул/100 эВ, синглетно-возбуждённых — 1.5–1.6 молекул/100 эВ.

В более поздней работе [44] с помощью субпикосекундного радиоллиза стало возможным напрямую наблюдать рекомбинацию димерных катион-радикалов и электронов. Среднее время рекомбинации оценено как 1.2 пс.

Таким образом, образование возбуждённых состояний бензола, образующихся при радиоллизе, изучено различными методами, в том числе при помощи импульсного радиоллиза. Данные о радиационно-химических выходах возбуждённых состояний, полученные в различных работах, отличаются. Наиболее вероятными значениями выходов синглетных и триплетных возбуждённых состояний являются 1.5–1.6 молекул/100 эВ и 4.2 молекул/100 эВ, соответственно.

1.2.2.2 Радикалы при радиоллизе бензола

Существует ряд работ, направленных на идентификацию радикалов, образующихся при радиоллизе бензола и определении их выходов. Эксперименты с использованием акцепторов приводят к значениям суммарного выхода радикалов 0.7–0.9 радикалов/100 эВ [16, 45]. В качестве акцепторов использовались иод и дифенилпикрилгидразил. Однако данные могут быть не точны, так как указанные молекулы являются акцепторами не только радикалов, но и возбуждённых состояний. Кроме того, образующиеся радикалы способны вступать в реакции с бензольным кольцом.

Состав и радиационно-химические выходы радикалов в жидком бензоле исследовали при помощи метода спиновых ловушек [46]. При использовании в качестве ловушки 2,4,6-три-*tert*-бутилнитрозобензола зафиксированы аддукты ловушки с фенильным и циклогексадиенильным радикалами []. Суммарный выход

радикалов оценён как 0.04–0.06 радикалов/100 эВ. Однако позднее было показано, что наблюдаемый спектр связан не с наличием в системе $C_6H_7^\bullet$ радикалов, а с продуктами радиолиза спиновой ловушки [1]. При использовании в качестве ловушек нитрозодурола и фенилбутилнитрона выход фенильных радикалов составляет 0.05–0.06 радикалов/100 эВ [1].

При облучении бензола в твёрдой фазе был зафиксирован радикал $C_6H_7^\bullet$. В облучённом поликристаллическом бензоле при 4.2 К наблюдали возбуждаемую лазером флуоресценцию, относимую к радикалу $C_6H_7^\bullet$ (к $C_6D_7^\bullet$ при радиолизе бензола- d_6) [47]. При помощи метода ЭПР в облучённом бензоле при 77 К изучено образование радикальных пар, сделано предположение об образовании радикальных пар $C_6H_7^\bullet$ – $C_6H_5^\bullet$ [48, 49]. Кроме того, зафиксировано образование радикала $C_{12}H_{11}^\bullet$ (продукта присоединения фенильного радикала к бензолу) [50].

Группой под руководством В. И. Фельдмана был выполнен ряд работ по радиолизу бензола, изолированного в матрицах твёрдых благородных газов. Так, было показано, что в матрице ксенона основным каналом радиационно-индуцированных превращений бензола является распад на атом водорода и фенильный радикал [51]. Образование продуктов фиксировали при помощи ИК- и ЭПР-спектроскопии. Появляющиеся после облучения полосы в ИК-спектрах с волновыми числами 3056, 1437, 1429, 1023, 703, 655 cm^{-1} относят к фенильному радикалу. В спектрах ЭПР наблюдался сигнал изолированных атомов водорода, представляющий собой дублет с расщеплением около 50.6 мТл, имеющий подструктуру, обусловленную взаимодействием неспаренного электрона с магнитными атомами ксеноновой матрицы. Кроме того, в спектрах ЭПР присутствовал сигнал фенильных радикалов. Константы СТВ составляют для *орто*-H $a_{xx} = 2.19$ мТл, $a_{yy} = 1.54$ мТл, $a_{zz} = 1.49$ мТл, для двух *мета*-H $a_{xx} = 0.66$ мТл, $a_{yy} = 0.61$ мТл, $a_{zz} = 0.50$ мТл и для *пара*-H $a_{xx} = 0.20$ мТл, $a_{yy} = 0.25$ мТл, $a_{zz} = 0.12$ мТл [52]. Кроме того, было показано, что при отжиге при 45 К образуется радикал $C_6H_7^\bullet$. Его наличие подтверждается появлением в ЭПР-спектре дополнительного сигнала, представляющего собой триплет кватртетов с константами 4.85 и 1.05 мТл [53]. В ИК-спектре после отжига появляются полосы поглощения с волновыми числами 2768, 1387, 1287, 958, 908, 620,

618 и 546 см⁻¹, которые авторы [51] отнесли к циклогексадиенильному радикалу.

В работах [54, 55] при помощи метода ЭПР изучено образование катион-радикала бензола. В работе [54] показано, что полученный в матрице твёрдого аргона с добавкой CFC1₃ катион-радикал бензола стабилизируется в ²B_{1g} состоянии. Позднее авторы продемонстрировали сильное влияние матрицы на стабилизацию катион радикала [55]. В отличие от матрицы аргона (спектр КР: квинтет с константой СТВ 0.64 мТ (4Н)) в матрицах криптона и ксенона два состояния катион-радикала переходят друг в друга даже при низких температурах эксперимента (10–12 К). Спектр ЭПР облучённого образца в этом случае представляет собой неразрешённый синглет. Авторы предполагают, что это связано с большим размером ловушек за счёт большего радиуса атомов и более лёгкой деформаций кристаллической решётки матрицы. Кроме данных о катион-радикале бензола в матрицах благородных газов, были получены ЭПР-спектры C₆H₆⁺• в замороженном SF₆ (при 12 К неразрешённый синглет, при 93 К константа СТВ 0.45 мТл (6Н)) и на цеолите H-ZSM-5 (константа СТВ 0.45 мТл (6Н)).

Таким образом, образование радикалов при облучении бензола изучали при помощи различных методов. Данные о радиационно-химических выходах радикалов при радиоллизе бензола, полученные разными методами, значительно различаются. Кроме того, при радиоллизе бензола показано образование фенильного радикала, в том числе в условиях матричной изоляции. Известен ЭПР-спектр КР бензола, в том числе в матрицах твёрдых благородных газов, однако до сих пор нет надёжных данных о его колебательном спектре.

1.3 Фотолиз бензола

Фотолиз бензола изучен широко, опубликовано множество работ, посвящённых этой теме (см., например, обзоры [56, 57]). Информация о продуктах фотолиза и механизмах их образования могут быть полезны для интерпретации экспериментальных данных по радиолизу бензола.

Показано, что в жидкой фазе основными продуктами являются

изомеры бензола, при этом состав продуктов зависит от длины волны излучения. Так, возбуждение в состояние S_1 (фотолиз излучением с длиной волны 254 нм) приводит к образованию бензвалена (рисунок 1.1(а)) и фульвена (рисунок 1.1(б)) [58, 59]. При облучении на длине волны 203 нм (достаточно для возбуждения в состояние S_2) кроме указанных изомеров образуется бензол Дьюара (рисунок 1.1(в)) [60, 61].

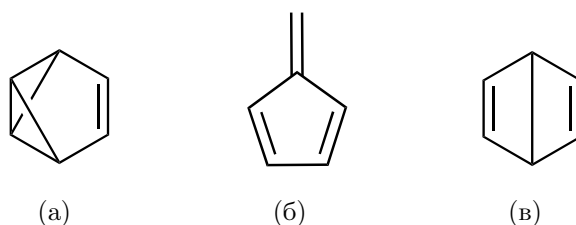


Рисунок 1.1 – (а) бензвален; (б) фульвен; (в) бензол Дьюара

При фотолизе бензола в газовой фазе излучением с длиной волны 193 нм образуются фульвен, *цис*- и *транс*-гексадиен-1,3-ин-5, небольшие количества фенильного радикала, однако не образуется бензвален и бензол Дьюара [62–64]. Было сделано предположение, что бензвален и бензол Дьюара формируются из колебательно-возбуждённого основного электронного состояния молекулы бензола (так называемого «горячего бензола») [62, 65, 66]. Таким образом, их образование возможно, если электронно-возбуждённая молекула бензола претерпевает безызлучательную конверсию в состояние S_0 . Данный процесс эффективно протекает в жидкости из-за межмолекулярных столкновений. В газовой фазе этот процесс неэффективен, потому образуется только термически стабильный фульвен и продукты фотодиссоциации (таких как, ацетилен, пропилен, гексадиен-1,3-ин-5 и др.) [56]. Известно, что *транс*-гексадиен-1,3-ин-5 под действием излучения с длиной волны 254 нм переходит в *цис*-изомер. Гексадиен-1,3-ин-5 затем под действием такого же излучения изомеризуется в бензол и фульвен [56].

Фотолиз бензола в матрицах изучен мало. Так, в работе [67] описан УФ-фотолиз бензола в матрице твёрдого аргона. При использовании излучения с длиной волны 254 нм по данным ИК-спектроскопии первичными продуктами являются фульвен, бензвален и бензол

Дьюара (накапливаются линейно с увеличением времени фотолиза). Эксперимент был повторён в матрице ксенона, однако продуктов фотолиза не наблюдалось. Авторами сделано предположение, что состояние T_1 не является предшественником бензола Дьюара, так как в матрице ксенона из-за эффекта тяжёлого атома выход данного состояния должен быть высоким, однако образования бензола Дьюара не наблюдалось. Для его образования в матрице аргона предложен механизм, включающий смешение S_1 и S_2 состояний, вызванное матрицей. Показано, что при фотолизе бензола в матрице аргона кривая накопления бензвалена со временем выходит на стационарное значение концентрации. Сделано предположение, что полученный бензвален разлагается при фотолизе с образованием бензола и фульвена. Этот вывод согласуется с ранее полученными данными по фотолизу бензвалена в газовой фазе [68, 69].

В работе [70] сообщается, что фотолиз осажждённых смесей бензол/аргон и бензол- d_6 /аргон (в соотношениях от 1:250 до 1:2000) лазером с длиной волны излучения 193 нм не приводит к образованию продуктов по данным ИК-спектроскопии. Авторы применили фотолиз газовой смеси в процессе осаждения на холодную подложку. При такой постановке эксперимента наблюдались продукты изомеризации и фрагментации бензола. Показано наличие таких изомеров, как фульвен, бензвален, бензол Дьюара и призманин. Среди продуктов фрагментации названы бензин, пропин, 1,3-бутадиин, гексатриин, ацетилен и этилен. Кроме того, малоинтенсивная полоса с волновым числом 708 см^{-1} отнесена к фенильному радикалу. Показано, что отношение выходов изомеризации и фрагментации бензола зависит от его концентрации в матрице: роль фрагментации значительна при низких концентрациях бензола, изомеризация преобладает в случае больших концентраций. Авторы объясняют это различной эффективностью передачи возбуждения в зависимости от концентрации бензола. Так, при малой концентрации релаксация неэффективна и быстро протекает фрагментация, а при большой концентрации эффективность релаксации повышается за счёт столкновений возбуждённых молекул бензола с невозбуждёнными в процессе осаждения. Столкновения возбуждённых

молекул бензола с атомами аргона, конечно, происходят во всех случаях, однако передача энергии не происходит из-за более низкого потенциала возбуждения бензола, чем аргона. Кроме того, авторы отмечают отсутствие бензола Дьюара в экспериментах с низкой концентрацией бензола. Основываясь на этом, они полагают, что в образовании данного продукта принимают участие две молекулы бензола. Описанная концентрационная зависимость полос была применена авторами к фотолизу дейтеробензола. Полосы продуктов были разделены на две группы, относимые к продуктам изомеризации и фрагментации. Авторы по имеющимся на тот момент литературным данным относят некоторые серии полос к $\text{CD}_3\text{C}\equiv\text{CD}$, $\text{DC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CD}$, C_6D_4 и $\text{CD}_2=\text{CD}_2$.

