

УДК 541.12

ТУННЕЛЬНЫЙ ПЕРЕНОС ЭЛЕКТРОНА НА БОЛЬШИЕ РАССТОЯНИЯ В ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

К. И. Замараев, Р. Ф. Хайрутдинов

Обобщены полученные в последние годы экспериментальные и теоретические данные о необычных с точки зрения классической химии процессах — туннельных реакциях переноса электрона на большие расстояния. Эти реакции играют важную роль в различных областях химии и в биохимии и открывают новые возможности в управлении химическими превращениями.

Библиография — 94 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	992
II. История открытия и изучения туннельных реакций переноса электрона	994
III. Модели элементарного акта переноса электрона на большие расстояния	999
IV. Формальная кинетика туннельных реакций переноса электрона	1002
V. Методы расчета кинетических характеристик туннельных реакций из экспериментальных данных	1008
VI. Кинетические характеристики туннельных реакций переноса электрона на большие расстояния	1010
VII. Химические превращения с участием реакций переноса электрона на большие расстояния	1013

I. ВВЕДЕНИЕ

Долгое время считалось само собой разумеющимся, что бимолекулярные химические реакции возможны только при прямом контакте взаимодействующих молекул, т. е. при их сближении на расстояние, равное сумме газокинетических или кристаллографических радиусов. Однако в последнее время был обнаружен ряд химических реакций между частицами, разделенными существенно большим расстоянием, достигающим в некоторых случаях нескольких десятков ангстрем. При этом реагирующие частицы разделены либо молекулами среды (конденсированная фаза), либо вакуумом (газовая фаза).

Речь идет о так называемых туннельных (подбарьерных) реакциях переноса электрона на большие расстояния. В ходе таких реакций электрон проходит (туннелирует) сквозь разделяющий реагенты энергетический барьер, высота которого может значительно (обычно на несколько электрон-вольт) превосходить его собственную энергию. Такие переходы противоречат представлениям классической механики, но допустимы в рамках квантовой механики.

Впервые представления о квантовомеханическом прохождении частиц сквозь потенциальные барьеры были введены в физике для объяснения ионизации атомов в сильном электрическом поле¹, холодной эмиссии электронов из металлов² и α -распада атомных ядер^{3,4}. В работе³ была получена простая формула для вероятности w переноса в единицу времени частицы с энергией E под потенциальным барьером $U(x)$:

$$w = v_0 \exp \left(-\frac{2}{\hbar} \int_0^r |p| dx \right). \quad (1)$$

Здесь v_0 — частота столкновений частицы с потенциальным барьером, $p = \{2m[U(x) - E]\}^{1/2}$, m — масса частицы, \hbar — постоянная Планка. Выражение (1) можно представить в более простом виде:

$$w = v_0 \exp(-2r/a), \quad (2)$$

где $a = \gamma\hbar/[2m(U_{\max} - E)]^{1/2}$; U_{\max} — максимальное значение $U(x)$ (высота барьера); $\gamma \sim 1$ — численный коэффициент, зависящий от формы барьера; расстояние r соответствует ширине барьера (см. рис. 1). Из формулы (2) видно, что вероятность туннельного перехода экспоненциально убывает при увеличении массы частицы. Поэтому наиболее эффективными такие переходы должны быть в реакциях переноса самой легкой химической частицы — электрона.

Неоднократно предпринимались попытки оценить максимальное расстояние, на которое электрон может туннелировать в химических реакциях^{5, 6} (см. также обзор в⁷). Все эти оценки основывались на использовании формулы (2), в которой частота v_0 принималась равной характеристической частоте движения электрона в атомах $v_0 \sim 10^{15} - 10^{16} \text{ сек}^{-1}$, а высота барьера U_{\max} приравнивалась потенциальному ионизации донорной частицы. Однако такие оценки слишком грубы, чтобы на их основании можно было надежно принять или отвергнуть гипотезу о возможности туннельного переноса электрона на большие расстояния в химических реакциях. Дело в том, что формула (2) была выведена для процессов, в которых частицы туннелируют в область пространства с непрерывным спектром энергий; она, строго говоря, неприменима для химических реакций, когда перенос электрона осуществляется между состояниями с дискретными спектрами энергий. Поэтому представления о переносе электрона в химических реакциях на большие расстояния не получили широкого распространения, пока прямыми экспериментами не удалось обнаружить большое число таких процессов.

Наиболее убедительные доказательства реальности туннельного переноса электрона на большие расстояния были получены при исследовании низкотемпературных окислительно-восстановительных реакций в твердых телах. Примерами таких процессов являются реакции захваченных электронов e^-_{tr} с различными акцепторами (органическими и неорганическими молекулами, ионами, ион-радикалами и комплексами переходных металлов). Оказалось, что скорость многих из этих реакций не зависит от температуры и существенно превышает скорость диффузионных столкновений реагентов.

Примерами реакций переноса электрона на большие расстояния в жидкой фазе являются, по-видимому, реакции гидратированных электронов e^-_{aq} с некоторыми неорганическими анионами (CrO_4^{2-} , MnO_4^- и др.) в разбавленных растворах. Влияние электростатического отталкивания одноименных зарядов на скорость этих реакций необычно мало, что указывает на сравнительно большое расстояние между ними в момент реакции.

Примерами газофазных реакций, протекающих через стадию переноса электрона на большие расстояния, являются реакции атомов щелочных металлов с молекулами галогенов, например:

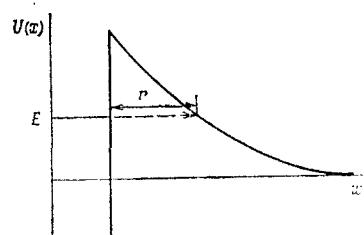
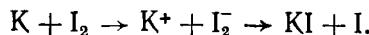


Рис. 1. Схематическое изображение барьера для туннельного переноса электрона

Измерениями с помощью техники молекулярных пучков было обнаружено, что радиусы взаимодействия для этих реакций могут превышать газокинетические радиусы примерно вдвое.

II. ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ТУННЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА НА БОЛЬШИЕ РАССТОЯНИЯ

Реакции атомов щелочных металлов с галогенами в газовой фазе исторически являлись, по-видимому, первым примером наблюдения химических реакций на больших расстояниях. Еще в 1932 г. в работе⁸ по изучению диффузионных пламен для этих реакций были измерены сечения, несколько превышающие газокинетические. Последующие более прецизионные измерения, выполненные в 50—60-х годах при помощи метода молекулярных пучков, подтвердили справедливость этого вывода^{9—11}. Был предложен следующий механизм этих процессов¹²: сначала реагенты сближаются до таких расстояний, когда разность между потенциалом ионизации I_M атома металла и электронным сродством молекулы галогена A_{X_2} становится равной энергии взаимодействия двух единичных зарядов:

$$I_M - A_{X_2} = e^2/r_c. \quad (3)$$

В этот момент электрон подбарьерным путем перескакивает с M на X_2 . Сразу же вслед за переносом электрона начинают проявляться дальнодействующие кулоновские силы притяжения между M^+ и X_2^- , сближающие их до расстояний, на которых начинают действовать обычные химические силы, приводящие к разрыву связи $X-X$ и образованию связи $M-X$.

В табл. 1 для ряда реакций сопоставлены радиусы взаимодействия r_a , вычисленные из экспериментально измеренных сечений, расстояния r_c , вычисленные по формуле (3), и суммы газокинетических радиусов

ТАБЛИЦА 1

Радиусы взаимодействия r_a , расстояния r_c^{10} и суммы газокинетических радиусов реагентов $r_M + r_{X_2}$ для реакций щелочных металлов с иодом ($Na^* — возбужденный атом Na$)

M	$r_a, \text{ \AA}$	$r_c, \text{ \AA}$	$r_M + r_{X_2}, \text{ \AA}$
K	6,3	5,26	4,2
Pb	7,3	5,63	4,4
Cs	7,6	6,43	4,6
Na	7,9	4,07	3,8
Na *	8,2	—	3,8

реагентов $r_M + r_{X_2}$. Видно, что величины r_a и r_c превышают $r_M + r_{X_2}$, т. е. переход электрона происходит на таких расстояниях, когда близкодействующие химические (обменные) силы еще не проявляются.

Следующим важным этапом явилось обнаружение в работах^{13—16} аномально больших констант скорости для контролируемых диффузией реакций гидратированных электронов с некоторыми неорганическими анионами в водных растворах. В табл. 2 приведены максимальные наблюдаемые константы скорости для реакций e_{aq}^- , с неорганическими анионами и катионами (k_e), а также теоретические диффузионные кон-

станты скорости k_D , для этих реакций, вычисленные по формуле Дебая¹⁷ на основании известных радиусов и коэффициентов диффузии реагентов¹⁶

$$k_D = 0,004\pi ND\sigma (z_A e^2/8kT\sigma) [\exp(z_A e^2/8kT\sigma) - 1]^{-1}. \quad (4)$$

Здесь $z_A e$ — заряд акцептора, $D = D_A + D_e$ — коэффициенты диффузии акцептора и e_{aq}^- , σ — расстояние между реагентами, на котором переносится электрон, $\epsilon = 81$ — диэлектрическая проницаемость воды, N — число Авогадро, k — постоянная Больцмана, T — температура. При расчетах k_D предполагалось, что перенос электрона осуществляется при пря-

ТАБЛИЦА 2

Максимальные наблюдаемые значения констант скорости k_e и диффузионных констант k_D для реакций e_{aq}^- с анионами и катионами¹⁶ (en— этилендиамин, EDTA— этилендиаминтетраацетат-ион)

Акцептор	$k_e \cdot 10^{-10}$, л/моль·сек	$k_D \cdot 10^{-10}$, л/моль·сек
$\text{Co}(\text{NO}_2)_6^{3-}$	3,2—5,8*	0,27
$\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_6^{3-}$	1,3	0,27
$\text{Co}(\text{CN})_5\text{Cl}^{3-}$	1,8*	0,19
$\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_6^{3-}$	1,8*	0,25
$\text{Cr}(\text{EDTA})^-$	2,6*	1,2
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	3,3	0,53
CrO_4^{2-}	1,8	0,33
$\text{Mn}(\text{CN})_6^{4-}$	0,54	0,068
$\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$	2,4	0,50
MnO_4^-	2,2	0,94
O^-	2,2	0,86
NO_3^-	0,85	0,52
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	8,2	9,2
$\text{CO}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^{2+}$	6,2	6,2
$\text{Co}(\text{en})_2\text{CO}_3^+$	4,9	4,4
$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	6,2	6,9
$\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$	6,2	6,4
$\text{Cr}(\text{en})_3^{3+}$	7,8	9,2
$\text{Cr}(\text{en})_2(\text{NCS})_2^+$	4,2	4,4
$\text{Os}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	7,2	8,9
$\text{Rh}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	7,9	8,9

* Экспериментально наблюдаемое значение; для всех остальных акцепторов в таблице приведены значения k_e , экстраполированные к нулевой ионной силе растворов.

