

УДК 541.15

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Р. Ф. ХАЙРУТДИНОВ, А. И. МИХАЙЛОВ, К. И. ЗАМАРАЕВ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НА БОЛЬШИХ РАССТОЯНИЯХ В РЕАКЦИЯХ ТЕРМАЛИЗОВАННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ С АКЦЕПТОРАМИ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 10 II 1971)

В последнее время появились экспериментальные данные, указывающие на важную роль взаимодействия на больших расстояниях в реакциях электрона. Так, в работе (1) было показано, что вследствие туннельного эффекта электрона e_{tr}^- , стабилизированные в щелочных матрицах могут реагировать с акцепторами, удаленными от них на расстояния в десятки ангстрем. Задачей настоящего исследования является поиск взаимодействия на больших расстояниях в реакциях термализованных электронов e_t^- с различными акцепторами. Потенциальные барьеры, которые должны преодолеть e_t^- при движении к акцептору, должны быть ниже, чем для e_{tr}^- . Поэтому ожидалось, что туннельный эффект сможет обеспечить еще более эффективный перенос e_t^- к А, чем в случае e_{tr}^- .

Для решения поставленной задачи была изучена зависимость от концентрации акцептора [А] радиационного выхода G стабилизированных электронов e_{tr}^- в 10 М обезгаженных застеклованных водных (бидистиллят) растворах NaOH марки х.ч., облученных на γ -источнике Co^{60} (мощность дозы ~ 5 Мрад/час) при 77° К. Величина G определялась из линейных участков кривых накопления e_{tr}^- . Концентрация e_{tr}^- измерялась по спектрам э.п.р. с помощью спектрометра трехсантиметрового диапазона типа ЭПР-2ИХФ. В качестве акцепторов использовались комплексы переходных металлов $Co^{III}(en)_3$, $Cu^{II}(en)_2$, $Ni^{II}(en)_2$, $Pb^{II}(ЭДТА)$ и $Fe^{III}(CN)_6$ (en — этилендиамин, ЭДТА — этилендиаминтетраацетат ион). $Co^{III}(en)_3$ и $Fe^{III}(CN)_6$ вводились в раствор в виде солей $Co(en)_3Cl_2$ и $K_3Fe(CN)_6$, а $Cu^{II}(en)_2$, $Ni^{II}(en)_2$ и $Pb^{II}(ЭДТА)$ — путем приливания en или соли $Na_2ЭДТА$ к растворам $CuCl_2$, $NiCl_2$ или $PbCl_2$.

Как известно, реакции захвата e_t^- акцепторами А конкурируют с реакцией их захвата ловушками Т щелочной матрицы (2, 4).



Исходя из этой схемы, можно получить простое уравнение (3):

$$G_0 / G - 1 = k_2[A] / k_1[T], \quad (3)$$

связывающее радиационный выход e_{tr}^- в присутствии G и в отсутствие G_0 акцептора, концентрации акцептора [А] и ловушек [Т], а также константы скорости k_1 и k_2 реакций (1) и (2). Из уравнения (3) видно, что измерение зависимости G от [А] для разных акцепторов позволяет судить об их относительной реакционной способности.

Типичные концентрационные зависимости параметра $G_0 / G - 1$ от [А] для исследованных акцепторов приведены на рис. 1. Как видим, при малых [А] эта зависимость является линейной. Однако при дальнейшем увеличении [А] она становится значительно более крутой. При этом отклонение от линейности наблюдается тем раньше, чем больше наклон соответствующей кривой в линейном участке. Аналогичный эффект наблю-

дался ранее в работах ^(2, 3) для акцепторов KNO_3 , NaNO_2 и акриламида (АА) в различных матрицах. Данные для АА ⁽³⁾ также приведены на рис. 1. В случае Pb^{II} (ЭДТА), Ni^{II} (en)₂ и Fe^{III} (CN)₆ не удается выйти за пределы линейного участка из-за ограниченной растворимости соответствующих соединений.

В работах ⁽²⁻⁴⁾ отклонение от линейности формально объяснялось уменьшением концентрации ловушек при увеличении концентрации акцептора. Однако физической модели, позволяющей понять природу такого воздействия акцептора на выход e_{tr}^- , в этих работах предложено не было. Наблюдаемые на опыте зависимости G от $[\text{A}]$ можно объяснить, предположив, что акцепторы могут захватывать электроны на больших расстояниях R^* .

