

Член-корреспондент АН СССР М. В. ВОЛЬКЕНШТЕЙН,
Р. Р. ДОГОНАДЗЕ, А. К. МАДУМАРОВ, Ю. И. ХАРКАЦ

КВАЗИКЛАССИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ВЕРОЯТНОСТИ ЭЛЕКТРОННОГО ПЕРЕХОДА ЧЕРЕЗ ВИРТУАЛЬНОЕ ПРОМЕЖУТОЧНОЕ СОСТОЯНИЕ МОСТИКОВОЙ ГРУППЫ

Настоящая работа представляет собой начало исследования механизма ферментативных процессов, основанного на квантово-статистической теории химических реакций в конденсированной среде ⁽¹⁾. В качестве первого этапа оказалось необходимым рассмотреть перенос электрона по мостиковому механизму. Исследуемая система состоит из донора электрона А, акцептора В, и «мостикового» иона С, помещенных в полярную среду на фиксированных расстояниях друг от друга. Считается, что наряду с непосредственным переходом электрона с А на В, возможен переход электрона с А на С, а затем на В, причем этот переход происходит в одну стадию через виртуальное промежуточное состояние. Каждому зарядовому состоянию системы соответствует своя поверхность потенциальной энергии

(электронный терм), описывающая состояние поляризации растворителя. В настоящей работе эти поверхности для простоты будут выбраны линейными и одномерными (см. рис. 1)

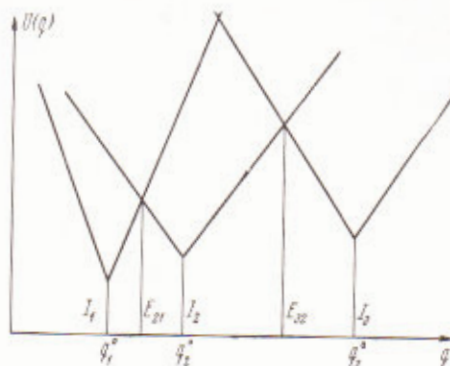


Рис. 1

минимумов потенциальной энергии, ϵ_i — параметры, характеризующие наклоны термов. Исследуемый процесс переноса электрона можно описать в рамках теории возмущений членом второго порядка, и для вероятности перехода за единицу времени получается следующее выражение:

$$W_{31} = \frac{2\pi}{\hbar} A v_1 \sum_3 \delta(E_3 - E_1) \left| \sum_2 \frac{\langle \Psi_3 | V_2 | \Psi_2 \rangle \langle \Psi_2 | V_1 | \Psi_1 \rangle}{E_1 - E_2 + i\eta} \right|^2. \quad (2)$$

Здесь Ψ_i — волновые функции соответствующих состояний системы, V_2 и V_1 — возмущения, действующие на систему в промежуточном и в начальном состояниях соответственно, $A v_1$ означает гиббсовское усреднение по энергиям начального состояния, и $\eta \rightarrow +0$.

Так как спектры энергий предполагаются квазинепрерывными, от суммирования можно перейти к интегрированию. Таким образом, после интегрирования по E_3 вероятность перехода за единицу времени может быть представлена в виде

$$W_{13} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_2^3 V_1^2|^2 \left[\int_{I_1}^{\infty} \rho_1(E_1) e^{-\beta E_1} dE_1 \right]^{-1} \int_{\max(I_1, I_2)}^{\infty} \rho_1(E_1) \rho_3(E_1) \times \\ \times e^{-\beta E_1} |M^{3,1}(E_1)|^2 dE_1, \quad (3)$$

где ρ_i — плотности уровней энергии соответствующих состояний, $V_2^{3,2}$, $V_1^{2,1}$ — обменные электронные интегралы от возмущений, $M^{3,1}(E_1)$, дается выражением

$$M^{3,1}(E_1) = \int_{I_1}^{\infty} \rho_2(E_2) \frac{\langle \Phi_2(E_1) | \Phi_2(E_2) \rangle \langle \Phi_2(E_2) | \Phi_1(E_1) \rangle}{E_1 - E_2 + i\eta}, \quad (4)$$

где $\Phi_i(E_i)$ — волновые функции растворителя, соответствующие разным электронным термам i .

