

вождается испусканием кванта света с частотой E_g/h или разности электрохимических потенциалов [94]. Сказанное иллюстрирует ту основную мысль, что переходы между квантовыми состояниями молекулярной системы осуществляются как при поглощении света ($h\nu$), так и тепловой энергии (kT) или энергии электрического поля (eV).

1.11. Механохимическое электронное возбуждение

Механохимия как один из разделов химии традиционно развивалась параллельно термической химии со всеми присущими ей теоретическими положениями. В частности, центральным моментом механохимии, подобно термохимии, является определение переходного состояния реакции как вершины потенциального барьера, который находится на пути химической реакции. В то же время на примере механохимических реакций особенно показательны достоинства представлений об электронном возбуждении, которое в данном случае инициируется механическим воздействием, например механическим напряжением. Однако подобные взгляды в теории прочности твердых тел в настоящее время не используются [92–94].

Опытные данные объясняются в рамках термофлуктуационного подхода, согласно которому «существуют термические флуктуации, внутри которых межатомные связи «растягиваются» до предельного разрывного удлинения. Термические флуктуации также могут вызывать перегруппировки атомов, обуславливающие развитие пластической деформации нагруженных тех» [93]. Альтернативная точка зрения, называемая силовым подходом, не находит применения, поскольку, в противоречии с опытом, «истинное разрушение рассматривается как критическое явление, развивающееся со скоростью, близкой к скорости звука» [93].

Термофлуктуационный подход к прочности и деформируемости твердых тел получил развитие после установления универсальной эмпирической зависимости, которая связывает величину разрывного напряжения σ_f с температурой T и временем τ_f до разрушения тела [92]:

$$\tau_f = \tau_0 \exp \frac{U_0 - \gamma \sigma_f}{kT}, \quad (1.30)$$

где $\tau_0 = (10^{-12} \div 10^{-14})$ с, U_0 и γ — энергия активации и активационный объем разрушения, k — константа Больцмана. Кроме того, было найдено, что скорость стационарной ползучести $\dot{\epsilon}_c$ связана с температурой и напряжением σ похожим уравнением (1.31), только в экспоненте стоит знак минус [92]:

$$\dot{\epsilon}_c = \dot{\epsilon}_0 \exp - \frac{U_0 - \gamma\sigma}{kT}, \quad (1.31)$$

где $\dot{\epsilon}_c \approx \tau_0^{-1}$. Эти уравнения оказались справедливыми для твердых тел с металлическими, ионными, ковалентными и дисперсионными типами связей между атомами, они выполняются для кристаллов, стекол, полимеров, горных пород и т. д. Экспоненциальная зависимость в уравнении (1.30) указывает на то, что скорость развития разрушения и деформации твердых тел управляется тепловыми флуктуациями с энергией активации, равной $U = U_0 - \gamma\sigma$. Роль механических напряжений сводится лишь к понижению энергии активации U_0 , что, в конечном счете, увеличивает вероятность образования разрушающих термических флуктуаций.

Как можно видеть, зависимости (1.30) и (1.31) подобны уравнению Аррениуса для определения энергии активации химической реакции, но в них содержится дополнительный член $\gamma\sigma_f$, учитывающий механическое воздействие. При традиционном рассмотрении энергия активации E_a не несет какого-либо физического смысла, это всего лишь характеристика реакции, зависящая от многих факторов — структуры, химического строения молекул, фазового состояния вещества, природы растворителя.

Принципиально меняется понимание энергии активации E_a , если ее рассматривать как характеристику низших возбужденных электронных состояний реакционной системы (см. параграф 1.7). Упомянутые выше факторы по-прежнему значимы для протекания реакции, но они приобретают новый смысл и могут быть изучены с новых, совершенно необычных теоретических позиций. В качестве примера можно рассмотреть роль пространственного молекулярного строения на примере так называемых напряженных соединений.

Существуют химические соединения, в которых длины химических связей и валентные углы заметно отклоняются от средних значений, например, валентные углы С—С—С вместо обычных тетраэдрических величин 109,5 град принимают значения < 90 град. Такие соединения обладают повышенной реакционной способностью при обычных условиях. Ранее были исследованы пространственная и электронная структура бициклобутанов и других подобных соединений с необычной молекулярной геометрией и показано, что наличие внутреннего напряжения приводит к значительному снижению энергии низших синглетных и триплетных возбужденных состояний вплоть до термических значений < 1 эВ (см. Введение; [3]). Подобные низколежащие состояния напряженных соединений, которые могут

быть заселены при комнатных условиях без каких-либо внешних иницирующих воздействий, определяют протекание химических реакций и строение продуктов.

