

ТБИЛИССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. Ив. Джавахишвили

Химический факультет

На правах рукописи

УДК 535.342 + 541. 141/143

БЕРДЗЕНИШВИЛИ Нино Отаровна

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ПРОЯВЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ
ОПТИЧЕСКИХ ПЕРЕХОДОВ ЭЛЕКТРОНА И ПРОТОНА С
УЧАСТИЕМ ИОННЫХ И МОЛЕКУЛЯРНЫХ АССОЦИАТОВ

02.00.04 – физическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Тбилиси – 1992



Работа выполнена в Институте неорганической
электрохимии Академии наук Грузии.

Научные руководители: Зав. лабораторией теоретических исследований, д. физ.-мат. наук
Т.А. МАРСАГИШВИЛИ

Ведущий научный сотрудник
к.х.н. Д.Э. ХОШТАРИЯ

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор, Г.Г. ЧИРАКАДЗЕ

кандидат физико-математических наук П.Г. ДЖАВАХИДЗЕ

Ведущая организация - Институт физической и органической химии АН Грузии.

Защита состоится "30" марта 1992 года в 14 час.
на заседании специализированного совета Д 057.03.03 по
присуждению ученой степени кандидата наук по специальности
02.00.04 - "физическая химия" при Тбилисском государственном
университете.

380028, г. Тбилиси, пр. И. Чавчавадзе, 3 (химический
факультет ТГУ)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ТГУ.

Автореферат разослан "27" февраля 1992 г.

Ученый секретарь специализированного совета,

к.х.н., доцент

Т.П. ГУНЦАДЗЕ

ЛНБ ім. В. Стефаніка
АН України

AB-30.43-6

Актуальность темы. Исследование элементарного механизма первичных фотохимических актов, обычно сопровождающихся переносом или перераспределением заряда, протекающих в конденсированных средах, является одним из актуальных задач современной физической химии. Широкие перспективы этой быстро развивающейся области, важной также с практической точки зрения (тесно связанной с проблемами преобразования солнечной энергии, электроники, фотокатализа и др.), обусловлены с выявлением новых систем с фотоиндуцированным переносом заряда в ионных и молекулярных ассоциатах.

В то же время интенсивное теоретическое и экспериментальное исследование, позволяющее все глубже познать микроскопические физические механизмы элементарных фотохимических превращений, представляется инструментом, позволяющим управлять характеристиками практически важных фотохимических процессов.

Целью работы было исследование ряда физико-химических аспектов элементарного акта ряда фотохимических процессов различного класса. В том числе:

1. Фотоиндуцированного внешнесферного переноса электрона между комплексными ионами с жесткой внутренней сферой, т.е. процесса переноса заряда, сопровождающегося реорганизацией преимущественно степеней свободы среды (полярного растворителя и ионной атмосферы).
2. Внутримолекулярного фотоперехода электрона, сопровождающегося реорганизацией преимущественно внутри- и межмолекулярных степеней свободы (в донорно-акцепторном комплексе молекулы йода).
3. Фотоиндуцированного переноса (обмена) протона вдоль мостиков H^+ сильными водородными связями, образуемыми в водных



растворах сильных кислот и оснований лиат-ионами.

Научная новизна. Впервые в ближней инфракрасной области целиком выделена и идентифицирована полоса оптического поглощения, непосредственно связанная с фотоиндуцированным переносом электрона между незамещенными ("свободными") гексацианоферрат-ионами II и III в концентрированных водных (а также D_2O) растворах.

В рамках единого подхода, основанного на принципах фундаментальной теории элементарных оптических переходов, впервые предложены физико-химические модели элементарного акта следующих процессов:

1. Фотоиндуцированного переноса электрона между гексацианоферрат-ионами II и III, протекающего в условиях образования ионных ассоциатов с катионами.
2. Оптического $B \leftarrow X$ перехода электрона в молекуле йода, сильно ассоциированного с электродонорной молекулой.
3. Фотоиндуцированного переноса протона в мостиках с сильными водородными связями, образуемыми лиат-ионами в водных (а также D_2O) растворах сильных кислот и оснований.

Практическая ценность работы. Результаты настоящей работы расширяют имеющиеся представления об элементарных механизмах фотоиндуцированного переноса заряда в системах различных типов и могут использоваться для прогнозирования и расчета характеристик реакций, используемых в таких областях, как преобразование солнечной энергии, электроники, фотографии и др.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Между свободными незамещенными гексацианоферрат-ионами II и III в концентрированных водных (а также D_2O) растворах, наряду с теоретическим процессом, имеет место также фотоиндуциро-

ванный перенос электрона, который проявляется в виде новой полосы оптического поглощения в ближней инфракрасной области (при длине волны $\lambda_m \approx 800$ нм).

