

А. И. МИХАЙЛОВ

**О ВОЗМОЖНОЙ РОЛИ ТУННЕЛЬНОГО ЭФФЕКТА
В ПОСТ-РАДИАЦИОННЫХ РЕАКЦИЯХ В ТВЕРДЫХ
ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВАХ**

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 9 III 1970)

Одной из наиболее существенных особенностей элементарного акта химической реакции в твердой фазе является большое время взаимного контакта τ_m реагирующих частиц. Так, если в газе или жидкости обычно это время $\tau_m \sim 10^{-13} \div 10^{-10}$ сек., то в твердом теле часто $\tau_m \geq 1$ сек. Такое большое время взаимного контакта может привести к увеличению сечения реакции за счет подбарьерных переходов, в особенности если при этом переносится такая легкая частица, как электрон. Удобнее всего это продемонстрировать на примере реакции рекомбинации ионов, стабилизирующихся при низкотемпературном радиолизе.

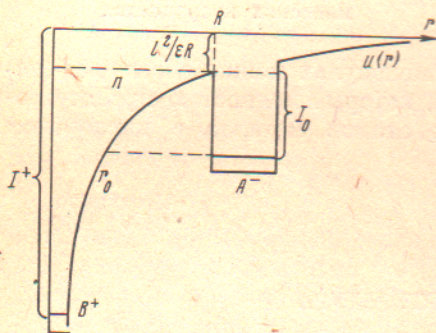


Рис. 1. Схема потенциального барьера для туннельного перехода электрона, стабилизированного в «ловушке» A^- при низкотемпературном радиолизе. I^+ — потенциал ионизации донорной молекулы В, I_0 — «глубина ловушки» (средство к электрону акцептора А), $u(r)$ — «кулоновский» потенциал от иона B^+ , R — расстояние между ионами B^+ и A^-

Будем считать, что электрон отрицательного иона A^- стабилизирован в «потенциальной яме» (для простоты, в одномерной и прямоугольной) глубиной I_0 (энергия средства к электрону) и находится в кулоновском поле положительного иона B^+ на расстоянии R от него (рис. 1). Если потенциал ионизации I^+ больше, чем I_0 , то туннельный переход электрона может привести к рекомбинации ионов. Проницаемость барьера (1)

Будем считать, что электрон отрицательного иона A^- стабилизирован в «потенциальной яме» (для простоты, в одномерной и прямоугольной) глубиной I_0 (энергия средства к электрону) и находится в кулоновском поле положительного иона B^+ на расстоянии R от него (рис. 1). Если потенциал ионизации I^+ больше, чем I_0 , то туннельный переход электрона может привести к рекомбинации ионов. Проницаемость барьера (1)

$$P \simeq \exp \left\{ -\frac{2}{\hbar} \int_{r_0}^R \sqrt{2m[u(r) - E]} dr, \quad (1) \right.$$

где в нашем случае $u(r) \simeq -e^2/\epsilon r$,

$-E \simeq I_0 + e^2/\epsilon R$, m , e — масса и заряд электрона, ϵ — диэлектрическая постоянная среды, \hbar — постоянная Планка, r_0 — определяется из равенства $u(r_0) = E$. После интегрирования получим:

$$P = \exp \left\{ -\frac{2R}{\hbar} \sqrt{2mI_0} \left[1 - \frac{e^2 \ln(\sqrt{I_0 \epsilon R e^{-2}} + \sqrt{1 + I_0 \epsilon R e^{-2}})}{\epsilon R \sqrt{I_0(I_0 + e^2/\epsilon R)}} \right] \right\}. \quad (2)$$

Если считать стабильными ионы с временем жизни $\tau_{кр} \geq 10^5$ сек., то можно оценить критическое «расстояние стабилизации» $R_{пр}$ или предельную концентрацию $n_{пр} \simeq R_{пр}^{-3}$ ионов относительно туннельного механизма рекомбинации из $\tau_{кр}^{-1} = \tau_{т}^{-1} \simeq \nu_0 P(R_{пр})$. Если в формуле (2) пренебречь вторым слагаемым в квадратных скобках, т. е. считать барьер прямоугольным, то можно получить простое соотношение:

$$R_{пр} \gtrsim R_{пр}^0 (\text{А}) = \lg(\tau_{т} \nu_0) / 0,45 \sqrt{I_0} \quad (\text{эВ}). \quad (3)$$