Весьма примечательно, что на промежуточных стадиях реакции возникают радикальные (бирадикальные) частицы подобно тому, как это имеет место при механохимическом воздействии. При теоретическом описании реакций напряженных соединений, очевидно, можно предложить уравнения типа (1.30) или (1.31), в которых член $\gamma\sigma$ будет отражать не внешнее механическое воздействие, а внутреннее химическое напряжение, и оба эти напряжения по физическому смыслу тождественны. В обоих случаях имеет место значительное изменение нормальных геометрических характеристик химического соединения, будь-то нагруженное твердое тело типа полиэтилена или раствор бициклобутана. Это искажение пространственного строения молекул в терминах электронных характеристик преобразуется в смещение низших электронно-возбужденных уровней, определяющих скорости химических реакций. Однозначная связь между напряжением и энергией возбужденных состояний демонстрируется квантово-химическими расчетами, которые по степени достоверности описания могут быть приравнены к экспериментальным методам.

Механическое напряжение в твердом теле может быть исследовано с помощью ИК-спектроскопии по смещению частот скелетных колебаний. Интересный и богатый экспериментальный материал представлен в книге В. И. Веттегрена с соавт. [93], в которой показана глубокая связь между концентрацией перенапряженных связей и степенью перенапряжения, с одной стороны, и развитием процесса разрушения твердого тела — с другой. Экспериментальные данные получены в основном с помощью колебательной спектроскопии, которая позволяет непосредственно по сдвигу частот колебаний межатомных связей и изменению интенсивности полос находить характеристики механического воздействия на молекулярном уровне. В рассматриваемом термофлуктуационном подходе энергия активации разрушения становится функцией сложного многоступенчатого процесса, включающего «образование возбужденных связей, их распад, образование зародышевых трещин, их объединение и разрушение материала» [93, стр. 64].

В книге [93] принят и часто употребляется термин «возбужденные межатомные связи», который, очевидно, относится к колебательному возбуждению обычных химических связей. Экспериментальным подтверждением существования возбужденных связей считается наличие низкочастотных сателлитов у полос скелетных колебаний в

колебательном спектре нагруженного образца (например, полимерного), но такие полосы-сателлиты, хотя и гораздо более слабые, наблюдаются при отсутствии какой-либо нагрузки. Показано, что смещенные в низкочастотную область полосы-сателлиты имеют ту же природу, что и исходные полосы, а величина смещения однозначно связана с механическим напряжением. Вводятся новые параметры, такие как время ожидания образования возбужденных связей τ_d , скорость накопления возбужденных связей и скорость их гибели, причем под гибелью, очевидно, понимается разрыв некоторого количества связей, достигших критического разрывного напряжения.

В рамках термофлуктуационного подхода разрыв межатомной (химической) связи представляется как событие, которое инициируется случайно возникшей флуктуацией предельной величины, вызывающей разрывное удлинение межатомной связи. В уравнении (1.30) величины энергии активации U_0 при механическом напряжении $\sigma = 0$ для полимерных материалов составляют 30–50 ккал/моль [93], что заметно меньше энергии химической связи C–C ~ 100 ккал/моль. Процессы разрыва химических связей в материале, к которому не приложено механического напряжения, и такие же процессы при малом внешнем напряжении должны трактоваться с общих теоретических позиций. Это та грань, которая соединяет термохимию с механохимией, при всей специфике и огромном разнообразии механохимических явлений.

Объединяющим принципом, на наш взгляд, могут служить представления об электронном возбуждении в элементарном химическом процессе, которое имеет место в разнообразных химических реакциях независимо от их природы. Ярким примером механохимического электронного возбуждения является испускание электронов твердым телом (полимером) под механическим напряжением. Явление механоэмиссии электронов наблюдалось в работах [95–98] и др., детально исследовано В. А. Закревским на примере эмиссии электронов полимерными пленками. Пленка полиэтилена помещалась в вакуумную камеру, детектором электронов служил вторично электронный умножитель. Пленка подвергалась механической вытяжке, что вызывало поток электронов. Как видно из рис. 1.18, зависимость интенсивности эмиссии от времени носит экстремальный характер. Количество эмитированных электронов вначале быстро нарастает со временем, затем этот рост замедляется, но вновь начинает нарастать перед разрывом образца.

