

ВЛИЯНИЕ АГРЕГАТНОГО СОСТОЯНИЯ НА ПРОЦЕСС ЗАХВАТА
КВАЗИСВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ РАСТВОРЕННЫМ ВЕЩЕСТВОМ

© 2013 г. Ю. Д. Перфильев, В. М. Бяков, Л. А. Куликов, С. В. Степанов

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

119899, Москва, Воробьевы горы

E-mail: lakulikov@mail.ru

Поступила в редакцию 17.01.2013 г.

Методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии в замороженных при 80 К спиртовых растворах тетрахлорида углерода исследована его реакционная способность по отношению к квазисвободным электронам, возникающим при распаде атомов ^{57}Co . Обнаружено, что увеличение концентрации CCl_4 вплоть до 10 М слабо влияет на выходы ионов $^{57}\text{Fe}^{2+}$ и $^{57}\text{Fe}^{3+}$ — продуктов распада атомов ^{57}Co . Инертность молекул CCl_4 интерпретирована как следствие изменения энергетического состояния квазисвободных трековых электронов, возникающих при замораживании спиртового раствора. Данный эффект подавляет реакцию захвата трекового электрона, протекающую по механизму диссоциативного присоединения, а также повышает энергию основного состояния квазисвободного электрона (при переходе к замороженной матрице), что радикально изменяет энергетический баланс реакции захвата электрона по сравнению с жидкой средой и соответственно уменьшает константу скорости его захвата молекулами CCl_4 .

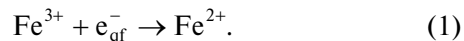
DOI: 10.7868/S0023119713040133

Эмиссионная мессбауэровская спектроскопия изучает валентные состояния и вероятности образования продуктов радиоактивных превращений материнских атомов [1]. Примерами продуктов могут служить ионы, возникающие после распада ^{57}Co и $^{119\text{m}}\text{Sn}$, которые в ничтожных концентрациях вводятся в исследуемую твердофазную систему. В результате β -распада их ядер (соответственно электронного захвата и конвертированного изомерного перехода) возникают возбужденные дочерние атомы, ^{57}Fe или ^{119}Sn , с возбужденными короткоживущими электронными оболочками и сравнительно долгоживущими возбужденными ядрами. Спустя 10^{-15} – 10^{-14} с атомы испускают по несколько оже-электронов ($n \leq 7$) с энергиями от сотен до нескольких кэВ и общей энергией ~ 6 кэВ, превращаясь соответственно в n -кратно заряженные катионы $^{57}\text{Fe}^{n+}$ и $^{119}\text{Sn}^{n+}$. Производимая оже-электронами ионизация приводит к образованию двух-трех сотен ион-электронных пар в сфероидальной нанометровой окрестности катиона [2–4]. Подобное скопление согласно принятой в радиационной химии терминологии представляет собой очень крупный блок. Мы назвали его оже-блобом.

Спустя $\sim 10^{-7}$ с и 10^{-8} с, возбужденные ядра $^{57}\text{Fe}^{n+}$ и $^{119}\text{Sn}^{n+}$ соответственно испускают по мессбауэровскому γ -кванту, которые детектируются спектрометром. Существенно, что энергия кванта зависит от числа электронов, имеющих к этому времени

в оболочке катиона и, таким образом, несет информацию о заряде катиона, $n(t)$, на момент t испускания кванта. Заряд определяется различными взаимодействиями катиона с молекулами среды и многочисленными электронами оже-блоба.

Ввиду большого сродства к электрону, значительно превосходящего первый потенциал ионизации молекул среды, нейтрализации катиона поначалу происходит путем отрыва им электронов от соседних молекул. К моменту испускания γ -кванта ($\sim 10^{-7}$ с) ион $^{57}\text{Fe}^{n+}$, например, успевает частично восстановить свою электронную оболочку и оказывается в одном из своих стабильных состояний в виде $^{57}\text{Fe}^{3+}$ -иона. Последующее восстановление его происходит не посредством отрыва очередного электрона от одной из соседних молекул, а в результате рекомбинации $^{57}\text{Fe}^{3+}$ с одним из квазисвободных электронов оже-блоба [2–4]:



Наличие в среде молекул акцептора S квазисвободных электронов приводит к реакции захвата электронов оже-блоба,



уменьшающей восстановление иона $^{57}\text{Fe}^{3+}$.