мом столкновении реагентов, т. е. $\sigma = r_A + r_e$, где r_A и r_e — радиусы реагентов. Из данных табл. 2 видно, что максимальные значения k_e для реакций e_{aq}^- со многими анионами близки к величинам k_e , для реакций e_{aq}^- с катионами и значительно превосходят константы k_D , вычисленные по формуле (4). Такое слабое влияние электростатического отталкивания на скорость реакций e_{aq}^- с анионами позволило предположить, что наиболее быстрые реакции e_{aq}^- с анионами происходят на расстояниях, превышающих сумму радиусов реагентов.

Все же экспериментальные доказательства переноса электрона на большие расстояния в жидкостях и газах недостаточно убедительны и не привели к широкому распространению представлений о важности учета взаимодействий на больших расстояниях для химии. С учетом сложности метода молекулярных пучков наблюдаемое различие между радиусами взаимодействия и газокинетическими радиусами $r_m + r_x$, для рассмотренных газофазных реакций представляется не столь уж большим. Для реакций e_{aq}^- с анионами трудно полностью исключить возможность объяснения слабого влияния электростатического отталкивания на скорость процессов ассоциацией заряженных частиц с противоионами.

По этой причине решающие доказательства существования процессов туннельного переноса электрона на большие расстояния были получены лишь недавно, с началом изучения окислительно-восстановительных реакций в твердых матрицах при низких температурах, т. е. в условиях, когда имеется возможность надежно исключить диффузию реагентов и их сближение на короткие расстояния. В этих условиях туннельный перенос электрона на большие расстояния становится единственным возможным механизмом процессов, и его удается наблюдать и исследовать в чистом виде.

В 1965 г. обнаружено, что захваченные электроны e_{tr}^- , образующиеся при γ -радиолизе 2-метилтетрагидрофурана (2-МТГФ), медленно гибнут при 77 К¹⁸. В работе¹⁹ наблюдаемая гибель e_{tr}^- объяснена их реакцией с дырочными центрами, протекающей по туннельному механизму. В²⁰ высказано предположение о туннельном механизме процесса гибели e_{tr}^- в водно-щелочном стекле, содержащем добавки. В^{19, 21} при помощи формулы Гамова (2) оценены расстояния, на которые электроны могут туннелировать в низкотемпературных радиационно-химических реакциях, и получены значения в несколько десятков ангстрем.

Однако в работах^{18–20} еще не было получено данных, которые исключали бы возможность диффузионного механизма гибели e_{tr}^- или гибели e_{tr}^- по реакции с акцепторами, находящимися в непосредственном контакте с ними. Использование формулы Гамова, как уже отмечалось выше, также вызывает возражение. Тем не менее работы^{19–21} имели большое стимулирующее значение для развития дальнейших исследований в этой области.

Важную роль в формировании представлений о важности туннельных процессов сыграла работа²². В этой работе изучена температурная зависимость характеристического времени $\tau_{1/2}$ для реакции переноса электрона от восстановленной формы цитохрома с к окисленной форме хлорофилла в бактериях *Chromatium D* в очень широком интервале температур (300–4,2 К). Было обнаружено, что в области высоких температур ($T > 130$ К) эта зависимость имеет обычный аррениусовский характер. Однако при $T < 130$ К значение $\tau_{1/2}$ перестает зависеть от температуры (см. рис. 2). Независимость $\tau_{1/2}$ от температуры позволяет отвергнуть диффузионный механизм процесса по крайней мере при $T < 130$ К. Детальный теоретический анализ процесса переноса в этой системе, основанный на предположении о туннельном механизме, впоследствии проведен в работе²³. Однако по-прежнему нельзя было полностью исключить возможность прямого контакта активных центров цитохрома с и хлорофиллом в бактериях в момент реакции.

Туннельный механизм переноса электрона предложен также в работах^{24–28} для объяснения температурно-независимой люминесценции,

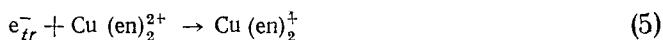
обусловленной рекомбинацией электрон-дырочных центров в γ -облученных щелочно-галоидных кристаллах. В работах^{27, 28} предложена модель, согласно которой рекомбинация донорно-акцепторных пар в полупроводниках также происходит по туннельному механизму. Однако и для этих процессов оставались неизвестными расстояния, на которые в действительности переносится электрон.

Первым процессом, для которого прямыми экспериментами удалось доказать, что донор и акцептор находятся в момент реакции на большом расстоянии, явилась, по-видимому, реакция между e_{tr}^- и анион-радикалом O^{-29} . Обе эти частицы образуются с равным выходом при низкотемпературном радиолизе замороженных водно-щелочных растворов и регистрируются по их характерным оптическим (e_{tr}^-) и ЭПР (e_{tr}^- и O^-)-спектрам. По ширине линии спектров ЭПР удалось доказать, что для большинства пар реагентов минимальное возможное расстояние не может быть меньше 20 Å³⁰. В то же время уже при очень низких температурах наблюдалось симбатное исчезновение e_{tr}^- и O^- . Кинетические кривые при различных температурах совпадают в пределах точности измерений в широком интервале времени (пять порядков) и спрямляются в необычных координатах концентрация — логарифм времени наблюдения (см. рис. 3). Совпадение кинетических кривых для разных температур позволило исключить диффузионный механизм процесса, а удаленность реагентов друг от друга — сделать вывод о переносе электрона на большое расстояние. Необычный вид кинетических кривых был естественным образом объяснен разбросом расстояний в парах (e_{tr}^- ... O^-) (подробнее см. ниже).

Вскоре независимость кинетики от температуры (при $T = 77,66$ и 4,2 K) была обнаружена также для процесса затухания люминесценции, обусловленной реакцией рекомбинации e_{tr}^- с катионом бифенила в метилциклогексановом стекле³¹.

В работе³² подробно проанализированы данные о влиянии добавок акцепторов на выход ионных продуктов радиолиза (e_{tr}^- и анион-радикалы) и показано, что эти данные хорошо согласуются с туннельным механизмом переноса электрона, ведущим к образованию и гибели этих частиц. В частности, обнаружено, что гибель e_{tr}^- в 2-МТГФ с добавками нафталина (Nh) сопровождается симбатным образованием анион-радикала Nh⁻ (по реакции $e_{tr}^- + Nh \rightarrow Nh^-$). Кинетические кривые для этой реакции при 77 и 87 K совпали друг с другом.

Вследствие логарифмического характера изменения концентрации реагентов во времени для количественного изучения кинетики туннельных реакций переноса электрона в твердых матрицах необходимо проводить измерения в очень широком временном интервале. Например, для реакции e_{tr}^- с O^- этот интервал составил пять порядков (см. рис. 3). Поэтому большую роль в дальнейшем изучении туннельных реакций переноса электрона сыграло создание импульсной аппаратуры для измерения кинетики низкотемпературных реакций активных промежуточных продуктов радиолиза в широком интервале времен, начиная с очень коротких (от 10^{-6} до 10^2 сек)³². При помощи этой аппаратуры была измерена кинетика реакций e_{tr}^- с большим числом различных акцепторов^{32, 33}. Сочетание измерений на этой установке с применением традиционных методик для больших времен наблюдения позволило для одной из реакций



(ен — этилендиамин) количественно изучить кинетику в интервале от 10^{-6} до 10^6 сек^{34, 55}.

Следующим важным этапом в исследовании реакций переноса электрона на большие расстояния явился вывод в работах³⁵⁻⁴⁷ кинетических уравнений для этих реакций. Были выведены кинетические уравнения для попарного^{35, 39, 46}, хаотического³⁷⁻³⁹ и произвольного^{35, 36, 46} распределения реагентов в отсутствие диффузии, а также при наличии диффузии

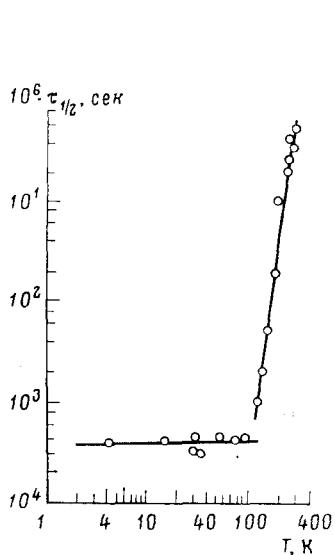


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость характеристического времени $\tau_{1/2}$ от температуры для реакции переноса электрона от восстановленной формы цитохрома *c* к окисленной форме хлорофилла в бактериях *Chromatium D*

Рис. 3. Спектры ЭПР и кривые гибели для e_{tr}^- и O_2^- в 10 М водном растворе NaOH; $[e_{tr}^-]_0$ и $[O_2^-]_0$ — концентрации частиц при $t_0 = 1$ мин; 1—3 и 5— β , 4 и 6 — γ -радиолиз, значения D равны: 1 — $3 \cdot 10^{19}$, 2 — $3,6 \cdot 10^{20}$, 3—6 — $1,2 \cdot 10^{20}$ эв/см³; 1, 2, 5, 6 — 77 К, 3 — 120 К, 4 — образцы выдерживали при 4,2 К, облучение и запись спектров осуществляли при 77 К

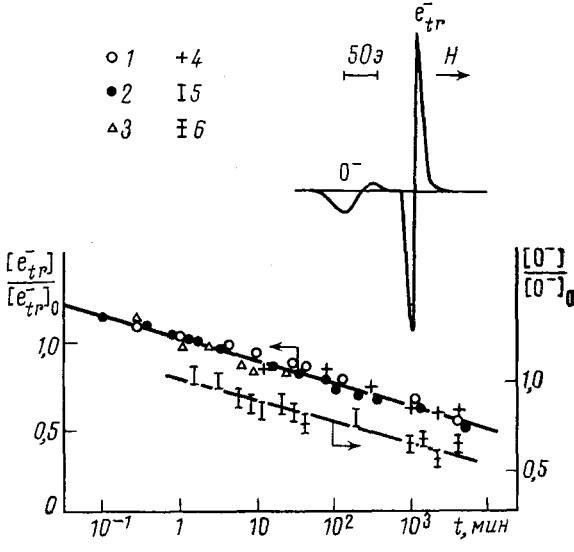
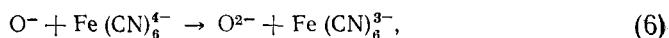


Рис. 3

и при случайному^{40-42, 44} и произвольном^{43, 45, 47} распределениях реагентов. Установлено, что эти уравнения прекрасно описывают наблюдаемую кинетику туннельных реакций во всем интервале времен наблюдения⁵⁸. В качестве примера на рис. 4 представлены экспериментальные (точки) и теоретические (сплошные линии) кривые для реакции e_{tr}^- с $Cu(en)_2^{2+}$ при различных концентрациях $Cu(en)_2^{2+}$. Наблюдаемое согласие эксперимента и теории явились важным подтверждением туннельного механизма исследованных реакций.

