

М. А. ВОРОТЫНЦЕВ, Р. Р. ДОГОНАДЗЕ, А. М. КУЗНЕЦОВ

К ТЕОРИИ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА ПРОТОНА В ПОЛЯРНОЙ СРЕДЕ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 13 IX 1972)

При рассмотрении процессов переноса заряда в полярных средах вследствие сильного взаимодействия заряда с оптическими фононами среды (поляризацией) практически единственным эффективным методом описания состояния системы в целом — электроны + фононы и ядра реагентов — является использование приближения Борна — Оппенгеймера (ПБО) для разделения электронного и ядерного движений (¹⁻³). Обычная постановка задачи включает в себя выделение из полного гамильтониана системы взаимодействий V_i и V_f , приводящих к переносу (или перераспределению) заряда, т. е. выделение начального (i) и конечного (f) каналов процесса. Применение ПБО в каждом канале позволяет построить каналные электронные термы $U_i(q)$ и $U_f(q)$ (термы нулевого приближения), включающие диагональную (по состояниям соответствующего канала) часть взаимодействия V_i или V_f . Перенос заряда отвечает переходам между термами U_i и U_f , которые осуществляются благодаря наличию недиагональных матричных элементов (электронных обменных интегралов) $\langle f|V_i|i\rangle$ и $\langle i|V_f|f\rangle$.

Задача отыскания вероятности перехода W_{if} для произвольного вида колебательного спектра системы в начальном и конечном состояниях при наличии перепутывания нормальных координат решена для малых значений электронных обменных интегралов (неадиабатические переходы) (^{1, 2}). Расчет для больших $|\langle i|V_{if}|f\rangle|$ (адиабатический переход) до настоящего времени удалось выполнить только для случая, когда частоты колебаний и системы нормальных координат в начальном и конечном состояниях одинаковы, а колебательный спектр в целом удовлетворяет условию (^{3, 4}).

$$\hbar\omega_h \ll kT. \quad (1)$$

В этом случае можно показать, что задача формально сводится к отысканию вероятности перехода между двумя эффективными одномерными термами, характеризующимися частотой $\omega_{\text{эфф}}$.

Ниже будет рассмотрен класс процессов, в которых в результате переноса заряда изменяется не только состояние электронов и низкочастотных (в смысле (1)) фононов, но и состояние высокочастотного локального колебания

$$\hbar\omega_p \gg kT \quad (2)$$

в отсутствие перепутывания нормальных координат на примере переноса протона между двумя молекулами в растворе, находящимися на фиксированном расстоянии друг от друга (или между двумя узлами кристаллической решетки). Для простоты предполагается, что обе молекулы и протон расположены на одной прямой, и учитывается движение протона только вдоль его химической связи в молекулах (модель линейного комплекса). Заряженный протон сильно взаимодействует с оптическими фононами. Учитывая большое различие между частотой колебаний протона ω_p и частотами фононов ω_h , для описания состояния протона в начальном и ко-

нечном каналах воспользуемся также ПБО с тем, чтобы отделить движение протона от остальной колебательной системы (двойное адиабатическое приближение). Это позволяет ввести электрон-протонные каналные термы $U_i^{ep}(q)$ и $U_f^{ep}(q)$ (рис. 1). (На рис. 1 схематически изображены эффективные одномерные термы, эквивалентные многомерным термам фоновой подсистемы.) Переход системы из начального состояния в конечное отвечает переходу между этими термами, который осуществляется благодаря наличию недиагонального матричного элемента V_{ep} , представляющего обменный интеграл от энергии взаимодействия как по электронным, так и по протонным начальной и конечной волновым функциям. При этом при не слишком больших (по модулю) значениях теплового эффекта про-