Пусть А будет значительно более сильным акцептором, чем ловушки Т*, так что Т не сможет конкурировать с А за захват электрона e_{tr}^- , если расстояние между Т и А будет меньше R^* . Тогда качественно ясно, что радиационный выход e_{tr}^- должен резко устремиться к нулю при таких концентрациях акцептора, при которых могут перекрываться эффективные реакционные объемы ($v^* \sim (R^*)^3$) соседних частиц А, т. е. при выполнении условия $v^*[\text{A}] \sim 1$. Для наиболее сильных акцепторов резкое уменьшение G наблюдается уже при $[\text{A}] \sim 10^{-2}$ мол/л, откуда следует, что R^* должно достигать десятков ангстрем. Более строго этот эффект можно учесть в рамках вероятностной модели захвата термализованных электронов ловушками.

В предположении о хаотическом (а) или равномерном (б) распределении ловушек и частиц акцептора в образце, вероятность захвата e_{tr}^- ловушкой можно представить в виде:

$$P = e^{-v_A^*[\text{A}]} \left\{ (1 - e^{-v_T^*[\text{T}]}) + e^{-v_T^*[\text{T}]} \frac{v_T^*[\text{T}] e^{-v_A^*[\text{A}]}}{v_A^*[\text{A}] + v_T^*[\text{T}] e^{-v_A^*[\text{A}]}} \right\} \quad (4a)$$

$$P = (1 - v_A^*[\text{A}]) \left\{ v_T^*[\text{T}] + (1 - v_T^*[\text{T}]) \frac{v_T^*[\text{T}] [1 - v_A^*[\text{A}]]}{v_A^*[\text{A}] + v_T^*[\text{T}] [1 - v_A^*[\text{A}]]} \right\}; \quad (4б)$$

здесь v_A^* и v_T^* — эффективные реакционные объемы для частиц А и ловушек Т. При попадании термализованного электрона в эти объемы в окрестности А или Т вероятность его реакции с А или Т становится равной единице. Формулы (4а) и (4б) получены в предположении, что ловушки, находящиеся внутри объемов v_A^* , не могут конкурировать с А за электрон. Множители $e^{-v_A^*[\text{A}]}$ и $(1 - v_A^*[\text{A}])$ есть вероятности того, что в момент своего образования e_{tr}^- не окажется в окрестности А. Первые слагаемые в фигурных скобках есть вероятности того, что e_{tr}^- в момент образования окажется в окрестности Т. Вторые слагаемые — вероятности захвата ловушкой тех e_{tr}^- , которые в момент образования не находились в окрестности Т.

С учетом (4а) и (4б) для зависимости от $[\text{A}]$ радиационнохимического выхода e_{tr}^- вместо формулы (3) получаем выражения:

$$\frac{G_0}{G} = \frac{1}{P} = e^{+v_A^*[\text{A}]} \left(1 - \frac{v_A^*[\text{A}] e^{-v_T^*[\text{T}]}}{v_A^*[\text{A}] + v_T^*[\text{T}] e^{-v_A^*[\text{A}]}} \right)^{-1}, \quad (5a)$$

$$\frac{G_0}{G} = \frac{1}{P} = 1 + \frac{v_A^*[\text{A}]}{v_T^*[\text{T}] (1 - v_A^*[\text{A}])}. \quad (5б)$$

* Это условие выполняется для всех акцепторов, использованных в данной работе.

Как видно из (5а) и (5б), при $v_A^*[A] \ll 1$, т. е. при очень низких концентрациях акцептора, зависимости между G_0/G и $[A]$ должны быть линейными:

$$\frac{G_0}{G} = 1 + e^{-v_T^*[T]} \frac{v_A^*}{v_T^*[T]} [A], \quad (6a)$$

$$\frac{G_0}{G} = 1 + \frac{v_A^*}{v_T^*[T]} [A]. \quad (6б)$$

Однако, при увеличении $[A]$ должно иметь место отклонение от линейности, что и наблюдается в действительности. С помощью формул (6) из линейного участка кривых рис. 1 можно определить параметр

$$X = e^{-v_T^*[T]} \frac{v_A^*}{v_T^*[T]} \text{ (а) или } X = \frac{v_A^*}{v_T^*[T]} \text{ (б)}.$$

Затем, зная X , с помощью формул (5) из одной точки нелинейного участка можно найти порознь значения v_A^* и $v_T^*[T]$.

Из такого расчета для кривой выхода e_{ir}^- в присутствии $\text{Cu}^{II}(\text{en})_2$ были получены значения $v_A^* = 9,2 \cdot 10^4 \text{ Å}^3$ и $v_T^*[T] = 0,4$ (а) и $v_A^* =$