При низкотемпературном радиолизе твердых органических веществ ионы обычно стабилизируются в ловушках глубиной $I_0 \approx 1 \div 4$ эв (2^{-4}). Для этих значений I_0 и $\nu_0 \approx 10^{15}$ сек $^{-1}$ в табл. 1 приведены величины критических расстояний как в случае «прямоугольного» барьера, т. е. $R_{\text{пр}}^0$ из (3), так и в случае «кулоновского барьера» ($R_{\text{пр}}$) по полной формуле (2).

Таблица 1

Расстояния ($R_{\text{пр}}$) туннельного переноса электрона с частотой $\tau_T^{-1} \sim 10^{-5}$ сек $^{-1}$, частоты перемещения ν_m и коэффициенты диффузии D , при которых туннельный перенос электрона может произойти на расстоянии

$$R \approx 15 \text{ \AA}$$

I_0 , эв	0,5	1	2	3	4	5
$R_{\text{пр}}^0$, \AA	64	45	32	26	22,5	20
$e^2/R_{\text{пр}}^0$, эв	0,225	0,32	0,45	0,55	0,64	0,72
$R_{\text{пр}}$, \AA						
$\varepsilon = 1$	98	64	43	34	28	25
$\varepsilon = 2$	88	57	39	29	26	23
ν_m , сек $^{-1}$	10^{11}	10^8	10^5	10^3	1	10^{-1}
D , см 2 ·сек $^{-1}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-11}$	$4 \cdot 10^{-13}$	$4 \cdot 10^{-16}$	$4 \cdot 10^{-17}$

Как видно, отличие $R_{\text{пр}}^0$ от $R_{\text{пр}}$ для всех приведенных значений I_0 не превышает 30%. Кулоновская энергия при этом гораздо меньше «глубины» ловушки ($e^2/\varepsilon R_{\text{пр}}^0 < I_0$). Минимальные же расстояния, на которых могут стабилизироваться ионы составляют $\approx 30 \div 50$ \AA (2^0). Если при реакциях радикалов считают, что объем реакционной клетки $\nu_R^* \sim 10^{-24}$ см 3 (5) или предельная концентрация в модели изолирования $[R]_{\text{пр}} \leq 1/\nu_R^*$, то при стабилизации ионов надо, по-видимому, учитывать, что для них объем клетки стабилизации $\nu_I^* \geq R_{\text{пр}}^3$. Далее, в динамических условиях радиолиза (по аналогии со свободными радикалами) следует ожидать, что предельная концентрация ионов будет еще на 1—2 порядка меньше чем $1/\nu_I^*$. Таким образом, туннельный эффект может оказаться существенным фактором при объяснении низких предельных концентраций ионов, стабилизирующихся при низкотемпературном радиолизе. Обычно $[I_{\text{пр}}] \leq 10^{19} \div 10^{17}$ см $^{-3}$ ($4, 7$), тогда как $[R]_{\text{пр}} \approx 5 \cdot 10^{20} \div 10^{19}$ см $^{-3}$ ($6, 8$).

Для радиационных реакций в конденсированном состоянии туннельные переходы могут привести к своеобразным химическим и кинетическим эффектам. Поскольку перемещение реагентов в бимолекулярных твердофазных реакциях происходит обычно с весьма малыми частотами ($\nu_m \sim 1$ сек $^{-1}$), то частицы с разноименными зарядами (A^- , B^+), приблизившись на $20 \div 30$ \AA, могут прорекомбинировать благодаря туннельному переходу электрона, пока они еще не встретились в реакционной клетке ν_{AB}^* и между ними еще находится несколько слоев нейтральных молекул матрицы M ($A^- + M + B^+ \rightarrow A + M + B$). Дальнейшая реакция (если она и произойдет) будет идти уже по гомолитическому механизму. В табл. 1 приведены значения частот перемещения реагентов ν_m и коэффициентов диффузии $D \approx 4 \cdot 10^{-16} \nu_m$ см 2 ·сек $^{-1}$, при которых может быть сорван электрон на расстоянии $R_c \approx 15$ \AA. Как видно, эффект срыва электрона и разделение во времени зарядовой рекомбинации и дальнейшей химической реакции может наблюдаться и в вязких жидкостях. Таким образом, туннельный эффект может изменить механизм реакции и образование конечных продуктов радиолиза.