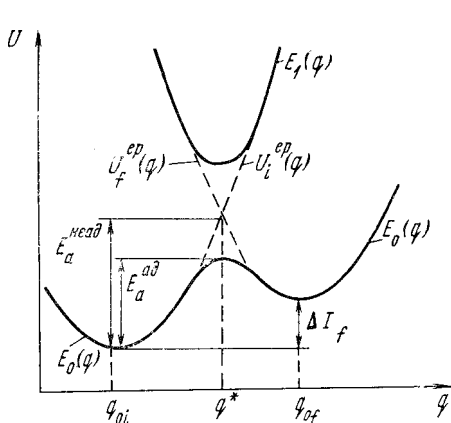


Рис. 1

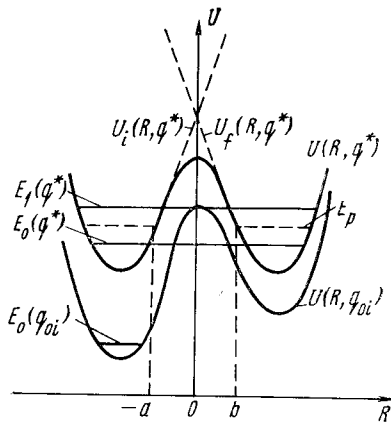


Рис. 2

цесса ΔI_f (рис. 1) (нормальная область) для полностью неадиабатического перехода можно ограничиться рассмотрением термов $U_i^{ep}(q)$ и $U_f^{ep}(q)$, отвечающих невозбужденным начальному и конечному колебательным состояниям протона (двухуровневое приближение) ⁽²⁾.

Выражение для вероятности полностью неадиабатического перехода (как по электронам, так и по протону) можно получить в рамках первого порядка теории возмущений по V_{ep}

$$W_{if} = \frac{\omega_{эфф}}{2\pi} \cdot \kappa_{ep} \cdot e^{-E_a^{неад}/kT};$$

$$\kappa_{ep} = |V_{ep}|^2 \cdot \left(\hbar^2 \omega_{эфф}^2 k T E_r \frac{\pi^{-3}}{4} \right)^{-1/2} \equiv \frac{2 |V_{ep}|^2}{V_{крит.}^2}, \quad (3)$$

где энергия активации $E_a^{неад}$ определяется точкой пересечения термов $U_i^{ep}(q)$ и $U_f^{ep}(q)$ (рис. 1). При этом необходимо выполнение условий

$$2\pi |\langle i | V_i | f \rangle|^2 / \hbar |v_p| \cdot |F_i^p - F_f^p| \ll 1; \quad \kappa_{ep} = 2 |V_{ep}|^2 / V_{крит.}^2 \ll 1, \quad (4)$$

где $F_i^p = \partial U_i / \partial R$ и $F_f^p = \partial U_f / \partial R$ — наклоны электронных термов $U_i(R; q^*)$ и $U_f(R; q^*)$ начального и конечного состояния (при значении нормальных координат фононов, отвечающих седловой точке на пересечении электрон-протонных термов $U_i^{ep}(q^*) = U_f^{ep}(q^*)$ (рис. 1)) в точке их пересечения, а $|v_p| = \sqrt{2[U_i(0; q^*) - E_p] / m_p}$, E_p — энергия основного колебательного состояния протона в каналах реакций*.

Обменный интеграл V_{ep} в квазиклассическом приближении можно аппроксимировать выражением

$$|V_{ep}| \sim |\langle i | V_i | f \rangle| \exp(-\sigma_{неад} / 2), \quad (5)$$

* Условие типа первого неравенства в (4) было получено в ⁽⁹⁾ для одномерных линейных термов.

$$\sigma_{\text{неад}} = \frac{2}{\hbar} \int_{-a}^0 dR \sqrt{2m_p [U_i(R; q^*) - E_p]} + \frac{2}{\hbar} \int_0^b dR \sqrt{2m_p [U_f(R; q^*) - E_p]}, \quad (6)$$

где коэффициент пропорциональности зависит от формы термов.