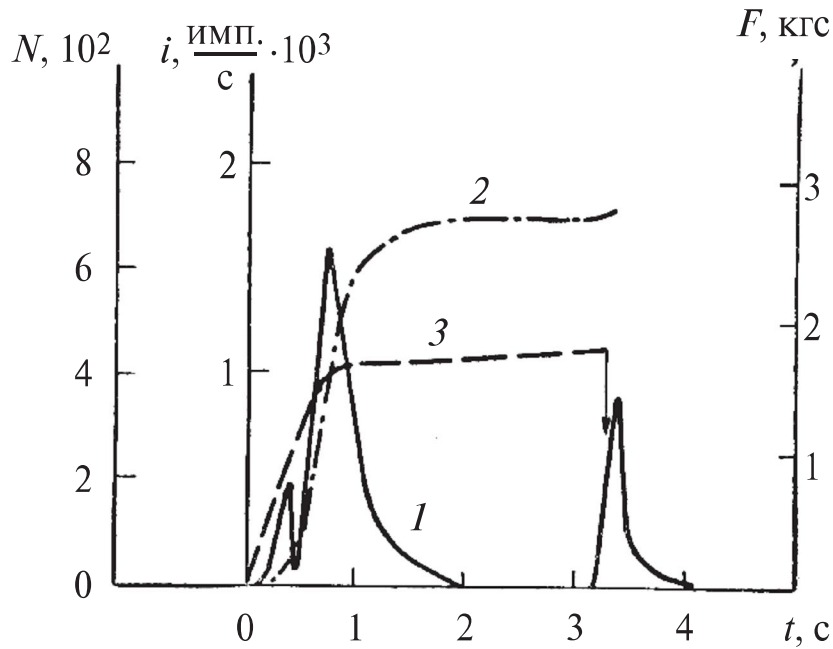


Рис. 1.18. Зависимость интенсивности эмиссии электронов (1), полного числа импульсов (2) и нагрузки на образец (3) от времени деформирования для полиэтилена высокого давления (200 мкм, 300 К, $v = 9,84$ мм/с)

При повторном нагружении пленки эмиссия возникает не сразу, а лишь при временах, превышающих время первого растяжения, что и следовало ожидать, если испускание электронов связано с процессом разрыва полимера.

Предлагались различные объяснения этого необычного явления. Некоторые авторы считают, что оно обусловлено электрическими разрядами между берегами микротрещин, другие же связывают механоэмиссию с ионизацией молекул полимеров. В. А. Закревский полагает [99], что под действием механической нагрузки значительно (более чем на 4 эВ) уменьшается потенциал ионизации полимера, при этом энергия ионизации макромолекул I'_2 должна быть близка к нулю $I'_2 \sim 0$:

$$I'_2 = I'_{\text{газ}} - P' - V_0 - q - \frac{e^2}{\epsilon r}, \quad (1.32)$$

где $I'_{\text{газ}}$ — потенциал ионизации нагруженного полимера; P' — энергия поляризации нагруженного полимера ($\sim 1,5 \div 2$ эВ); q — глубина электронной ловушки ($\sim 1,0$ эВ); V_0 — энергия свободного электрона в полимере ($\sim 0,5$ эВ); $e^2/\epsilon r$ — энергия взаимодействия электрона и

возникшего единичного положительно заряда при $r = 5 \text{ \AA}$ составляет 1,0 эВ. При этих значениях параметров потенциал ионизации нагруженного полимера составит $\sim 4,5$ эВ. Образовавшиеся при ионизации напряженных макромолекул электроны захватываются ловушками или молекулами-акцепторами электронов, но часть из них, обладающая достаточной энергией, может приблизиться к поверхности и выйти в вакуум.

С точки зрения зонной теории твердого тела появление свободных носителей заряда — электронов означает, что под влиянием механической вытяжки резко уменьшается энергетическая щель между валентной зоной и зоной проводимости. Механическое воздействие вызывает изменение геометрических параметров (валентных углов и межатомных связей) полимера (полиэтилена), что эквивалентно переходу полимера в возбужденное электронное состояние. В низшем возбужденном состоянии рождаются электронно-дырочные пары, причем в случае слабой связи электроны становятся свободными, несвязанными с молекулярным остовом, несущим положительный заряд. Рождение электронно-дырочной (ион-радикальной) пары имеет еще и другое, химическое следствие. Именно в ион-радикальном (радикальном) состоянии, согласно нашим представлениям (Ведение; [1,3]), совершаются акты разрыва/образования химической связи.