В 2015 году опубликована работа [71], в которой изучали фотолиз бензола в матрице твёрдого *пара*-водорода при помощи ИК-спектроскопии. Использовали излучение с длинами волн 193.0 и 253.7 нм. Основными продуктами фотолиза названы изомеры бензола: фульвен, бензол Дьюара и бензвален. Авторы называют первичными продуктами при фотолизе излучением с длиной волны 193.0 нм все три изомера на основании линейных зависимостей их концентраций от времени фотолиза. При использовании излучения с длиной волны 253.7 нм фульвен, в отличие от двух других изомеров, не появляется при малых временах фотолиза. Авторы делают вывод о том, что фульвен образуется из бензвалена, что согласуется с более ранними исследованиями, в которых было показано, что фотолиз бензвалена излучением с длиной волны 253.7 нм приводит к образованию смеси бензола и фульвена в отношении 3:1 [68, 69]. Теоретически предсказана возможность образования и фульвена, и бензвалена из состояния S_1 через один и тот же предшественник («префульвен») [72, 73], однако эксперименты авторов [71] её не подтвердили. Кроме того, в процессе фотолиза бензола в матрице *пара*-водорода зафиксирован циклогексадиенильный радикал, который претерпевает раскрытие цикла с образованием гексатриена-1,3,5. Были зафиксированы *о*-бензин и гексадиен-1,3-ин-5, образующиеся в малых концентрациях при фотолизе бензола.

Таким образом, в большом количестве работ по фотолизу бензола

в газовой и жидкой фазах установлено образование продуктов фрагментации и изомеризации. Однако фотолизу бензола в условиях матричной изоляции посвящены лишь отдельные работы.

Проведённый обзор литературы позволяет заключить, что бензол считается радиационно стойким; при этом мнение о его радиационной стойкости основано на крайне низких (по сравнению с алифатическими углеводородами) радиационно-химическими выходах газообразных продуктов при радиолизе в конденсированных фазах. Однако вопрос, обусловлена ли радиационная стойкость бензола его «молекулярными» свойствами или является следствием взаимодействия их молекул с окружением, остаётся открытым. Для ответа на этот вопрос могут быть использованы эксперименты с использованием техники матричной изоляции, которая позволяет изучать свойства молекулы в инертном жёстком окружении. Кроме того, при использовании этой техники можно постадийно изучать механизмы радиолиза, так как в условиях матричной изоляции высокореакционные интермедиаты могут быть стабилизированы и доступны для спектроскопического изучения. Однако работы, в которых обсуждалась возможная «молекулярная» или «не молекулярная» природа стойкости бензола, единичны. Представления о начальных стадиях радиолиза бензола расплывчаты, данные о механизме радиолиза бензола в матрицах отрывочны. Известно, что выходы продуктов при радиолизе бензола- d_6 ниже, чем при радиолизе недейтерированного аналога, однако влияние дейтерирования на соотношение основных каналов радиолиза не установлено.

Исходя из вышесказанного, в данной работе были поставлены следующие задачи:

- определение состава радикальных и молекулярных продуктов радиолиза бензола в матрицах твёрдых благородных газов;
- установление основных каналов радиационно-химических превращений молекул бензола в матрицах;

- выявление влияния характеристик матрицы на радиолиз бензола;
- установление влияния изотопозамещения на основные каналы радиационно-химических превращений бензола в условиях матричной изоляции.

2 Экспериментальная часть

Экспериментальная методика, использованная в данной работе, предусматривает несколько основных этапов: приготовление газовой смеси необходимой концентрации; получение твёрдого образца путём осаждения газа на холодную подложку криостата; облучение рентгеновским излучением; запись ИК-спектров.

2.1 Используемые вещества

В качестве матриц применяли благородные газы Ne (99.996%), Ar (99.998%), Kr (99.99%), Xe (99.9996%) без дополнительной очистки. Бензол (ХЧ, Lachema, Chemapol), бензол- d_6 (...) использованы без дополнительной очистки.

2.2 Приготовление газовых смесей

Приготовление газовых смесей осуществляли с помощью установки, изображённой на рисунке 2.1. Мольное соотношение компонентов смеси (n_1/n_2) определяли в приближении идеального газа: $n_1/n_2 = p_1V_1/p_2V_2$, где V_1 и V_2 — объёмы, заполняемые газами; p_1 и p_2 — давления каждого газа. Установку предварительно вакуумировали до остаточного давления 0.1 Па, малую калибровочную ёмкость заполняли исследуемым газом (паром) до необходимого давления и вымораживали в газовую ампулу-приёмник. Большую калибровочную ёмкость использовали для отбора матричного газа, который затем также вымораживали в ампулу-приёмник.

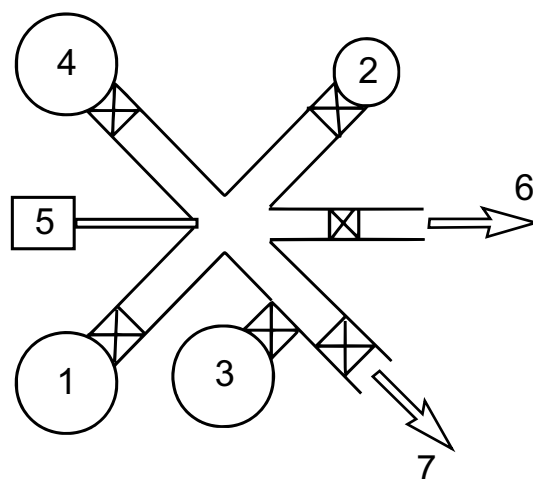


Рисунок 2.1 – Схема установки для приготовления газовых смесей. 1 — ампула с исследуемым веществом; 2 — малая ёмкость с калиброванным объёмом; 3 — большая ёмкость с калиброванным объёмом; 4 — ампула для готовой газовой смеси; 5 — манометр; 6 — подключение вакуумного поста; 7 — подключение баллона с матричным газом.

2.3 Криостат

В настоящей работе применяли метод ИК-спектроскопии в условиях матричной изоляции. Методика экспериментов основана на использовании гелиевого криостата оригинальной конструкции, разработанного в лаборатории химии высоких энергий Химического факультета МГУ, на основе серийного криорефрижератора замкнутого цикла Sumimoto Heavy Ind. SRDK-101D-A11C. Принципиальная схема криостата изображена на рисунке 2.2. Нагнетаемый компрессором гелий расширяется в ступенях рефрижератора, охлаждая криостат. Температуру измеряли при помощи термопары медь/медь-железо, обладающей высокой чувствительностью в области гелиевых температур. Для регулировки температуры использовали два нагревателя, подключённые к источнику постоянного тока и цифровой контроллер t-Stat. Заданная температура поддерживалась с точностью 0.5 K. Измерение температуры осуществляли при помощи контроллеров t-Stat и LakeShore. Для измерения давления использовали термопарные лампы PMT-2 с вакууметрами Мерадат. Давление внутри криостата

не превышало 10^{-4} кПа. Криостат для исследований методом ИК-спектроскопии оснащён подложкой для образца, изготовленной из KBr, окошками из КРС для записи ИК-спектров, окошком из алюминиевой фольги для облучения рентгеновским излучением, кварцевыми окошками для фотолиза видимым и ближним УФ-излучением.

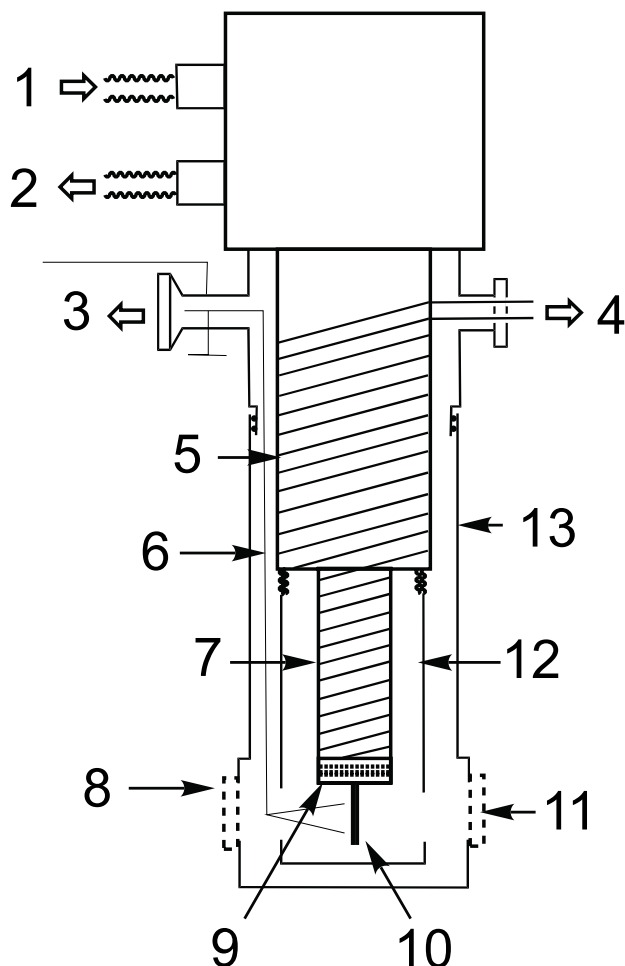


Рисунок 2.2 – Схема гелиевого криостата замкнутого цикла для проведения исследований. 1 и 2 — вход и выход компрессора со сжатым гелием; 3 — подключение вакуумной линии и установки осаждения; 4 — подключение термоконтроллера; 5 — первая ступень охлаждения (300–44 K); 6 — капилляр для осаждения образца; 7 — вторая ступень охлаждения (44–6 K); 8 — оптическое окно из КРС-5; 9 — нагреватель 2; 10 — подложка из KBr для осаждения образца, держатель, термопара Cu/Fe-Cu, нагреватель 1; 11 — направление луча ИК-спектрометра; 12 — защитный экран от теплового излучения; 13 — вращающийся вакуумный кожух.

2.4 Осаждение образца и определение толщины слоя

Для приготовления образца газовую смесь медленно осаждали на охлаждённую подложку криостата, используемая установка изображена на рисунке 2.3. Температуру подложки устанавливали до начала осаждения таким образом, чтобы получить образец с наилучшими оптическими свойствами и близким к равномерному распределением исследуемых молекул внутри матрицы. Типичные температуры, использованные для получения матриц в данной работе, составляют 15–18 K для Ar, 21–25 K для Kr и 25–30 K для Xe. Газовую смесь пропускали через вентиль тонкой регулировки, который позволяет регулировать давление внутри коммуникации в процессе осаждения. Типичное время напыления образца составляет 1–1.5 часа.

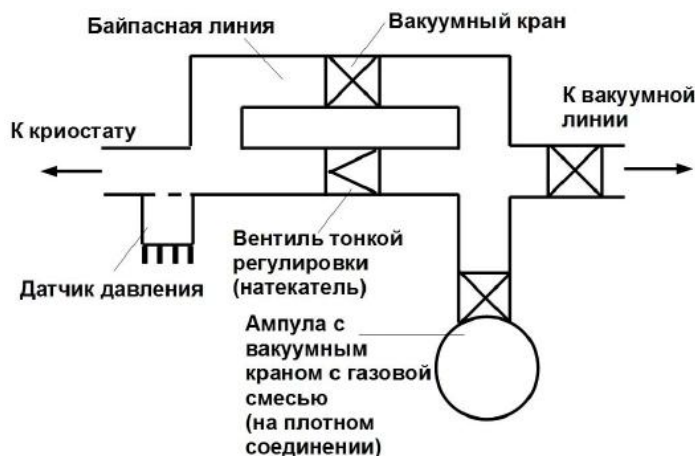


Рисунок 2.3 – Схема установки подачи газовой смеси в криостат

Толщину образца в ИК-криостате определяли по интерференции, видимой в ИК-спектре (Рисунок 2.4). Интерференция наблюдается при отражении волны от поверхностей раздела фаз: воздух/образец и образец/материал подложки (KBr). Отражение происходит при значительном различии коэффициентов преломления двух фаз. Коэффициент преломления воздуха равен 1, для аргона, криптона и ксенона его значения составляют 1.2, 1.3 и 1.4, соответственно [74], для KBr — 1.55. Формула для расчёта толщины слоя: $d = 1/(2n(\nu_1 - \nu_2))$, где d — толщина, n — коэффициент преломления матрицы, $(\nu_1 - \nu_2)$ — длина

периода интерференции, наблюдаемая в спектре. Толщины образцов в проведённых экспериментах составляют 120–200 мкм для неоновой матрицы и 70–120 мкм в случае аргона, криптона и ксенона.

