

УДК 541.53:541.127.1

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

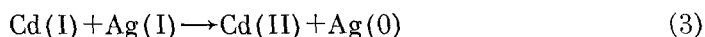
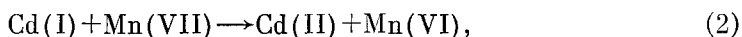
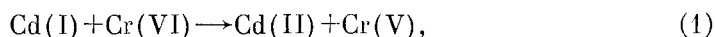
Р. Ф. ХАЙРУТДИНОВ, К. И. ЗАМАРАЕВ

**ТУННЕЛЬНЫЙ ПЕРЕНОС ЭЛЕКТРОНА НА БОЛЬШИЕ
РАССТОЯНИЯ В РЕАКЦИЯХ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОЙ
ВАЛЕНТНОСТИ
В КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФАЗЕ**

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 4 II 1975)

В работах (¹⁻³) был обнаружен туннельный перенос электрона на большие расстояния в реакциях захваченных электронов, анион-радикалов и возбужденных молекул. В настоящем сообщении приводятся данные, свидетельствующие о важной роли этого эффекта в реакциях переноса электрона между ионами металлов в стеклообразных матрицах.

Была изучена кинетика при 77° К реакций



в стеклообразных водных растворах серной кислоты (6*M*), содержащих 0,05 *M* или 0,16 *M* CdSO_4 и различные концентрации $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (0÷0,03 *M*), KMnO_4 (0÷0,05 *M*) или AgNO_3 (0÷0,06 *M*). Одновалентный кадмий получали γ -облучением растворов ($D=10^{19}$ эв/мл). Кинетика реакций (1)–(3) изучалась по уменьшению во времени амплитуды характерного сигнала э.п.р. Cd(I) (⁴). В отсутствие добавок Cr(VI) , Mn(VII) или Ag(I) амплитуда сигнала э.п.р. Cd(I) практически не менялась во времени (прямая 1 рис. 1). Однако при добавлении этих акцепторов наблюдалась гибель Cd(I) , скорость которой не зависела от концентрации Cd(II) и росла с увеличением концентрации Cr(VI) , Mn(VII) и Ag(I) . Для образцов, содержащих Cr(VI) , интенсивность сигнала э.п.р. Cr(V) увеличивалась во времени как для облученных образцов, содержащих Cd(II) , так и в контрольных опытах в отсутствие Cd(II) . Такое увеличение интенсивности сигнала Cr(V) можно, например, объяснить постепенной перестройкой первоначально образовавшихся в результате захвата электронов комплексов Cr(V) из состояния с ненаблюдаемым в состоянии с наблюдаемым спектром э.п.р. или же реакцией Cr(VI) с какими-то другими электронодоновыми продуктами радиолиза.

Для образцов, содержащих Cd(II) и Ag(I) , наряду с гибелью Cd(I) наблюдалось уменьшение интенсивности сигнала э.п.р. анион-радикалов $\text{SO}_4^{\cdot-}$, что обусловлено, по-видимому, туннельным переносом электрона от Ag(I) к $\text{SO}_4^{\cdot-}$ (²). Количественный анализ кривых гибели $\text{SO}_4^{\cdot-}$ и Cd(I) в присутствии AgNO_3 затруднен частичным наложением спектра э.п.р. радикалов NO_2 , образующихся при радиолизе, на спектры э.п.р. Cd(I) и $\text{SO}_4^{\cdot-}$.

Понижение температуры образцов, содержащих 0,16 *M* Cd(II) и 0,06 *M* Cr(VI) , γ -облученных при $T=77^\circ\text{K}$, от 77 до 4,2° К приводит к снижению скорости гибели Cd(I) и полному торможению роста интенсивности сигнала э.п.р. Cr(V) . На скорость реакции (2) не влияет понижение температуры до 4,2° К (см. рис. 1). Независимость от температуры скорости реакции (2)

и слабая температурная зависимость скорости реакции (1) в интервале 4,2÷77° К свидетельствуют о туннельном механизме реакций (1)–(2).

Зависимость концентрации Cd(I) от времени и концентрации добавок при туннельном механизме реакций (1)–(2) должна описываться следующим выражением ⁽³⁾:

$$\frac{n(t, c)}{n(t, 0)} = \exp \left[-\frac{\pi a^3}{6} c \cdot \ln^3(vt) \right], \quad (4)$$

где $n(t, c)$ — концентрация Cd(I) в момент времени t , c — концентрация Cr(VI) или Mn(VII), а v — параметры в выражении для зависимости константы скорости туннельной реакции от расстояния R между реагентами