Исследование конкуренции реакций (1) и (2), проявляющейся в различном соотношении меж-

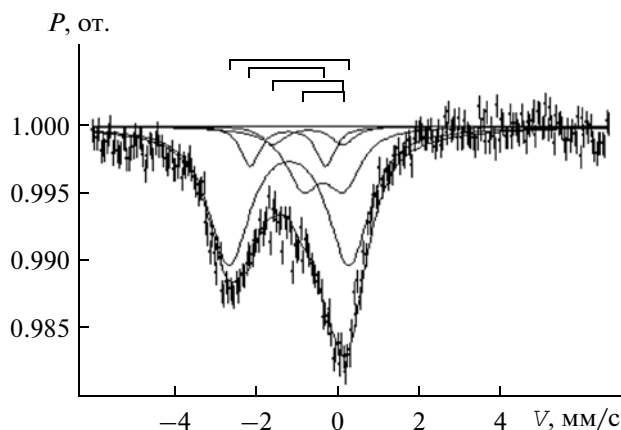
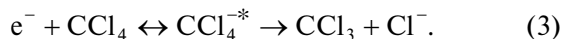


Рис. 1. Спектр ^{57}Co в спиртовом растворе 4 М, CCl_4 .

ду вероятностями образования стабильных ионов $^{57}\text{Fe}^{3+}$ и $^{57}\text{Fe}^{2+}$, позволяет изучать реакционную способность акцептора S по отношению к квазисвободным электронам.

В настоящей работе методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии исследуется влияние тетрахлорида углерода (CCl_4), одного из наиболее эффективных акцепторов избыточных электронов в молекулярных жидких средах, на выход образования ионов $^{57}\text{Fe}^{2+}$, появляющихся при радиоактивных превращениях ядер ^{57}Co , предварительно введенных в растворы этанола, замороженных затем при 80 К.

В диэлектрических полярных и неполярных жидкостях CCl_4 реагирует как с электроном в сольватированном состоянии (e_s^-), так и с предсольватированным, квазисвободным электроном (e_{qr}^-). В отличие от изучавшихся нами ранее низкотемпературных реакций простого присоединения квазисвободных электронов к ионам Sr^{2+} и Cu^{2+} в спиртовых средах [5], реакция электронов с CCl_4 , будь то в газовой или в жидкой фазе, протекает по механизму диссоциативного захвата [6, 7]:



Последнее обстоятельство побудило нас исследовать влияние концентрации молекул CCl_4 на выход образования ионов $^{57}\text{Fe}^{2+}$ в стеклообразных растворах этанола при 80 К.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для приготовления образцов был использован абсолютный этиловый спирт и дважды перегнанный над P_2O_5 тетрахлорид углерода. Активность в виде солянокислого раствора $^{57}\text{CoCl}_2$ без носителя в количестве 70 МБк выпаривалась в тefлоновой кювете под лампой. Затем в кювету

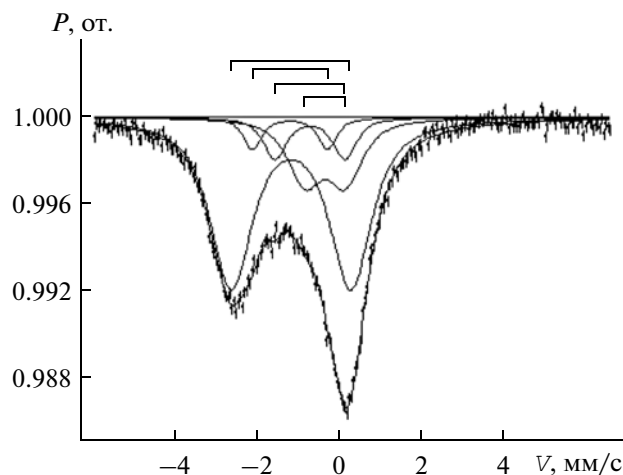


Рис. 2. Суммарный эмиссионный мессбауэровский спектр ^{57}Co в спиртовых растворах CCl_4 .

вносился раствор CCl_4 необходимой концентрации, перемешивался и быстро замораживался в жидком азоте. Образец помещался в криостат. Мессбауэровские измерения проводились при температуре 80 К. В качестве стандартного поглотителя использовался ферроцианид натрия, обогащенные по ^{57}Fe спектры измерялись на спектрометре MC1101Э фирмы MosTec. Для обработки спектров использовалась программа UNIVEM. Изомерные сдвиги приведены относительно $\alpha\text{-Fe}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Эмиссионный спектр ^{57}Co в спиртовом растворе CCl_4 представлен на рис. 1. Спектры для растворов при других концентрациях CCl_4 были аналогичны. Это позволило считать, что образующиеся после ядерного превращения формы железа одинаковы. Поэтому, чтобы иметь достаточно точные мессбауэровские параметры этих форм, спектр с хорошей статистикой был получен суммированием всех индивидуальных спектров при разных концентрациях CCl_4 . Итоговый спектр представлен на рис. 2. Обработка этого спектра проводилась по различным моделям. По оптимальной модели спектр разлагался на два дублета с параметрами, соответствующими иону Fe^{+2} в двух различных позициях, и два дублета, которые по изомерному сдвигу соответствуют степени окисления Fe^{+3} (таблица). Две формы железа для ионов различной валентности в растворах, содержащих CCl_4 , вероятно, обусловлены присутствием различного количества молекул в ближайшем окружении атома.