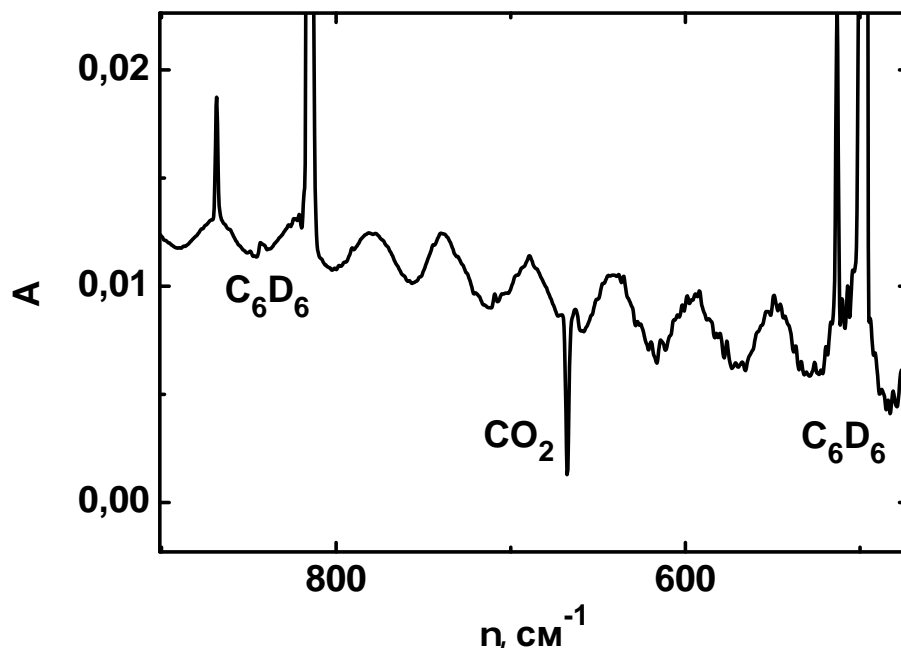


Рисунок 2.4 – Интерференционная картина, наблюдаемая в ИК-спектре осаждённого образца C_6D_6/Ar

2.5 Радиолиз и фотолиз

Осаждённый образец охлаждали до минимальной температуры (5–7 К в зависимости от особенностей сборки криостата) и подвергали действию излучения рентгеновской трубки 5-БХВ6-W с вольфрамовым анодом с максимальной энергией кванта около 32 кэВ (эффективная энергия составляет примерно 20 кэВ). Для оценки мощности дозы использовался ферросульфатный дозиметр (дозиметр Фрикке), радиационно-химический выход ионов Fe^{3+} в котором равен 14.4 иона/100 эВ при эффективной энергии рентгеновского излучения 20 кэВ [75]. В геометрии облучения образца в ИК-криостате мощность дозы для дозиметрического раствора составила 0.72 Гр/с. Полученную величину мощности дозы пересчитывали с учётом массовых коэффициентов поглощения среды для осаждённых плёнок инертных газов по формуле: $I(Ng) = \frac{\mu(Ng) \cdot I(H_2O)}{\mu(H_2O)}$, где $I(Ng)$ и $I(H_2O)$ —

мощности дозы для благородного газа и дозиметрического раствора, соответственно, $\mu(\text{Ng})$ и $\mu(\text{H}_2\text{O})$ — массовые коэффициенты поглощения для благородного газа и дозиметрического раствора (последний считается равным коэффициенту для воды). Массовые коэффициенты поглощения и полученные значения мощности дозы представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Массовые коэффициенты поглощения [7] и мощности поглощённой дозы в матрицах инертных газов

	H ₂ O	Ar	Kr	Xe
μ , см ² /г	0.55	8.1	35	25
I , Гр/с	0.72	11	47	33

Следует, однако, отметить, что приведённые дозиметрические данные (как и рассчитанные на их основе величины радиационно-химических выходов) носят оценочный характер, поскольку спектр излучения имеет непрерывный характер, а массовые коэффициенты поглощения очень сильно (и притом немонотонно) зависят от энергии фотона в этой области. Кроме того, даже при толщинах осаждённого слоя до 100 мкм в криптоне и ксеноне возникает заметная неоднородность распределения дозы по толщине образца (по этой причине использование более толстых слоёв нецелесообразно).

Фотолиз в видимой и ближней УФ областях проводили при помощи узкополосных диодных источников через кварцевые окошки криостата. Длины волн максимумов испускания использованных диодов приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Длины волн максимумов испускания использованных диодов

Диод	Длина волны, нм
Красный	625
Оранжевый	605
Жёлтый	590
Зелёный	525
Синий	460
УФ	400

Фотолиз в УФ области проводили при помощи ртутной газоразрядной лампы низкого давления ОУФ-6 «Солнышко».

2.6 Регистрация ИК-спектров

ИК-спектры регистрировали с помощью Фурье-ИК спектрометра Bruker Tenzor II, снабжённого охлаждаемым жидким азотом полупроводниковым детектором МСТ. Спектры регистрировали в диапазоне волновых чисел $7500\text{--}400\text{ см}^{-1}$ с разрешением до 0.5 см^{-1} (как правило, использовали разрешение 1 см^{-1} , что было достаточно для целей эксперимента, и проводили усреднение по 144 сканированиям). Управление спектрометром осуществляли при помощи персонального компьютера с использованием программного обеспечения OPUS. Все спектры регистрировали при минимальной температуре.

2.7 Квантово-химические расчёты

Квантово-химические расчёты выполнены Сосулиным И.С. DFT pbe

3 Результаты и их обсуждение

3.1 Радиолиз бензола

В ИК-спектрах осаждённых образцов бензола в матрицах аргона, криптона и ксенона присутствуют узкие полосы поглощения, соответствующие бензолу, их частоты согласуются с литературными данными [76]. Кроме того, в спектрах осаждённых образцов присутствуют полосы, соответствующие незначительным количествам воды и углекислого газа. Типичный вид спектра осаждённого образца C_6H_6/Ng представлен на рисунке 3.1.

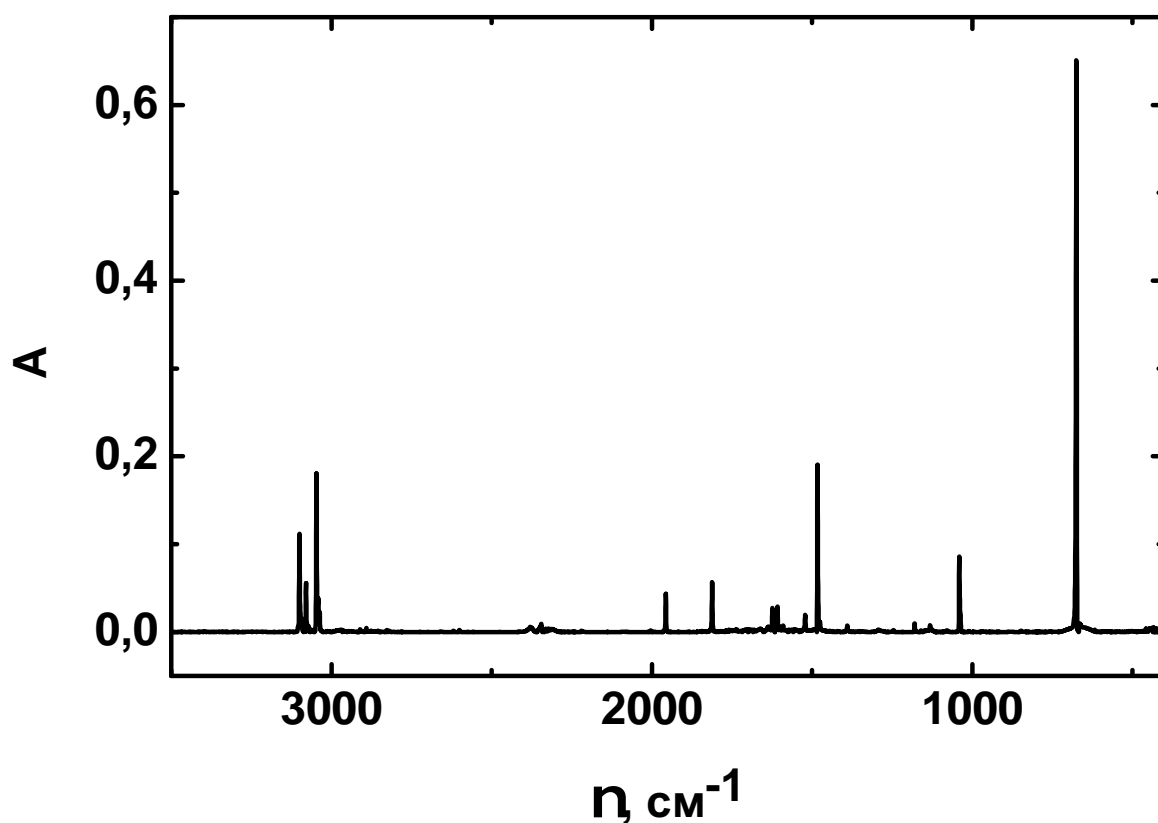


Рисунок 3.1 – ИК-спектр осаждённой смеси C_6H_6/Ar 1:1000

В результате облучения бензол расходуется во всех матрицах довольно эффективно. Зависимости относительной концентрации бензола (отношение интегральных интенсивностей сигналов в облучённом и не облучённом образцах) от поглощённой дозы в различных матрицах представлены на рисунке 3.2. Использование относительной концентрации бензола в качестве одной из координат

позволяет сравнивать результаты, полученные в различных матрицах, без использования коэффициентов молярного поглощения, не вносить поправку на различную толщину осаждённого слоя в экспериментах.

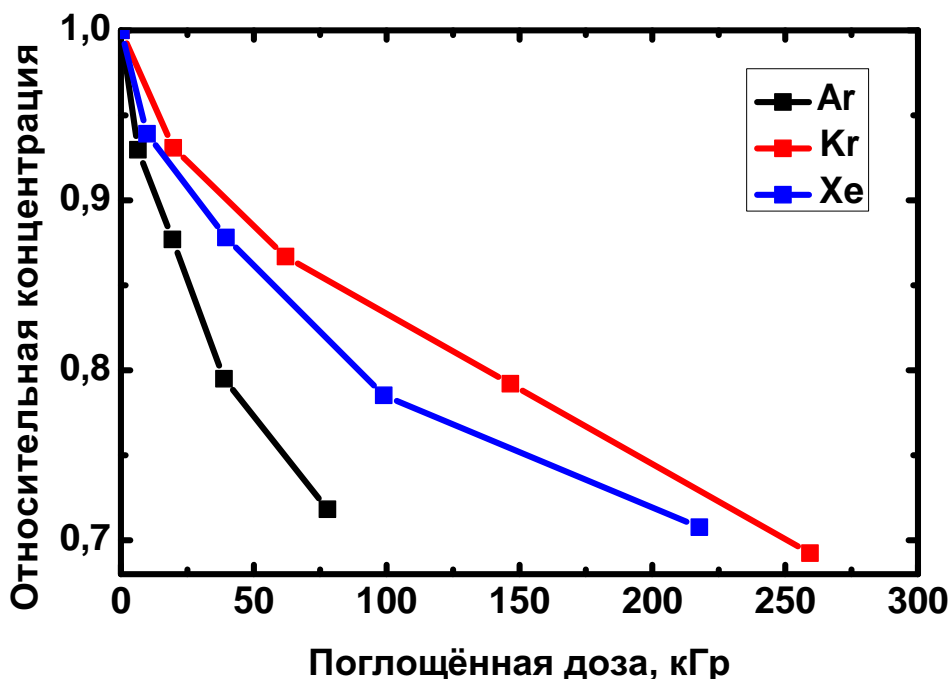


Рисунок 3.2 – Кривые расходования бензола в различных матрицах

Разложение бензола в матрице аргона протекает эффективнее, чем в более тяжёлых матрицах (Kr, Xe). Начальные участки всех кривых линейны, при больших дозах (более 100 кГр) в криптоне и ксеноне наблюдается так называемое «дозовое насыщение» — уменьшение эффективности разложения с увеличением поглощённой дозы. Такой вид зависимости является типичным для радиолиза большинства веществ, в связи с накоплением продуктов радиолиза и уменьшением концентрации бензола, что снижает эффективность передачи энергии на оставшиеся молекулы бензола. По наклону линейных начальных участков кривых, представленных на рисунке 3.2, определены радиационно-химические выходы разложения бензола по формуле:

$$G = \frac{\Delta c}{1000MtI}, \quad (3.1)$$

где Δc — изменение относительной концентрации бензола, 1000 — молярное отношение матрицы и бензола, M — молярная масса матрицы,

t — время облучения, I — мощность дозы.