При большой величине электронного обменного интеграла $|\langle i | V_i | f \rangle|$ может оказаться выполненным условие, обратное первому неравенству в (4), в то время как условие типа $\kappa_{ep} \ll 1$ все еще может иметь место. Этот случай соответствует тому, что электроны успевают адиабатически подстраиваться под изменение состояния протона, в то время как процесс в целом является неадиабатическим, так как протон не успевает адиабатически подстроиться под изменение состояния фононов среды.

Исходя из этого, для нахождения вероятности перехода протона W_{if} удобно с самого начала рассмотреть основной адиабатический электронный терм $U(R, q)$ точного гамильтониана (с учетом недиагональной части взаимодействий V_i и V_f). На рис. 2 схематически показаны сечения этого терма, соответствующие различным фиксированным значениям q . Учитывая медленность фононной подсистемы (q), можно найти уровни энергии протона $E_0(q)$, $E_1(q)$, ... в потенциальной яме $U(R; q)$ (рис. 2), т. е. электрон-протонные термы (рис. 1). Для вычисления W_{if} ниже воспользуемся часто используемым в теории столкновений двухуровневым приближением (критерии применимости этого приближения в задачах данного типа см. в (7)). В этом случае можно ограничиться рассмотрением только основного $E_0(q)$ и первого возбужденного $E_1(q)$ уровней протона в потенциале $U(R; q)$, качественный вид зависимости которых от q показан на рис. 1.

При постановке задачи о расчете вероятности перехода протона от одной молекулы к другой следует учесть, что вследствие взаимодействия протона с фононами конфигурация потенциальной ямы $U(R; q)$ для протона зависит от значений нормальных координат фононов $\{q_k\}$. При значениях q_k , близких к q_{k0}^i , минимум левой потенциальной ямы расположен существенно ниже минимума правой ямы (рис. 2), так что волновая функция $\Phi_0(R; q)$ основного состояния протона, являющаяся собственной функцией полного гамильтониана для ядер за вычетом кинетической энергии фононов, отвечает локализации протона вблизи первой молекулы (рис. 2). При изменении координат фононов q_k минимум левой ямы поднимается по отношению к минимуму правой ямы. При этом два нижних уровня энергии $E_0(q)$ и $E_1(q)$ в потенциале $U(R; q)$ сближаются, так что при $\{q_k = q_k^*\}$ разность $E_1 - E_0$ проходит через минимум, причем минимальное расстояние между этими уровнями $\Delta E_{ад} = \min(E_1 - E_0)$ определяет величину «расщепления» соответствующих электрон-протонных термов $E_0(q)$ и $E_1(q)$ (рис. 1). При дальнейшем изменении координат q_k расстояние между уровнями E_0 и E_1 снова возрастает, а минимум правой ямы опускается ниже минимума левой ямы. При значениях координат q_k , близких к q_{k0}^f , волновая функция основного состояния протона $\Phi_0(R; q)$ отвечает локализации протона у второй молекулы. Таким образом задача вычисления вероятности переноса протона сводится к отысканию вероятности того, что при прохождении системы через область вблизи точки $\{q_k^*\}$ она останется на нижнем электрон-протонном терме $E_0(q)$. Вероятность такого перехода существенно зависит от величины «расщепления» $\Delta E_{ад}$ электрон-протонных термов $E_0(q)$ и $E_1(q)$ (8, 9).

Если $\Delta E_{ад}$ мало, так что выполняется условие

$$\kappa_{ep}^{ад} = 2\pi (\Delta E_{ад} / 2)^2 / \hbar v_T |\tilde{F}_i - \tilde{F}_f| \equiv (\Delta E_{ад} / 2)^2 (\hbar^2 \omega_{эф}^2 k T E_r / 4\pi^3)^{-1/2} \ll 1, \quad (7)$$

то для вероятности перехода получаем (5)

$$W_{if} = \frac{\omega_{эф}}{2\pi} \kappa_{ep}^{ад} \exp(-\tilde{E}_a^{неад} / kT). \quad (8)$$