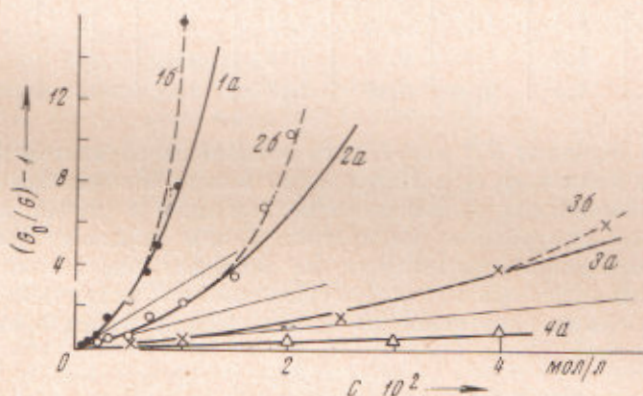


Рис. 1. Зависимость G_0/G от концентрации добавленного акцептора в стеклообразном щелочном льду (77°K , 10 M); случайное распределение (а) и равномерное распределение (б): 1 — $\text{Co}^{III}(\text{en})_3$; 2 — $\text{Cu}^{II}(\text{en})_2$; 3 — акриламид (данные (3)); 4 — $\text{Ni}^{II}(\text{en})_2$

$= 5,8 \cdot 10^4 \text{ Å}^3$ и $v_T^*[T] = 0,25$ (б). Величина $v_T^*[T]$ зависит только от свойств матрицы и, следовательно, должна быть одинаковой для всех акцепторов. Поэтому, зная $v_T^*[T]$, можно определить v_A^* для остальных акцепторов из линейных участков кривых рис. 1. При этом нелинейные участки кривых должны описываться автоматически с помощью тех же значений v_A^* . На рис. 1 сплошными (а) и штриховыми (б) линиями обозначены результаты экстраполяции линейных участков кривых $G_0/G = f([A])$ для $\text{Co}^{III}(\text{en})_3$ (кривая 1) и АА (кривая 3) в нелинейную область с помощью формул (5), значения $v_T^*[T] = 0,4$ (а), $v_T^*[T] = 0,25$ (б) и величин v_A^* , найденных из линейного участка соответствующих зависимостей. Как видим, модель равномерного распределения согласуется с экспериментальными данными несколько лучше, чем модель случайного распределения. Однако для окончательного вывода о характере распределения необходимы дальнейшие эксперименты.

Значения v_A^* для разных акцепторов, соответствующие им радиусы эффективного захвата e_i^- этими акцепторами ($v_A^* = \frac{4}{3}\pi(R_A^*)^3$), а также концентрации, при которых акцепторы будут захватывать практически все электроны образца ($c_A^* \sim 1/v_A^*$), суммированы в табл. 1. Для срав-

нения там же приведены константы скорости k реакций тех же акцепторов с сольватированными электронами в жидких водных растворах. Из табл. 1 видно, что значения ν_A^* и R_A^* , полученные в рамках различных моделей, совпадают по порядку величины. При этом наблюдается определенная корреляция между значениями ν_A^* и k . Кроме того, для всех исследованных акцепторов R_A^* значительно превосходит их ван-дер-ваальсовый радиус ($r \sim 3,5 \text{ \AA}$), а также характерный размер элементарной ячейки матрицы $\bar{\lambda} \sim 3 \text{ \AA}$.

Таблица 1

Параметры ν^* , ϵ^* , R^* и k для различных акцепторов; случайное распределение (а), равномерное распределение (б)

Акцептор	$\nu^* \cdot 10^{-4}, \text{ \AA}^2$		$\epsilon^*, \text{ мол/л}$		$R^*, \text{ \AA}$		$k \cdot 10^{-10}, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$
	а	б	а	б	а	б	
$\text{Co}^{\text{III}}(\text{en})_3$	21	13	0,008	0,013	37	31	8,2
$\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2$	9,2	5,8	0,02	0,03	28	25	—
AA	3,3	2,3	0,042	0,07	20	17	1,8
$\text{Ni}^{\text{II}}(\text{en})_2$	2,4	1,5	0,06	0,11	18	15	0,8
$\text{Pb}^{\text{II}}(\text{ЭДТА})_2$	1,8	1,1	0,09	0,15	16	13	0,38
$\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$	1,5	0,95	0,10	0,17	15	12	0,3

Большие значения R_A^* могут быть объяснены переносом электрона по туннельному механизму (¹). Корреляция между значениями k и ν_A^* указывает на возможность туннельного механизма и в случае реакций сольватированного электрона в жидкостях. Таким образом, предположение о захвате электронов акцепторами на больших расстояниях позволяет объяснить наблюдаемые на опыте зависимости радиационного выхода стабилизированных электронов от концентрации акцепторов в твердых матрицах.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
9 II 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. И. Замараев, Р. Ф. Хайрутдинов и др., ДАН, 199, № 3 (1971).
² Л. Т. Бугаенко, О. С. Поволоцкая, Хим. высоких энергий, 1, 480 (1967).
³ Н. Насе, L. Kevan, J. Phys. Chem. 74, 3358 (1970). ⁴ И. А. Батюк, Е. Н. Борисова и др., Хим. высоких энергий, 4, 143 (1970).