Значения выходов составили 2.6 молек./100 эВ в матрице аргона и 0.4 молек./100 эВ в матрицах криптона и ксенона. Радиационно-химический выход разложения бензола сопоставим с выходами разложения других молекул в условиях матричной изоляции (см. раздел 1.1), что ставит под вопрос радиационную стойкость бензола, обусловленную его молекулярными свойствами. Следует отметить, что радиационно-химический выход разложения бензола в матрицах инертных газов ниже, чем выход разложения бензола при радиоллизе в газовой фазе (см. раздел 1.2.1), это является типичной ситуацией из-за более лёгкой диссипации энергии в твёрдой фазе по сравнению с газовой. Понижение выхода разложения бензола при переходе от аргоновой к криптоновой и ксеноновой матрицам, по-видимому, можно объяснить действием двух факторов. Во-первых, в тяжёлых матрицах эффективно происходит интеркомбинационная конверсия, из-за чего вклад каналов, протекающих через синглетные состояния, значительно уменьшается. Во-вторых, матрицы криптона и ксенона обладают большей поляризуемостью, чем матрица аргона, что приводит к эффективной релаксации возбуждённых состояний к основному электронному состоянию.

После облучения бензола во всех матрицах в ИК-спектрах появляется большое количество новых полос поглощения. В таблицах 3.1, 3.2 представлены частоты колебаний фенильного радикала и фульвена, соответственно, которые появляются после облучения во всех матрицах. Отнесение проведено на основании литературных данных (см. раздел 1.2.2.2) с учётом разумных матричных сдвигов (см. раздел 1.1). Кроме того, в ИК-спектрах облучённых образцов присутствует крайне малоинтенсивная радиационно-индуцированная полоса поглощения при 741.1 см^{-1} в матрице аргона и 738.5 см^{-1} в матрице криптона, наличие которой может свидетельствовать об образовании следовых количеств бензвалена. Указанная полоса является наиболее интенсивной для бензвалена, согласно экспериментальным и теоретическим исследованиям. Интенсивность остальных полос поглощения как минимум в три раза ниже [71], а значит они слишком

малы для регистрации и отнесения в условиях нашего эксперимента. Отнесение по одной полосе ненадёжно, поэтому вывод из полученных данных о наличии бензвалена может быть только предварительным. В матрице ксенона полоса поглощения бензвалена может быть слишком мала для регистрации в наших условиях. Из литературы известно, что при фотолизе бензола в аргоне кроме описанных изомеров (фульвена и бензвалена), образуется бензол Дьюара, однако полос, которые можно было бы отнести к нему, ни в одной матрице не наблюдается. Кроме того, во всех матрицах образуется сольватированный протон Ng_2H^+ (Ar_2H^+ : 903.3 и 1139.6 см^{-1} ; Kr_2H^+ : 852.5, 1007.7 и 1160.4 см^{-1} ; Xe_2H^+ : 730.6, 842.7 и 953.4 см^{-1} ; см. раздел 1.1).

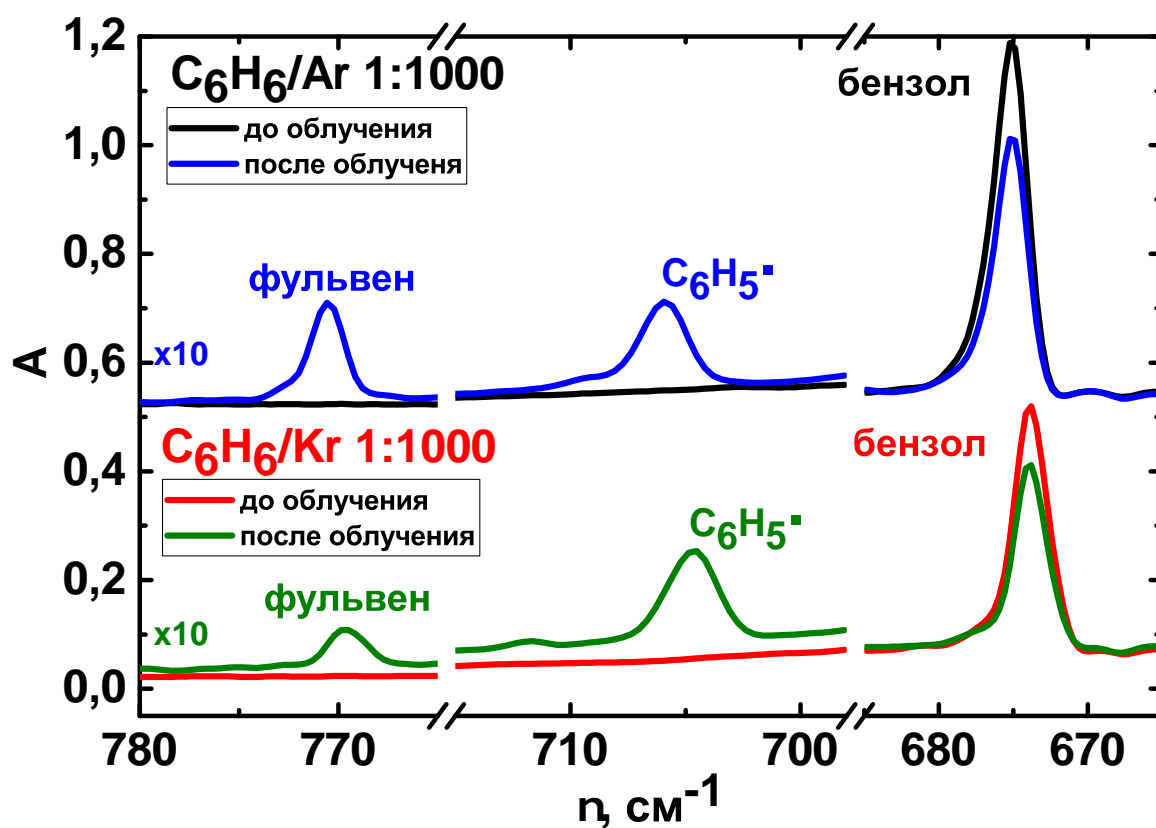


Рисунок 3.3 – Спектры

Таблица 3.1 – Частоты колебаний фенильного радикала (см^{-1}) в различных матрицах

Ar	Kr	He
604.7	603.0	601.2
657.5	656.0	654.9
706.0	704.8	703.9
1026.5	1024.8	1022.5
1432.2	1430.3	1429.1
1441.2	1439.7	1437.9
3087.0	3063.8	3055.7

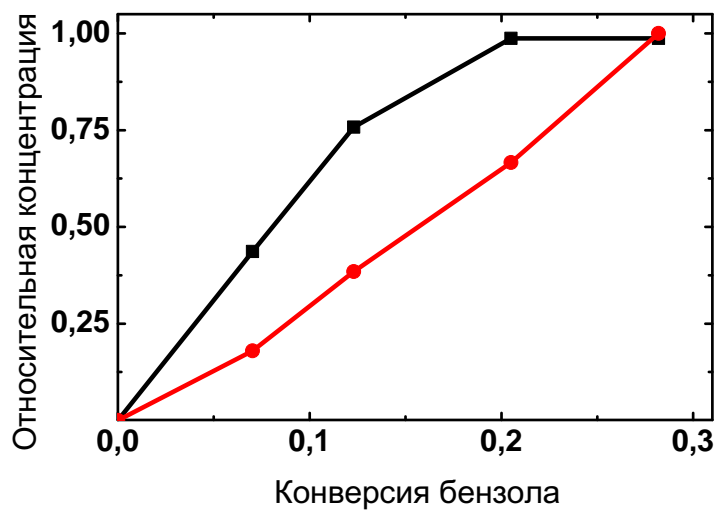
Таблица 3.2 – Частоты колебаний фульвена (см^{-1}) в различных матрицах

Ar	Kr	He
616.1	615.4	614.8
770.6	769.7	768.6
894.4	893.3	-
926.3	925.2	924.5
1080.9	-	-
1343.0	1341.0	1339.3
1489.1	-	-

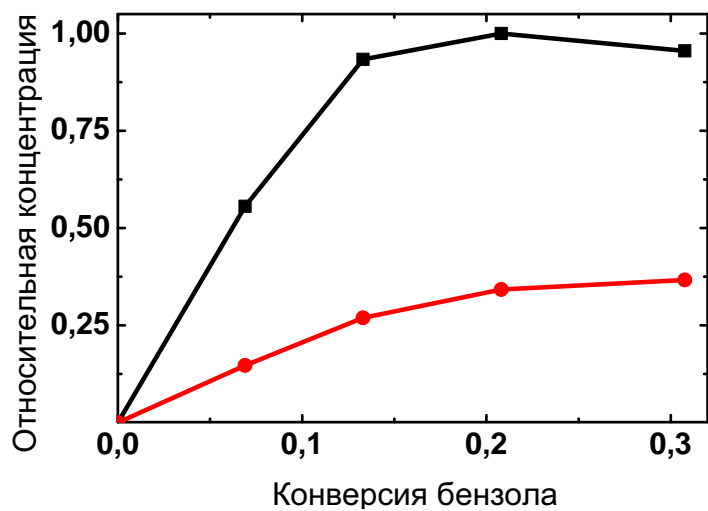
Кривые накопления фульвена и фенильного радикала в различных матрицах представлены на рисунке 3.4. Использовали координаты относительная концентрация продукта – конверсия бензола (доля разложившегося бензола). Для получения относительных концентраций каждую интегральную интенсивность сигнала нормировали на соответствующий молярный коэффициент поглощения, считая, что коэффициент не зависит от матрицы (56 $\text{км}/\text{моль}$ для внеплоскостных С–Н колебаний фенильного радикала (706.0 см^{-1} в аргоне) по данным эксперимента [77], 50 $\text{км}/\text{моль}$ для внеплоскостных С–Н колебаний фульвена (770.6 см^{-1} в аргоне) по данным квантово-химического расчёта без учёта окружения [71]). Полученные значения нормировали на максимальную концентрацию фенильного радикала, что необходимо

для сравнения данных, которые получены в различных экспериментах в различных матрицах.

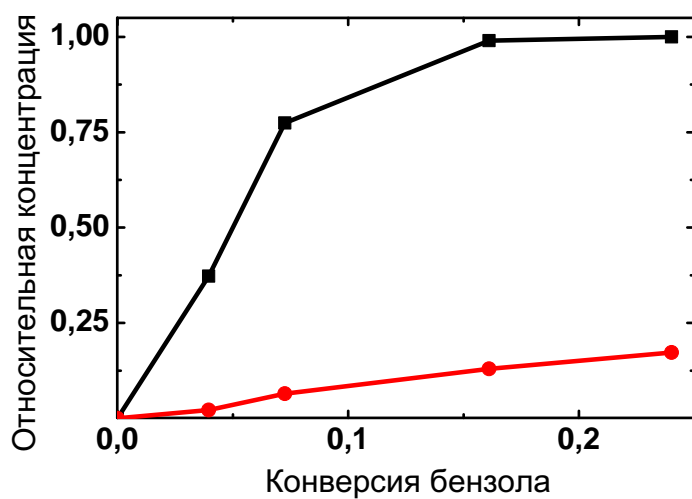
Из рисунка 3.4 видно, что в матрицах аргона и криптона оба рассматриваемых продукта появляются сразу после облучения и при малых конверсиях бензола (до 0.1–0.15) накапливаются линейно, а значит они являются первичными. В матрице ксенона распад бензола на фенильный радикал и атом водорода является доминирующим каналом радиолиза, что согласуется с литературными данными (см. раздел 1.2.2.2).



(а)



(б)



(в)

Рисунок 3.4 – Кривые накопления фенильного радикала (чёрный) и фульвена (красный) в матрицах (а) аргона; (б) криптона; (в) ксенона

Полученные из кривых накопления фенильного радикала и фульвена

(рисунок 3.4) отношения концентраций (а значит, и отношения радиационно-химических выходов) фенильного радикала и фульвена представлены на рисунке 3.5. Это отношение сильно увеличивается при переходе от матриц аргона и криптона к матрице ксенона.

