

## НАБЛЮДЕНИЕ БЫСТРОГО ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА МЕТОДОМ $\gamma$ -РЕЗОНАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ (ГРС)

В. И. Алексеев, В. И. Гольданский, В. Е. Прусаков,  
А. В. Нефедьев, Р. А. Стукан

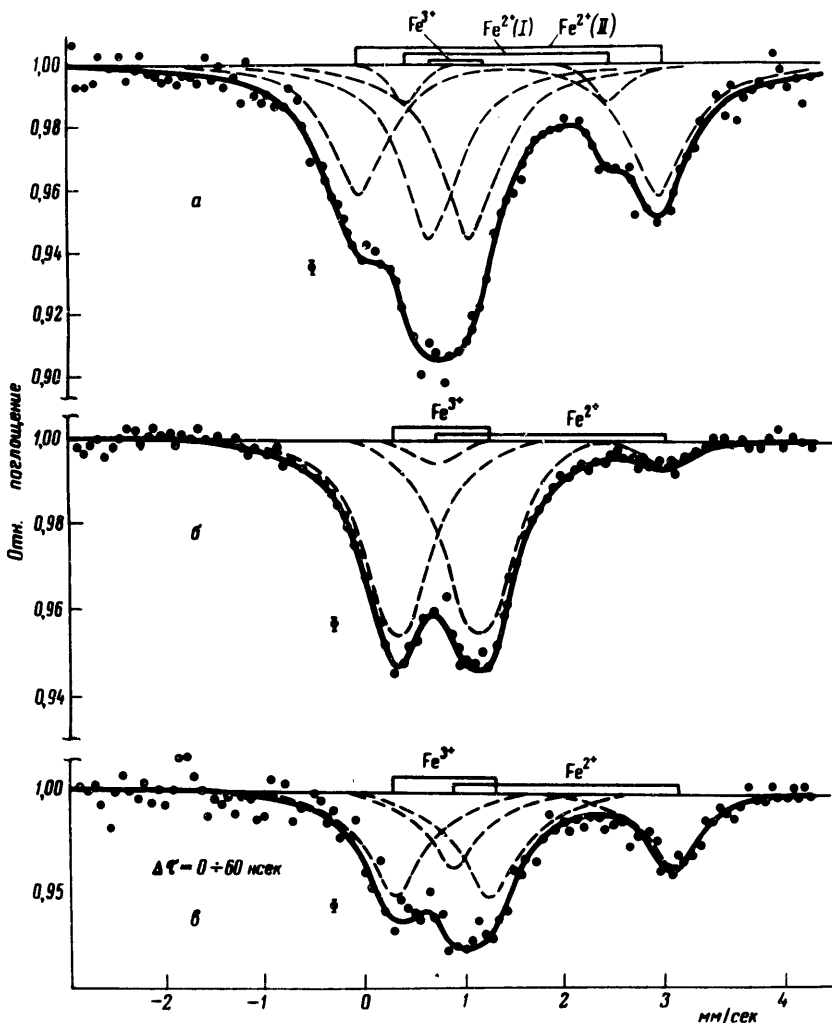
Используя  $\gamma$ -резонансную спектроскопию (ГРС) в сочетании с методом задержанных  $\gamma$  –  $\gamma$ -совпадений, так называемый эффект "временной фильтрации" [1, 2], можно получить сведения о динамике быстропротекающих процессов во временном интервале  $0 - 2\tau_0$  (где  $\tau_0$  – среднее время жизни мессбауэровского уровня).

В настоящей работе с помощью эмиссионной ГРС-спектроскопии с применением методики задержанных  $\gamma$  –  $\gamma$ -совпадений изучался электронный перенос в системах, образующихся после радиоактивного распада ферро- и феррицианидов  $\text{Co}^{57}$ .

В качестве командного использовался 122 кэв  $\gamma$ -квант, предшествующий 14,4 кэв мессбауэровскому переходу и испускаемый со 136 кэв уровня  $\text{Fe}^{57}$  (время жизни 9 нсек). Отбор 14,4 кэв  $\gamma$ -квантов после излучения со 136 кэв уровня (т. е. после распада  $\text{Co}^{57}$  – с точностью  $\sim 9$  нсек) осуществлялся с помощью блока время-амплитудного преобразователя (ВАП) и дискриминатора.