Пока перенос электрона на большие расстояния удавалось наблюдать только для низкотемпературных реакций e_{tr}^- , оставались сомнения, не является ли этот механизм специфическим для данных частиц, указывающим на наличие у них свойств поляронов, т. е. на их делокализацию по большому числу центров в твердых матрицах. Поэтому важным явилось обнаружение переноса заряда на большое расстояние в низкотемпературных реакциях обычных химических частиц — неорганических анион-радикалов и соединений переходных металлов^{48, 49}:



Вскоре список подобных реакций расширился. К настоящему времени он включает в себя процессы переноса электрона от неорганических анион-радикалов к органическим молекулам^{50, 51}, от электронно-возбуж-

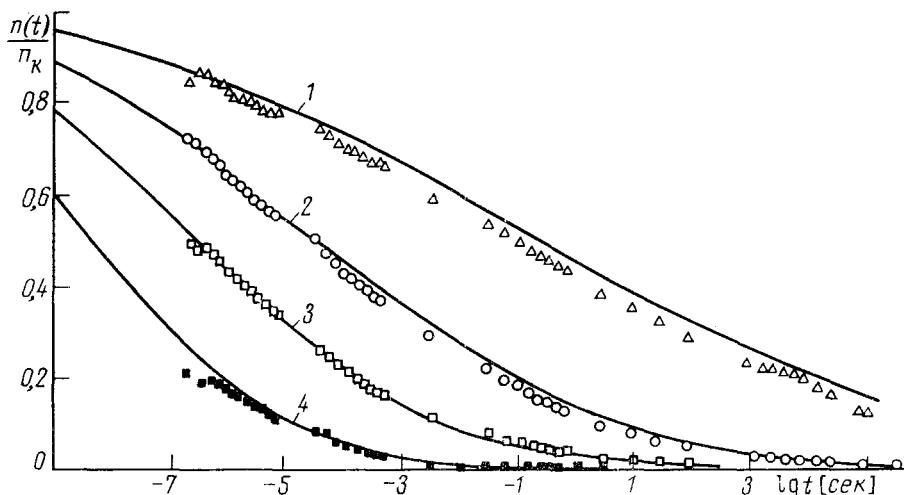


Рис. 4. Кинетические кривые для реакции e_{tr}^- с $\text{Cu}(\text{ep})_2^{2+}$ в 10 M водном растворе NaOH при 77 К при различных концентрациях $\text{Cu}(\text{ep})_2^{2+}$: 1 — 0,005; 2 — 0,01; 3 — 0,05; 4 — 0,1 M; точки — экспериментальные значения, линии — теоретические кривые, построенные при помощи уравнения (26) и значений $v = 10^{15,2}$ сек и $a = 1,83 \text{ \AA}$

денных молекул к различным акцепторам^{52—54}, между соединениями металлов переменной валентности^{49, 55}, от F-центров к дырочным центрам в кристаллах⁵⁶ (см. также^{24—26}).

Логическим продолжением указанных работ явился количественный анализ накопленных кинетических данных^{57, 58} и детальное теоретическое рассмотрение механизма элементарного акта туннельного переноса электрона на большое расстояние в твердых телах^{23, 58—60}.

Таким образом, к настоящему времени в области изучения туннельных реакций переноса электрона на большие расстояния достигнут значительный прогресс. В настоящем обзоре мы сначала рассмотрим теорию этих процессов, а затем проанализируем при ее помощи с единых позиций имеющиеся данные по кинетике этих процессов.

III. МОДЕЛИ ЭЛЕМЕНТАРНОГО АКТА ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА НА БОЛЬШИЕ РАССТОЯНИЯ

Простейшая модель, использовавшаяся для описания реакций переноса электрона на большие расстояния,— модель туннелирования электрона из потенциальной ямы сквозь энергетический барьер $U(x)$ (см. рис. 1). Такая модель приводит к рассмотренным выше формулам (1) или (2) для зависимости вероятности переноса в единицу времени

от расстояния. Согласно этой модели, частота v_0 в выражении (2) представляет собой характеристическую частоту движения электронов в атомах, т. е. $v_0 \sim 10^{16} \text{ сек}^{-1}$. Модель предполагает также, что параметры v_0 и a полностью определяются свойствами начального состояния системы, т. е. свойствами донора электронов и среды, и не зависят от его конечного состояния, т. е. от свойств акцептора электронов. Однако оказалось, что оба эти предсказания модели противоречат опытным данным. Было найдено, что как v_0 , так и a зависят одновременно от природы доноров и акцепторов электронов, причем для разных реакций v_0 изменяется от 10^6 до 10^{21} сек^{-1} ⁵⁸ (см. ниже табл. 3 и 4). Однако следует отметить, что, несмотря на отмеченные существенные недостатки этой модели, формула (2) качественно правильно передает характер зависимости w от r .

Более строгие модели туннельного переноса электрона между частицами A^- и B в твердом теле



предложены в работах^{23, 58-60}. Качественным отличием этих моделей от предыдущей является учет принципиально важного взаимодействия электронных и ядерных степеней свободы в молекулах реагентов и в среде. Вследствие этого взаимодействия движение ядер в молекулах донора и акцептора, а также в разделяющих их молекулах среды существенно влияет на вероятность переноса. Переход освобождающейся при переносе электрона энергии в колебательную энергию движения ядер обеспечивает выполнение закона сохранения энергии.

Модели, предложенные в работах^{23, 58-60}, отличаются друг от друга различными предположениями о характере ядерных движений. В работах^{23, 59, 60} ядерные движения аппроксимируются гармоническими колебаниями, в то время как в⁵⁸ учитывается возможность сильной ангармоничности движения ядер. Модель, предложенная в работе⁵⁸, по-видимому, более полно отражает физическую картину туннельного переноса на большие расстояния и хорошо согласуется со всеми имеющимися экспериментальными данными. Было показано, что вероятность переноса электрона в единицу времени можно представить в виде:

$$w = \sum_i \sum_f p_i w_{if} \quad (9)$$

Суммирование ведется по всем начальным (i) и конечным (f) состояниям ядерного движения. Здесь p_i — вероятность реализации начального состояния i с энергией E_i :

$$p_i = e^{-E_i/kT} / \sum_i e^{-E_i/kT}, \quad (10)$$

w_{if} — вероятность перехода из начального состояния i в конечное состояние f . Зависимость w_{if} от расстояния по-прежнему можно описывать простой экспоненциальной функцией:

$$w_{if} = v_{if} \exp(-2r/a_{if}). \quad (11)$$

Причиной такой зависимости, как и в случае простейшей модели туннелирования, является экспоненциальный характер затухания волновых функций электрона в классически недоступной области пространства. В формуле (11) значения v_{if} для разных i или f , вообще говоря, должны

отличаться друг от друга. Значения a_{if} одинаковы для всех состояний ядерного движения, соответствующих одному и тому же электронному терму, и могут изменяться лишь при изменении электронного состояния. Поэтому для процессов переноса без участия возбужденных состояний выражение (9) упрощается и принимает тот же вид, что и выражение (2), т. е.

$$\omega = v \exp(-2r/a), \quad (12)$$

где $v = \sum_i \sum_f p_i v_{if}$.

Однако параметры a_{if} и v_{if} по своему физическому смыслу существенно отличаются от параметров a и v_0 , рассмотренной выше простейшей модели. Параметр a представляет собой полусумму боровских радиусов электрона в начальном (a_{A^-}) и конечном (a_{B^-}) состояниях в среде с диэлектрической постоянной ϵ :

$$a = \frac{1}{2} (a_{A^-} + a_{B^-}), \quad (13)$$

или, что то же самое,

$$a = \frac{1}{2} \epsilon^{1/2} (a_{A^-}^0 + a_{B^-}^0), \quad (14)$$

где $a_{A^-}^0$ и $a_{B^-}^0$ — боровские радиусы центров A^- и B^- в вакууме. В выражениях (13) и (14) индексы i и f для краткости опущены. Из соотношения (14) видно, что параметр a симметричным образом зависит от свойств как начального, так и конечного состояний системы, а также от свойств среды.

Параметр v представляет собой сложную комбинацию характеристик электронного и ядерного движений в системе и уже не может быть интерпретирован как частота столкновений электрона с потенциальным барьером. Согласно проведенным оценкам, при неблагоприятных условиях величина v может стать сколь угодно малой, а при наиболее благоприятных — может превышать характеристическую частоту движения электронов в атомах и достигать 10^{22} сек^{-1} ⁵⁸.

Из (9) видно, что при низких температурах, когда заселено лишь нижнее начальное состояние i , скорость экзотермических реакций переноса электрона не зависит от температуры:

$$\omega = \sum_f w_{0f}. \quad (15)$$

Однако при повышении температуры ω может начать зависеть от T . При этом в зависимости от соотношения между вероятностями переноса электрона из основного и возбужденного состояний возможно как увеличение, так и уменьшение ω с ростом T ^{58, 61}. Величина

$$\tau = [\omega(r)]^{-1} = v^{-1} \exp(2r/a) \quad (16)$$

представляет собой характеристическое время, за которое электрон туннелирует на расстояние r . Из (16) можно получить следующее выражение для среднего расстояния R_t , на которое электрон туннелирует за время τ :

$$R_t = (a/2) \ln \tau. \quad (17)$$

Вследствие экспоненциальной зависимости w от r , для $r < R_t$ вероятность переноса электрона за время τ практически равна единице, а для $r > R_t$ — близка к нулю.

IV. ФОРМАЛЬНАЯ КИНЕТИКА ТУННЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА

Согласно формуле (12), вероятность туннельного переноса электрона быстро уменьшается при увеличении расстояния r между реагирующими частицами. В типичной для конденсированных сред ситуации, когда имеется распределение реагентов по расстояниям r , это приводит к необычной суммарной кинетике реакции: зависимость концентрации $n(t)$ от времени t описывается сложными функциями, имеющими в качестве аргумента $\lg t$ (см. ниже). Конкретный вид этих функций зависит от характера пространственного распределения реагентов и от соотношения между скоростями туннельного переноса и диффузии.