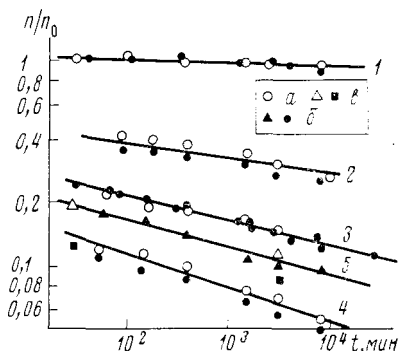
$$k_t = v \exp(-2R/a). \quad (5)$$

Параметры a и v , рассчитанные из кривых гибели Cd(I) аналогично ⁽⁶⁾, путем нахождения минимума дисперсии

$$\sigma^2 = \sum_{i=1}^M [n(t_i)_{\text{эксп}} - n(t_i)_{\text{теор}}]^2 \quad (6)$$

как функции трех параметров v , a и c , оказались равными $v = 10^{12}$ сек⁻¹, $a = (1,4 \pm 0,2)$ Å для реакции (1) и $v = 10^{14}$ сек⁻¹, $a = (1,3 \pm 0,2)$ Å для реак-

Рис. 1. Зависимость концентрации Gd(I) от времени t и концентрации добавок Cr(VI) или Mn(VII) в водно-сернокислом (6 M H₂SO₄) стекле, γ-облученном при 77° К, $D = 10^{19}$ эв/мл. a — [Cd(II)] = 0,05 M, $T = 77^\circ$ К; δ — [Cd(II)] = 0,16 M, $T = 77^\circ$ К; ϵ — [Cd(II)] = 0,16 M, образцы облучались при 77° К, хранились при 4,2° К, запись спектров э.п.р. осуществлялась при 77° К. 1 — без добавок; 2 — [Cr(VI)] = 0,02 M; 3 — [Cr(VI)] = 0,04 M; 4 — [Cr(VI)] = 0,06 M; 5 — [Mn(VII)] = 0,05 M



ции (2), т. е. имеют разумные для туннельных реакций значения. Однако эти параметры возможно являются средними эффективными характеристиками, так как нельзя исключить, что в реакциях (1) и (2) участвуют несколько типов комплексов, например, содержащих в координационной сфере различное число анионов SO₄²⁻. Теоретические кривые гибели Cd(I), соответствующие найденным значениям v и a для реакций (1) и (2), представлены на рис. 1. Независимость скорости гибели Cd(I) от концентрации CdSO₄ в интервале концентраций 0,05–0,16 M позволяет исключить прыжковый механизм переноса электрона по частицам Cd(II).

Добавление эффективных акцепторов электронов CoSO₄ и NiSO₄ вплоть до концентраций 0,1 M не приводит к гибели Cd(I) во времени и не влияет на радиационный выход Cd(I). Добавление Ni(NH₃)₆Cl₂ или Ti₂SO₄ (концентрации 0,02 M и 0,1 M соответственно) также не приводит к гибели Cd(I), однако снижает радиационный выход Cd(I). Отсутствие реакций переноса электрона с Cd(I) на эти акцепторы объясняется возможно тем, что в стеклообразных водно-сернокислых матрицах окислительно-восстановительный потенциал $E^0[\text{Cd(I)}/\text{Cd(II)}] > E^0[\text{Co(I)}/\text{Co(II)}]$, $E^0[\text{Ni(I)}/\text{Ni(II)}]$, $E^0[\text{Ti(0)}/\text{Ti(I)}]$, в то время как $E^0[\text{Cd(I)}/\text{Cd(II)}] < E^0[\text{Cr(V)}/\text{Cr(VI)}]$, $E^0[\text{Mn(VI)}/\text{Mn(VII)}]$, $E^0[\text{Ag(0)}/\text{Ag(I)}]$. Падение выхода Cd(I) в присутствии Ni(NH₃)₆Cl₂ и Ti₂SO₄ объясняется, по-видимому, захватом этими добавками электронов — предшественников Cd(I). Отсутствие влияния CoSO₄

и NiSO_4 на радиационный выход Cd(I) может быть связано либо с их малой эффективностью по сравнению с Cd(II) в захвате электронов, либо с протеканием реакций переноса электрона из возбужденных состояний Co(I)SO_4 и Ni(I)SO_4 на Cd(II) . Возможность реакций такого типа была экспериментально доказана в (7).

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о возможности туннельного переноса электрона в реакциях металлов переменной валентности в стеклообразных матрицах.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
14 I 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ K. J. Zamaraev, R. F. Khairutdinov, Chem. Phys., v. 4, 181 (1974). ² P. Ф. Хайрутдинов, Р. Б. Жутковский, К. И. Замаев, ФТТ, т. 17, № 3, 929 (1975). ³ Р. Б. Жутковский, Р. Ф. Хайрутдинов, К. И. Замаев, Хим. высоких энергий, т. 7, 558 (1973)
⁴ P. N. Moorthy, J. J. Weiss, Nature, v. 201, 1317 (1964). ⁵ В. Н. Пармон, Р. Ф. Хайрутдинов, К. И. Замаев, ФТТ, т. 16, 2572 (1974). ⁶ Р. Ф. Хайрутдинов, Н. А. Садовский и др., ДАН, т. 220, № 4 (1975). ⁷ Р. Б. Жутковский, Канд. дисс., М., (1974).