Используя эту модель, т.е. фиксируя значения изомерных сдвигов и квадрупольных расщеплений, получили выходы обоих зарядовых форм же-

Параметры суммарного эмиссионного спектра ^{57}Co в спиртовом растворе CCl_4

Дублет	Изомерный сдвиг, δ	Квадрупольное расщепление, Δ	Ширина	Площадь, S , %
	мм/с			
Первый, Fe^{+2}	1.13(1)	2.91(2)	1.22(3)	63
Второй, Fe^{+2}	1.16(1)	1.82(5)	0.55(8)	7
Третий, Fe^{+3}	0.67(3)	1.70(5)	0.67(9)	10
Четвертый, Fe^{+3}	0.30(3)	0.99(4)	1.0(1)	20

леза для всех концентраций. Эта модель использовалась при обработке спектра на рис. 1. Ошибка в определении площадей составляла 20%. Выход железа в степени окисления Fe^{+3} практически не изменялся с увеличением концентраций CCl_4 в этиловом спирте (рис. 3).

Тот факт, что в эмиссионных мессбауэровских спектрах замороженных растворов наблюдается значительное уширение резонансных линий по сравнению с абсорбционными спектрами, обсуждался нами в [6]. Его возможная причина состоит в захвате электронов в окрестности дочернего атома, создающим неоднородность химического состояния последнего.

Вопреки ожиданиям, ингибирующее действие CCl_4 в отношении возникновения $^{57}\text{Fe}^{2+}$ не проявляется. Казалось бы, это находится в противоречии с известной высокой акцептирующей способностью CCl_4 , по отношению к избыточным электронам. Однако следует иметь в виду, что данное свойство установлено только для жидкой и газовой фаз [6, 8].

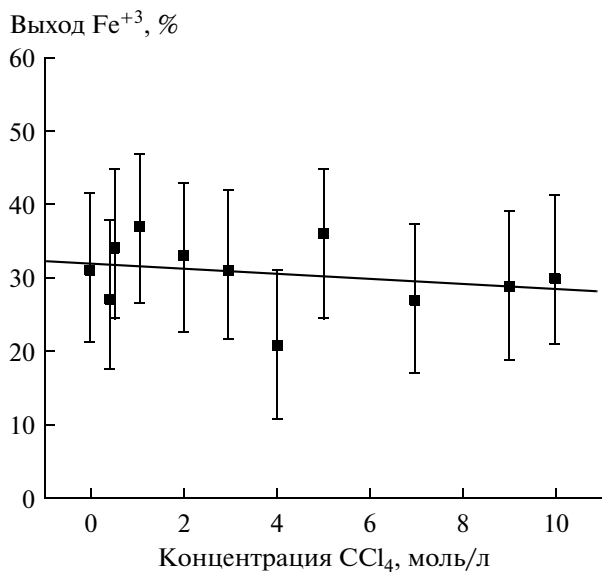


Рис. 3. Зависимость выхода Fe^{2+} от концентрации CCl_4 (моль/л).

ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно сказанному выше, наличие в среде таких эффективных акцепторов электронов, каковыми считаются молекулы CCl_4 , должно приводить к уменьшению выхода ионов $^{57}\text{Fe}^{2+}$. Но, как видно из рис. 3, ингибирующее действие CCl_4 в отношении $^{57}\text{Fe}^{2+}$ не проявляется.

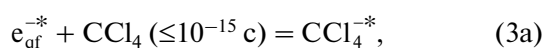
Скорее всего, низкая ингибирующая способность CCl_4 связана с дефицитом свободного пространства, возникающим вследствие резкого падения концентрации нанополостей при температурах ниже температуры плавления этанола. Наличие достаточного свободного объема, разрыхляющего структуру среды, необходимо, во-первых, для разединения продуктов диссоциации реакции (3) аниона Cl^- и радикала $\cdot\text{CCl}_3$. Во-вторых, молекулы этанола, равномерно распределенные вокруг молекулы CCl_4 , создают для атакующего ее электрона, мигрирующего по нанополостям, непреодолимый потенциальный барьер. И только флуктуации в упаковке этих молекул дают возможность электрону присоединиться к молекуле CCl_4 .