При выводе кинетических уравнений для туннельных реакций весьма плодотворным оказался подход, основанный на использовании уравнений для условных концентраций доноров $n(r, t)$ и акцепторов $N(r, t)$ — усредненных в момент времени t по ансамблю частиц противоположного сорта концентраций частиц донора $n_i(r, t)$ и акцептора $N_i(r, t)$, находящихся на расстоянии r от произвольно выбранной (i -й) частицы акцептора (донора)^{62, 63}:

$$n(r, t) = \sum_{i=1}^{N(t)} n_i(r, t), \quad (18)$$

$$N(r, t) = \sum_{i=1}^{n(t)} N_i(r, t). \quad (19)$$

Здесь $n(t)$ и $N(t)$ — средние по объему концентрации донора и акцептора. Условные и средние по объему концентрации связаны друг с другом соотношениями⁶²:

$$n(t) = \lim_{r \rightarrow \infty} n(r, t), \quad (20a)$$

$$N(t) = \lim_{r \rightarrow \infty} N(r, t), \quad (20b)$$

$$n(t) \cdot N(r, t) = N(t) \cdot n(r, t), \quad (21)$$

$$n(0) - n(t) = N(0) - N(t), \quad (22)$$

где $n(0)$ и $N(0)$ — средние концентрации донора и акцептора в начальный момент.

Полагая, что каждый донор может погибнуть на произвольном акцепторе и что наряду с прямым туннельным переносом возможно диффузионное сближение реагентов, можно получить следующее уравнение для изменения условных и средних концентраций во времени⁴⁵:

$$\frac{\partial}{\partial t} n(r, t) = - \left[w(r) + \int_0^{\infty} w(\rho) 4\pi\rho^2 N(\rho, t) d\rho \right] n(r, t) + \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial n(r, t)}{\partial r} \right), \quad (23a)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} N(r, t) = - \left[w(r) + \int_0^{\infty} w(\rho) 4\pi\rho^2 n(\rho, t) d\rho \right] N(r, t) + \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial N(r, t)}{\partial r} \right), \quad (23b)$$

$$\frac{d}{dt} n(t) = - \int_0^\infty w(\rho) 4\pi\rho^2 N(\rho, t) d\rho n(t), \quad (24a)$$

$$\frac{d}{dt} N(t) = - \int_0^\infty w(\rho) 4\pi\rho^2 n(\rho, t) d\rho N(t). \quad (24b)$$

Общее решение системы уравнений (23) — (24) в аналитическом виде имеет громоздкий вид и приводится в работе^{4c}. В отсутствие диффузии реагентов решение системы уравнений (23) — (24) значительно упрощается и имеет вид

$$\frac{n(t)}{n(0)} = \frac{1 - N(0)/n(0)}{1 - [N(0)/n(0)] \exp \left\{ \left[1 - N(0)/n(0) \right] \int_0^t \int_0^\infty w(\rho) \exp [-w(\rho)t] N(\rho, 0) 4\pi\rho^2 d\rho dt \right\}}. \quad (25)$$

Для практически наиболее важного случая хаотического распределения реагентов, когда $N(t, 0) = N(0)$ из (12) и (25) имеем:

$$n(t)/n(0) = \exp [-(\pi a^3/6) N(0) \ln^3 vt] \quad (26)$$

при $N(0) \gg n(0)$ и

$$n(t)/n(0) = [1 + n(0)(\pi a^3/6) \ln^3 vt]^{-1} \quad (27)$$

при $N(0) = n(0)$.

Уравнения (26), (27) имеют наглядный физический смысл. Действительно, величина $R_t = (a/2) \ln vt$ представляет собой среднее расстояние, на которое электрон тунNELирует за время t (см. выше). Величина $\exp [-(\pi a^3/6) N(0) \ln^3 vt] = \exp [-(4\pi/3) N(0) R_t^3]$ в правой части (26) представляет собой вероятность для частицы донора оказаться вне эффективного реакционного объема $V_t = (4/3)\pi R_t^3$ около произвольной частицы акцептора, т. е. вероятность того, что она не погибнет в результате туннельной реакции к моменту времени t .

Уравнение (27) нетрудно преобразовать к виду:

$$1/n(t) - 1/n(0) = (4/3)\pi R_t^3. \quad (28)$$

Выражение (28) отражает тот факт, что приращение за время t среднего объема, приходящегося на одну донорную частицу, $\Delta V = [n(t)]^{-1} - [n(0)]^{-1}$, равняется $(4/3)\pi R_t^3$.

Большинство экспериментов по изучению кинетики туннельных реакций выполнено в застеклованных растворах, когда пространственное распределение реагентов близко к хаотическому, причем концентрация одного из реагентов обычно значительно больше, чем другого. Анализ данных, полученных в этих экспериментах, показал, что они хорошо описываются уравнением (26). На рис. 4 сопоставлены экспериментальные и расчетные кинетические кривые для реакции (5). Расчетные кривые получены при помощи уравнения (26); параметры a и v в этом уравнении подбирали таким образом, чтобы добиться максимально возможного согласия между расчетными и экспериментальными кривыми. Как видно из рис. 4, набором всего из двух параметров удается количественно описать кинетику реакции (5) в широких интервалах времени (12 порядков) и концентрации $N(0) = 0,1 \div 0,01 M Cu(en)_2^{2+}$. Это озна-

чает, что уравнение (26) количественно верно передает зависимость концентрации $n(t)$ как от времени t , так и от концентрации другого реагента $N(0)$. При этом оптимальные значения $a_{\text{опт}} = 1,83 \text{ \AA}$ и $v_{\text{опт}} = 10^{15,2} \text{ сек}^{-1}$ являются вполне разумными с точки зрения теоретических представлений.

Другим важным для практики случаем является случай парного распределения реагентов. Кинетические уравнения для туннельных реакций в случае изолированных пар донор — акцептор не могут быть получены из соотношений (23) — (24), поскольку понятие условной концентрации для изолированных пар не имеет смысла. Кинетические уравнения для туннельной рекомбинации изолированных пар были получены для прямоугольного распределения пар по расстояниям r в работе²⁹, а для произвольного распределения — в работе³⁵.

Если распределение пар по расстояниям описывается функцией $f(r)$, то для изменения во времени числа $dn(t)$ — пар с расстоянием в парах от r до $r + dr$ имеем:

$$\frac{\delta}{\delta t} [dn(t)] = -w(r) \cdot dn(t). \quad (29)$$

Интегрируя уравнение (29) по времени и используя начальное условие $dn(0) = n(0) \cdot f(r) \cdot dr$, где $n(0)$ — полное число пар при $t=0$, получаем:

$$dn(t) = n(0) \exp[-w(r)t] \cdot f(r) \cdot dr. \quad (30)$$

Проинтегрировав уравнение (30) по r , получаем выражение для изменения во времени числа донорно-акцепторных пар $n(t)$:

$$n(t)/n(0) = \int_0^{\infty} \exp[-w(r)t] \cdot f(r) \cdot dr. \quad (31)$$

Для прямоугольного распределения пар по расстояниям

$$f(r) = \begin{cases} (r_{\max} - r_{\min})^{-1} & \text{при } r_{\min} \leq r \leq r_{\max}, \\ 0 & \text{при } r > r_{\max}; \quad r < r_{\min}. \end{cases} \quad (32)$$

Из (32) и (31) при выполнении условий $\ln vt \gg 1$ и $r_{\max} \gg R_t \gg r_{\min}$ получаем:

$$n(t)/n(0) = [r_{\max} - (a/2) \ln(vt)] / (r_{\max} - r_{\min}). \quad (33)$$

Как и выражения (26) и (27), уравнение (33) имеет наглядный физический смысл. Действительно, оно отражает тот факт, что при прямоугольном распределении по r доля частиц, избежавших рекомбинации к моменту времени t , равняется $(r_{\max} - R_t) / (r_{\max} - r_{\min})$.

Как видно из рис. 3, уравнение (33) хорошо описывает кинетику рекомбинации частиц e^-_t и O^- , образующихся с одинаковым выходом при радиолизе водно-щелочных стекол.

1. Влияние электрического поля на кинетику туннельной рекомбинации

Формула (12) соответствует изотропному характеру зависимости $w(r)$. Однако изотропность $w(r)$ можно нарушить наложением внешнего электрического поля: энергетический барьер для переноса электрона

в направлении поля должен повышаться, а в направлении против поля — понижаться. Это означает, что для переноса вдоль поля параметр a в выражении (12) будет меньше, чем для переноса против поля. В принципе сдвиг уровней энергии начального и конечного состояний при наложении поля может изменить и параметр v . Однако в настоящее время реально можно учесть влияние поля только на параметр a . Как было показано в работе⁴⁶, нарушение изотропности параметра a должно привести к замене формулы (12) для вероятности переноса в постоянном электрическом поле напряженностью E следующим выражением:

$$w(r) = v \exp [-(2r/a_0) - (r^2 e E \cos \theta)/(2a_0 V_0)], \quad (34)$$

где a_0 — значение a в отсутствие поля, e — заряд электрона, θ — угол между направлением переноса электрона и направлением поля, V_0 — параметр, характеризующий энергию связи электрона с центрами А и В. При выводе формулы (34) предполагалось, что изменение энергии взаимодействия электрона с электрическим полем при переносе с донора на акцептор мало по сравнению с V_0 .

Подставляя выражение (34) в уравнение (25) или (31), можно получить кинетические уравнения для туннельных реакций в электрическом поле. Таким образом, в работе⁴⁶ были получены следующие выражения для изменения во времени интенсивности люминесценции, обусловленной туннельной рекомбинацией доноров и акцепторов при их произвольном парном

$$I(t) = A \{f[(a_0/2) \ln(vt)]/4 \ln b\} \cdot (1/x\tau) \cdot \ln [(1+bx)/(1+x/b)] \quad (35)$$

и произвольном непарном

$$I(t) = AN[(a_0/2) \cdot \ln(vt), 0] \cdot (\pi a_0^3/2x\tau) \cdot [\ln^2(vt)/2 \ln b] \times \\ \times \ln [(1+bx)/(1+x/b)] \cdot [n(t)/n(0)] \cdot [N(t)/N(0)] \quad (36)$$

распределениях. В этих уравнениях, справедливых при $t > \tau$, τ — это время от момента начала туннельной реакции до момента включения постоянного электрического поля, $f(r)$ — начальная функция распределения по расстояниям в парах, $N(r, 0)$ — начальная условная концентрация акцептора, $x = (t - \tau)/\tau$.

$$b = \exp [(a_0 E e / 8V_0) \ln^2(vt)].$$

Из уравнений (35), (36) видно, что кинетика затухания люминесценции при включении поля полностью определяется характером пространственного распределения реагентов и параметром b , который может быть найден из скачкообразного изменения интенсивности люминесценции в момент включения поля⁴⁶.