Роль туннельного эффекта в химических реакциях обсуждалась неоднократно, начиная с первых лет появления квантовой механики (см. например, ($9, 10$)) и до самого последнего времени, особенно в связи с концепцией слабых взаимодействий при переносе электрона ($11, 12$). Механизм туннельного переноса электрона теоретически часто рассматривается при перезарядке ионов переменной валентности в сильных электролитах (на-

пример, $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$). Однако обычно рассматривают туннельные переходы электрона на расстоянии $3 \div 5 \text{ \AA}$ (¹⁴). Поскольку в жидкостях с малой вязкостью (водные растворы и др.) $\nu_m \sim 10^{12} \div 10^{11} \text{ сек}^{-1}$, то, как мы видели, срыв электрона действительно может наблюдаться лишь на столь малых расстояниях. Экспериментально же выделить роль подбарьерной проницаемости в «чистом виде» пока не удавалось. Поэтому выяснение роли туннельных переходов в реакции рекомбинации стабилизированных ионов представляет принципиальный интерес.

Использованная модель, конечно, нуждается в дальнейшем рассмотрении: переход к 3-мерному случаю уменьшит ν_0 на 1—2 порядка; учет периодического потенциала решетки может, наоборот, увеличить P . При учете эффектов связанного состояния, в величину P войдут члены, обусловленные электрон-вибронным (и фононным) взаимодействием. Однако, как и для оптических переходов, вследствие огромной плотности уровней у больших молекул, можно ожидать, что они окажутся заметно отличными от нуля. Температурная зависимость $P(T)$ будет также обусловлена структурой электронно-колебательных уровней A^- (здесь же учтены лишь нулевые колебания электрона в ловушке). Несмотря на перечисленные выше и другие приближения и на очевидную необходимость более строгого анализа, представлялось целесообразным рассмотреть этого вопроса на приведенном полуколичественном уровне, так как это должно стимулировать экспериментальные исследования и уже сейчас позволяет предсказать некоторые специфические эффекты. Так, например, при увеличении концентрации ловушек (при $[A] \geq I_{пр}$) может наблюдаться уменьшение вероятности стабилизации электрона, так как если расстояние между ловушками будет меньше $R_{пр}$, то электрон, туннелируя из одной ямы в другую, будет скатываться к B^+ .

Прежде всего, естественно, необходимо было бы провести более систематические исследования кинетики накопления и величины предельной концентрации ионов, стабилизирующихся при низкотемпературном радиоллизе при разных глубинах ловушки. Удобнее всего эти исследования провести на ион-радикальных объектах методом э.п.р., так как он позволяет получить непосредственные сведения об абсолютной концентрации ион-радикалов, а также о расстояниях между ними, т. е. их локальную концентрацию. Отличительной чертой туннельных процессов является их слабая температурная зависимость (¹⁰). При этом для кинетических констант будут наблюдаться малые эффективные значения энергии активации E и предэкспоненциального множителя K_0 , т. е. возникает своего рода отрицательный компенсационный эффект, в противоположность положительному компенсационному эффекту с сильно завышенными эффективными значениями E и K_0 (см., например, (¹³)). В последнее время в литературе появились данные с подобными константами для реакций сольватированного электрона в водных растворах (¹⁵), для гибели парамагнитных центров и ион-радикальной природы (^{16, 20, 21}), для изомеризации радикальных пар, сопровождающейся переносом протона (¹⁷), и др.

При экспериментальном исследовании пострекомбинации ионов мы будем иметь набор процессов с различными константами скорости τ_r^{-1} . Кинетическая кривая гибели при этом будет выходить на горизонтальное плато, поэтому для определения физических параметров можно будет использовать формализм, развитый в (¹⁸) для случая «ступенчатой» рекомбинации радикалов. Роль параметра распределения здесь будет уже играть не энергия активации E , а расстояние при туннельном переходе. Наиболее идеальным объектом для исследования кинетики туннельной рекомбинации явились бы конечно ион-радикальные (ионные) пары на фиксированном расстоянии ($A^- \dots B^+$). Близко расположенные пары (с малым временем жизни) удобно, по-видимому, было бы изучать спектроскопическими методами. Недавно (¹⁹) исследовался облученный малиновый ангидрид. Полученные спектры э.п.р. авторы приписывают стабильным при 77° К ион-ради-

кальным парам, находящимся на расстоянии $5,5 \text{ \AA}$ ($M^+ \dots M^-$). Однако в свете проведенных оценок к этим данным теперь надо относиться с большой осторожностью.

