

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

ВЕРОЯТНОСТЬ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В ПОЛЯРНОЙ СРЕДЕ С НЕПРЕРЫВНЫМ КОЛЕБАТЕЛЬНЫМ СПЕКТРОМ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 29 IV 1970)

В работе ⁽¹⁾ в рамках гармонического приближения был предложен метод расчета вероятности элементарного акта химической реакции в полярной жидкости. При этом было установлено, что низкочастотные ($\omega \ll kT/\hbar$) и высокочастотные ($\omega \gg kT/\hbar$) колебания ведут себя в ходе реакции совершенно по-разному. Первые обеспечивают преодоление системой активационного барьера E_a , вторые определяют величину фактора туннелирования σ , связанного с перекрыванием волновых функций основного начального и конечного состояний. Возбуждение высокочастотных колебаний происходит лишь в безбарьерной и безактивационной областях, где коэффициент переноса α близок соответственно к 1 и 0.

В настоящей работе будет рассмотрен вопрос о том, как влияет на вероятность процесса W и на форму зависимости W от теплового эффекта реакции ΔJ наличие колебаний с промежуточными частотами ($\omega \sim kT/\hbar$), имеющих в реальных системах. Этот вопрос представляет интерес прежде всего потому, что в воде, наиболее часто используемой в качестве растворителя, в области частот $\omega \sim kT/\hbar$ имеется непрерывный спектр, определяющий резонансную диэлектрическую абсорбцию ⁽²⁾.

Согласно ⁽¹⁾ выражение для W можно записать в виде

$$W = \frac{\beta L^2}{2\pi i \hbar} \int_{-\infty}^{\infty} d\theta f(\theta) \exp(\beta \theta \Delta J) \prod_k M_k, \quad (1)$$

$$M_k = \int dq_k \exp \left\{ - \left[q_k^2 \operatorname{th} \frac{\beta \hbar \omega_k (1 - \theta)}{2} + (q'_k - q'_{k0})^2 \operatorname{th} \frac{\beta \hbar \omega'_k \theta}{2} \right] \right\}, \quad (2)$$

где L — электронный обменный интеграл; $\beta = 1/kT$; q_k и q'_k — безразмерные нормальные координаты в начальном и конечном состояниях, описывающие среду и реагенты и связанные между собой произвольным линейным соотношением

$q'_k = \sum_i \gamma_{ki} q_i$; q'_{k0} — изменение равновесных значений нормальных координат в результате реакции; выражение для медленно изменяющейся функции $f(\theta)$ приведено в ⁽¹⁾.

Учитывая, что в линейном приближении системы нормальных координат q_v и частоты ω_v , описывающие среду, в начальном и конечном состояниях одинаковы, и производя интегрирование по q_v , находим

$$W = \int_{-\infty}^{\infty} d\theta g(\theta) \exp[\beta \theta \Delta J - F(\theta)] \prod_{k \neq v} M_k, \quad (3)$$

где посредством $g(\theta)$ обозначены все неэкспоненциальные множители; произведение по k не включает сомножителей, относящихся к среде, а

функция $F(\theta)$ имеет вид

$$F(\theta) = \sum_{l,v} \frac{|A_{lv}|^2}{2\Phi_{lv}\hbar\omega_v} |D_l^f - D_l^i|^2 \frac{\text{ch}(\beta\hbar\omega_v/2) - \text{ch}(\beta\hbar\omega_v(1-2\theta)/2)}{\text{sh}(\beta\hbar\omega_v/2)}, \quad (4)$$