2. Количественный анализ формы линии данной полосы дает возможность наряду с внесферной реорганизацией полярного растворителя проанализировать также роль реорганизации межзонных колебательных степеней свободы и определить энергетические параметры элементарного акта.
3. Количественный анализ спектров оптического поглощения в видимой и ультрафиолетовой спектральных областях, связанного с $B \leftarrow X$ переходом электрона в сильных донорно-акцепторных комплексах молекулы Йода дает возможность анализировать механизм первичного фотохимического акта, в данном случае связанного, в основном, с внутрисферной реорганизацией ассоциата и определить энергетические параметры элементарного процесса.
4. Полуквантитативный анализ спектров оптического поглощения в инфракрасной спектральной области, связанного с протонным обменом в ассоциатах с сильными водородными связями литиезов дает возможность выдвинуть новую динамическую модель фотоиндуцированного переноса протона в данных системах и определить энергетические параметры элементарного акта.

Объем и содержание работы. Диссертация состоит из введения,

3 глав и содержит 99 страниц машинописного текста, имеет 6 таблиц и 15 рисунков. Список цитируемой литературы содержит 105 наименований.

Во введении дается литературный обзор с анализом работ, которые явились принципиальными в формировании современных представлений о механизме элементарного акта переноса заряда.

В первой главе предложена модель фотохимической системы. Вторая глава посвящена описанию экспериментальных методик. В третьей главе представлены основные экспериментальные результаты и проведено обсуждение результатов.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 4 статьи и 6 тезисов международного, всесоюзного и республиканского конференций.

Апробация работы. Материалы работы докладывались на: 37-ом совещании международного электрохимического общества (Вильнюс, 1986 г.), I и II всесоюзных симпозиумах "Кинетика процессов переноса заряда в гомогенных и гетерогенных системах" (Тбилиси, 1986 г., Батуми, 1989 г.), III всесоюзной конференции "Физика и химия элементарных химических процессов" (Москва, 1987 г.), республиканских конференциях молодых химиков (Сухуми, 1987 г., Батуми, 1989 г.).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность, новизна и практическая ценность диссертационной работы, дан обзор литературных данных для различных процессов фотоиндуцированных и соответствующих термических процессов переноса заряда, исследованных в диссертационной работе.

В главе I диссертации представлена теоретическая модель фотохимической системы и приведены основные соотношения для исследуемых химических и фотохимических процессов.

В рамках теории многоканальных столкновений для электронно-неадиабатических процессов переноса заряда получено выражение для константы скорости в виде (Догондзе, Кузнецов и Марсагили):

$$K_n = |V_{ij}|^2 \frac{\sqrt{2\pi}}{|\Psi''_{\theta\theta}(\theta^*, R^*)|^2} \int dR \Phi_i e^{\beta \Delta F - \Psi(R, \theta^*)} \quad (1)$$

где ΔF - свободная энергия реакции, $\Phi_i(R)$ - функция распределения реагентов в начальном состоянии (R - координата центров тяжести реагентов и их ориентации в пространстве), V_{ij} - электронный резонансный интеграл (недиагональный матричный элемент взаимодействия реагентов между начальным "i" и конечным "j" электронным состоянием системы), а функция имеет вид:

$$\Psi(R, \theta^*) = \Psi^m(R, \theta^*) + \beta \sum_n E_{rn} \frac{\theta^*(1-\theta^*) \omega_n^i \omega_n^j}{(1-\theta^*)(\omega_n^i)^2 + \theta^*(\omega_n^j)^2} \quad (2)$$

Здесь $\omega_n^{i,j}$ - частота n -ного внутримолекулярного колебания реагентов или ионной атмосферы в начальном и конечном состоянии, E_{rn} - энергия реорганизации n -ного внутримолекулярного колебания реагентов или ионной атмосферы, Ψ^m - функция реорганизации среды, которая, в частности, для классического приближения равна

$$\Psi(R, \theta^*) = \theta^*(1-\theta^*) \beta E_r^m(R) \quad (3)$$

где E_r^m - энергия реорганизации среды.

В формуле θ^* - коэффициент симметрии Бренстеда, который может быть определен из уравнения

$$\beta \Delta F + \frac{\partial \Psi^m(R, \theta)}{\partial \theta} = 0 \quad (4)$$

Для процессов фотопереноса заряда на отдельных примесных частицах, биндерных центрах и между отдельными реагентами в жидкостях вводятся коэффициенты экстинкции соответствующих процессов.

Для переноса внешнесферного фотопереноса заряда между двумя отдельными частицами в жидкости коэффициент экстинкции имеет вид (Доргандзе и Марсагишвили):

$$\epsilon_{cl} = \frac{4\pi^2}{3} \int \chi R_c^2 \delta R^* \Phi_i(R_i) d_j^2(R_c) e^{\beta \theta^* (\omega_k + \Delta F - \psi(R_c, \theta))} \quad (5)$$

где d_{ij}^2 - дипольный момент фотопереноса заряда, R_c - расстояние между реагентами, δR^* - характерный размер убывания интеграла перекрывания электронных волновых функций, величина θ^* определяется из уравнения:

$$\beta (\Delta F - \omega_k) + \frac{\partial \psi(R_c, \theta)}{\partial \theta} = 0 \quad (6)$$

В рамках рассмотренной выше общей теоретической модели фотохимического процесса в качестве частных случаев могут быть получены три выражения для оптической плотности поглощения непосредственно связанного с переносом заряда (Дэгонадзе и Марсагишвили). В частности:

- а) для случая, когда фотоперенос заряда связан с реорганизацией одной классической степени свободы, описываемой в гармоническом приближении, с неменяющейся в ходе элементарного перехода частотой колебания (модель Маркуса-Хаша);
- б) случая, когда кроме упомянутой классической степени свободы реорганизуется одна квантовая степень свободы;
- в) случая, когда дополнительно реорганизуются две классические степени свободы с симметрично меняющимися частотами колебаний.