Вычисление интегралов перекрывания $\langle \Phi_i | \Phi_j \rangle$. Квазиклассические волновые функции для линейных термов в классически доступной области можно представить в виде

$$\Phi_i(E_i) = \frac{C_i(E_i)}{[(E_i - I_i)/\varepsilon_i - |q - q_i^0|]^{1/4}} \cos \left\{ F_i [((E_i - I_i)/\varepsilon_i)(1 - \operatorname{sgn}(q - q_i^0)) - \operatorname{sgn}(q - q_i^0)((E_i - I_i)/\varepsilon_i - |q - q_i^0|)^{1/2} - \frac{\pi}{4}] \right\}, \quad (5)$$

где

$$C_i(E_1) = 2^{-1/2} \varepsilon_i^{1/4} [E_1 - I_i]^{-1/4}; \quad F_i = \pi/2 (\varepsilon_i/\hbar\omega_i)^{1/2}, \quad \rho_i C_i^2 = 3/4 (\varepsilon_i/(\hbar\omega_i)^3)^{1/2}, \\ E_i - I_i = \hbar\omega_i (n_i^{(i)} + 1/2)^{1/2} (\hbar\omega_i \propto \varepsilon_i^{1/2}). \quad (6)$$

При вычислении интегралов перекрывания мы будем пренебрегать экспоненциально малым вкладом от классически недоступных областей, где квазиклассические волновые функции экспоненциально затухают. В классически доступных областях волновые функции быстро осциллируют и главный вклад в интеграл перекрывания дают окрестности точек стационарной фазы ⁽³⁾. Таким образом, для интеграла перекрывания $\langle \Phi_i | \Phi_j \rangle$ получим выражение

$$\langle \Phi_i | \Phi_j \rangle = \frac{C_i C_j}{2} \sum_l \frac{\sqrt{8\pi F_j} \left[\frac{E_i - I_i}{\varepsilon_i} - |q_{ij}^l - q_i^0| \right]^{-1/4} \cos \Phi_{ij}^{(l)}}{[3 | F_j^2 \operatorname{sgn}(q_{ij}^l - q_j^0) - F_i^2 \operatorname{sgn}(q_{ij}^l - q_i^0) |]^{1/2}}, \quad (7)$$

где значение фазы в стационарной точке — $\Phi_{ij}^{(l)}$ определяется

$$\Phi_{ij}^{(l)} = F_i \left[\frac{E_i - I_i}{\varepsilon_i} - |q - q_i^0| \right]^{1/2} \frac{F_j^2 \operatorname{sgn}(q_{ij}^l - q_i^0) - F_i^2 (q_{ij}^l - q_j^0)}{F_j^2} + \\ + F_i \left[\frac{E_i - I_i}{\varepsilon_i} \right]^{1/2} [1 + \operatorname{sgn}(q_{ij}^l + q_i^0)] + F_j \left[\frac{E_i - I_j}{\varepsilon_j} \right]^{1/2} [1 + \operatorname{sgn}(q_{ij}^l - q_j^0)]. \quad (8)$$

Стационарная точка $q_{ij}^{(l)}$ удовлетворяет условию равенства импульсов в i и j состояниях, и определяется выражением

$$q_{ij}^l = \frac{(E_i - I_i) - (E_j - I_j) + \operatorname{sgn}(q_{ij}^l - q_i^0) F_i^2 q_i^0 - \operatorname{sgn}(q_{ij}^l - q_j^0) F_j^2 q_j^0}{\operatorname{sgn}(q_{ij}^l - q_i^0) F_i^2 - \operatorname{sgn}(q_{ij}^l - q_j^0) F_j^2}. \quad (9)$$

Индексом l в формулах (6) — (9) отмечены различные возможные расположения точек стационарной фазы относительно равновесных координат q_i^0 и q_j^0

$$q_{ij}^I < q_i^0, \quad q_{ij}^I < q_j^0; \quad q_{ij}^{III} > q_i^0, \quad q_{ij}^{III} > q_j^0; \quad \min(q_i^0, q_j^0) < \\ < q_{ij}^{II} < \max(q_i^0, q_j^0); \quad (10)$$

$$(E_i - I_i)/\varepsilon_i - |q_{ij}^I - q_i^0| > 0; \quad (E_j - I_j)/\varepsilon_j - |q_{ij}^I - q_j^0| > 0.$$