Таким образом, проведенные оценки показывают, что критические расстояния, на которых продолжительное время могут находиться ионы, а также их предельные концентрации $[I]_{пр}$ близки к экспериментально наблюдаемым и, следовательно, туннельный механизм рекомбинации, по-видимому, действительно может оказаться определяющим как при стабилизации зарядов в твердой органической матрице в условиях низкотемпературного радиолиза, так и в дальнейших пострadiaционных реакциях. Уже сейчас можно предложить ряд экспериментов, позволяющих выделить роль туннельного эффекта в рассматриваемых явлениях. В итоге следует еще раз подчеркнуть, что туннельный эффект может иметь место не только для рекомбинации ионов, но и в других реакциях, сопровождающихся переносом электрона (ионная полимеризация и др.), и для них, так же как и в рассмотренных примерах, необходимо учитывать большое время взаимного контакта реагентов в конденсированном состоянии.

В заключение автор приносит глубокую благодарность В. И. Гольданскому за постоянное внимание к работе, а также Л. А. Блюменфельду, Я. С. Лебедеву, В. Г. Никольскому, Е. Л. Франкевичу за обсуждение результатов.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
2 III 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. Д. Ландау, М. И. Лифшиц, Квантовая механика, М., 1965. ² В. Л. Тальрозе, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 369. ³ В. Г. Никольский, В. А. Точин, ФТТ, 5, 2248 (1963). ⁴ Е. Л. Франкевич, Усп. хим., 35, № 7, 1161 (1966). ⁵ Я. С. Лебедев, Кинетика и катализ, 8, 245 (1967). ⁶ Н. Я. Бубен, И. И. Чхеидзе, Журн. хим. общ. им. Д. И. Менделеева, 11, 228 (1966). ⁷ В. А. Точин, В. Г. Никольский, Н. Я. Бубен, ДАН, 176, 1100 (1967). ⁸ Г. К. Васильев, В. Л. Тальрозе, Кинетика и катализ, 4, 497 (1963). ⁹ D. G. Bourgin, Proc. Nat. Acad. Sci. Washington, № 15, 357 (1929); R. P. Bell, Proc. Roy. Soc., 139, 466 (1933); 148, 241 (1935); 158, 128 (1937). ¹⁰ В. И. Гольданский, ДАН, 124, 1261 (1959), 127, 1037 (1959). ¹¹ В. В. Воеводский, Физика и химия элементарных химических процессов, «Наука», 1969. ¹² Л. А. Блюменфельд, В. И. Гольданский и др., ЖСХ, 8, 854 (1967). ¹³ Я. С. Лебедев, Ю. Д. Цветков, В. В. Воеводский, Кинетика и катализ, 1, 496 (1960). ¹⁴ Сборн. Современные аспекты электрохимии, ред. Дж. Бокрис, М., 1967. ¹⁵ M. Anbar, E. I. Hart, Advances in Chem. Series, 81, 79 (1968). ¹⁶ А. Т. Корицкий, А. В. Зубков, Я. С. Лебедев, Тр. Хим. высоких энергий, 3, 387 (1969). ¹⁷ О. Е. Якимченко, Я. С. Лебедев, Тр. Всесоюз. конф. по радиационной химии и радиационной биохимии, Обнинск, 1969, стр. 15. ¹⁸ А. И. Михайлов, Я. С. Лебедев, Н. Я. Бубен, Кинетика и катализ, 6, 48 (1965). ¹⁹ M. Iwasaki, V. Eda, Ehem. Phys. Lett., 2, 210 (1968). ²⁰ H. Tsujikawa, K. Fueki, Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 2210 (1965). ²¹ Б. Г. Ершов, Е. Л. Цейтлин, Хим. высоких энергий, 4, 186 (1970).