Вторая вероятная причина потери химической активности молекулами CCl_4 в замороженных спиртовых растворах связана с резонансным характером реакции захвата этими молекулами электронов, обладающих вполне определенной энергией. Зависимость поперечного сечения реакции резонансного захвата от энергии налетающего электрона имеет колоколообразную форму. В газовой фазе при нормальных условиях максимумы большинства сечений достигаются при энергиях атакующих электронов в интервале ~ 0.1 – 1 эВ. Максимум для CCl_4 расположен в области тепловых энергий налетающих электронов ~ 0.03 эВ [9].

Составим уравнение энергетического баланса для реакции диссоциативного захвата электрона в оже-блобе. Энергия электрона в мессбауэровском оже-блобе складывается из работы входа, V_0 , электрона в конденсированную молекулярную среду на дно зоны проводимости, а также той части трансляционной энергии, K_{tr} , которую он получил при ионизации родительского атома и не успел растратить в ходе термализации. Энергия V_0

квазисвободного электрона на дне зоны проводимости меняется с изменением состава, температуры, агрегатного состояния среды. Она может иметь как положительные, так и отрицательные значения.

Захват электрона молекулой CCl_4 начинается с образования (за время $\sim 10^{-15}$ с) возбужденного анионного состояния, CCl_4^{*-} (квазианиона). Конечный продукт диссоциативного присоединения, сольватированный анион Cl_s^- , появляется спустя время ($\sim 10^{-13}$ с), порядка периода внутримолекулярных колебаний после встречи реагентов [9]:



После захвата акцептором энергия электрона дополнительно понижается на величину, равную разности энергий электронного сродства CCl_4 и энергии $P(\text{CCl}_4^{*-})$, сольватации квазианиона CCl_4^{*-} : $[(EA)_{\text{CCl}_4^*} - P(\text{CCl}_4^{*-})]$.

Энергия, необходимая для диссоциации квазианиона CCl_4^{*-} , по-видимому, соизмерима с энергией D диссоциации молекулы CCl_4 . Она черпается частично из энергии $V_0 + K_r$ атакующего электрона, частично заимствуется из энергии $(EA)_{\text{CCl}_4^*}$ электронного сродства молекулы CCl_4 , частично из энергии $P(\text{CCl}_4^{*-})$ сольватации квазианиона CCl_4^{*-} . Таким образом, энергетический порог диссоциативного захвата электрона определяется из условия:

$$V_0 + K_r + (EA)_{\text{CCl}_4^*} - P(\text{CCl}_4^{*-}) \approx D. \quad (4)$$

Оно упрощается применительно к реакциям в разбавленных растворах, где можно пренебречь величиной K_r :

$$V_0 + (EA)_{\text{CCl}_4^*} - P(\text{CCl}_4^{*-}) \approx D. \quad (5)$$

Для газовой фазы аналогичное условие, очевидно, имеет вид:

$$(EA)_{\text{CCl}_4^*} + K_{\text{gas}} \approx D. \quad (6)$$

Здесь K_{gas} — та кинетическая энергия электрона, которая обеспечивает максимальную величину сечения реакции его диссоциативного захвата.

Используя соотношение (6), перепишем уравнение (5) в виде:

$$V_0 \approx K_{\text{gas}} + P(\text{CCl}_4^{*-}). \quad (7)$$

Таким образом, реакция диссоциативного присоединения квазисвободного электрона к электро-

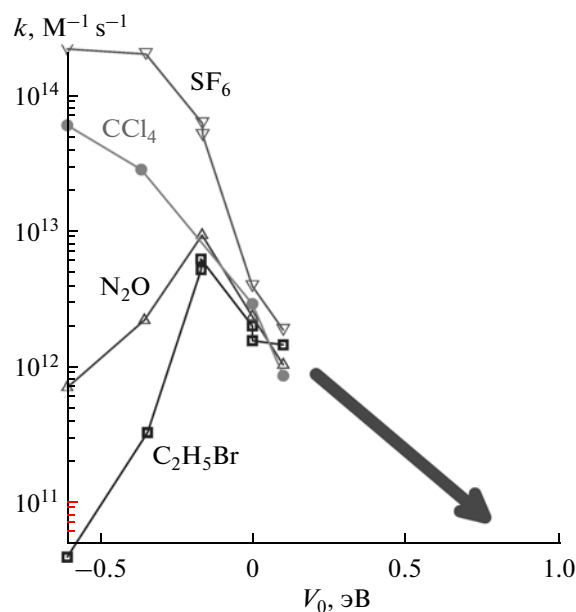


Рис. 4. Величины константы $k(e_{\text{qf}} + \text{CCl}_4)$ скорости квазисвободного электрона с CCl_4 в углеводородных растворах CCl_4 с разными значениями V_0 , отложенными вдоль оси абсцисс в порядке возрастания слева направо [6].