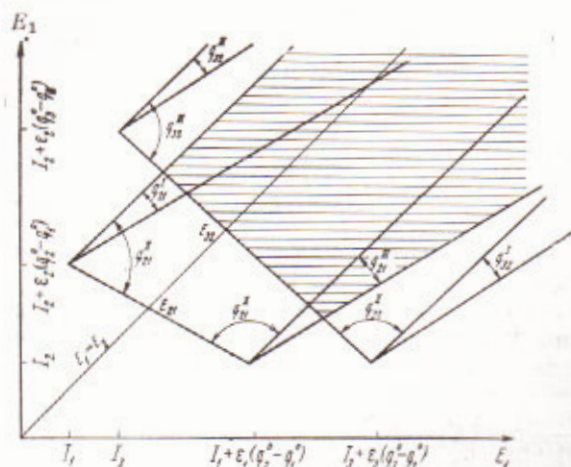


Рис. 2

Система неравенств (10) может быть представлена как система неравенств, ограничивающих область интегрирования по энергиям E_1 и E_2 . На рис. 2 показаны области значений энергии E_1 и E_2 , удовлетворяющих таким неравенствам. Области значений E_1 и E_2 , одновременно удовлетворяющих неравенствам для интегралов $\langle \Phi_2 | \Phi_2 \rangle$ и $\langle \Phi_2 | \Phi_1 \rangle$, заштрихованы.

Вычисление $M^{3,1}(E_1)$. При интегрировании по E_2 подынтегральное выраже-

ние наряду с осциллирующей функцией энергии E_2 содержит медленно меняющуюся функцию $D^{l,k}$

$$D^{l,k} = {}^{1/3}C_1(E_1) C_3(E_1) C_2^2(E_2) \rho_2(E_2) 2\pi \sqrt{F_1 F_3} \left[\frac{E_2 - I_2}{\varepsilon_2} - |q_{21}^l - q_2^0| \right]^{-1/4} \times \\ \times \left[\frac{E_2 - I_2}{\varepsilon_2} - |q_{32}^k - q_3^0| \right]^{-1/4} |F_1^2 \operatorname{sgn}(q_{12}^l - q_1^0) - F_2^2 \operatorname{sgn}(q_{21}^l - q_2^0)| \times \\ \times |F_3^2 \operatorname{sgn}(q_{32}^k - q_3^0) - F_2^2 \operatorname{sgn}(q_{32}^k - q_2^0)|^{-1/2}. \quad (11)$$

В принятых обозначениях $M^{3,1}(E_1)$ принимает вид

$$M^{3,1}(E_1) = \sum_{l,k} \int_{E_2^{\min}}^{E_2^{\max}} D^{l,k} \frac{\cos \Phi_{21}^{(l)} \cos \Phi_{32}^{(k)}}{E_1 - E_2 + i\eta} dE_2, \quad (12)$$

где $[E_2^{\min}, E_2^{\max}]$ интервал перекрывания допустимых значений E_2 между областями l и k . Очевидно, области, которые не перекрываются при заданном значении E_1 , не дают вклада в $M^{3,1}(E_1)$. При интегрировании по E_2 точка $E_1 = E_2$ может попадать в пределы интегрирования и возможны случаи, когда она лежит вне пределов интегрирования. В первом случае интеграл разбивается на действительную и мнимую части

$$\int_{E_2^{\min}}^{E_2^{\max}} D^{l,k} \frac{\cos \Phi_{21}^{(l)} \cos \Phi_{32}^{(k)}}{E_1 - E_2 + i\eta} dE_2 = -i\pi D^{l,k} \cos \Phi_{21}^{(l)} \cos \Phi_{32}^{(k)} |_{E_2=E_1} + \\ + \oint D^{l,k} \frac{\cos \Phi_{21}^{(l)} \cos \Phi_{32}^{(k)}}{E_1 - E_2} dE_2. \quad (13)$$

Интеграл в смысле главного значения можно преобразовать к виду

$$\frac{\operatorname{Im}}{2} \oint D^{l,k} \frac{\exp \{i[\Phi_{21}^{(l)} + \Phi_{32}^{(k)} - \pi/2]\}}{E_1 - E_2} dE_2 + \frac{\operatorname{Re}}{2} \oint D^{l,k} \frac{\exp \{i[\Phi_{21}^{(l)} - \Phi_{32}^{(k)}]\}}{E_1 - E_2} dE_2. \quad (13')$$