Вторая глава посвящена описанию оптических методов исследования и использованных растворов. В работе исследованы водные растворы $K_4Fe(CN)_6$ и $K_3Fe(CN)_6$ и их смеси, растворы J_2 и $P_y - J_2$ в n-гексане и этиловом спирте и концентрированные водные растворы сильных кислот и оснований, HCl, HClO₄, DCl, КОН. Оптические исследования проводились с использованием спектрофотометрических приборов СФ-4А и "Spectrum 75 JR". Для получения полосы удовлетворительной интенсивности мы готовили раствор $K_3Fe(CN)_6$ и $K_4Fe(CN)_6$ концентраций 0,6 моль/л, разо-

гревая раствор до 60°C и работали при этой температуре. Спектрофотометр СФ-4А был модифицирован для работы при высокой температуре. В частности, был оснащен термостатируемым устройством для кювет, фирмы "Hitachi" использовались специальные кюветодержатели и термостат V-2, а также стандартные кварцевые кюветы с герметическими крышками толщиной 10 мм ("Unicum"). Для растворов J_2 и кислот и оснований температура опытов была комнатной. Концентрация J_2 в растворах была 10^{-3} моль/л. Концентрация P_y — 0,1 моль/л. Концентрацию растворов кислот и оснований (HCl , HClO_4 , KOH), а также раствора тяжеловодородной соляной кислоты DCl в D_2O варьировали в пределах 1–10 моль/л. Оптическая плотность дополнительного поглощения для растворов $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ и $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ определялась вычитанием суммарного поглощения системы собственных поглощений индивидуальных веществ, которые в данной спектральной области являются слабыми. Спектры растворов J_2 и $\text{P}_y - \text{J}_2$ получали вычитая из суммарного спектра собственное поглощение ионов J_3^- , которые имеют интенсивную полосу при $\lambda_m \approx 263$ нм. Дифференциальные спектры растворов сильных кислот и оснований были получены путем вычитания из суммарных спектров растворов поглощения молекулы воды двумя методами: путем подбора толщины образца при работе в двухлучевом режиме и путем компьютерного запоминания и вычитания спектров при работе в однолучевом режиме.

В главе III приведены экспериментальные результаты по изучению фотопереноса заряженных частиц (электрона и протона) в ряде систем, таких как водные растворы $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ и $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, в системе $\text{P}_y - \text{J}_2$ и концентрированных водных растворов сильных кислот и оснований. Водный раствор гексацианоферратов II и III является простейшей системой, в которой может наблюдаться внешнесферный фотоперенос электрона. О существовании такого переноса

са свидетельствует появление полосы поглощения, отнесенного к внешнесферному переносу между одновременно заряженными моноядерными ионами, в спектре упомянутой системы. Для рассматриваемой системы нам удалось целиком выделить полосу поглощения с максимумом при $\lambda_m \approx 800$ нм, характер которой позволяет отнести ее к внешнесферному переносу электрона между незамещенными свободными ферри- и ферроцианид-ионами. Мы изучили зависимость оптической плотности смеси от концентрации компонентов. Полученные результаты приведены на рис. I-3.

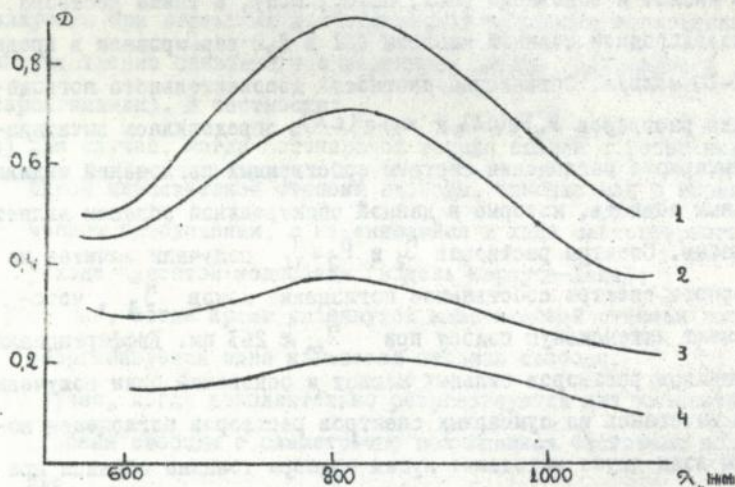


Рис. I. Поглощение растворов: $K_3Fe(CN)_6$ при $[K^+] = const$ (1); и $[K^+] \neq const$ (2); $K_4Fe(CN)_6$ при $[K^+] = const$ (3) и $[K^+] \neq const$ (4); концентрация растворов 0,6 моль/л, 0,1н KOH

Из этих рисунков видно, что при постоянной концентрации одного из компонентов оптическая плотность поглощения возрастает с увеличением концентрации другого компонента (постоянной поддерживалась концентрация 0,6 моль/л, а концентрация другого компонента принимала значение 0,15; 0,3; 0,45 и 0,6 моль/л).