где D_l^i , D_l^f — компоненты Фурье индукций, создаваемых реагентами ($\mathbf{D}^i(\mathbf{r})$) и продуктами ($\mathbf{D}^f(\mathbf{r})$); Φ_{lv} и A_{lv} — величины, характеризующие свойства среды ⁽²⁾, а суммирование производится только по степеням свободы среды. Воспользовавшись полученным в ⁽³⁾ правилом вычисления таких сумм, для $F(\theta)$ имеем *

$$F(\theta) = \frac{1}{8\pi} \sum_k |D_k^f - D_k^i|^2 \cdot \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \left[\frac{\text{Im} \varepsilon(k, \omega)}{\hbar\omega^2 |\varepsilon|^2} \right] \left[\frac{\text{ch}(\beta\hbar\omega/2) - \text{ch}(\beta\hbar\omega(1-2\theta)/2)}{\text{sh}(\beta\hbar\omega/2)} \right] d\omega, \quad (5)$$

где $\varepsilon(k, \omega)$ — комплексная диэлектрическая проницаемость.

Вычисляя интегралы в (3) методом перевала и учитывая, что, согласно ⁽⁴⁾, значение переменной θ в точке перевала совпадает с коэффициентом переноса $\theta^* = \alpha(\Delta J) = d \ln W / \beta d\Delta J$, запишем W в виде **

$$W = A \exp [H(\Delta J, \alpha, q_k^*)],$$

$$H(\Delta J, \alpha, q_k^*) = \beta\alpha\Delta J - F(\alpha) - \sum_k \left[q_k^{**} \text{th} \frac{\beta\hbar\omega_k(1-\alpha)}{2} + (q_k^* - q_{k0}) \text{th} \frac{\beta\hbar\omega_k^* \alpha}{2} \right]. \quad (6)$$

Рассматривая уравнения на точку перевала, легко видеть, что если

$$-E_p - \sum_k \frac{1}{2} \hbar\omega_k q_{k0}^2 < \Delta J < E_p + \frac{1}{2} \sum_k \hbar\omega_k^* q_{k0}^2, \quad (7)$$

где

$$E_p = \frac{1}{8\pi} \sum_k |D_k^f - D_k^i|^2 \cdot \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{d\omega}{\omega} \text{Im} \varepsilon(k, \omega) / |\varepsilon|^2,$$

то α лежит между нулем и единицей.

Исследование выражения (6) можно провести в общем виде ⁽¹⁾, однако для простоты ниже будут рассмотрены реакции чисто электронного переноса, когда последняя сумма в (6) отсутствует. Для приближенного вычисления $H(\Delta J, \alpha)$ в этом случае разобьем интеграл по ω в (5) на две области: от 0 до $\bar{\omega} = kT / \alpha(1-\alpha)\hbar$ и от $\bar{\omega}$ до ∞ . Подынтегральная функция в (5) состоит из двух сомножителей. Первый определяет реорганизацию степеней свободы растворителя, характеризующихся частотой ω , в ходе реакции и практически не зависит от температуры. Вторым сомножителем характеризует поведение осциллятора с частотой ω в ходе процесса. В области $0 < \omega < \bar{\omega}$ будем аппроксимировать его линейной функцией $\beta\hbar\omega\alpha(1-\alpha)$, а в области $\bar{\omega} < \omega < \infty$ заменять на 1. Определяя затем α как функцию ΔJ из уравнений на точку перевала, получаем

$$H(\Delta J) \approx -\beta E_a - \sigma, \quad (8)$$

* Интегрирование в (5) по ω проводится только по инерционной части поляризации среды ⁽³⁾. В частности, для реакций электронного переноса критическая частота ω_c определяется нижней границей области поглощения, отвечающей электронной поляризации среды. В дальнейшем будем заменять верхний предел ω_c на ∞ , используя вычитательную процедуру, предложенную в ⁽³⁾.