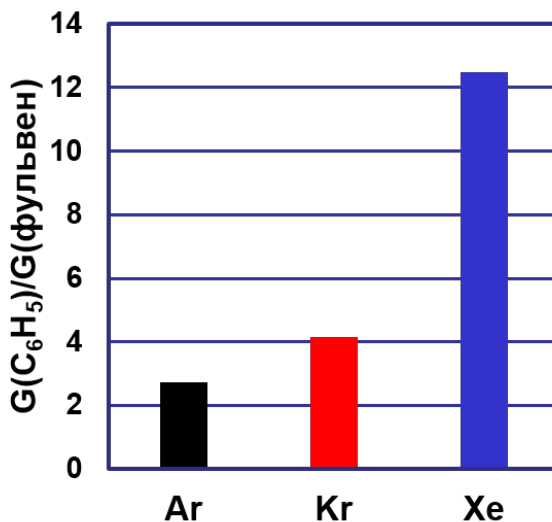


Рисунок 3.5 – Отношение выходов фенильного радикала и фульвена в различных матрицах

Рост отношения выходов фенильного радикала и фульвена при переходе от матрицы аргона к матрице ксенона может быть связан как с увеличением выхода фенильного радикала, так и с уменьшением выхода фульвена в ряду Ar–Kr–Xe. С одной стороны, уменьшение радиационно-химического выхода фульвена в ряду Ar>Kr>Xe может быть объяснено увеличением эффективности интеркомбинационной конверсии. При переходе от матрицы аргона к матрице ксенона понижается выход синглетных возбуждённых состояний бензола, из которых и образуется фульвен (см. раздел 1.3). С другой стороны, при рекомбинации возникающих при радиоллизе электронов и катион-радикалов бензола образуются высшие триплетные и синглетные состояния бензола в отношении 3:1. Фенильный радикал образуется предположительно из высших триплетных возбуждённых состояний бензола. Этим обусловлено эффективное образование $C_6H_5^\bullet$ радикала при радиоллизе бензола и его отсутствие при фотолизе, когда высшие триплетные состояния практически не заселяются (см. разделы 1.2, 1.3). Дополнительное количество триплетных состояний бензола

в матрицах криптона и ксенона образуется из-за эффективной интеркомбинационной конверсии, а значит радиационно-химический выход радикала $C_6H_5^\bullet$ должен расти в ряду $Ar < Kr < Xe$. Таким образом, оба эффекта, связанные с повышением выхода фенильного радикала и понижением выхода фульвена, приводят к наблюдаемому изменению отношения их концентраций.

В ИК-спектрах облучённых образцов C_6H_6/Ng ($Ng = Ar, Kr, Xe$) наблюдаются радиационно-индуцированные полосы поглощения в области 3330 см^{-1} (см. рисунок 3.6), демонстрирующие ускорение роста с увеличением конверсии бензола (см. рисунок 3.7). Такое поведение типично для продуктов вторичных радиационно-индуцированных реакций. Можно сделать предположение, что наборы полос, приведённые в таблицах 3.3, 3.4, соответствуют *цис*- и *транс*-изомерам гексадиен-1,3-ина-5, так как образование данных продуктов описано при радиолизе и фотолизе бензола (см. раздел 1.2, 1.3). Кроме того, экспериментально полученные волновые числа удовлетворительно согласуются с данными квантово-химических расчётов.

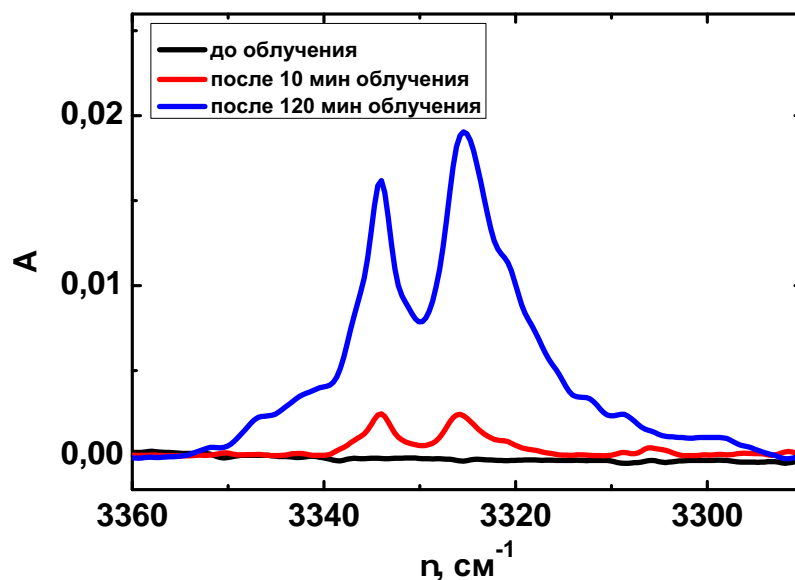


Рисунок 3.6 – Фрагменты ИК-спектров образца C_6H_6/Ar , содержащие полосы поглощения гексадиен-1,3-ина-5

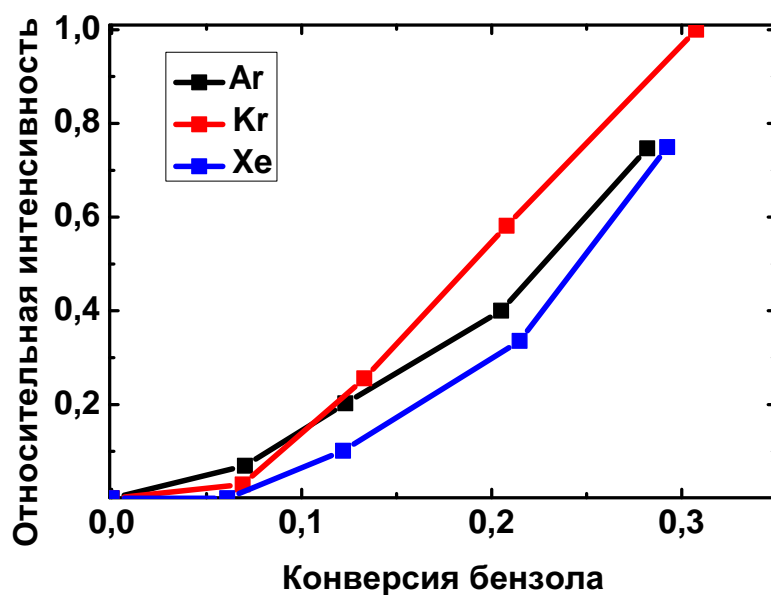


Рисунок 3.7 – Кривые накопления гексадиен-1,3-ина-5 в различных матрицах

Таблица 3.3 – Частоты колебаний *цис*-гексадиен-1,3-ина-5 (см^{-1}) в различных матрицах

Ar	Kr	Xe	Расчёт
620.9	619.7	-	620.8
759.2	758.7	-	765.2
913.5	912.6	909.8	910.2
1000.9	998.6	997.2	1001.68
1004.2	1002.6	1000.2	1006.78
3334.0	3333.9	3326.2	3407.3
3336.9			

Таблица 3.4 – Частоты колебаний *транс*-гексадиен-1,3-ина-5 (см^{-1}) в различных матрицах

Ar	Kr	Xe	Расчёт
630.9	629.8	626.4	629.3
894.3	893.3	892.1	897.1
948.7	947.1	946.1	946.9
3325.7	3313.4	3315.2	3408.9
	3325.9	3312.4	

Известно, что гексадиен-1,3-ин-5 может образовываться из фульвена при фотолизе. Однако в нашей системе такой процесс маловероятен, так как кривые накопления фульвена линейны до больших конверсий бензола, при которых уже появляется гексадиен-1,3-ин-5 (см. рисунки ??). По кривым накопления продуктов можно предположить, что гексадиен-1,3-ин-5 возникает при рекомбинации фенильного радикала с атомами водорода.

Фотолиз облучённых образцов C_6H_6/Ng в видимой области и ближнем УФ-диапазоне не приводит к значительным изменениям в ИК-спектре ни в одной из матриц.

3.2 Радиолиз бензола- d_6

В ИК-спектрах осаждённых образцов C_6D_6/Ng присутствуют полосы поглощения, соответствующие дейтерированному бензолу. Отнесение основано на литературных спектроскопических данных для газовой фазы с учётом разумных матричных сдвигов [78]. Типичный вид спектра осаждённой смеси представлен на рисунке 3.8.

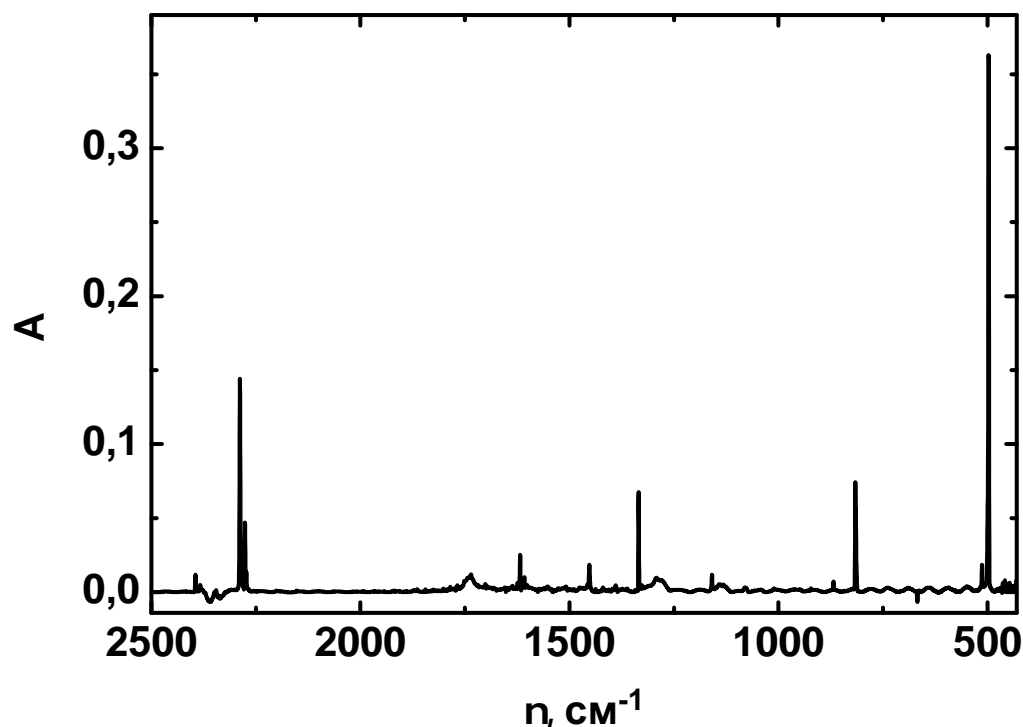


Рисунок 3.8 – ИК-спектр осаждённой смеси C_6D_6/Ar 1:1000

В результате радиоллиза осаждённых образцов C_6D_6/Ng ($Ng = Ar, Kr, Xe$) дейтерированный бензол разлагается довольно эффективно. На рисунке 3.11 представлены кривые расщедования C_6D_6 в различных матрицах, для сравнения приведены кривые расщедования C_6H_6 . Из данных зависимостей видно, что бензол- d_6 расщедуется немного медленнее, чем недейтерированный бензол в соответствующих матрицах. Закономерно, что радиационно-химические выходы расщедования бензола- d_6 , определённые из начальных участков кривых аналогично случаю недейтерированного бензола по уравнению 3.1, составили: для матрицы аргона $G(-C_6D_6) = 1.5$ молек./100 эВ, для матриц криптона и ксенона $G(-C_6D_6) = 0.3$ молек./100 эВ.

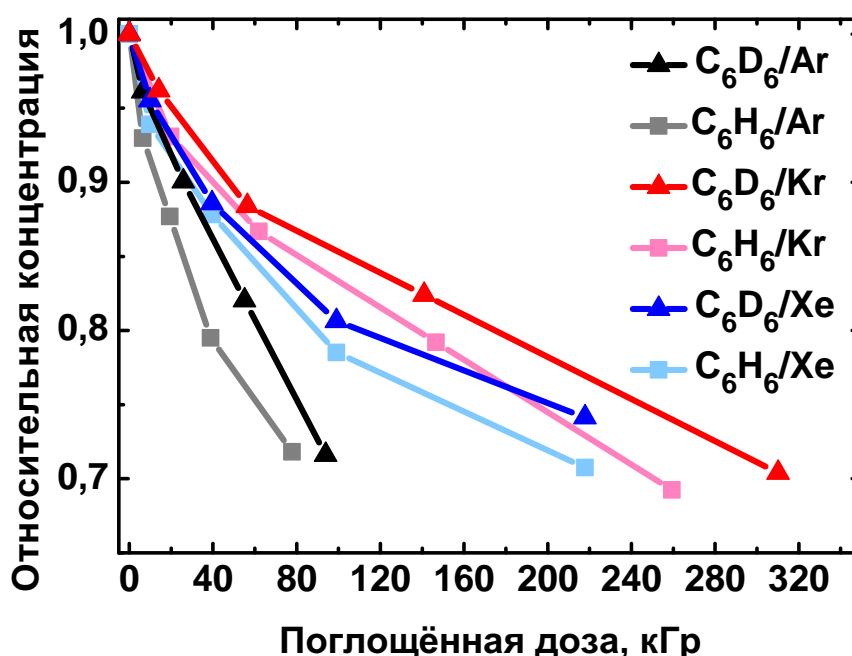


Рисунок 3.9 – Зависимости относительной концентрации бензола и бензола- d_6 от поглощённой дозы

После облучения образцов C_6D_6/Ng в ИК-спектрах появляются дополнительные полосы поглощения. Во всех матрицах наблюдается образование радикала $C_6D_5^\bullet$ (см. таблицу 3.5), отнесение основано на литературных данных [77]. Спектроскопические характеристики фульвена- d_6 в литературе отсутствуют, однако логично предположить образование фульвена- d_6 при радиоллизе смесей C_6D_6/Ng , аналогично экспериментам с образцами C_6H_6/Ng . Действительно, волновые числа

радиационно-индуцированных полос поглощения хорошо согласуются с данными квантово-химических расчётов (см. таблицу 3.6).