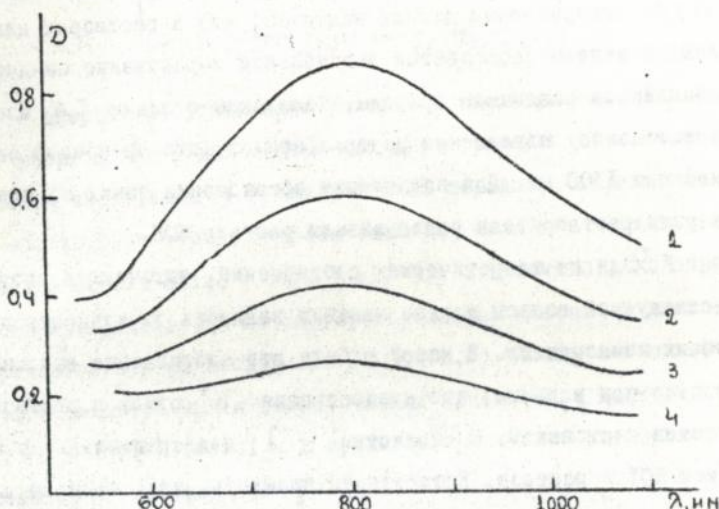


Рис.2. Поглощение растворов $K_3Fe(CN)_6 + K_4Fe(CN)_6$ концентрация $K_3Fe(CN)_6$ постоянная (0,6 моль/л), в конц. $K_4Fe(CN)_6$ принимает значения 0,15 (4), 0,3 (3), 0,45 (2) и 0,6 (1) моль/л, $[K^+] = const$, $60^\circ C$, 0,1 и кон.

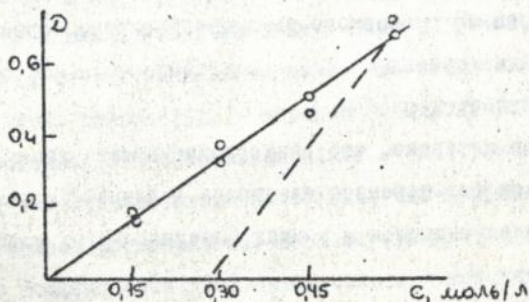


Рис.3. Зависимость оптической плотности полосы поглощения фотопереноса электрона при $\lambda_m \approx 800$ нм от концентрации одного из реагентов при фиксированной концентрации (0,6M) другого компонента. Пунктиром показано изменение оптической плотности в отсутствие компенсации концентрации K^+ .

Такое поведение объясняется особой ролью катионов в данном процессе.

Из литературных данных известно, что в растворах цианокм-плексов железа наблюдается оптимальное образование биндерных комплексов различной природы. Комплексы с одним CN мостиком имеют полосу поглощения в триферного фотопереноса с максимумом при 1300 нм. Для подавления образования таких комплексов в роли растворителя использовали раствор КОН.

Исходя из теоретических соотношений, оптическая плотность исследуемой полосы должна линейно зависеть от концентрации обоих компонентов. В нашей работе это соотношение выполнялось только при условии, что концентрация K^+ ионов в растворе остается постоянной. Постоянство $[K^+]$ поддерживалось добавлением KCl в раствор. Естественно полагать, что именно катионы играют ключевую роль в данной системе как с точки зрения экранировки больших отрицательных зарядов реагирующих ионов, так и вклад в энергию реорганизации среды вследствие более близкого к ним расположения.

Оптическая плотность дополнительного поглощения определялась вычитанием из суммарного поглощения системы собственного поглощения индивидуальных веществ, которое в данной спектральной области является слабой.

Ранее было показано, что спектроскопические данные для выделенной полосы фотопереноса электрона в данной системе неудовлетворительно описываются в рамках вышеупомянутых моделей а) и б) (глава II).

Обработка полученных нами данных была проведена в рамках модели в), для которой из общей теоретической модели в качестве частного случая было получено выражение для оптической

плотности (Догонадзе, Марсагишвили):

$$D = D_m \exp \left\{ \beta \theta^* h\nu - \beta E_r \theta^* (1 - \theta^*) - \beta E_s \theta^* (1 - \theta^*) \times \right. \\ \left. \frac{1}{1 - \theta^* + \gamma^2 \theta^*} + \frac{1}{(1 - \theta^*) \gamma^2 + \theta^*} \right\} \quad (7)$$

где E_r - энергия реорганизации полярного растворителя, E_s - энергия реорганизации дополнительных двух степеней свободы с меняющимися частотами, γ - эмпирический параметр, характеризующий соотношение частот степени свободы, меняющих частоту в ходе элементарного акта, $\gamma = \omega_{red} / \omega_{ox}$. Величина θ^* определялась непосредственно из экспериментальных данных по наклону касательной полосы поглощения (см. табл. I). Наилучшее совпадение экспериментальных и теоретических кривых было достигнуто для $1,1 < \gamma < 1,5$. В табл. I и 2 приведены расчетные значения кинетических параметров при $\gamma = 1,3$.