Уравнение (35) использовано в работе⁴⁶ для анализа данных⁶⁴ о влиянии поля на кинетику затухания люминесценции, обусловленной парной туннельной рекомбинацией e^-_r с противоионом-катионом тетраметил-*n*-фенилендиамина в стеклообразном 3-метилпентане. При его помощи была найдена функция распределения электронов и противоионов по расстояниям.

2. Кинетические уравнения для туннельных реакций в условиях диффузии реагентов

Диффузия изменяет пространственное распределение реагентов и поэтому может существенно повлиять на кинетику реакций.

Общее решение системы уравнений (23)–(24) было найдено в работе⁴⁵. Для наиболее важного практически случая хаотического распределения реагентов и $N(0) \gg n(0)$ в двух предельных ситуациях при $t \gg \tau_D$ и при $t \ll \tau_D$ (где $\tau_D = a^2/D$ — время диффузионного смещения реа-

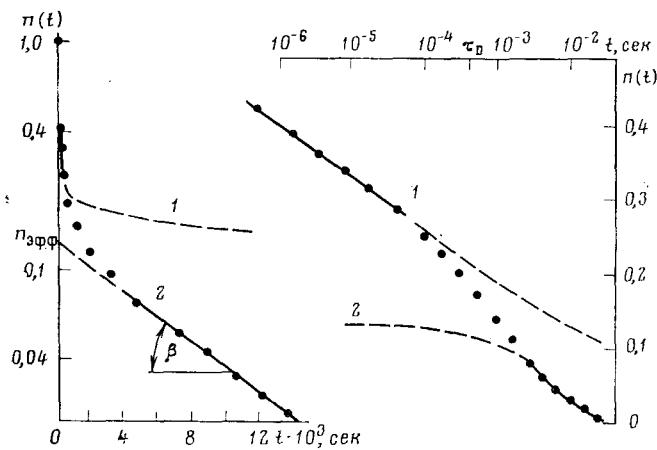


Рис. 5. Кинетическая кривая для реакции $e_{tr}^- + CrO_4^{2-}$ ($2.5 \cdot 10^{-2} M$) в $6 M$ водном растворе $NaOH$ при $178 K$. Точки — экспериментальные значения, линии — теоретические кривые, построенные при помощи уравнений (26) (кривая 1) и (37) (кривая 2) и значений $R = 31 \text{ \AA}$, $D = 2.2 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{сек}$; $\operatorname{tg} \beta = 4\pi RDN$

гентов на расстояния порядка a) это решение имеет простой вид. При $t \ll \tau_D$ (медленная диффузия) кинетика туннельной реакции описывается уравнением (26), а при $t \gg \tau_D$ (быстрая диффузия) — уравнением

$$n(t)/n(0) = \exp \left[-\frac{4}{3} \pi R^3 N(0) - 4\pi RDN(0)t \right], \quad (37)$$

где $R = \frac{1}{2}a \ln(\nu \tau_D)$ — расстояние туннелирования за время τ_D . Как видно из (37), гибель доноров описывается в этой ситуации обычным кинетическим законом, характерным для реакций первого порядка (второй член в показателе степени экспоненты). Два члена в показателе степени экспоненты уравнения (37) соответствуют двум возможностям гибели реагентов к моменту времени t . Действительно, для частиц донора и акцептора, находящихся друг от друга на расстоянии $r < R$, $[\omega(r)]^{-1} < \tau_D$ и перенос электрона является более быстрым процессом, чем диффузионные прыжки, в то время как при $r > R$ имеем $[\omega(r)]^{-1} > \tau_D$, и диффузионное сближение реагентов быстрее прямого туннелирования. Поэтому доноры и акцепторы, находящиеся на расстоянии $r < R$ друг от друга, гибнут путем прямого туннельного переноса (это приводит к появлению в кинетическом уравнении (37) члена $\frac{4}{3}\pi R^3 N(0)$), а частицы с $r > R$ сначала сближаются до расстояния R и лишь затем реагируют по

туннельному механизму (член $4\pi RDtN(0)$). Таким образом, для туннельных реакций в условиях диффузии реагентов расстояние $R = \frac{1}{2}a \ln(\nu \tau_D)$ играет роль диаметра столкновений.

Из уравнения (37) видно, что в соответствии с предсказаниями работы⁵⁷ эффективная начальная концентрация доноров $n_{\text{эфф}}(0) = n(0) \exp[-\frac{1}{3}\pi R^3 N(0)]$, определяемая формально путем экстраполяции зависимости $\ln[n(t)]$ к $t=0$, ниже реальной на число доноров, находившихся в начальный момент в сфере радиуса R около акцептора и погибших без диффузии путем прямого туннелирования в течение времени τ_D с момента начала реакции. Активированный характер диффузии в конденсированных средах приводит к монотонному возрастанию R при понижении температуры.

В работе⁵⁸ изучена кинетика ряда реакций e_{tr}^- с акцепторами в водно-щелочном стекле при сравнительно высоких температурах в условиях, когда $N(0) \gg n(0)$. Проводя измерения в широком интервале времен (от 10^{-6} до 1 сек), автор наблюдал в ходе этих реакций изменения в кинетическом законе, качественно соответствующие переходу от туннельного ($t \ll \tau_D$) к диффузионному ($t \gg \tau_D$) механизму.

Покажем, что эти данные количественно описываются уравнениями (26) и (37). На рис. 5 экспериментальные данные работы⁵⁸ сопоставлены с результатами расчетов по формулам (26) и (37). Видно, что начальный участок кинетической кривой хорошо описывается выражением (26) (кривая 1), а конечный участок — выражением (37) (кривая 2). Значения коэффициента диффузии $D = 2,2 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{сек}$ и расстояния туннелирования $R = 31 \text{ \AA}$, соответствующие кривой 2, определялись из линейной анаморфозы конечного участка экспериментальной кинетической кривой в координатах $\ln[n(t)/n(0)] - t$ (рис. 5). Из рис. 5 видно, что значение $\tau_D = a^2/D \sim 4 \cdot 10^{-4} \text{ сек}$ действительно соответствует моменту перехода от кинетического режима, описываемого уравнением (26), к режиму, описываемому уравнением (37).

Пространственное распределение реагентов в принципе может изменяться не только за счет их тепловой диффузии, но и путем туннельной диффузии по вакансиям. Такими вакансиями могут являться ионизированные донорные частицы или незаполненные ловушки электронов (в случае e_{tr}^-). Кинетические уравнения для туннельных реакций в условиях туннельной диффузии получены в работе⁴³. Показано, что для коротких времен наблюдения $t \ll J^{-1}$ (где J — вероятность перемещения электрона путем туннельной диффузии от донора к вакансиям в единицу времени) в условиях, когда концентрации акцептора и вакансий значительно выше концентрации донора, кинетика туннельной реакции описывается уравнением (26), а для $t \gg J^{-1}$ — уравнением, аналогичным (37), где роль коэффициента диффузии D играет величина $D = \frac{1}{3}R^2/J^{-1}$, а R представляет собой расстояние, на котором вероятность прямой туннельной рекомбинации донора с акцептором соизмерима с вероятностью туннельного диффузионного скачка.

Важным следствием работы⁴³ является тот факт, что кинетические уравнения для прямого туннельного переноса электрона от донора к акцептору и для переноса электрона путем последовательных туннельных прыжков по хаотически расположенным вакансиям существенно отличаются друг от друга. Это обстоятельство позволяет различать два рассмотренных механизма. Так, например, хорошее согласие в широком интервале времени между экспериментальными и теоретически рассчитанными по уравнению (26) кинетическими кривыми для реакции e_{tr}^- с $\text{Cu}(\text{ep})_2^{2+}$ свидетельствует о том, что эта реакция идет путем прямого

туннелирования электрона, а не путем туннельной диффузии электрона по ловушкам.

Выше мы рассмотрели в первую очередь те кинетические уравнения для туннельных реакций, которые можно непосредственно использовать для анализа полученных к настоящему времени экспериментальных данных. Среди исследований, которые детально не рассматривались, следует упомянуть работу⁴³, в которой выведены кинетические уравнения для туннельных реакций в условиях диффузии электронов, индуцированной светом, и работы^{40, 47, 65}, где предпринята попытка учесть влияние электростатического взаимодействия на туннельную рекомбинацию заряженных частиц в условиях диффузии реагентов.

V. МЕТОДЫ РАСЧЕТА КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТУННЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ ИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Основными кинетическими характеристиками туннельной реакции являются параметры a и v в выражении (12) для вероятности туннелирования в единицу времени. Зная a и v , можно вычислить вероятность $w(r)$ и характеристическое время $\tau(r) = w^{-1}$ туннельного переноса электрона на различные расстояния, или же рассчитать расстояние R_t , на которое электрон будет туннелировать за различное время.

Параметры v и a можно найти из данных по кинетике туннельных реакций в твердых телах только при условии, что известно пространственное распределение реагентов. Этому требованию удовлетворяют реакции, проводимые в застеклованных растворах в условиях, когда один из реагентов (для определенности пусть это будет акцептор А) предварительно вводится в раствор до его замораживания, и его концентрация намного превосходит концентрацию другого реагента (донора D). При таком способе приготовления образцов часто удается добиться хаотического пространственного распределения частиц А^{34, 66}. Как видно из уравнения (26), в этих условиях пространственное распределение доноров не влияет на кинетику их туннельной гибели.

Обычно кинетические кривые получают, измеряя зависимость от времени интенсивности $I(t)$ линий оптических или ЭПР-спектров реагента с меньшей концентрацией. Иногда одновременно удается наблюдать соответствующее уменьшение интенсивности спектра второго реагента²⁹ или увеличение интенсивности спектра продукта реакции⁵¹. Такие измерения позволяют найти отношение

$$n(t)/n(t_0) = I(t)/I(t_0),$$

где $n(t)$ — текущая концентрация реагента, а $n(t_0)$ и $I(t_0)$ — концентрация реагента и интенсивность спектра в момент начала измерений. Однако в выражение (26) входит не $n(t_0)$, а $n(0)$, т. е. концентрация в момент времени $t=0$. Вследствие того, что концентрации реагентов изменяются при туннельном механизме по закону, близкому к логарифмическому, $n(t_0)$ и $n(0)$ могут заметно отличаться друг от друга даже для очень коротких t_0 . Так как прямо измерить $n(0)$ невозможно, то за $n(0)$ обычно принимают концентрацию n_k в контрольных образцах, которые не содержат второго реагента, а во всем остальном идентичны исследуемым образцам:

$$n(t)/n(0) = n(t)/n_k = I(t)/I_k; \quad (38)$$

здесь I_k — интенсивность спектра контрольного образца. Иногда концентрация частиц в контрольном образце также изменяется во времени

вследствие побочных реакций. В этом случае за $n(t)/n(0)$ может быть принято отношение $I(t)/I_{\kappa}(t)$ ^{50, 51}.