фильному акцептору с наибольшей эффективностью совершается в такой молекулярной конденсированной среде, где энергия V_0 квазисвободного электрона несколько меньше оптимальной кинетической энергии электрона, K_{gas} , необходимой ему для осуществления той же реакции в газовой фазе. В средах, где V_0 заметно отличается от оптимального значения в ту или другую сторону, протекание реакции сопровождается передачей энергии молекулам среды или, наоборот, заимствованием энергии у них. И то, и другое тормозит реакцию и даже может сделать ее протекание практически невозможным.

При замораживании углеводородных, водных и спиртовых сред происходит значительное возрастание V_0 . Если для жидкого этанола $V_0 \approx -0.7$ эВ, то ниже температуры его плавления (≈ 159 К) V_0 становится положительной, хотя и не очень хорошо определенной величиной: (0.34–1.1) эВ [10]. Это значение намного превышает энергию, при которой константа скорости реакции (1) имеет максимум, так что условие резонанса (7) заведомо не выполняется. Проведав на рис. 4 экстраполяцию константы скорости $k(e_{\text{qf}} + \text{CCl}_4)$ до величин, соответствующих $V_0 \approx (0.34–1.1)$ эВ, находим, что соответствующие им значения $k(e_{\text{qf}} + \text{CCl}_4)$ на 3–4 порядка величины ниже значений $k(e_{\text{qf}} + \text{CCl}_4)$ в жидких средах, для которых $V_0 \approx - (0.7–0.4)$ эВ. Столь сильное снижение реакционной способности означает, что молекулы CCl_4 как акцепторы

квазисвободных электронов в замороженных при 80 К спиртовых растворах не в состоянии препятствовать образованию ионов $^{57}\text{Fe}^{2+}$ в оже-блоках, а потому присутствие тетрахлорида углерода не должно сказываться на соотношении выходов ионов $^{57}\text{Fe}^{2+}$ и $^{57}\text{Fe}^{3+}$ в условиях упомянутых выше мессбауэровских экспериментов.

ВЫВОДЫ

Наблюдавшееся нами отсутствие влияния концентрации CCl_4 на соотношение выходов ионов $^{57}\text{Fe}^{2+}$ и $^{57}\text{Fe}^{3+}$ в условиях мессбауэровских экспериментов, вероятно, является следствием дефицита свободного объема, возникающего при замораживании спиртового раствора. Изменение агрегатного состояния среды (переход от жидкой к замороженной фазе) изменяет нулевую энергию квазисвободного электрона. Последнее в одних случаях может благоприятно сказываться на протекании реакции, а в других подавлять ее, что и происходит с обсуждаемой в данной работе реакцией квазисвободного электрона с CCl_4 в замороженном этиловом спирте.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Friedt J.M., Danon J. // Atomic energy review. 1980. V. 18. № 4. P. 893.
2. Бяков В.М., Куликов Л.А., Перфильев Ю.Д., Степанов С.В. // Ядерная физика. 2005. Т. 68. С. 1057.
3. Бяков В.М., Перфильев Ю.Д., Куликов Л.А., Степанов С.В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2009. Т. 50. № 5. С. 328.
4. Byakov V.M., Kulikov L.A., Perfil'ev Yu. D., Stepanov S.V. // Materials Science Forum. 2011. V. 666. P. 35.
5. Перфильев Ю.Д., Куликов Л.А., Бяков В.М., Степанов С.В., Альхатиб Х., Бугаенко Л.Т. // Химия высоких энергий. 2003. Т. 37. № 5. С. 390.
6. Лукаев А.К. Современная радиационная химия. Основные положения. Экспериментальная техника и методы. М.: Наука, 1985.
7. Buehler R. // Radiat. Phys. Chem. 2001. V. 60. № 4–5. P. 323.
8. Lam K.Y., Hunt J.W. // Radiat. Phys. Chem. 1975. V. 7. № 2–3. P. 317.
9. Christophorou L.G. // Chem. Rev. 1976. V. 76. № 4. P. 409.
10. Hiraoka K., Nara M. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1981. V. 54. P. 3317.