Такое соотношение частот хорошо согласуется с имеющимися представлениями о характере ионных пар, возникающих в концентрированных растворах данных ионов. Установлено, что возле иона $Fe^{III}(CN)_6^{-3}$ вероятнее всего присутствие сольватно-разделенного противиона K^+ , а около иона $Fe^{II}(CN)_6^{4-}$ присутствие катиона, образующего с ним контактную ионную пару (Мирзюв, Кравцов). Естественно, частоты межионных колебаний таких ионных пар должны существенно различаться и перенос электрона должен быть связан с реорганизацией такого ассоциата - одновременным изменением двух частот межионного колебания, что и проявляется в наблюдаемой полосе фотопереноса. В то же время чувствительность молярного коэффициента поглощения полосы к концентрации ионов K^+ свидетельствует также о роли этих ионов как мостиковых частиц, что было ранее установлено для соответствующих термических процессов, протекающих в гомогенной среде и у поверхности метал-

Таблица I

Поглощение фотопереноса электрона ($D_{\text{эксп.}}$) и кинетические параметры процесса

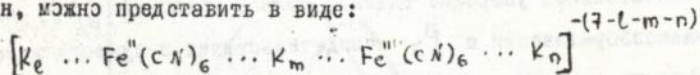
$h\nu$, эВ	$D_{\text{эксп.}}$	$\theta_{\text{эксп.}}$	$(d_{1/2})^{\gamma}$ кДж/моль $\gamma = 1,3$
2,067	0,37	-0,106	19,9 10^{-38}
1,984	0,45	-0,067	9,6 10^{-35}
1,908	0,50	-0,067	14,5 10^{-35}
1,837	0,59	-0,066	24,1 10^{-35}
1,771	0,67	-0,058	45,3 10^{-35}
1,710	0,70	-0,043	77,1 10^{-35}
1,653	0,74	-0,041	12,5 10^{-33}
1,600	0,77	-0,035	28,9 10^{-33}
1,550	0,79	-0,025	11,6 10^{-32}
1,503	0,79	-0,014	44,3 10^{-32}
1,459	0,78	-0,001	19,3 10^{-32}
1,417	0,75	0,002	28,9 10^{-32}
1,378	0,73	0,018	15,4 10^{-30}
1,341	0,69	0,023	25,1 10^{-30}
1,305	0,62	0,031	50,1 10^{-30}
1,272	0,64	0,036	75,2 10^{-30}
1,240	0,50	0,045	27,0 10^{-29}

Таблица 2

Параметры процессов фотопереноса заряда в системе $K_3Fe(CN)_6 + K_4Fe(CN)_6$ при различной концентрации ионов K^+ (растворитель 0,1 М КОН) ($\gamma = 1,3$)

Система	E_r^m , кДж/моль	E_r^a , кДж/моль
0,6 М + 0,6 М + 2,4 М КС	145,9	47,2
0,6 М + 0,45 М	144,9	37,6
0,45 М + 0,45 М	141,5	40,5

лического электрода (Шлорер с остр., Гершпер с остр.). В целом, структуру реакционноспособного ассоциата с участием гексацианоферрат-ионов II и III, в котором происходит электронный обмен, можно представить в виде:



Мы изучили влияние комплексобразования и полярности среды на полосу собственного поглощения Йода. С точки зрения современной теории элементарных оптических переходов в конденсированных средах, которая дает возможность судить о механизме элементарного акта по ее полуширине, мы проанализировали полосы поглощения, наблюдаемые в видимой области для I_2 в н-гексане (неполярная среда) и этиловом спирте (полярная среда), а также для комплекса $P_3 - I_2$ в этих же растворах.

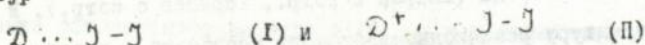
При комплексобразовании с пиридином и перехода к полярному растворителю максимум полосы поглощения, наблюдаемый в видимой области, сдвигается в коротковолновую сторону. Одновременно наблюдается существенное увеличение полуширины полосы, форма полос удовлетворительно описывается формулой Маркуса-Хаша, полученной из общего выражения в рамках простой модели а) (глава II):

$$D = D_m \exp \left[-(\hbar\omega - E_r - I_0)^2 / 4kT E_r \right] \quad (8)$$

Полученные энергетические параметры приведены в таблице 4. Далее рассмотрен механизм элементарного акта оптического перехода В Х молекулы Йода в гексане. Гексан является неполярной средой и вклад среды в энергию реорганизации оптического перехода отсутствует. Характеристики полосы обусловлены переходом вдоль внутримолекулярной степени свободы - изменением равновесного расстояния Йод-Йод.