Весьма примечательно, что интенсивность механоэмиссии находится в однозначной связи со скоростью распада (механодеструкции) полимера. Отрыв электрона от макромолекулы катастрофически отражается на прочности химических связей (например, C—C) — эти связи разрываются. Обнаружена еще одна интересная корреляция — между интенсивностью механоэмиссии и интенсивностью механолюминесценции.

В работах [100, 101] обнаружена люминесценция (рис. 1.19) кварцевого стекла и оргстекла при трении об вращающийся стальной диск, который охлаждался до комнатной температуры жидким азотом. Структурированные спектры механолюминесценции состоят из ряда слабо разрешенных максимумов с приблизительно одинаковой разностью частот: $1000 \div 1100 \text{ см}^{-1}$ для кварцевого стекла и $2700 \div 2800 \text{ см}^{-1}$ для полиметилметакрилата, отвечающих электронно-колебательным переходам. Интервал $1000 \div 1100 \text{ см}^{-1}$ отвечает частотам колебаний разорванных связей Si—O 1050 см^{-1} , а в диапазон частот $2700 \div 2800 \text{ см}^{-1}$ попадают валентные колебания C—H связей.

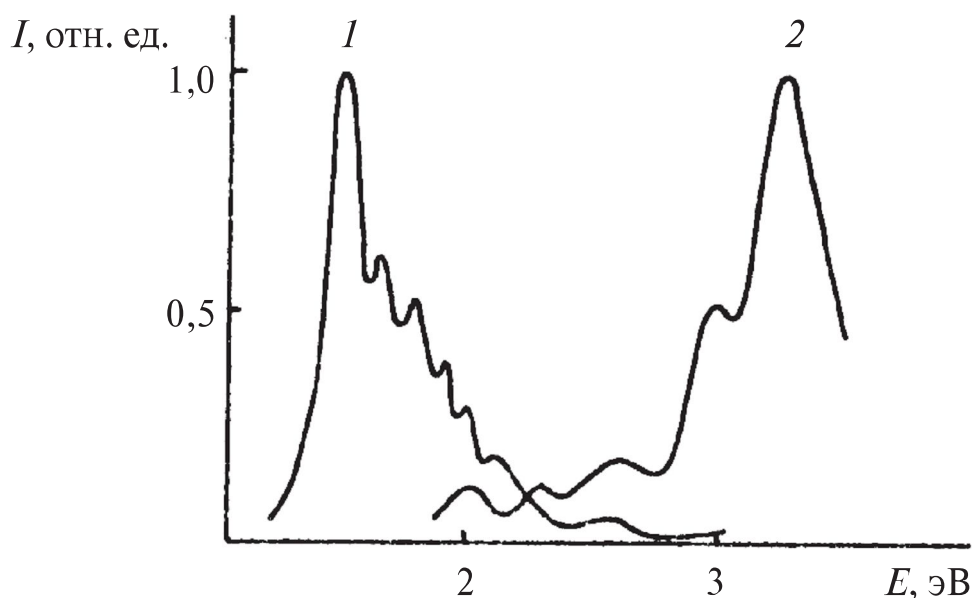


Рис. 1.19. Спектры механолюминесценции при трении кварцевого стекла (1) и органического стекла (2) [103]

Показано, что интенсивность люминесценции экспоненциально зависит от контактного давления и находится в экстремальной зависимости от температуры. Авторы работ [100, 101] связывают механолюминесценцию с появлением радикальных центров при истирании твердого тела в результате разрыва химических связей. Из температурных зависимостей интенсивности люминесценции найдены начальные энергии активации U_0 , которые оказались равными 100,5 и 52,6 ккал/моль соответственно для кварцевого стекла и оргстекла, в согласии с другими механохимическими измерениями.

Обнаруженные корреляции, несомненно, указывают на существование общей причины, которая их вызывает, и такой причиной, на наш взгляд, является механохимическое электронное возбуждение. В книге [93] по этому поводу называется другая общая причина — «возбуждение межатомных связей», т. е. колебательное возбуждение связей. Однако колебательное возбуждение само по себе не является ответственным не только за разрыв межатомных химических связей, но и за более глубокие электронные перестройки твердого тела.