При исследовании кинетики туннельных процессов реагент, за которым ведется наблюдение, обычно генерируется в образце путем радиолиза или фотолиза, что позволяет исключить возможность протекания реакции в ходе приготовления образцов. В этих условиях допущение $n(0) = n_{\kappa}$ справедливо только в случае, если туннельная реакция D с A является единственной причиной уменьшения концентрации D в присутствии A. Однако в действительности нельзя исключить заранее возможность протекания реакции A также и с предшественниками D во время радиолиза или фотолиза. Например, концентрация захваченных электронов может уменьшаться в присутствии акцепторов не только за счет туннельной реакции самих e_{tr}^- , но и за счет реакции с A предшественников e_{tr}^- , так называемых сухих электронов⁶⁷. При наличии таких реакций истинная начальная концентрация донора $n(0)$ в присутствии A может быть меньше, чем n_{κ} , концентрация D в контрольных образцах, не содержащих A. Величины $n(0)$ и n_{κ} связаны друг с другом соотношением:

$$n(0) = n_{\kappa} \exp[-\alpha N(0)]. \quad (39)$$

Параметр α характеризует эффективность захвата акцептором A частиц — предшественников D. Из соотношений (26), (38) и (39) получаем

$$I(t)/I_{\kappa} = n(t)/n_{\kappa} = \exp\left[-\alpha N - \frac{\pi a^3}{6} N \ln^3(vt)\right] \quad (40)$$

или, что то же самое,

$$I(t)/I_{\kappa} = n(t)/n_{\kappa} = \exp\left(-\alpha N - \frac{4}{3} \pi R_t^3 N\right). \quad (41)$$

Таким образом, при фиксированном $N = N(0)$ зависимость $n(t)/n_{\kappa}$ от времени определяется тремя независимыми параметрами. Эти параметры можно найти путем подбора значений, оптимально описывающих экспериментальные данные при помощи уравнения (40). В качестве критерия оптимального описания разумно принять минимальное значение среднеквадратичного отклонения экспериментальных точек от теоретической кривой, построенной при помощи уравнения (40).

Предложено несколько способов расчета оптимальных значений v , a и α ⁵⁸. Суть простейших из них заключается в том, чтобы вариацией одного из параметров добиться наилучшего спрямления экспериментальной кинетической кривой в тех координатах, в которых она должна спрямляться согласно уравнениям (40) или (41).

Один из способов расчета основан на вариации параметра v . Уравнение (40) можно представить в виде:

$$N^{-1} \ln[n_{\kappa}/n(t)] = a + (\pi a^3/6) \ln^3(vt). \quad (42)$$

Из уравнения (42) видно, что, добившись спрямления кинетической кривой в координатах $N^{-1} \ln[n_{\kappa}/n(t)]$ — $\ln^3(vt)$ путем подбора оптимального значения v , можно затем найти оптимальные значения a из тангенса угла наклона, равного $\pi a^3/6$, и α — из отрезка, отсекаемого на оси ординат.

Другой способ расчета основан на вариации параметра α . Из уравнения (41) имеем

$$R_t = \{(3/4\pi N) [\ln(n_k/n(t)) - \alpha N]\}^{1/2}. \quad (43)$$

С другой стороны, согласно (17), R_t должно быть линейной функцией от логарифма времени. Подбирая оптимальное значение α , можно спрятать экспериментальную кинетическую кривую в координатах R_t — $\ln t$. Оптимальное значение a опять можно найти из тангенса угла наклона полученной прямой, равного, согласно (17), $a/2$, а оптимальное значение v — из отрезка, отсекаемого на оси ординат, равного $(a/2)\ln v$ (см. рис. 6).

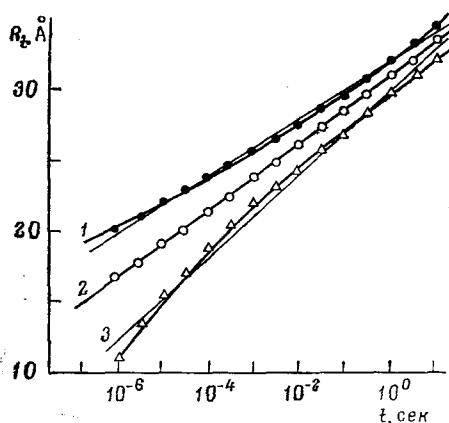


Рис. 6

Рис. 6. Кинетическая кривая в координатах R_t — $\ln t$ для реакции e_{tr}^- с $K_3Fe(CN)_6$ ($0,025 M$) в $6 M$ водном растворе $NaOH$ при $77 K$; $1 - \alpha = 0$, $2 - \alpha = \alpha_{opt} = 8,7 M^{-1}$, $3 - \alpha = 2\alpha_{opt}$. Значения R_t вычислены по формуле (43) из данных ³³

Рис. 7. Кинетические кривые для реакций (6) и (7a) при 77 (1) и $4,2 K$ (2) в координатах $n(t)/n(t_0) - \lg t$ ($t_0 = 10^3$ сек). Концентрации $FeSO_4$ и $K_4[Fe(CN)_6]$ равны $0,05$ и $0,3 M$ соответственно

Подробный анализ этих, а также других существующих методов расчета параметров v , a и α можно найти в работе ⁵⁸. Как показано в этой работе, результаты расчетов различными способами хорошо согласуются друг с другом (см., например, табл. 3). Однако вследствие логарифмического характера зависимости концентрации реагентов от времени для надежного определения параметров тунNELьных реакций необходимы кинетические измерения в широком (не менее пяти порядков) интервале времен наблюдения.

Уравнение (26) выведено в предположении, что значения v и a одинаковы для всех пар реагентов. Возможность использования этого допущения при анализе кинетики тунNELьных реакций в стеклообразных матрицах показана в работе ⁵⁸.

VI. КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТУННЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА НА БОЛЬШИЕ РАССТОЯНИЯ

Наиболее подробно кинетика тунNELьного переноса электрона на большие расстояния изучена для реакций с участием e_{tr}^- ^{18, 20, 29, 31–35, 57, 68–76}. В табл. 3 суммированы известные к настоящему времени значения параметров v и a для реакций e_{tr}^- . Эти величины рассчитаны в ⁵⁸ из анализа экспериментальных данных работ ^{33, 34, 58}, в которых кинетика тун-

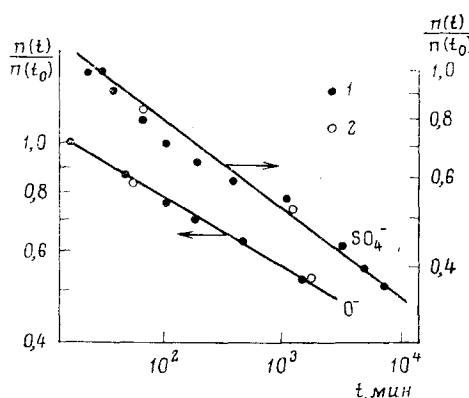


Рис. 7

ТАБЛИЦА 3

Значения параметров v и a , рассчитанные в работе⁵⁸ методом вариации
 $\lg v$ (1) и α (2) из экспериментальных кривых гибели e_{tr}^- по реакции
 с различными акцепторами в водно-щелочных стеклах при $T = 77$ К

Акцептор	$\lg v, [\text{сек}^{-1}]$		$a, \text{\AA}$	
	1	2	1	2
BrO_3^-	11,0	11,2	1,30	1,29
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	10,9	12,1	2,24	2,05
$\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3^{2-}$	11,1	10,7	1,65	1,70
MoO_4^{2-}	12,5	11,8	1,41	1,48
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	12,8	13,1	2,10	2,05
$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$	13,9	13,9	1,31	1,31
IO_3^-	14,1	15,1	1,18	1,12
$\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$	14,9	16,0	2,02	1,92
ReO_4^{2-}	15,2	16,2	1,59	1,51
Np(VII)	15,5	12,9	2,29	2,65
Пикрат	15,9	13,5	2,0	2,29
$\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$	15,7	15,8	1,91	1,90
$\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$	17,9	18,4	1,39	1,35
NO_3^-	18,8	19,0	1,03	1,025
ClAc^-	20,3	19,6	0,35	0,36
Акриламид	20,3	22,1	0,72	0,67
NO_2^-	18,6	18,4	0,98	1,02
$\text{Cu}(\text{en})_2^{2+}$	15,5	15,0	1,79	1,87
CrO_4^{2-}	19,1	19,1	1,69	1,68

ТАБЛИЦА 4

Параметры v и a для реакций с участием частиц, отличных от e_{tr}^-

№	Донор	Акцептор	Матрица	T, K	$\lg v, [\text{сек}^{-1}]$	$a, \text{\AA}$	Ссылки
1	NO_3^{2-}	CrO_4^{2-}	10 M $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$	77	20	0,9	77
2	AgNO_3	SO_4^-	6 M $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	77	6	1,3	49
3	FeSO_4	SO_4^-	То же	4,2—77	7	1,8	48
4	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	O^-	6,5 M $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$	4,2—77	12	1,8	48
5	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2^-$	C_{10}H_8	Этанол + эфир	77	7	1,7	50
6	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2^-$	3-фенилэтилен, 0,01 M	этанол	77	12,5*	1,98*	51
7	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2^-$	3-фенилэтилен, 0,03 M	этанол	77	13,8*	1,84*	51
8	$\text{C}_{10}\text{H}_8^*$	CCl_4	этанол	77—140	—	—	53
9	Cd(I)	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	6 M $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	77	12	1,4	55
10	Cd(I)	MnO_4^-	6 M $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	4,2—77	14	1,3	55
11	Ni(I)	MnO_4^-	6 M $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	77	12	1,2	49

* Здесь $\lg v$ и a представляют собой средние значения параметров, рассчитанных в работе⁵⁸ по методу вариации $\lg v$ и a .