При взаимодействии с донорной молекулой (Д) структура комплекса в основном состоянии является гибридом двух граничных

структур



это, т.н. "внешний" комплекс (Малликен).

Значительное уширение видимой полосы поглощения J_2 при комплекссообразовании с Py свидетельствует о существенном увеличении энергии внутримолекулярной реорганизации системы. Одновременно существенно (в два раза) снижается равновесная энергия рассматриваемого оптического перехода I_0 (табл.3).

Таблица 3

Характеристики видимой полосы поглощения йода и рассчитанные энергетические параметры элементарного оптического перехода в различных системах

Система	Растворитель	λ_m , нм	Δ , кДж/моль	I_0 , кДж/моль	E_r , кДж/моль
J_2	н-гексан	520	19,2	173,5	55,9
	этанол	445	27,0	158,1	109,9
$\text{Py} - \text{J}_2$	н-гексан	417	26,0	184,1	102,2
	этанол	390	38,4	81,9	224,6
$\text{Et}_3\text{N} - \text{J}_2$	н-гептан	414	34,7	113,8	182,2

Эти закономерности можно объяснить только существенным изменением формы и положения терма возбужденного состояния (рис.4,5). Можно было бы полагать, что для комплекса в этиловом спирте существенный вклад в E_r дает энергия, реорганизации полярной среды E_r^m , однако сходство полученных нами энергетических данных для двух систем: йод-пиридин (в этаноле) и йод-триэтиламин (в гептане) указывает на сходство механизмов элементарных оптических переходов и тем самым, на второстепенную роль реорганизации полярной среды (этанола) в соответствующей системе. Полярность среды влияет на данный комплекс, главным образом

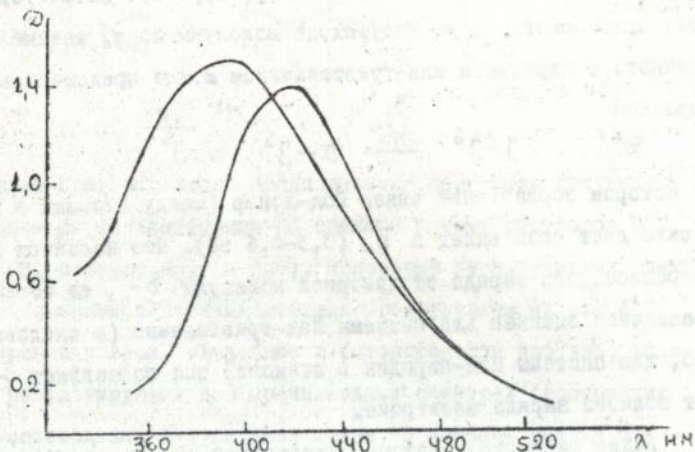


Рис. 4. Полосы поглощения оптического $V \leftarrow X$ перехода элементарной молекулы йода, закомплексованного с пиридином в растворах гексана (1) и этанола (2).

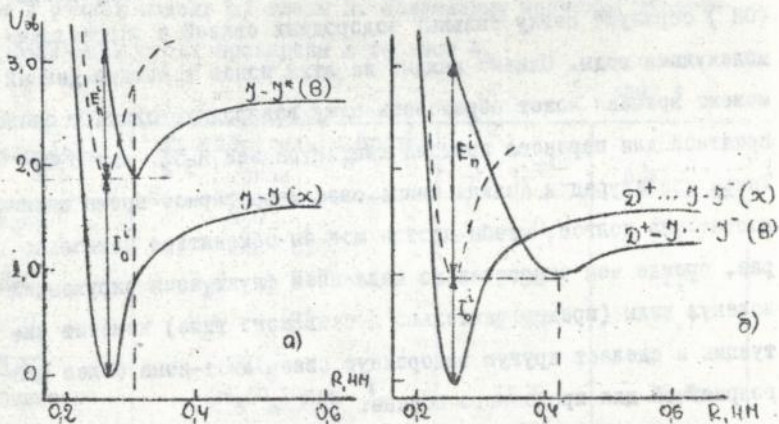
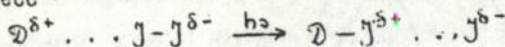


Рис. 5. Оптический $V \leftarrow X$ переход невозмущенной молекулы I_2 (по данным Бергсма и др.), а) и в комплексе $P_3 - I_2$

ЛНБ им. В. Стефаника
АН України



способствуя его поляризации уже в исходном состоянии рассматриваемого элементарного фотохимического акта (т.е. приближая структуру исходного состояния к структуре II). Элементарный акт оптического $V \leftarrow X$ перехода молекулы йода, закомплексованного с пиридином или триэтиламинол можно представить как процесс



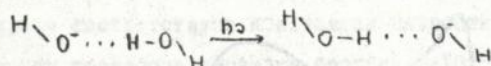
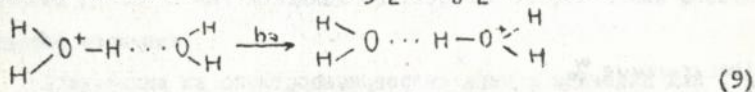
в котором образование связи йод-донор (между атомами N и J) также дает свой вклад в E_r (0,3-0,6 эВ). Что касается доли перенесенного заряда от донорной молекулы δ^- , то согласно различным оценкам для системы йод-триэтиламин (и следовательно, для системы йод-пиридин в этаноле) она составляет $\sim 0,5$ от полного заряда электрона.