1.12. Термическое заселение электронно-возбужденных состояний молекул и комплексов

Первичным актом всякой реакции является сближение молекул реагентов, несущих запас внутренней (колебательной и вращательной) и трансляционной энергии, при этом один из реагентов, D ,

Литература

1. *Барлтроп Дж., Коил Дж.* Возбужденные состояния в органической химии. Мир: М., 1978. 446 с.
2. *Бессонов М. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А.* Полиимиды — класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983. 326 с.
3. *Troe J., Wieters W. J.* Chem. Phys. // 1979. V. 71. N 10. P. 3931.
4. *Gregory A. R., Williams D. F. J.* Phys. Chem. // 1979. V. 83. N 20. P. 2652.
5. *Bendazzoli G. L., Orlandi G., Palmieri P., Poggi G.* // J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. N 2. P. 392.
6. *Перрин Ч. Л.* Механизмы органических полярографических реакций. В сб.: Новые проблемы физической органической химии. М.: Мир, 1969. С. 95–206.
7. *Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г.* Курс химической кинетики. М: Высшая школа, 1962. С. 63.
8. *Eksterowicz J. E., Houk K. N.* // Chem. Rev., 1993. V. 93, № 7. P. 2439.
9. *Мессу Г.* Отрицательные ионы. М.: Мир, 1979. 750 с.
10. *Окабе Х.* Фотохимия малых молекул. М.: Мир, 1981.
11. *Brewer L., Tellinghuisen J.* // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. P. 3929
12. *Калверт Дж., Пимтс Дж.* Фотохимия. Пер. с англ. М.: Мир, 1968. С. 147.
13. *Holroyd R. A.* // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. P. 3541.
14. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Под ред. В. Н. Кондратьева. М.: Наука, 1974.
15. *Мессу Г.* Отрицательные ионы. М.: Мир, 1979. С. 429.
16. *Spence D., Schulz G.* // J. Chem. Phys. 1973. V. 58. P. 1800.
17. *De Corpo J. J., Franklin J. L.* // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. P. 1885.
18. *Chupka W. A., Berkowitz J., Gutman D.* // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. P. 2724.
19. *Rapp D., Briglia D. D.* // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. P. 1480.
20. *Stamatovic A., Schulz G.* // J. Phys. Rev. 1973. V. A7. P. 589.
21. *Claydon C. R., Segal R. P., Taylor H. S.* // J. Chem. Phys. 1970. V. 54. P. 3799.
22. *Grimsrud E. P., Caldwell G., Chowdhury S., Kebarle P.* // J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 4627–4634.
23. *Силиньш Э. А.* Электронные состояния органических молекулярных кристаллов. Рига: Зинатне, 1978. 344 с.
24. *Светличный В. М., Калниньш К. К., Кудрявцев В. В., Котон М. М.* // Докл. АН СССР. 1977. Т. 237. № 3. С. 612.
25. *Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г.* Курс химической кинетики. М: Высшая школа, 1962. С. 63.
26. *Бахшиев Н. Г.* Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Л.: Наука, 1972. 265 с.
27. *Бурштейн А. И.* // Успехи хим. 1978. Т. 47. Вып. 2. С. 212.
28. *Motoda Y., Kubota Y.* // Bull. Chem. Soc., Japan. 1979. V. 52. № 3. P. 693.
29. *Шварц М.* Анионная полимеризация. М.: Мир. 1971. 669 с.
30. *Рэнби Б., Рабек Я.* Фотодеструкция, фотоокисление и фотостабилизация полимеров. М.: Мир, 1976. 675 с.