При исследовании распада феррицианида кобальта  $\text{Co}^{2+}/[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$  методом обычной эмиссионной ГРС (см. рисунок б), а также ГРС с использованием методики  $\gamma$  –  $\gamma$ -совпадений во временном интервале  $0 - 160$  нсек, было обнаружено, что образуются практически только ионы  $\text{Fe}^{3+}$ , тогда как спектры во временном интервале  $0 - 60$  нсек (рисунок в) обнаруживают примерно 30%-й вклад состояния  $\text{Fe}^{2+}$  (предполагая, что  $f'$  для  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  примерно равны).

Известно, что в экспериментах по эффекту Мессбауэра в методике задержанных  $\gamma$  –  $\gamma$ -совпадений даже для синглетной линии появляется ряд небольших сателлитов [1, 2], однако суммарная площадь всех этих пиков для спектров  $\text{Fe}^{57}$  во временном интервале  $0 - 60$  нсек не превышает 8 – 10% от площади центрального пика. ГРС-спектр, снятый нами в методике задержанных  $\gamma$  –  $\gamma$ -совпадений, обрабатывался по



*a* – Эмиссионный ГР-спектр ферроцианида кобальта  $\text{Co}^{2+}/[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ , снятый в обычной мессбауэровской методике. Три дублета относятся соответственно к двум формам  $\text{Fe}^{2+}$  и одной –  $\text{Fe}^{3+}$ <sup>1)</sup>. Соотношение площадей пиков  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  примерно 1:1. *б* – Эмиссионный ГР-спектр феррицианида кобальта  $\text{Co}^{2+}/[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ , снятый в обычной методике. Узкий дублет относится к  $\text{Fe}^{3+}/[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{CN})_6]^{4-}$ , широкий дублет – к  $\text{Fe}^{2+}/[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ . *в* – Эмиссионный ГР-спектр феррицианида кобальта  $\text{Co}^{2+}/[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ , снятый в методике задержанных  $\gamma$  –  $\gamma$ -совпадений во временном интервале 0 – 60 нсек

упрощенной методике, когда наличие сателлитов не учитывалось, однако ошибка из-за такого упрощения не превышает 5%, так как вклад сателлитов от  $\text{Fe}^{3+}$  в области спектра  $\text{Fe}^{2+}$ , частично компенсируется вкладом сателлитов от  $\text{Fe}^{2+}$  в области главных компонент спектра  $\text{Fe}^{3+}$ .

<sup>1)</sup> При снятии ГР-спектров использовался стандартный поглотитель  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Температура источников во всех опытах – 80°K. Изомерный сдвиг дан относительно нитропруссиды натрия.

Полученные данные указывают, что в первый момент после нейтрализации высокозаряженных состояний ионов железа, образующихся за счет оже-переходов вследствие  $K$ -захвата ядрами  $\text{Co}^{57}$ , железо стабилизируется по крайней мере частично в виде  $\text{Fe}^{2+}$ , т. е. в валентном состоянии аналогичном материнскому атому  $\text{Co}$ . Однако получаемое при этом состояние  $\text{Fe}^{2+}/[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$  не стабильно [3] и за время порядка десятков наносекунд происходит перенос электрона на внутрисферный низкоспиновый ион железа с образованием устойчивой системы  $\text{Fe}^{3+}/[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ .

Сходные результаты были получены нами и при рассмотрении с помощью обычной методики эмиссионной ГРС распада  $\text{Co}^{57}$  в кобальтцианидах. Если при распаде  $\text{Co}^{57}$  в кобальтцианидах  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  образуется только форма  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , в эмиссионных ГР-спектрах кобальтцианида  $\text{Fe}^{2+}/[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$  наблюдается почти исключительно синглетная линия ферроцианида  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ , что также указывает на перенос электрона от катиона на внутрисферный низкоспиновый ион  $\text{Fe}^{\text{III}}$  с образованием стабильной системы  $\text{Fe}^{3+}/[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ .

Следует отметить, что наблюдаемый перенос электронов не связан с процессом нейтрализации высокозаряженных состояний железа, образующихся за счет оже-переходов, так как в работах [4, 5] по изучению последствий распада  $\text{Co}^{57}$  в системах  $\text{CoO}$ ;  $\text{NiO}$ ;  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  с помощью методики задержанных  $\gamma$ - $\gamma$ -совпадений показано, что указанный процесс происходит за время, много меньшее  $10^{-7}$  сек. Оценка константы скорости, указанного выше переноса электронов  $K$  ( $1/\text{сек}$ ) в предположении, что он происходит как необратимая мономолекулярная реакция с учетом экспоненциального распада  $14,4$  кэв уровня  $\text{Fe}^{57}$ , может быть сделана на основании формулы:

$$P_{(\tau)} = P_{(0)} \frac{\lambda}{\lambda + K} \frac{1 - e^{-(\lambda + K)\tau}}{1 - e^{-\lambda\tau}},$$

где  $\lambda = 1/\tau_0 = 7 \cdot 10^6$   $1/\text{сек}$ ,  $\tau$  — продолжительность временного интервала снятия мессбауэровского спектра (60 нсек или  $\infty$  в наших опытах),  $P_{(\tau)}$  — доля продуктов распада  $\text{Co}$  в состоянии  $\text{Fe}^{2+}$ , уменьшающаяся со временем  $\tau$  от  $P_{(0)}$  до  $P_{(0)} \lambda (\lambda + K)^{-1}$ . Величину  $P_{(0)}$  естественно принять либо за единицу, поскольку исходная форма изотопа  $\text{Co}^{57}$  берется в виде  $\text{Co}^{2+}$ , либо  $P_{(0)}$  — доля дублета  $\text{Fe}^{2+}$  в эмиссионном ГР-спектре  $\text{Co}^{2+}/[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-} = (\sim 0,5)$  (см. рисунок а), т. е. для соединения, в котором перенос электрона к внутрисферному железу не осуществляется. Опыты дали  $P(60 \text{ нсек}) = 0,37 \pm 0,10$  и  $P_{(\infty)} = 0,07 \pm 0,014$ . Соответственно получаем  $K \cong 10^8 \text{ сек}^{-1}$  или  $K \cong 5,5 \cdot 10^7 \text{ сек}^{-1}$  ( $T = 80^\circ\text{K}$ ), для  $P_{(0)} = 1$  и  $P_{(0)} = 0,5$ .

Времена внутримолекулярного переноса электрона порядка 10 — 20 нсек слишком велики, чтобы можно было объяснить их простым туннельным переходом без перестройки формы двух потенциальных ям, т. е. случайным наложением двух очень узких ( $\sim 10^{-7}$  эв) электронных уровней. Более естественным представляется предположение об активационно-туннельной природе перехода электрона с возбужденного уров-

ня в мелкой яме ( $\text{Fe}^{2+}$ ) на те или иные уровни в более глубокой яме ( $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ ). Грубая оценка энергии активации такого процесса (при предэкспоненте  $10^{13} - 10^{15} \text{ сек}^{-1}$  и  $T = 80^\circ\text{K}$ ) дает  $E \approx 0,08 - 0,1 \text{ эв}$  в согласии с оценкой, приводимой в [6].

Дополнительную информацию о внутримолекулярном переносе электронов можно получить, изучая с помощью ГРС в методике задержанных  $\gamma - \gamma$ -совпадений подобные соединения при температуре как выше, так и, особенно, ниже  $80^\circ\text{K}$ .

Институт химической физики  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
2 июня 1972 г.

Институт  
оптико-физических измерений

### Литература

- [1] C.S.Wu, Y.K. Lee, N.Benczer-Koller, P.C.Simms. Phys. Rev. Lett., 5, 432, 1960.
- [2] R.E.Holland, F.J.Lynch, C.J.Perlow, S.S.Hanna. Phys. Rev. Lett., 4, 181, 1960.
- [3] B.M.Chadwick, A.G.Sharpe. Advances in Inorg. chem. and Radiochem, 8, 83, 1969.
- [4] W.Triftshäuser, D.Schroerer. Phys. Rev., 187, 187, 1969.
- [5] W.Triftshäuser, P.P.Craig. Phys. Rev., 162, 274, 1967.
- [6] Д.С.Чернавский. УФН, 107, 157, 1972.