Далее рассмотрен фотоиндуцированный перенос протона в водородных мостиках лиат-ионов.

Согласно имеющимся представлениям, в водных растворах сильных кислот и оснований ионы гидроксония (H_3O^+) и гидроксила (OH^-) образуют сетку сильных водородных связей с окружающими молекулами воды. Однако каждый из этих ионов в каждый данный момент времени может образовать одну водородную связь с благоприятной для переноса протона конфигурацией $H_5O_2^+$ или $H_3O_2^-$. Такая конфигурация должна иметь свое характерное время жизни, достаточно долгое, чтобы протон мог бы обменяться несколько раз, прежде чем относительно медленная флуктуация окружающих молекул воды (предположительно дебаевского типа) изменит ситуацию и сделает другую водородную связь лиат-иона более благоприятной для протонного обмена.

Нами сделано предположение, что очень широкие полосы поглощения, наблюдаемые в инфракрасной центральной области для рассматриваемых в данном разделе систем (Цундел с сотр., Либ-

рович и др.), непосредственно связаны с фотиндуцированными переносом протона в ассоциатах $H_5O_2^+$ и $H_3O_2^-$ по схеме:



С целью проверки этого предположения нами были получены и исследованы дифференциальные ИК спектры водных растворов HCl, HClO₄, KOH, а также DCl (в D₂O). Некоторые из полученных спектров с применением различных методик представлены на рис.6,7. Очень широкие полосы, связанные с фотопереносом протона, выделены из результирующих дифференциальных спектров (содержащих также колебательные полосы лиат-ионов) с помощью метода базовой линии и показаны на рисунках длинными пунктирами. В пределах точности эксперимента (10%, с учетом сложности процедуры их выделения) удовлетворительно описываются формулой Маркуса-Хаша в рамках модели а) главы II. Полученные значения энергии реорганизации среды приведены в таблице 4.

Таблица 4

Ассоциат	Растворитель и противоион	ν , см ⁻¹	E_r , кДж/моль
$H_5O_2^+$	H ₂ O Cl ⁻ или ClO ₄ ⁻	2100	26,5
D ₅ O ₂ ⁺	D ₂ O Cl ⁻	1700	21,4
$H_3O_2^-$	H ₂ O K ⁺	2200	27,7
$H_5O_2^+$ (Денисов)	CCl ₄ CF ₃ SO ₃ ⁻ или J ⁻	1200	15,1
$H_5O_2^+$	теоретич. расчет в рамках модели жестких сфер	-	13

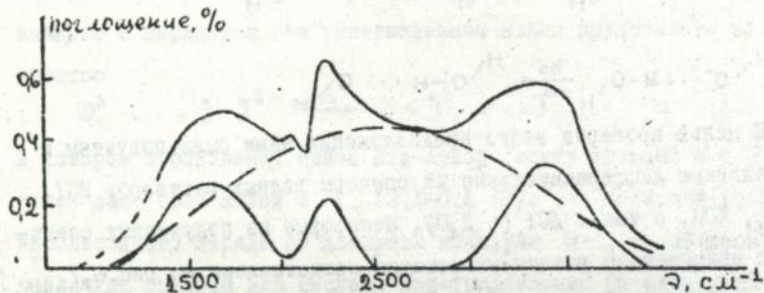


Рис.6. Дифференциальный инфракрасный спектр 2M HCl в H₂O (полученный компьютеризированной процедурой подбора и вычитания поглощения кюветы сравнения с H₂O) и выделенные колебательные полосы иона H₃O⁺ и широкая полоса фотопереноса протона.

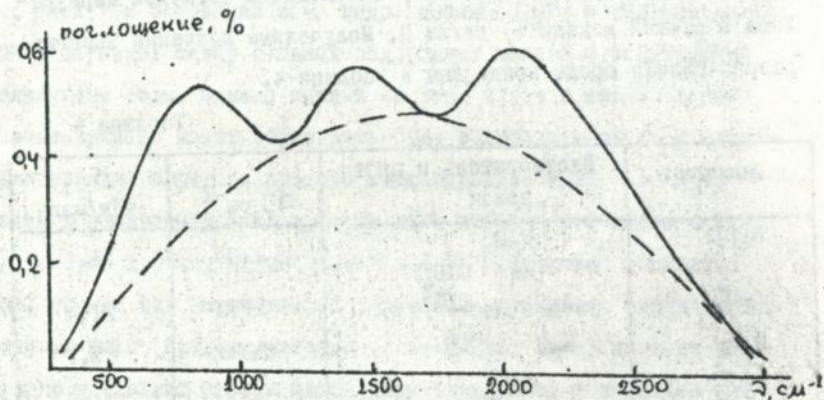


Рис.7. Дифференциальный ИК спектр 5M DCl в D₂O (полученный путем подбора толщины образца сравнения с D₂O) и выделенная широкая полоса фотопереноса протона.