нельных реакций e_{tr}^- изучена в достаточно широком (10^{-6} — 10^2 сек^{33, 34}, 10^{-6} — 10^6 сек⁵⁸) интервале времен наблюдения. Как видно из табл. 3, в зависимости от природы акцептора значения v меняются в очень широком интервале от 10^{11} до 10^{21} сек⁻¹, а значения a — в интервале от 0,4 до 2,5 Å. Диапазоны изменения v и a значительно превышают погрешность определения этих параметров из кинетических кривых (не более 15%⁵⁸).

Перечень реакций других частиц (отличных от e_{tr}^-) приведен в табл. 4, в ней же суммированы данные о кинетических характеристиках этих процессов. Для процессов № 6 и № 7 табл. 4 значения v и a были найдены в работе⁵⁸ из анализа кинетических кривых в достаточноши-

ТАБЛИЦА 5

Зависимость от температуры параметров v и a для реакции e_{tr}^-
с различными акцепторами; параметры вычислены в работе⁵⁸ из кинетических
данных работы³³ методами, основанными на вариации $\lg v$ (1) и α (2)

Акцептор	T, K	$\lg v, [сек^{-1}]$		$a, \text{Å}$	
		1	2	1	2
Co(en)_3^{3+}	77	15,7	15,8	1,91	1,90
Co(en)_3^{3+}	143	11,1	13,1	2,5	2,2
CrO_4^{2-}	77	19,1	19,1	1,69	1,68
CrO_4^{2-}	147	10,0	10,9	2,97	2,74
NO_3^-	77	18,6	18,4	0,98	1,02
NO_3^-	143	10,6	10,6	1,69	1,49
BrO_3^-	77	11,0	11,2	1,30	1,29
BrO_3^-	143	13,0	11,5	1,02	1,13

роком (10^{-6} — 10^2 сек) интервале времен⁵¹. Для остальных реакций кинетические измерения были выполнены для существенно меньших интервалов времен (не более трех порядков). В качестве примера на рис. 7 приведены кинетические кривые для реакций (6) и (7а). Из таких данных можно найти параметры v и a только в том случае, когда величину α удается определить из независимых измерений⁵⁸. Значения v и a , приведенные в табл. 4, были получены (для всех процессов кроме № 6 и № 7) в предположении, что $\alpha=0$. Полученные при этом значения представляют собой верхнюю границу истинного значения v и нижнюю границу истинного значения a ⁵⁸. Как видно из табл. 4, диапазон изменения параметров v и a при переходе от одной реакции к другой близок к интервалу изменения этих параметров для реакций e_{tr}^- .

Следует также отметить, что значения v и a (табл. 3 и 4) хорошо согласуются с результатами теоретических оценок работы⁵⁸ (см. главу III).

Данные о температурной зависимости параметров v и a пока немногочисленны и суммированы в табл. 5. Из табл. 5 видно, что по крайней мере для реакций e_{tr}^- с CrO_4^{2-} и NO_3^- наблюдается значительное повышение параметра a с температурой. Возможно, что для этих реакций при повышении температуры появляется новый путь реакции, в котором участвуют возбужденные электронные уровни продуктов реакции. Одновременно с увеличением a наблюдается уменьшение v ; однако в целом скорость процесса возрастает при повышении температуры. В то же время изменение v и a для реакции e_{tr}^- с BrO_3^- лежит в пределах экспе-

риментальных ошибок, а для реакции e_{tr}^- с $\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$ — близко к этим ошибкам.

С другой стороны, для реакции e_{tr}^- с бифенилом в 2-МТГФ⁷⁸ и с бензилхлоридом в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ⁷⁹ скорость, по-видимому, возрастает при понижении температуры. Как было показано в этих работах, влияние акцепторов на радиационный выход e_{tr}^- уменьшается при повышении температуры от 4,2 до 77 К.

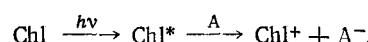
Таким образом, для изученных туннельных реакций значения v изменяются в интервале от 10^6 до 10^{21} сек^{-1} , а значения a в интервале 0,4—2,5 Å. Величины v и a зависят от природы как донора, так и акцептора электронов и могут уменьшаться, увеличиваться или оставаться неизменными при повышении температуры. Все эти экспериментальные факты находятся в хорошем согласии с теоретической моделью туннельного переноса электрона на большие расстояния, предложенной в работе⁵⁸.

VII. ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ С УЧАСТИЕМ РЕАКЦИИ ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА НА БОЛЬШИЕ РАССТОЯНИЯ

Реакции переноса электрона играют важную роль в различных областях химии. Многие окислительно-восстановительные реакции в жидкостях и на поверхности твердых тел, а также многие электрохимические, радиационно-химические, фотохимические и биохимические превращения включают перенос электрона как одну из стадий.

Реакции переноса электрона на большие расстояния позволяют осуществлять химические превращения в условиях, когда реагенты пространственно удалены друг от друга. Это открывает новые интересные возможности в организации химических превращений на молекулярном уровне и в управлении этими превращениями. Указанные возможности по-видимому, широко используются в живой природе, например, в процессах дыхания и в фотосинтезе⁸⁰. Вещества — участники этих сложных биохимических процессов — часто закреплены в мембранах и не могут сталкиваться друг с другом, что позволяет им избежать нежелательных побочных реакций. Тем не менее эти вещества могут, по-видимому, обмениваться друг с другом электронами по туннельному механизму^{22, 23, 59, 60, 81—89}. Образовавшиеся окисленные и восстановленные формы этих веществ могут зарождать цепочки дальнейших химических превращений — каждый в своем участке мембранны.

Можно полагать, что в природных фотосинтезирующих системах благодаря такой организации химических превращений удается предотвратить быструю рекомбинацию разделенных светом электрических зарядов и тем самым обеспечить высокий к. п. д. фотосинтеза. Разделение зарядов происходит, вероятно, путем быстрого туннельного переноса электрона от возбужденного светом хлорофилла (Chl) к так называемому первичному акцептору (A):



Частицы Chl^+ и A^- инициируют дальнейшие химические превращения, приводящие в конечном счете к выделению кислорода из воды и к образованию углеводов из CO_2 . Обратный перенос электрона от A^- к Chl^+ идет значительно медленнее. Это может, например, достигаться за счет быстрого превращения в тепло части энергии, запасенной частицами Chl^+ и A^- (понижение энергетического уровня может нарушить бла-

гоприятные для туннельного переноса условия), или за счет возникающих в результате прямой реакции быстрых конформационных изменений в мембране, которые могут привести к увеличению расстояния между реагентами. Известно, что быстрая рекомбинация разделенных светом зарядов является одним из наиболее серьезных препятствий на пути создания искусственных фотохимических преобразователей солнечной энергии. По аналогии с природным фотосинтезом представляется за-

ТАБЛИЦА 6

Константы скорости k_e реакций e_{aq}^- с различными акцепторами в жидкости при 25°C и характеристические времена τ для реакций e_{tr}^- с теми же акцепторами в твердых водно-щелочных стеклах при 77 K

Акцептор	$10^{-10} \cdot k_e$, л/моль·сек	τ, сек		
		$R=10\text{ \AA}$	$R=15\text{ \AA}$	$R=20\text{ \AA}$
ClAc^-	0,12	$10^{4,6}$	10^{17}	—
NO_3^-	0,85	$10^{-9,9}$	$10^{-5,6}$	$10^{-1,3}$
$\text{Cu}(\text{en})_2^{2+}$	1,8	10^{-10}	$10^{-7,5}$	10^{-5}

манчивым попытаться использовать туннельные процессы для преодоления этой трудности.

При помощи туннельных процессов можно, по-видимому, регулировать селективность окислительно-восстановительных превращений. Для практически важных реакций это пока что не было реализовано, однако на принципиальную возможность такого эффекта указывают, например, данные табл. 6, в которой сопоставлены константы скорости для реакций гидратированных электронов с тремя разными акцепторами в жидкости при 25°C и характеристические времена τ для реакций захваченных электронов с теми же акцепторами в твердых водно-щелочных стеклах при 77 K . Видно, что в жидкостях, когда благодаря диффузии возможно сближение реагентов до малых расстояний (прямые столкновения), константы скорости для всех трех процессов близки друг к другу и очень велики. В то же время в твердом теле, когда диффузия практически отсутствует и реакции идут по туннельному механизму, характеристические времена разных процессов изменяются с расстоянием по-разному вследствие различий в значениях v и a . Для реакции e_{tr}^- с $\text{Cu}(\text{en})_2^{2+}$ даже при $R=20\text{ \AA}$ получается $\tau=10^{-5}$ сек, а при $R=10\text{ \AA}$ $\tau=10^{-10}$ сек. В то же время для реакции e_{tr}^- с ClAc^- при $R=10\text{ \AA}$ значение τ на 14—15 порядков больше. Наблюдаемое различие в изменении времени τ с расстоянием наводит на мысль попробовать использовать туннельный эффект для селективного осуществления окислительно-восстановительных превращений путем создания тем или иным способом препятствий для прямых столкновений реагентов. При этом выигрыш в селективности будет достигаться за счет проигрыша в скорости, но для быстрых процессов переноса электрона это во многих случаях не существенно.

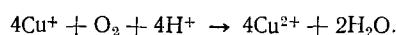
В твердых телах, где прямые столкновения реагентов с самого начала реакции практически невозможны из-за отсутствия диффузии, расстояние туннельного переноса, а следовательно, и время τ , можно регулировать, изменения концентрацию реагентов. Что касается жидкостей, то можно попытаться воспрепятствовать сближению в них реагентов на-

короткие расстояния, окружая реагенты оболочкой из инертных молекул типа громоздких лигандов или мицелл. Экспериментальные данные, подтверждающие справедливость вывода о возможности туннельного переноса электрона между частицами, находящимися снаружи и внутри мицелл, были получены недавно в работах^{90, 91}.

Большую роль туннельные процессы переноса электрона на большие расстояния играют в радиационной химии и в фотохимии. Благодаря этим процессам многие окислительно-восстановительные превращения в облученных твердых матрицах протекают со скоростями, значительно превышающими скорость диффузии⁵⁷. Туннельная рекомбинация положительных и отрицательных ионов может наложить предел накоплению этих частиц в ходе радиолиза²¹ и явиться причиной изменения радиационного выхода во времени⁵⁷.

Перенос электрона на большие расстояния может играть важную роль также в процессах защиты материалов от радиационной и фотодеструкции^{92, 57}. Благодаря туннельному механизму некоторые фотохимические превращения органических веществ в твердых телах удается проводить по одноквантовому механизму вместо двухквантового, т. е. с меньшими энергетическими затратами⁵².