Выражение (8) отличается от (3) заменой κ_{ep} на κ_{ep}^{ad} . Энергия активации $E_a^{неад}$ в этом случае определяется точкой пересечения электрон-протонных термов $\bar{U}_i^{ep}(q)$ и $\bar{U}_j^{ep}(q)$, которые вводятся согласно соотношениям

$$E_{0,1}(q) = 1/2 \{ [\bar{U}_i^{ep}(q) + \bar{U}_j^{ep}(q)] \mp \sqrt{[\bar{U}_i^{ep}(q) - \bar{U}_j^{ep}(q)]^2 + (\Delta E_{ад})^2} \}, \quad (9)$$

где знак минус относится к терму $E_0(q)$, а знак плюс — к терму $E_1(q)$. Величины $\bar{F}_i = \partial \bar{U}_i^{ep} / \partial q$ и $\bar{F}_j = \partial \bar{U}_j^{ep} / \partial q$ представляют наклоны термов $\bar{U}_i^{ep}(q)$ и $\bar{U}_j^{ep}(q)$ в точке их пересечения.

«Расщепление» $\Delta E_{ад}$ может быть малым, несмотря на большую величину электронного обменного интеграла, вследствие того, что вероятность туннельного просачивания протона из одной потенциальной ямы в другую (рис. 2) мала. В квазиклассическом приближении $\Delta E_{ад}$ можно аппроксимировать выражением типа

$$\Delta E_{ад} \sim \hbar \omega_p \exp(-\sigma_{ад}/2); \quad \sigma_{ад} = \frac{2}{\hbar} \int dR \sqrt{2m_p [U(R; q^*) - E_0(q^*)]}, \quad (10)$$

где коэффициент пропорциональности зависит от формы потенциальной ямы $U(R; q^*)$. Таким образом, даже при больших величинах электронных обменных интегралов процесс в целом может иметь существенно неадиабатический характер, связанный с подбарьерным прохождением тяжелой частицы.

Наконец, если $\Delta E_{ад}$ является достаточно большим, так что выполняется условие, обратное (7), т. е. протон также успевает адиабатически подстраиваться под изменение состояния фононов (полностью адиабатический переход), для вероятности перехода получим ⁽⁵⁾

$$W_{if} = \frac{\omega_{эфф}}{2\pi} \exp(-E_a^{ад}/kT). \quad (11)$$

Формула (11) отличается от (8) заменой множителя $\kappa_{ep}^{ад}$, определяющего вероятность перестройки состояния протона при прохождении фононной подсистемы через область пересечения термов $\bar{U}_i^{ep}(q)$ и $\bar{U}_j^{ep}(q)$, на единицу. Кроме того, энергия активации $E_a^{ад}$ теперь определяется седловой точкой на электрон-протонном терме $E_0(q)$.

Институт электрохимии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
21 VIII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Р. Кубо, Y. Toyozawa, *Progr. Theor. Phys.*, **13**, 460 (1955). ² М. А. Воротынцев, А. М. Кузнецов, *Вестн. Московск. ун-в., сер. физ.*, в. 2, 146 (1970). ³ И. Г. Лапг, Ю. А. Фирсов, *ЖЭТФ*, **54**, 826 (1968); *ФТТ*, **9**, 3422 (1967). ⁴ Р. Р. Догонадзе, А. М. Кузнецов, *Итоги науки, Кинетика и катализ*, 1973, М., 1973. ⁵ М. А. Воротынцев, Р. Р. Догонадзе, А. М. Кузнецов, *Вестн. Московск. ун-в., сер. физ.*, в. 1 (1973). ⁶ В. К. Быховский, Е. Е. Никитин, М. Я. Овчинникова, *ЖЭТФ*, **47**, 750 (1964). ⁷ М. А. Воротынцев, Р. Р. Догонадзе, А. М. Кузнецов, *ФТТ*, **12**, 1605 (1970). ⁸ L. D. Landau, *Sov. Phys.*, **2**, 46 (1932). ⁹ А. М. Дыхне, А. В. Чаплик, *ЖЭТФ*, **43**, 889 (1962).