Таблица 3.5 – Частоты колебаний радикала $C_6D_5^\bullet$ (cm^{-1}) в различных матрицах

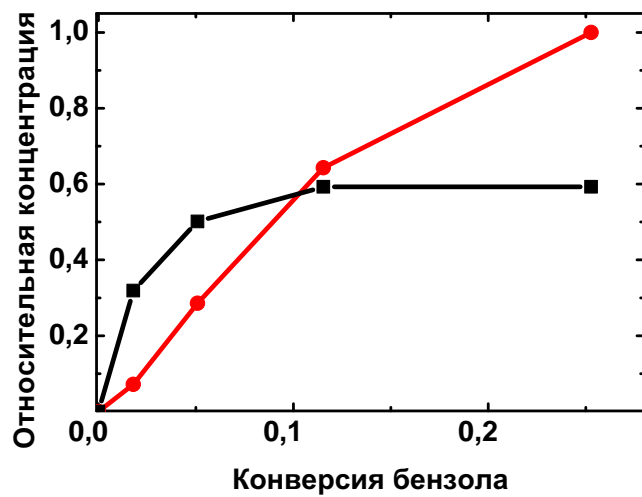
Ar	Kr	Xe
517.7	517.2	516.1
-	-	587.8
802.8	801.2	799.9
806.0	804.5	802.7
-	-	1308.8
-	1312.6	1311.9

Таблица 3.6 – Экспериментальные частоты колебаний фульвена- d_6 (cm^{-1}) в различных матрицах и данные квантово-химического расчёта

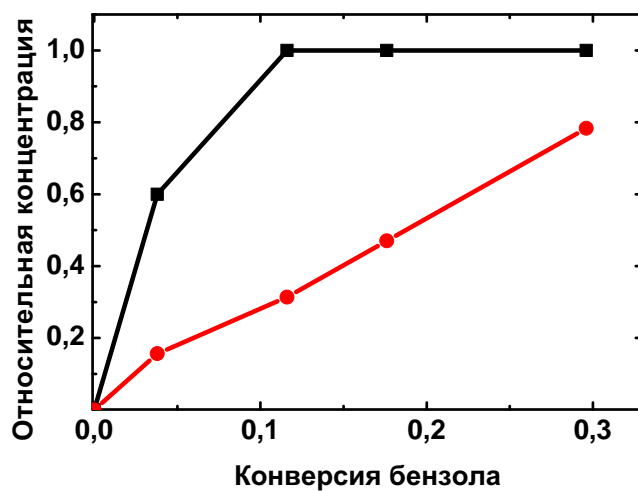
Ar	Kr	Xe	Расчёт
487.8	487.2	486.7	484.6
489.2	488.9	488.2	
773.1	772.0	771.1	777.2
1447.0	-	-	1455.4

Кривые накопления основных продуктов радиолиза бензола- d_6 в различных матрицах представлены на рисунке 3.10. Для их получения использованы следующие молярные коэффициенты поглощения: 18.7 км/моль для полосы поглощения, соответствующей внеплоскостным колебаниям в группе CD_2 фульвена (773.1 см^{-1} в аргоне), 29.3 км/моль для полосы поглощения, соответствующей внеплоскостным колебаниям связи С–Н фенильного радикала (517.7 см^{-1} в аргоне), оба коэффициента получены в результате квантово-химических расчётов (для $C_6D_5^\bullet$ из [77]). Накопление $C_6D_5^\bullet$ и фульвена- d_6 протекает, в целом, аналогично случаю недеутерированного бензола, однако в относительная концентрация фульвена- d_6 несколько выше. Начальные участки кривых накопления

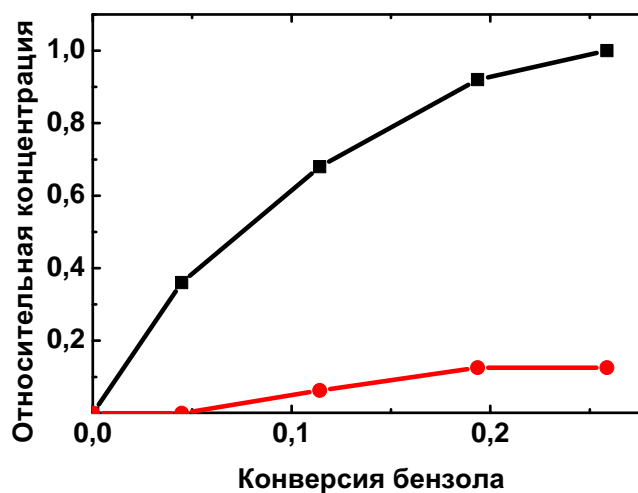
линейны, поэтому можно сделать вывод о том, что оба продукта являются первичными в матрицах аргона и криптона; в матрице ксенона $C_6D_5^\bullet$ также является первичным продуктом, а фульвена образуются только незначительные количества.



(а)



(б)



(в)

Рисунок 3.10 – Кривые накопления фенильного радикала $C_6D_5^\bullet$ (чёрный) и фульвена- d_6 (красный) в матрицах (а) аргона; (б) криптона; (в) ксенона

Отношение интенсивностей радикала $C_6D_5^\bullet$ и фульвена- d_6 увеличивается в ряду $Ar < Kr < Xe$. Причины этой закономерности аналогичны случаю недейтерированного бензола.

После облучения бензола- d_6 в матрицах аргона и криптона присутствуют полосы поглощения сольватированного дейтрона Ng_2D^+ (643.2 см^{-1} для аргона и 605.8 см^{-1} для криптона). В случае ксенона не наблюдается образования значительных количеств Xe_2D^+ . Его полоса поглощения имеет волновое число 517 см^{-1} , то есть накладывается на полосу поглощения радикала $C_6D_5^\bullet$, однако интенсивность этой полосы при фотолизе в УФ-диапазоне не уменьшается, а значит она соответствует только радикалу, но не сольватированному дейтрону (см. раздел 1.1).

Во всех матрицах при радиолизе бензола- d_6 наблюдается появление интенсивных полос поглощения в области 2600 см^{-1} . Данные полосы демонстрируют ускорение роста с увеличением конверсии бензола, что характерно для вторичных продуктов радиационно-индуцированных реакций. Волновые числа этих полос поглощения примерно в $\sqrt{2}$ раз меньше, чем волновые числа полос поглощения валентных C–H колебаний при тройной связи гексадиен-1-ина-5 (3300 см^{-1}). Можно предположить, что в результате радиационно-индуцированных превращений бензола образуется гексадиен-1-ин-5- d_6 (см. таблицу 3.7), а полосы с волновыми числами около 2600 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям C–D связи.

Таблица 3.7 – Экспериментальные частоты колебаний гексадиен-1-ина-5- d_6 (см^{-1}) в различных матрицах и данные квантово-химического расчёта

Ar	Kr	Xe	Расчёт цис	Расчёт транс
493.4	-	-	491.9	490.7
715.2	713.8	711.9	712.7	704.27
2602.8	2595.9	2588.2	2640.3	2643.0
	2599.2			

В литературе отсутствуют данные о спектроскопических

характеристиках дейтерированных изомеров бензола. Для более точной идентификации продуктов радиолиза бензола- d_6 в матрицах был проведён фотолиз осаждённой смеси C_6D_6/Ar . В результате фотолиза ртутной лампой среднего давления (содержит излучение с длиной волны 254 нм) образуются изомеры бензола: фульвен- d_6 , бензвален- d_6 и бензол Дьюара- d_6 . Экспериментально полученные волновые числа удовлетворительно соотносятся с данными квантово-химических расчётов (см. таблицы 3.8, 3.9). Полученный результат согласуется с литературными данными по фотолизу C_6H_6 в матрице аргона (см. раздел 1.3).

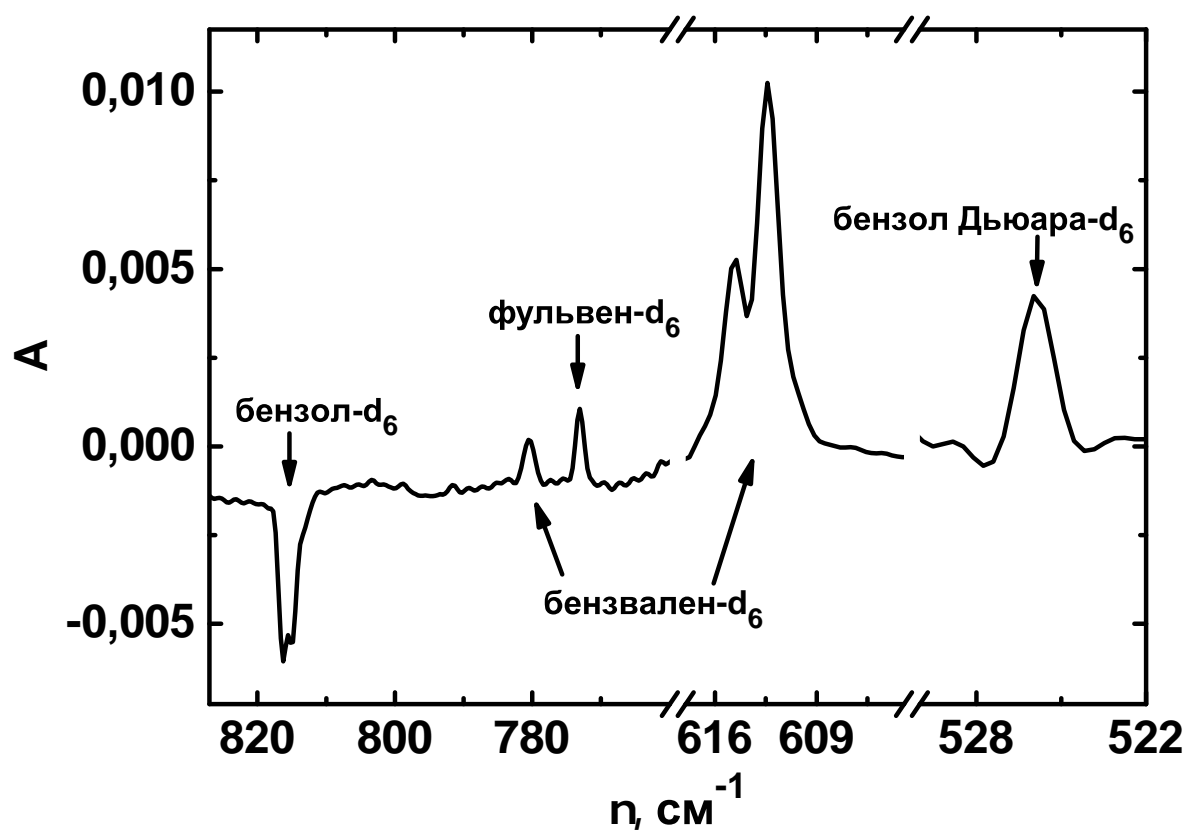


Рисунок 3.11 – Разностный спектр

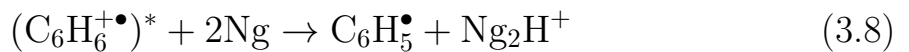
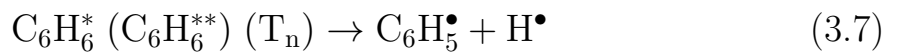
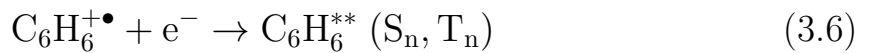
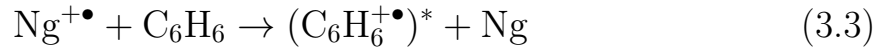
Таблица 3.8 – Экспериментальные частоты колебаний бензвалена- d_6 (см^{-1}) и данные квантово-химического расчёта

Ar	Расчёт
612.4	608.5
614.7	
640.6	640.7
642.7	
780.4	770.5

Таблица 3.9 – Экспериментальные частоты колебаний бензола Дьюара- d_6 (см^{-1}) и данные квантово-химического расчёта

Ar	Расчёт
519.6	524.4
525.9	
631.7	635.3
654.8	650.2
657.6	
733.4	735.3

Итак, проведём сравнение процессов протекающих при радиолизе и фотолизе бензола в матрицах. Процессы, происходящие при радиолизе бензола в матрицах можно описать следующими уравнениями:





Процессы при радиолизе C_6D_6 в матрицах аналогичны. Необходимо подчеркнуть, что при рекомбинации КР бензола с электронами заселяются высшие синглетные и триплетные состояния (уравнение 3.6), что позволяет образоваться фенильному радикалу. Другой путь его образования — депротонирование КР бензола (уравнение 3.8) — играет меньшую роль, так как КР бензола не является хорошим донором протона. Однако о возможности протекания данного процесса говорит образование сольватированного протона (сольватированного дейтрона в случае C_6D_6).