31. Свободные радикалы в биологии / Под ред. У. Прайора. М.: Мир, 1979. Т. 1. 318 с.
32. Бендерский В. А., Овчинников А. А. Механизм реакций электрохимического выделения водорода // Физическая химия. Современные проблемы. М.: Химия, 1980. С. 202–346.
33. Marcus R. A. // Chem. Phys. 1965. V. 43. № 2. P. 679.
34. Догондзе Р. Р., Кузнецов А. М. Кинетика химических реакций в полярных растворителях. М.: ВИНТИ, 1973. 209 с.
35. Zasukha V. A., Volkov S. V. // Int. J. Quantum Chem. 1979. V. 16, № 4. P. 761.
36. Калниньш К. К., Светличный В. М., Антонов Н. Г., Котон М. М. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 241. № 4. С. 849.
37. Калниньш К. К., Котон М. М., Антонов Н. Г., Светличный В. М., Кудрявцев В. В., Блинова В. И., Любимова Г. В. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 244. № 2. С. 400.
38. Калниньш К. К., Антонов Н. Г., Котон М. М. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 246. № 2. С. 641.
39. Kalninsh K. K. // Faraday Trans. 1. 1981. V. 77. № 2. P. 227.
40. Kalninsh K. K. // Chem. Phys. Lett. 1981. V. 79. № 3. P. 427.
41. Larsson S. // Faraday Trans., 2. 1983. V. 79. № 9. P. 1375.
42. Жидомиров Г. М., Багутурьянц А. А., Абронин И. А. Прикладная квантовая химия. М.: Химия, 1979. 295 с.
43. Киселев В. Ф., Крылов О. В. Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. М.: Наука, 1978. 255 с.
44. Уго Р. Координации и хемосорбция: новый вид фотохимического возбуждения. Новосибирск: Изд-во Института катализа СО АН СССР, 1973. 29 с.
45. Гагарин С. Г., Колбановский Ю. А. // Кинетика и катализ. 1978. Т. 19. Вып. 6. С. 1463.
46. Заградник Р., Полак Р. Основы квантовой химии. М.: Мир, 1979. 504 с.
47. Fukuzumi S., Mochida K., Kochi J. K. // J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 5961.
48. Klinger R. J., Mochida K., Kochi J. K. // J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 6626.
49. Fukuzumi S., Kochi J. K. // J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. № 24. P. 7290.
50. Fukuzumi S., Kochi J. K. // J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. № 26. P. 7599.
51. Lau W., Kochi J. K. // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. № 23. P. 7100.
52. Kim E. K., Восман Т. М., Kochi J. K. // J. Chem. Soc., Perkin. Trans. 2. 1992. № 11. P. 1879.
53. Lee K. Y., Kochi J. K. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 1994. № 2. P. 237.
54. Pross A. // Acc. Chem. Res. 1985. V. 18. P. 211.
55. Shaik S. S., Ioffe A., Reddy A. C., Pross A. // J. Amer. Chem. Soc. 1994. V. 116. № 1. P. 262.
56. Rosenberg H. M., Eimutis E. C. // J. Phys. Chem., Ithaca. 1966. V. 70. № 11. P. 3494.
57. Masuhara H., Shimada M., Tsujina N., Mataga N. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1971. V. 44. № 12. P. 3310.

58. *Masuhara H., Mataga N.* // *Z. Phys. Chem.*, N. F. 1972. V. 80. P. 113.
59. *Egawa K., Nakashima N., Mataga N., Yamanaka C.* // *Bull. Chem. Soc. Japan* 1971. V. 44. № 12. P. 3287.
60. *Iwata S., Tanaka J., Nagakura S.* // *J. Chem. Phys.* 1967. V. 47. № 7. P. 2203.
61. *Irie M., Masuhara H., Hayaschi K., Mataga N.* // *J. Phys. Chem.* 1974. V. 78. № 4. P. 341.
62. *Shyder R., Testa A. C.* // *J. Phys. Chem.* 1979. V. 83. № 23. P. 3041.
63. *Кошечко В. Г., Хижный В. А., Походенко В. Д.* // *Журн. орг. хим.* 1976. Т. 12. Вып. 1. С. 108.
64. *Mataga N., Kaifu Y., Koizumi M.* // *Bull. Chem. Soc. Japan.* 1955. V. 28. № 8. P. 690.
65. *Pasman P., Verhoever J. W., de Boer Th. J.* // *Chem. Phys. Lett.* 1978. V. 59. № 3. P. 381.
66. *Ibemesi J. A., EI-Bayaumi M. A.* // *J. Phys. Chem.* 1979. V. 83. № 24. P. 3142.
67. *Chiba K., Aihara J., Araya K., Matsunaga Y.* // *Bull. Chem. Soc. Japan.* 1980. V. 53. № 6. P. 1703.
68. *Van Sh.-P., Hammond G. H.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1978. V. 100. № 12. P. 3895.
69. *Eriksen J., Foote Ch. S.* // *J. Phys. Chem.* 1978. V. 82. № 25. P. 2659.
70. *Watkins A. R.* // *J. Phys. Chem.* 1979. V. 83. № 14. P. 1892.
71. *Бахшиев Н. Г.* Фотофизика диполь-дипольных взаимодействий. СПб: Изд-во СПб ун-та, 2005. 498 с.
72. *Tamaki T.* // *Bull. Chem. Soc. Japan.* 1980. V. 53. № 3. P. 577.
73. *Pilette Y. P., Weiss K.* // *J. Phys. Chem.* 1971. V. 75. № 25. P. 3805.
74. *Хижный В. А., Самарский В. А., Походенко В. Д.* // *Журн. общей хим.* 1976. Т. 41. Вып. 8. С. 1853.
75. *Grimsrud E. P., Caldwell G., Chowdhury S., Kebarle P.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1985. V. 107. P. 4627.
76. *Foster R., Thompson T. J.* // *Trans. Faraday Soc.* 1963. V. 59. № 482. Part 2. P. 296.
77. *Hanson A. W.* // *Acta cryst.* 1965 V. 19. № 4. P. 610.
78. *Pott G. T., Kommadeur J.* // *Mol. Phys.* 1967. V. 13. № 6. P. 373.
79. *Nakayama Sh., Suzuki K.* // *Bull. Chem. Soc. Japan.* 1973. V. 46. № 12. P. 3694.
80. *Катлер М.* Жидкие полупроводники. М.: Мир, 1980. 254 с.
81. *Эндрюс Л., Кифер Р.* Молекулярные комплексы в органической химии. М.: Химия, 1973. 397 с.
82. *Бендерский В. А., Шевченко И. Б., Блюменфельд Л. А.* // *Опт. и спектр.* 1964. Т. 16. № 3. С. 467.
83. *Kuroda H., Kobayashi T., Kinoshita M., Takemoto S.* // *J. Chem. Phys.* 1962. V. 36. № 2. P. 457.
84. *Kuroda H., Yoshihara K., Akamatu H.* // *Bull. Chem. Soc. Japan.* 1962. V. 35. № 9. P. 1604.
85. *Yamamoto N., Nakato Y., Tsubomura H.* // *Bull. Chem. Soc. Japan.* 1967. V. 40. № 3. P. 451.
86. *Hirayama E., Athott G. D., Phillips D.* // *Chem. Phys. Lett.* 1978. V. 56. № 3. P. 497.