Там же, для сравнения, приведены значения E_r , полученные по данным Денисова для неводных растворов и теоретически рассчитанная величина.

Полученные из спектроскопических данных значения для вполне соответствует константам скорости родственных термических процессов переноса протона $\sim 10^{12}-10^{13} \text{ с}^{-1}$ (Хохтария).

ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. В ближней инфракрасной спектральной области целиком выделена и исследована полоса поглощения, непосредственно связанная с фотоиндуцированным переносом электрона между гексацианоферрат ионами II и III, образующими ионные ассоциаты в водных растворах.

2. В ультрафиолетовой и видимой спектральной области исследованы полосы поглощения $B \leftarrow X$ оптического перехода электрона для молекулы йода, ассоциированной с пиридином, в неполярной и полярной средах.

3. В инфракрасной спектральной области с применением дифференциальной спектроскопии для водных растворов сильных кислот и оснований выделены полосы поглощения, связанные с фотопереносом протона в ассоциатах с водородными связями лиганд-ионная и молекул воды.

4. Предложена модель элементарного акта фотоиндуцированного внешнесферного переноса электрона между свободными гексацианоферрат ионом с учетом роли реорганизации полярного растворителя и межзонных колебательных степеней свободы.

5. Предложена модель элементарного оптического $B \leftarrow X$ перехода электрона в сильных донорно-акцепторных комплексах йода и показано, что этот переход связан в основном с внутримолекулярной реорганизацией химических связей ассоциата.

6. Предложена модель элементарного акта фотоиндуцированного переноса протона в системах с сильными водородными связями между лиат-ионами и молекулами воды.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Бердзенишвили Н.О., Хаштария Д.Э. Механизм элементарных эл-тических переходов электрона с участием молекул йода. — В кн. Респ. конф. молодых химиков (Сухуми, окт. 1987 г.): Тез. докл. Тбилиси: Мецниереса, 1987, с.17.
2. Чикваидзе И.Н., Бердзенишвили Н.О., Хаштария Д.Э. Влияние концентрации K^+ на спектр поглощения фотопереноса электрона между ферри- и ферроцианид-ионами. — В кн. Респ. конф. молодых химиков (Сухуми, окт. 1987 г.): Тез. докл. Тбилиси: Мецниереса, 1987, с.22.
3. Хаштария Д.Э., Бердзенишвили Н.О. Фосфорно-стимулируемые переходы протона в водных растворах сильных кислот и оснований. — В кн. УП Всесоюзная конф. по электрохимии (Черновцы, окт. 1988 г.): Тез. докл. Черновцы, 1988, т. II, с.266-267.
4. Бердзенишвили Н.О., Хаштария Д.Э. Первичный фотохимический акт $B \leftarrow X$ перехода сильных донорно-акцепторных комплексов йода. — В кн. УП Всесоюзное совещание по фотохимии (Новосибирск, май, 1989 г.): Тез. докл. Новосибирск: Полиграфический участок УД СО АН СССР. 1989, ч. I, с.19.
5. Хаштария Д.Э., Бердзенишвили Н.О., Чикваидзе И.Н. Спектр поглощения внеатмосферного фотопереноса электрона в циано-комплексах железа // Журнал физ. химии. — 1987. — Т. 61, к. 12. — С. 3344-3346.
6. Хаштария Д.Э., Бердзенишвили Н.О. Фотоиндуцируемый адиабатический перенос протона в мостике с водородной связью —

- причина специфического ИК поглощения водных растворов сильных кислот и оснований // Электрохимия. - 1989. - Т.25. - С.851-854.
7. Хоштария Д.Э., Бердзенишвили Н.О. Влияние комплексообразования с пиридином и полярности среды на оптический В \leftarrow X переход молекулы Йода // Журнал физ.химии. - 1989. - Т.63, № 12. - С.3331-3337.
8. Хоштария Д.Э., Бердзенишвили Н.О. Инфракрасное поглощение связанное с фотонно-стимулируемым переносом протона между молекулами имидазола и пиридина в концентрированных подкисленных водных растворах // Журнал физ.химии. - 1989. - Т.63, № 4. - С.966-970.
9. Бердзенишвили Н.О. Механизм элементарного акта фотопереноса протона в ион-молекулярных ассоциатах с симметричной водородной связью. - В кн. Респ. конф. молодых химиков (Бакуми, май, 1989 г.): Тез. докл. Тбилиси: Мецниереба, 1989, с.5.
10. Dogonadze R.R., Berdzenishvili N.O., Marsagishvili T.A., Khoshtariya D.E. Electron Phototransfer in Transient Metal Complexes. - Extended Abstracts of 37-th ISE Meeting, Vilnius, 1986. - V. 3. - P. 251-253.

И. Берг

הנהלת המוסד לביטוח לאומי

הנהלת המוסד לביטוח לאומי
תל אביב - יפו

מס' 1000000000

1000000000



АВ 30.426

АВ 30.426

Книгообл.-ст. №