При фотолизе излучение поглощается непосредственно молекулами бензола (уравнение 3.10). При этом энергии излучения (254 нм) достаточно только для возбуждения в состояние S_1 .



Теоретические и экспериментальные работы по фотолизу бензола в газовой фазе предсказывают образование бензола Дьюара только из состояния S_2 , но не из S_1 . Однако, ранее было показано образование бензола Дьюара из бензола при фотолизе на длине волны 254 нм в матрице аргона (см. раздел 1.3). Наши эксперименты указывают на то, что фотолиз дейтерированного бензола в матрице аргона протекает аналогично фотолизу недейтерированного бензола.

При радиолизе бензола в матрицах в значимых количествах стабилизируется только один из изомеров бензола (фульвен). Отсутствие бензвалена и бензола Дьюара можно объяснить тем, что эти изомеры могут образовываться в возбуждённом состоянии и не релаксировать до основного, а сразу же превращаться в бензол или фульвен (такая изомеризация известна под действием света, см. раздел 1.3); кроме того, фульвен является наиболее термически стабильным.

Таким образом, принципиально разные механизмы поглощения энергии излучения при радиолизе и фотолизе приводят к различному составу продуктов.

4 Заключение

В данной работе проведено систематическое изучение радиолиза бензола и бензола- d_6 в матрицах твёрдых благородных газов. Так, показано довольно эффективное разложение бензола при радиолизе в матрицах. Значения радиационно-химических выходов разложения бензола в матрицах сопоставимы с выходами разложения других органических молекул в инертных матрицах. Этот результат показывает, что радиационная стойкость бензола, наблюдаемая в конденсированных средах, не связана со свойствами изолированной молекулы бензола, а является следствием лёгкой диссипации энергии в конденсированных фазах за счёт образования эксимеров бензола. Характеристики матрицы сильно влияют на радиационно-химический выход разложения бензола: в матрице аргона бензол расходуется при облучении примерно в 6 раз эффективнее, чем в более тяжёлых матрицах (Kr, Xe).

Показано, что основными каналами радиационно-индуцированных превращений бензола в матрицах инертных газов являются распад на фенильный радикал и атом водорода и изомеризация в фульвен. Характеристики матрицы оказывают сильное влияние на соотношение этих каналов. Отношение выходов фенильного радикала и фульвена резко возрастает в ряду $Ar < Kr < Xe$.

Образующийся при радиолизе фенильный радикал играет ключевую роль в предполагаемых механизмах образования ПАУ в космическом пространстве. Демонстрация эффективного образования $C_6H_5^\bullet$ при радиолизе бензола в низкотемпературных матрицах может служить первым шагом на пути к экспериментальной верификации данных механизмов. Следует отметить, что состав продуктов при фотолизе и радиолизе бензола в матрицах различен из-за принципиально различных механизмов передачи энергии и образования фенильного радикала при фотолизе бензола не наблюдается. А значит, велика вероятность ключевой роли именно ионизирующих, а не УФ излучений в образовании ПАУ в межзвёздной среде.

Радиолиз и фотолиз C_6D_6 в матрицах инертных газов описан впервые. Показано, что дейтрерирование не оказывает принципиального

влияния на основные каналы радиолиза бензола и их соотношение. Основные тенденции, возникающие при радиолизе C_6H_6 , сохраняются и в случае C_6D_6 . Впервые получены ИК-спектроскопические характеристики дейтерированных изомеров бензола (фульвена- d_6 , бензвалена- d_6 , бензола Дьюара- d_6).

5 Выводы

- Показано, что бензол довольно эффективно разлагается в матрицах твёрдых благородных газов и радиационно-химический выход разложения бензола в матрице аргона значительно выше, чем в матрицах криптона и ксенона.
- Определён состав основных первичных продуктов радиолиза бензола (фульвен и фенильный радикал) в матрицах благородных газов, предложена схема их образования.
- Показано, что матрица оказывает сильное влияние на соотношение каналов радиолиза, при переходе от матрицы аргона к матрице ксенона резко увеличивается вклад канала радиационно-индуцированного распада бензола на атом водорода и фенильный радикал.
- Установлено, что основные каналы радиолиза C_6D_6 аналогичны таковым для C_6H_6 . Получены ИК-спектроскопические характеристики дейтерированных изомеров бензола (фульвена- d_6 , бензвалена- d_6 , бензола Дьюара- d_6).

Список литературы

- [1] Крейдок С., Хинчклиф А. Матричная изоляция. Пер. с англ. А.К. Мальцева. — М. : Мир, 1978.
- [2] Feldman V. I., Kobzareno A. V., Orlov A. Y., Sukhov F. F. The radiation-induced chemistry in solid xenon matrices // Low Temp. Phys. — 2012. — Vol. 38. — P. 766–773.
- [3] Feldman V. I. EPR and IR spectroscopy of free radicals and radical ions produced by radiation in solid systems // Applications of EPR in Radiation Research. Ed. by A. Lund and M. Shiotani. Heidelberg: Springer. — 2014. — P. 151–188.
- [4] Каменева С. В. Радиационно-индуцированные превращения молекул и комплексов HCN и молекул ацетонитрила в низкотемпературных матрицах. Дисс. ... канд. хим. наук. — Москва : МГУ, 2017.
- [5] Feldman V. I. Radiation-induced transformations of isolated organic molecules in solid rare gas matrices // Radiat. Phys. Chem. — 1999. — Vol. 55. — P. 565–571.
- [6] Feldman V. I. Structure and properties of hydrocarbon radical cations in low-temperature // Acta. Chem. Scand. — 1997. — Vol. 51. — P. 181–192.
- [7] Hubbel J. H., Settler S. M. Tables of X-ray mass attenuation coefficients and mass energy-absorption coefficients from 1 keV to 20 MeV for elements $z = 1$ to 92 and 48 additional substances of dosimetric interest <http://www.nist.gov/pml/data/xraycoef>.
- [8] NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database. NIST Standard Reference Database Number 101. Release 19, April 2018, Editor: R. D. Johnson III <http://cccbdb.nist.gov/>.
- [9] Bondybey V. E., Pimentel G. C. Infrared absorptions of interstitial hydrogen atoms in solid argon and krypton // J. Chem. Phys. — 1972. — Vol. 58. — P. 3832–3836.

- [10] Kunttu H., Seetula J., Räsänen M., Apkarian V. A. Photogeneration of ions via delocalized charge transfer states. I. Xe_2H^+ and Xe_2D^+ in solid Xe // J. Chem. Phys. — 1992. — Vol. 96, no. 8. — P. 5630–5635.
- [11] Knight L., Kerr K., Villanueva M. et al. Theoretical and neon matrix electron spin resonance studies of the methanol cation: CH_3OH^+ , CH_3OD^+ , CH_2DOH^+ , and $^{13}\text{CH}_3\text{OH}^+$ // J. Chem. Phys. — 1992. — Vol. 92. — P. 5363–5376.
- [12] Knight L. B., King G. M., Petty J. T. et al. Electron spin resonance studies of the methane radical cations ($^{12,13}\text{CH}_4^+$, $^{12,13}\text{CDH}_3^+$, $^{12}\text{CD}_2\text{H}_2^+$, $^{12}\text{CD}_3\text{H}^+$, $^{12}\text{CD}_4^+$) in solid neon matrices between 2.5 and 11 K: Analysis of tunneling // J. Chem. Phys. — 1995. — Vol. 103. — P. 3377–3385.
- [13] Burns W. G., Marsh W. R. γ -radiolysis of benzene at high temperatures and pressures // Trans. Faraday Soc. — 1969. — Vol. 65. — P. 1827–1841.
- [14] Wilzbach K. E., Kaplan L. Vapor-phase γ -radiolysis of benzene, toluene, ethylbenzene, and the xylenes // Advances in Chemistry. — 1968. — Vol. 82. — P. 134–141.
- [15] Chapiro A., Jendrychowska-Bonamour A. M., Lelievre G. "Molecular" products in the radiolysis of vinyl monomers // Faraday Discuss. Chem. Soc. — 1977. — Vol. 63. — P. 134–140.
- [16] Cherniak E. A., Collinson E., Dainton F. S. Beta-radiolysis of liquid benzene // Trans. Faraday Soc. — 1964. — Vol. 60. — P. 1408–1423.
- [17] Gordon S., Burton M. Radiation chemistry of pure organic compounds: benzene and benzene- d_6 // Discuss. Faraday Soc. — 1952. — Vol. 12. — P. 88–98.
- [18] Patrick W. N., Burton M. Polymer production in radiolysis of benzene // J. Am. Chem. Soc. — 1954. — Vol. 76, no. 10. — P. 2626–2629.

- [19] Zimmerli B., Gäumann T. Radiochemistry of hydrocarbons. 14. potential radical reactions in benzene // *Helv. Chim. Acta.* — 1969. — Vol. 52. — P. 764–776.
- [20] Strazzulla G., Baratta G. A. Laboratory study of the IR spectrum of ion-irradiated frozen benzene // *Astron. Astrophys.* — 1991. — Vol. 241. — P. 310–316.
- [21] Schuler R. H. Radiolysis of benzene by heavy ions // *Trans. Faraday Soc.*, 61, 100. — 1965. — Vol. 61. — P. 100–109.
- [22] LaVerne J. A., Schuler R. H. H₂ production in the ⁷Li³⁺ ion radiolysis of benzene // *J. Phys. Chem.* — 1982. — Vol. 86. — P. 2284–2286.
- [23] LaVerne J. A., Schuler R. H. Track effects in radiation chemistry: Core processes in heavy-particle tracks as manifest by the H₂ yield in benzene radiolysis // *J. Phys. Chem.* — 1984. — Vol. 88. — P. 1200–1205.
- [24] LaVerne J. A., Araos M. S. Heavy ion radiolysis of liquid benzene // *J. Phys. Chem. A.* — 2002. — Vol. 106. — P. 11408–11413.
- [25] Ruiterkamp R., Peeters Z., Moore M. H. et al. A quantitative study of proton irradiation and UV photolysis of benzene in interstellar environments // *Astron. Astrophys.* — 2005. — Vol. 440. — P. 391–402.
- [26] Schmidt W. F., Allen A. O. Yield of free ions in irradiated liquids; determination by a clearing field // *J. Phys. Chem.* — 1968. — Vol. 72, no. 11. — P. 3730–3736.
- [27] Schmidt W. F., Allen A. O. Free-ion yields in sundry irradiated liquids // *J. Chem. Phys.* — 1970. — Vol. 52, no. 5. — P. 2345–2351.
- [28] Shinsaka K., Freema G. R. Epithermal electron ranges and thermal electron mobilities in liquid aromatic hydrocarbons // *Can. J. Chem.* — 1974. — Vol. 52. — P. 3495–3506.