87. Сагдеев Р. З., Салихов К. М., Молин Ю. Н. // Успехи хим. 1977. Т. 46. Вып. 4. С. 569.
88. Bube W., Haberkorn R., Michael-Beyerle M. E. // J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. № 19. P. 5993.
89. Бучаченко А. Л. Магнитные взаимодействия в химических реакциях // Физическая химия. Современные проблемы. М.: Химия, 1980. С. 7–48.
90. Зеегер К. Физика полупроводников. М.: Мир, 1977. 615 с.
91. Faulkner L. R., Tachikawa H., Bard A. J. // J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 94. № 3. P. 691.
92. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974. 560 с.
93. Веттегрень В. И., Лазарев С. О., Петров В. А. Физические основы кинетики разрушения материалов. Л.: РТП ЛИЯФ, 1989. 247 с.
94. Петров В. А., Бошкарев А. Я., Веттегрень В. И. Физические основы прогнозирования долговечности конструкционных материалов. СПб.: Политехника, 1993. 475 с.
95. Кротова Н. А. // Вестник АН СССР. 1970. № 12. С. 34.
96. Крауя У. Э., Янсонс Л. Я., Фоминс Я. И. // МКМ. 1981. № 2. С. 325.
97. Закревский В. А., Пахотин В. А. // Высокомолек. соед. 1975. Т. 17 А. С. 568.
98. Закревский В. А., Пахотин В. А. // Высокомолек. соед. 1983. Т. 25 А. С. 2647.
99. Закревский В. А., Пахотин В. А. // Физика твердого тела. 1978. Т. 20, № 2. С. 371–377.
100. Тохметов А. Т., Веттегрень В. И. // Письма ЖТФ. 1986. Т. 14. С. 1985.
101. Тохметов А. Т., Веттегрень В. И. // Физика прочности гетерогенных материалов. Л.: ФТИ АН СССР, 1988. С. 124.
102. Ермолаев В. Л., Бодунов Е. Н., Свешникова Е. Б., Шахвердов Т. А. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Л.: Наука, 1979. 309 с.
103. Агранович В. М., Галанин М. Д. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. М.: Наука. 1978. 383 с.
104. Майер Г. В., Плотников В. Г. // Опт. и спектр. 1979. Т. 47. Вып. 2. С. 310.
105. Jortner J., Rice S. A., Hochstrasser R. M. // Adv. Photochem. 1969. V. 7. P. 149.
106. Englman R., Jortner J. // Mol. Phys. 1970. V. 18. № 2. P. 145.
107. Бучаченко А. Л. // Успехи хим. 1979. Т. 48. Вып. 10. С. 1713.
108. Hunter T. F., Stock M. G., Webb N. // Faraday Trans., 2. 1979. N 5. P. 738.
109. Smith G. P., Barker J. R. // Chem. Phys. Lett. 1981. V. 78. № 2. P. 253.
110. Birks J. B. Photophysics of aromatic molecules. London: Wiley — Interscience. 1970.
111. Jamshidi G., Kumtler R. R. // Faraday Trans., 2. 1979. V. 75. № 8. P. 1205.
112. Лазерная спектроскопия атомов и молекул / Под ред. Г. М. Вальтера. М.: Мир, 1979. Глава 1.
113. Панфилов В. Н., Молин Ю. Н. Инфракрасная фотохимия // Успехи хим. 1978. Т. 47. Вып. 6. С. 967.
114. Баранов С. А., Коварский В. А. // Журн. прикл. спектр. 1980. Т. 32. Вып. 1. С. 175.