Туннельный перенос электрона может быть важен также для окислительно-восстановительного катализа, в том числе ферментативного. Например, по данным работы⁹³, двухэлектронное восстановление молекулярного кислорода до перекиси водорода ионами Cu⁺, входящими в состав голубых медьсодержащих оксидаз, термодинамически невыгодно. Поэтому можно полагать, что в комплексе с активными центрами этих ферментов молекулярный кислород восстанавливается сразу до воды⁹⁴



При этом два электрона, возможно, переносятся с ионов меди, непосредственно связанных с кислородом в комплексе, а два другие — по туннельному механизму от двух более далеких ионов меди, имеющихся в молекуле фермента.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. R. Oppenheimer, Phys. Rev., 31, 66 (1928).
2. R. H. Fowler, L. Nordheim, Proc. Roy. Soc., A119, 173 (1928).
3. G. Gamov, Z. Phys., 51, 205 (1928).
4. R. W. Gurney, E. V. Condon, Nature, 122, 439 (1928).
5. W. F. Libby, J. Phys. Chem., 56, 863 (1952).
6. B. J. Zwolinski, R. J. Marcus, H. Eyring, Chem. Rev., 55, 157 (1955).
7. Э. Амис, Влияние растворителя на скорость и механизм химических реакций, «Мир», М., 1968.
8. M. Polanyi, Atomic reactions, Williams and Norgate, London, 1932.
9. J. J. Birely, R. R. Herm, K. R. Wilson, D. R. Herschbach, J. Chem. Phys., 47, 993 (1967).
10. S. A. Edelstein, P. Davidovitz, Там же, 55, 5164 (1971).
11. Д. Гершбах, Исследования с молекулярными пучками, «Мир», М., 1969, стр. 346.
12. J. L. Magee, J. Chem. Phys., 8, 687 (1940).
13. J. H. Baxendale, E. M. Fielden, J. P. Keene, Proc. Roy. Soc., A286, 320 (1965).
14. A. Szutka, J. Phys. Chem., 69, 289 (1965).
15. J. K. Thomas, S. Gordon, E. J. Hart, Там же, 68, 1524 (1964).
16. M. Anbar, E. J. Hart, Advances in Chemistry, Ser., 81, 79 (1968).
17. P. Debye, Trans. Electrochem. Soc., 82, 2, 65, (1942).
18. D. R. Smith, J. J. Pieroni, Canad. J. Chem., 43, 876 (1965).
19. H. Tsujikawa, K. Fueki, Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 2210 (1965).
20. Б. Г. Ершов, Е. Л. Цейтлин, Химия высоких энергий, 4, 186 (1970).
21. А. И. Михайлов, ДАН СССР, 197, 136 (1971).
22. B. Chance, D. DeVault, Proc. V Nobel Symp., Stockholm, 1967, стр. 21.
23. Л. Н. Григоров, Д. С. Чернавский, Биофизика, 17, 195 (1972).
24. C. J. Delbecq, A. K. Ghosh, P. H. Yuster, Phys. Rev., 151, 599 (1966).

25. M. Ueta, J. Phys. Soc. Japan, 23, 1265 (1967).
 26. M. Hirai, Y. Kondo, T. Yoshinari, M. Ueta, Там же, 30, 440 (1971).
 27. F. Williams, Phys. Stat. Solidi, 25, 493 (1968).
 28. Э. Мотт, Электронные процессы в неупорядоченных структурах, «Наука», М., 1973.
 29. К. И. Замараев, Р. Ф. Хайрутдинов, А. И. Михайлов, В. И. Гольданский, ДАН СССР, 199, 640 (1971).
 30. L. Kevan, in Radiation Chemistry of Aqueous Systems, Jerusalem, 21, 1968.
 31. F. Kieffer, C. Meyer, J. Rigant, Chem. Phys. Letters, 11, 359 (1971).
 32. J. R. Miller, J. Chem. Phys., 56, 5173 (1972).
 33. J. R. Miller, J. Phys. Chem., 79, 1070 (1975).
 34. K. I. Zamaraev, R. F. Khairutdinov, J. R. Miller, Chem. Phys. Letters, 52, 400 (1978).
 35. Р. Ф. Хайрутдинов, Канд. дис., Московский физико-технический ин-т, М., 1974.
 36. В. Н. Пармон, Р. Ф. Хайрутдинов, К. И. Замараев, Физ. тв. тела, 16, 2572 (1974).
 37. M. Tachiya, A. Mozumder, Chem. Phys. Letters, 28, 87 (1974).
 38. F. S. Dainton, M. J. Pilling, S. A. Rice, J. Chem. Soc., Faraday Trans., II, 71, 1311 (1975).
 39. А. А. Гайлитис, Ученые зап. Латв. ун-та, 234, 42 (1975).
 40. J. Fabrikant, E. Kotomin, J. Luminescence, 9, 502 (1975).
 41. M. J. Pilling, S. A. Rice, J. Chem. Soc., Faraday Trans., II, 71, 1563 (1975).
 42. Ю. А. Берлин, ДАН СССР, 223, 1387 (1975).
 43. Р. Ф. Хайрутдинов, Там же, 228, 149 (1976).
 44. В. В. Антонов-Романовский, Физ. тв. тела, 18, 484 (1976).
 45. Р. Ф. Хайрутдинов, Химия высоких энергий, 10, 556 (1976).
 46. Р. Ф. Хайрутдинов, Ю. А. Берлин, К. И. Замараев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, 1977.
 47. Ю. А. Берлин, Р. Ф. Хайрутдинов, Химия высоких энергий, 11, 400 (1977).
 48. Р. Ф. Хайрутдинов, Р. Б. Жутковский, К. И. Замараев, Физ. тв. тела, 17, 929 (1975).
 49. R. F. Khairutdinov, K. I. Zamaraev, Proc. IV Tihany Symp. Radiat. Chem., Budapest, 941, 1, 1976.
 50. Р. Ф. Хайрутдинов, К. И. Замараев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 2872.
 51. J. R. Miller, Science, 189, 221 (1975).
 52. Р. Б. Жутковский, Р. Ф. Хайрутдинов, К. И. Замараев, Химия высоких энергий, 7, 558 (1973).
 53. Р. Ф. Хайрутдинов, Н. А. Садовский, В. Н. Пармон, М. Г. Кузьмин, К. И. Замараев, ДАН СССР, 220, 888 (1975).
 54. Н. А. Садовский, М. Г. Кузьмин, Там же, 222, 1380 (1975).
 55. Р. Ф. Хайрутдинов, К. И. Замараев, Там же, 222, 654 (1975).
 56. A. K. Pikaev, B. G. Ershov, I. E. Makarov, J. Phys. Chem., 79, 3025 (1975).
 57. K. I. Zamaraev, R. F. Khairutdinov, Chemical Physics, 4, 181 (1974).
 58. I. V. Alexandrov, R. F. Khairutdinov, K. I. Zamaraev, Там же, 25, 210 (1978).
 59. Л. Н. Григоров, Канд. дис., Московский физико-технический ин-т, М., 1970.
 60. J. Jortner, J. Chem. Phys., 64, 4860 (1976).
 61. Р. Ф. Хайрутдинов, К. И. Замараев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, 2207.
 62. В. В. Антонов-Романовский, ДАН СССР, 2, 93 (1936).
 63. М. Д. Галанин, Ж. эксп. теор. физики, 28, 485 (1955).
 64. J. Bullot, A. C. Albrecht, J. Chem. Phys., 51, 2220 (1969).
 65. M. J. Pilling, S. A. Rice, J. Phys. Chem., 79, 3035 (1975).
 66. Р. Ф. Хайрутдинов, К. И. Замараев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 1524.
 67. W. H. Hamill, J. Chem. Phys., 49, 2446 (1968).
 68. J. R. Miller, Chem. Phys. Letters, 22, 180 (1973).
 69. J. Kroh, Cz. Stradovski, Radiochern. Radioanal. Letters, 9, 169 (1972).
 70. J. R. Miller, J. Phys. Chem., 76, 2641 (1972).
 71. J. Kroh, Cz. Stradovski, Int. J. Radiat. Phys. Chem., 7, 23 (1975).
 72. G. V. Buxton, K. G. Kemsley, J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 71, 568 (1975).
 73. V. V. Kulakov, Yu. A. Berlin, V. G. Nikol'skii, Int. J. Radiat. Phys. Chem., 8, 313 (1976).
 74. G. V. Buxton, K. G. Kemsley, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 72, 1333 (1976).
 75. Е. Л. Гирина, Б. Г. Ершов, А. К. Пикаев, Химия высоких энергий, 8, 334 (1974).
 76. Б. Г. Ершов, Е. Л. Гирина, А. К. Пикаев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, 300.
 77. Р. Ф. Хайрутдинов, Р. Б. Жутковский, К. И. Замараев, Химия высоких энергий, 10, 38 (1976).
 78. H. Yoshida, M. Ogasawara, T. Warashina, T. Higashimura, J. Chem. Phys., 56, 4238 (1972).
 79. T. Higashimura, A. Namiki, M. Noda, H. Hase, J. Phys. Chem., 76, 3744 (1972).
 80. Л. А. Блюменфельд, Проблемы биологической физики, «Наука», М., 1974.
 81. D. DeVault, B. Chance, Biophys. J., 6, 825 (1966).
 82. D. DeVault, J. H. Parkes, B. Chance, Nature, 215, 642 (1967).

83. L. A. Blumenfeld, D. S. Chernavskii, J. Theor. Biol., 39, 1 (1973).
84. J. J. Hopfield, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A., 71, 3640 (1974).
85. J. T. Warden, Jr., P. Mohanty, J. R. Bolton, Biochem. Biophys. Res. Commun., 59, 872 (1974).
86. J. W. M. Visser, K. P. Rijersberg, J. Amesz, Biochim. et biophys. acta, 368, 235 (1974).
87. J. D. McElroy, D. C. Mauzerall, G. Feher, Там же, 333, 261 (1974).
88. E. S. P. Hsi, J. R. Bolton, Там же, 347, 126 (1974).
89. B. Ke, K. Sugahara, S. Sahu, Там же, 449, 84 (1976).
90. M. Grätzel, A. Henglein, E. Janata, Ber. Bunsenges. physik. Chem., 79, 475 (1975).
91. A. J. Frank, M. Grätzel, A. Henglein, E. Janata, Там же, 80, 294 (1976).
92. Р. Ф. Хайрутдинов, К. И. Замараев, Химия высоких энергий, 10, 195 (1976).
93. R. Malkin, B. G. Malstrom, Adv. Enzymol., 33, 177 (1970).
94. Н. Н. Семенов, А. Е. Шилов, Г. И. Лихтенштейн, ДАН СССР, 221, 1374 (1975).

Институт катализа СО АН СССР, Новосибирск
Институт химической физики АН СССР, Москва