- [29] Golub M. A., Stephens C. L., Brash J. L. Photo- and radiation-induced cis-trans isomerization of several 2-olefins // J. Chem. Phys. — 1966. — Vol. 45, no. 5. — P. 1503–1505.
- [30] Cundall R. B., Tippet W. Intersystem crossing in irradiated benzene and toluene // Trans. Faraday Soc. — 1970. — Vol. 66. — P. 350–362.
- [31] Hentz R. R., Sherman W. V. Charge scavenging and energy transfer in γ -radiolysis of benzene solutions // J. Phys. Chem. — 1969. — Vol. 75, no. 8. — P. 2676–2680.
- [32] Harata Y., Matsui M., Imamura M. Radiation-induced chain isomerization of *cis*-2-butene in benzene solution // Chem. Lett. — 1977. — Vol. 6, no. 2. — P. 199–202.
- [33] Horrocks A. R. Emission from benzene excited by pulse radiolysis // Canad. J. Chem. — 1970. — Vol. 48. — P. 1000–1002.
- [34] West M. L., Nichols L. L. Fluorescence of liquid benzene under proton and electron impact // J. Phys. Chem. — 1970. — Vol. 74, no. 11. — P. 2404–2406.
- [35] Thomas J. K. Formation of excited singlet states in the nanosecond pulse radiolysis and nanosecond flash photolysis of aromatic molecules in liquid and solid solutions // J. Chem. Phys. — 1969. — Vol. 51. — P. 770–778.
- [36] Beck G., Thomas J. K. Picosecond observations of some ionic and excited-state processes in liquids // J. Phys. Chem. — 1972. — Vol. 76, no. 25. — P. 3856–3863.
- [37] Sato S., Hosoya K., Shishido S., Hirokami S. Energy transfer in the γ -irradiated benzene solutions of carbonyl sulfide, nitrous oxide, and carbon dioxide // Bull. Chem. Soc. Jap. — 1972. — Vol. 45, no. 8. — P. 2308–2312.
- [38] Horrocks D. L. Scintillation efficiencies at high solute concentrations: Possible energy transfer from s_3 states of excited aromatic solvents // J. Chem. Phys. — 1970. — Vol. 52, no. 3. — P. 1566–1572.

- [39] Baxendale J. H., Fiti M. Yield of triplet state benzene in the pulse radiolysis of solutions of some aromatics // J. Chem. Soc. Farad. Trans. II. — 1972. — Vol. 68, no. 4. — P. 218–222.
- [40] Cundall R. B., Evans G. B., Griffiths P. A., Keene J. P. The pulse radiolysis of benzene-biacetyl solutions // J. Phys. Chem. — 1968. — Vol. 72, no. 11. — P. 3871–3877.
- [41] Cooper R., Thomas J. K. Formation of excited states in the nanosecond-pulse radiolysis of solutions of benzene and toluene // J. Chem. Phys. — 1968. — Vol. 48, no. 11. — P. 5097–5102.
- [42] Land E. J., Swallow A. J. Formation of excited states in the pulse radiolysis of solutions of aromatic compounds in cyclohexane and benzene // Trans. Faraday Soc. — 1968. — Vol. 64. — P. 1247–1255.
- [43] Сараева В. В. Радиолиз углеводородов в жидкой фазе. Современное состояние вопроса. — М. : Издательство Московского Университета, 1986.
- [44] Okamoto K., Saeki A., Kozawa T. et al. Subpicosecond pulse radiolysis study of geminate ion recombination in liquid benzene // Chem. Lett. — 2003. — Vol. 32, no. 9. — P. 834–835.
- [45] Weber E. N., Forsyth P. F., Schuler R. H. Radical production in the radiolysis of the hydrocarbons // Radiat. Res. — 1955. — Vol. 3. — P. 68–76.
- [46] Sargent F. P., Gardy E. M. Spin trapping of radicals produced in benzene radiolysis. Evidence for the phenyl radical as an intermediate // J. Chem. Phys. — 1977. — Vol. 67, no. 4. — P. 1793–1795.
- [47] Sheng S. Laser fluorescence of the cyclohexadienyl radical in the irradiated benzene crystal // J. Phys. Chem. — 1978. — Vol. 82, no. 4. — P. 442–444.
- [48] Matsuyama T., Yamaoka H. Radical pairs in irradiated aromatic crystals // J. Chem. Phys. — 1978. — Vol. 68, no. 1. — P. 331–333.

- [49] Matsuyama T., Yamaoka H. Radical pair formation in some aromatic polycrystals at 77 K // Chem. Phys. Lett. — 1978. — Vol. 57, no. 2. — P. 269–272.
- [50] Fessenden R., Schuler R. ESR spectrum of the cyclohexadienyl radical // J. Chem. Phys. — 1963. — Vol. 38, no. 3. — P. 773–774.
- [51] Feldman V. I., Sukhov F. F., Logacheva E. A. et al. Reactions of H atoms produced by electron irradiation of benzene in solid xenon: IR spectrum of cyclohexadienyl radical and possible involvement of HXeC_6H_5 // Chem. Phys. Lett. — 2007. — Vol. 437. — P. 207–211.
- [52] Kasai P. H., Hedaya E., Whipple E. B. Electron spin resonance study of phenyl radicals isolated in an argon matrix at 4 deg.K // J. Am. Chem. Soc. — 1969. — Vol. 91. — P. 4364–4368.
- [53] Pshezhetskii S. Y., Kotov A. G., Milinchuk V. K. et al. EPR of Free Radicals in Radiation Chemistry. — New York : Wiley, 1974.
- [54] Feldman V. I., Sukhov F. F., Orlov A. Y. An ESR study of benzene radical cation in an argon matrix: evidence for favourable stabilization of $^2\text{B}_{1g}$ rather than $^2\text{B}_{2g}$ state // Chem. Phys. Lett. — 1999. — Vol. 300. — P. 713–718.
- [55] Feldman V. I., Sukhov F. F., Orlov A. Y. et al. Effect of matrix and substituent on the electronic structure of trapped benzene radical cations // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2000. — Vol. 2. — P. 29–35.
- [56] Bryce-Smith D., Gilbert A. The organic photochemistry of benzene — I // Tetrahedron. — 1976. — Vol. 32. — P. 1309–1326.
- [57] Bryce-Smith D., Gilbert A. The organic photochemistry of benzene — II // Tetrahedron. — 1977. — Vol. 33. — P. 2459–2489.
- [58] Wilzbach K. E., Ritscher J. S., Kaplan L. Benzvalene, the tricyclic valence isomer of benzene // J. Am. Chem. Soc. — 1967. — Vol. 89. — P. 1031–1032.

- [59] Wilzbach K. E., Harkness A. L., Kaplan L. Photochemical rearrangement of benzene-1,3,5-tri-deutrium // J. Am. Chem. Soc. — 1968. — Vol. 90. — P. 1116–1118.
- [60] Ward H. R., Wishnok J. S. Vacuum ultraviolet photolysis of liquid benzene. Photoisomerization of benzene to dewar benzene // J. Am. Chem. Soc. — 1968. — Vol. 90. — P. 1085–1086.
- [61] Bryce-Smith D., Gilbert A., Robinson D. A. Direct transformation of the second excited single state of benzene into dewar-benzene. // Angew. Chem. — 1971. — Vol. 10. — P. 745–746.
- [62] Ward H. R., Wishnok J. S. Vacuum ultraviolet photolysis of benzene // J. Am. Chem. Soc. — 1968. — Vol. 90. — P. 5353–5357.
- [63] Kaplan L., Walch S. P., Wilzbach K. E. Photolysis of benzene vapor at 1849 Å. Formation of cis-1,3-hexadien-5-yne // J. Am. Chem. Soc. — 1968. — Vol. 90. — P. 5646–5647.
- [64] Tsai S.-T., Lin C.-K., Lee Y. T., Ni C.-K. Dissociation rate of hot benzene // J. Chem. Phys. — 2000. — Vol. 113. — P. 67–70.
- [65] Nakashima N., Yoshihara K. Role of hot molecules formed by internal conversion in UV single-photon and multiphoton chemistry // J. Phys. Chem. — 1989. — Vol. 93. — P. 7763–7771.
- [66] Yatsushashi T., Nakashima N. VUV laser chemistry — Formation of hot molecules and their reactions in the gas phase // Bull. Chem. Soc. Jpn. — 2001. — Vol. 74. — P. 579–593.
- [67] Johnstone D. E., Sodeau J. R. Matrix-controlled photochemistry of benzene and pyridine // J. Phys. Chem. — 1991. — Vol. 95. — P. 165–169.
- [68] Kaplan L., Wilzbach K. E. Photolysis of benzene vapor. Benzvalene formation at wavelength 2537–2370 Å // J. Am. Chem. Soc. — 1968. — Vol. 90. — P. 3291–3292.

- [69] Harman P. J., Kent J. E., O'Dwyer M. F., Griffith D. W. T. Photochemistry of benzene isomers. 2. Benzvalene and dewar benzene // J. Phys. Chem. — 1981. — Vol. 85. — P. 2731–2733.
- [70] Laboy J. L., Ault B. S. 193 nm excimer laser photochemistry of benzene in argon matrices // J. Photochem. Photobiol. A Chem. — 1993. — Vol. 74. — P. 99–108.
- [71] Toh S. Y., Djuricanin P., Momose T., Miyazaki J. UV photochemistry of benzene and cyclohexadienyl radical in solid parahydrogen // J. Phys. Chem. A. — 2015. — Vol. 119. — P. 2683–2691.
- [72] Dreyer J., Klessinger M. The photochemical formation of fulvene from benzene via prefulvene — A theoretical study // Chem. Eur. J. — 1996. — Vol. 2. — P. 335–341.
- [73] Jano I., Mori Y. The mechanism of the formation of fulvene from the gas phase-irradiated benzene // Chem. Phys. Lett. — 1968. — Vol. 2. — P. 185–188.
- [74] Sinnock A. Refractive indices of the condensed rare gases, argon, krypton and xenon // J. Phys. C Solid State Phys. — 1980. — Vol. 13. — P. 2375–2391.
- [75] Пикаев А. К. Дозиметрия в радиационной химии. — М. : Наука, 1975.
- [76] Kim H. S., Kim K. Infrared spectra of benzene in solid argon // Spect. Lett. — 1996. — Vol. 29. — P. 667–675.
- [77] Friderichsen A. V., Radziszewski J. G., Nimlos M. R. et al. The infrared spectrum of the matrix-isolated phenyl radical // J. Am. Chem. Soc. — 2001. — Vol. 123. — P. 1977–1988.
- [78] Shimanouchi T. Tables of Molecular Vibrational Frequencies Consolidated Volume I. — National Bureau of Standards, 1972.

6 Приложения

Таблица 6.1 – Расчётная геометрия фульвена- d_6

6	-0.37965937	-0.41766244	-0.36958123
6	1.02678036	-0.61490105	0.01634963
6	-0.79480346	0.87007617	0.20947236
6	1.40717474	0.45827626	0.75565123
6	0.26926343	1.38591545	0.87629148
6	-1.13814413	-1.25205299	-1.10793357
1	1.62612396	-1.47894105	-0.25879797
1	-1.78620040	1.30282789	0.10297284
1	2.38817617	0.62489186	1.19628542
1	0.29734278	2.32936507	1.41795322
1	-2.17726780	-1.01761387	-1.34307837
1	-0.73878628	-2.19028131	-1.49558508

Таблица 6.2 – Расчётные частоты колебаний фульвена- d_6 (cm^{-1})
(DFT-pbe L?)

Mode	Freq.	Mass.	IR Int.
1	184.22	4.05	4.138
2	280.14	3.10	0.251
3	374.53	2.39	0.000
4	484.56	2.37	43.231
5	512.16	2.36	0.000
6	585.09	2.83	0.000
7	607.41	4.00	0.005
8	654.79	3.24	1.756
9	719.19	3.43	3.329
10	720.29	2.37	2.856
11	729.09	3.32	0.237
12	740.51	2.75	0.319
13	762.91	4.68	0.000
14	777.19	5.09	18.720
15	777.74	2.41	3.559
16	816.25	3.34	8.461
17	915.87	4.89	0.882
18	981.36	3.18	0.015
19	1050.78	2.75	8.292
20	1202.84	5.59	5.739
21	1224.15	7.88	1.254
22	1455.41	8.32	27.522
23	1512.14	7.18	0.555
24	1611.25	7.90	3.215
25	2243.83	2.33	3.829
26	2309.86	2.35	1.582
27	2318.44	2.35	4.844
28	2351.47	2.43	0.123
29	2352.24	2.46	9.982
30	2362.99	2.49	1.755