Нетрудно убедиться, что каждый из этих интегралов можно заменить на предел суммы трех интегралов по контурам C_ρ и C_1, C_2 при $\rho \rightarrow 0$ (см. рис. 3). Вклад от интегралов по C_ρ равен

$$\lim_{\rho \rightarrow 0} \frac{\operatorname{Re}}{2} \int_{C_\rho} D^{l,k} \frac{\exp \{i[\Phi_{21}^{(l)} - \Phi_{32}^{(k)}]\}}{E_1 - E_2} dE_2 = \frac{\pi D^{l,k}}{2} \sin [\Phi_{21}^{(l)} - \Phi_{32}^{(k)}]_{E_2=E_1}, \quad (14)$$

$$\lim_{\rho \rightarrow 0} \frac{\operatorname{Im}}{2} \int_{C_\rho} D^{l,k} \frac{\exp \{i[\Phi_{21}^{(l)} + \Phi_{32}^{(k)} - \pi/2]\}}{E_1 - E_2} dE_2 = -\frac{\pi D^{l,k}}{2} \cos [\Phi_{21}^{(l)} + \Phi_{32}^{(k)} - \pi/4]_{E_2=E_1}.$$

Для вычисления интегралов по контурам C_1 и C_2 необходимо исследовать поведение экспоненциальной функции в комплексной плоскости E_2 . Знаки перед i в экспонентах в (13') всегда можно выбрать таким образом, что эти экспоненты стремятся к нулю при $E_2 \rightarrow \infty$ по контурам C_1 и C_2 . Значения интегралов по контурам C_1 и C_2 равняются вкладам от концевых точек контуров, а также в тех случаях, когда перевальные точки попадают в физически доступную область, вкладам от этих перевальных точек. Эти вклады от концевых и перевальных точек набираются в очень узких областях интегрирования, поскольку подынтегральные выражения весьма быстро осциллируют, благодаря большому параметру в фазе. Поэтому указанными вкладами можно пренебречь по сравнению с интегралом по контуру C_p . По этой же причине малы интегралы по E_2 от тех областей, в которых E_1 не попадает в пределы интегрирования. Кроме того, исследования показывают, что соответствующие перевальные точки находятся в точках пересечения термов 3 и 1, которым соответствуют большие значения E_1 и соответствующие члены дают малый вклад при температурном усреднении. Таким образом,



Рис. 3

$$M^{3,1}(E_1) = \sum_{l,k} D^{l,k} \{-i\pi \cos \Phi_{21}^{(l)} \cos \Phi_{32}^{(k)} + \pi \sin \Phi_{21}^{(l)} \cos \Phi_{32}^{(k)}\}_{E_2=E_1}. \quad (15)$$

Поскольку $M^{3,1}(E_1)$ набирает свое значение при $E_2 = E_1$, то фактически дальнейшее интегрирование по E_1 проводится вдоль прямой $E_1 = E_2$ на плоскости E_1, E_2 и начинается со значения $E_1 = E_{23}$. Этой точке соответствует более высокое из двух значений энергий пересечения термов 1,2 и 2,3 (см. рис. 1). Как видно из рис. 2, при значениях энергии E_1 , близких к нижнему пределу интегрирования E_{23} , которые и существенны для интеграла по E_{23} , в суммах по l, k остается член, соответствующий $l = \text{II}$ и $k = \text{II}$, учитывая это, получим

$$|M^{3,1}(E_1)|^2 = \pi^2 [D^{l,k}]^2 \cos^2 \Phi_{32}^{(\text{II})}. \quad (16)$$

Подставляя (16) в (3), заменяя $\cos^2 \Phi$ на его среднее значение $1/2$, а также принимая во внимание связь (6) между плотностями состояний и нормировочными коэффициентами и используя результат вычисления статистического интеграла в интересующем нас случае $(E_{32} - E_{21}) \beta \gg 1$, получим окончательно

$$W_{31} = \frac{3\pi^3}{4\hbar} |V_{2,2}^{3,1}|^2 \frac{(\hbar\omega_2)^2 (e_1 e_2 e_3)^2 [(\hbar\omega_1)^3 / (E_{32} - E_{21})] \beta \exp \{-\beta (E_{32} - I_1)\}}{[(e_1 \hbar\omega_2)^3 + (e_2 \hbar\omega_1)^3] [(e_3 \hbar\omega_2)^3 + (e_2 \hbar\omega_3)^3]}. \quad (3')$$

Полученное выражение показывает, что перенос электрона через виртуальное состояние с участием мостиковых ионов происходит с меньшей энергией активации, чем непосредственный перенос электрона в том случае, если минимум промежуточного терма находится ниже точки пересечения начального и конечного терма. Этот механизм переноса электрона может быть предложен в качестве одного из объяснений ускорения переноса электрона по мостиковому механизму.

Институт электрохимии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
29 I 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Р. Р. Догондзе, А. М. Кузнецов, Итоги науки, Электрохимия, 1961, М., 1969. ² Р. Р. Догондзе, ДАН, 142, 1108 (1962). ³ Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Квантовая механика, М., 1963.