115. *Kosanetzky J., Vormann H., Dunnwald H., Rohrbeck W., Urban W.* // Chem. Phys. Lett. 1980. V. 70. № 1. P. 60.
116. *Kaldor A., Hall R. B., Cox D. M., Horsley J. A., Rabinowitz P., Kramer G. M.* // J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. № 16. P. 4465.
117. *Reiser Ch., Lussier Fr. M., Jensen C. C., Steinfeld J. I.* // J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. № 2. P. 350.
118. *Buechell J. L., Weitz E., Lewis F. D.* // J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. № 13. P. 3700.
119. *Bercovici T., Fisher E.* // J. Amer. Chem. Soc. 1964. V. 86. № 2. P. 5687.
120. *Калниньш К. К.* // Ж. Структ. Хим. 1998. Т. 39. № 5. С. 783–793.
121. *Schmidt M. W., Baldrige K. K., Boatz J. A. et al.* // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347–1363.
122. *Granovsky A. A.* // <http://classic.chem.msu.su/gran/games/index.html>.
123. Gaussian 09, Revision A.1 / M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
124. *Dunning T. H., Hay P. J.* // Methods of electronic structure theory / Ed. H. F. Shaefer III. New York: Plenum Press. 1977. P. 1–27.
125. *Giambiagi M., Giambiagi M., Grepel D. R., Heymann C. D.* // J. Chim. Phys. 1975. V. 72, N 1. P. 15–22.
126. *Giambiagi M. S. de, Giambiagi M., Jorge F. E.* // Z. Naturforsch. 1984. V. 39a. P. 1259–1273.
127. *McWeeny R.* // Rev. mod. Phys. 1960. V. 32. № 2. P. 335–369.
128. *McWeeny R.* // J. Chem. Phys. 1951. V. 19. P. 1614–1615.
129. *Mulliken R. S.* // Ibid. 1955. V. 23. P. 1833–1840.
130. *Дмитриев И. С., Семенов С. Г.* Квантовая химия — ее прошлое и настоящее. Развитие электронных представлений о природе химической связи. М.: Атомиздат. 1980. 160 с
131. *Takatsuka K., Fueno T., Yamaguchi K.* // Theoret. Chim. Acta. 1978. V. 48. P. 175–183.
132. *Тулуб А. В., Семенов С. Г.* Валентность (Современные аспекты старой проблемы). Л.: Знание, 1989. 32 с.
133. *Mayer I.* // Int. J. Quant. Chem. 1984. V. 26. P. 151–154.
134. *Мак-Вини Р., Сатклиф Б.* Квантовая механика молекул. М.: Мир, 1972. 381 с.

135. *Takatsuka K., Fueno T., Yamaguchi K.* // *Theoret. Chim. Acta.* 1978. V. 48. P. 175–183.
136. *Faustov V. I., Egorov M. P., Nefedov O. M., Molin Yu. N.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2000. V. 2. P. 4293–4297.
137. *Гольданский В. И., Трахтенберг Л. И., Флеров В. Н.* Туннельные явления в химической физике. М.: Наука, 1986. 292 с.
138. *Evans M. G., Polanyi M.* // *Trans. Faraday Soc.* 1938. V. 34. P. 11.
139. *Семенов Н. Н.* О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, 2 изд., М., 1958.
140. *Noam Agmon.* Quantitative Hammond postulate // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II.* 1978. V. 74. P. 388–404.
141. *Денисов Е. Т.* Новые эмпирические модели радикального отрыва // *Успехи химии.* 1997. Т. 66. № 10. С. 953–971.
142. *Шестаков А. Ф., Денисов Е. Т., Емельянова Н. С.* Полуэмпирический метод расчета геометрических параметров переходных состояний реакции присоединения радикалов // *Известия АН. Сер. Хим.* 2005. № 4. С. 886–893.
143. *Денисов Е. Т.* Модель реакции радикального присоединения как суперпозиции трех потенциальных кривых // *Кинетика и катализ.* 2008. Т. 49. № 3. С. 333–343.