** Аналогичное выражение для реакции чисто электронного переноса было получено ранее другим методом в работе ⁽⁴⁾.

где

$$\sigma = \frac{1}{8\pi} \sum_k |D_k' - D_k^i|^2 \cdot \frac{2}{\pi} \int_{\omega(\Delta J)}^{\infty} \frac{d\omega}{\hbar\omega^2} \frac{\text{Im } \varepsilon(k, \omega)}{|\varepsilon|^2}; \quad E_a = \frac{[E_s(\Delta J) - \Delta J]^2}{4E_s(\Delta J)}, \quad (9)$$

$$E_s(\Delta J) = \frac{1}{8\pi} \sum_k |D_k' - D_k^i|^2 \cdot \frac{2}{\pi} \int_0^{\bar{\omega}(\Delta J)} \frac{d\omega}{\omega} \frac{\text{Im } \varepsilon(k, \omega)}{|\varepsilon|^2};$$

$$\bar{\omega}(\Delta J) = \frac{4kT}{\hbar} \left\{ 1 - \left[\frac{\Delta J}{E_s(\Delta J)} \right]^2 \right\}^{-1}. \quad (10)$$

Как видно из полученного результата, изменение состояния осцилляторов с частотами $\omega < \bar{\omega}$ сказывается на энергии активации процесса, т. е. эти осцилляторы в ходе реакции ведут себя классическим образом. Изменение состояния осцилляторов с частотами $\omega > \bar{\omega}$ происходит квантовым образом и определяет величину фактора туннелирования σ . Из (9) — (10) следует, что наличие в системе непрерывного спектра в области $\omega \sim kT/\hbar$ приводит к тому, что энергия реорганизации классической части растворителя E_s , определяющая величину энергии активации, зависит от ΔJ .

Таким образом, критерием квантового или классического поведения той или иной степени свободы при данном значении α можно считать условия

$$\omega_{\text{из}} > kT/\hbar\alpha(1-\alpha) > \omega_{\text{пл}}. \quad (11)$$

Следует, однако, подчеркнуть, что выполнение второго условия (11) не обязательно означает, что переход по данной степени свободы осуществляется через вершину соответствующего потенциального барьера, хотя при этом вклад в вероятность перехода дает большая группа возбужденных состояний этой степени свободы.

Для того чтобы выяснить, насколько хорошим является сделанное выше приближение, сравним полученный выше результат для $H(\Delta J)$ с результатом, найденным точным расчетом. Воспользовавшись данными по диэлектрическим свойствам воды ^(2, 4) для вычисления интегралов по ω , получаем разложение точного выражения $H(\Delta J)$ по $j = \Delta J/E_p$

$$H(\Delta J) = -0,80[1,09 - 2j/0,80 + (j/0,80)^2 - 0,06(j/0,80)^4 + \dots] \beta E_p/4 =$$

$$= -1/4 \beta E_p [0,87 - 2j + 1,25j^2 - 0,11j^4 + \dots], \quad (12)$$

$$E_a = 1/4 E_p \cdot 0,68[1,14 - 2j/0,68 + (j/0,68)^2 - 0,08(j/0,68)^4 + \dots] =$$

$$= 1/4 E_p [0,77 - 2j + 1,47j^2 - 0,26j^4 + \dots], \quad (13)$$

$$\sigma = \beta^{1/4} E_p \cdot 0,10[1 - (j/0,66)^2 + 0,29(j/0,66)^4 + \dots] =$$

$$= \beta^{1/4} E_p [0,10 - 0,23j^2 + 0,14j^4 + \dots]. \quad (14)$$

Аналогичные разложения приближенных выражений (8) — (10) для E_a и σ имеют вид

$$E_a \simeq 1/4 E_p [0,82 - 2j + 1,45j^2 - 0,43j^4 + \dots],$$

$$\sigma = \beta^{1/4} E_p [0,08 - 0,23j^2 + 0,14j^4 + \dots]. \quad (15)$$

Как видно из (12) — (15), приближенные результаты весьма близки к точным. Из (12) также следует, что зависимость H от ΔJ является с хорошей точностью квадратичной вплоть до значений ΔJ , близких к $0,8 E_p$, где α становится малым по сравнению с единицей, т. е. фактически вплоть до границы безактивационной области. Физически хорошее согласие приближенных результатов с точными обусловлено тем, что в воде в области

$\omega \sim 4kT/\hbar$ поглощение является слабым и соответствующий вклад в энергию реорганизации мал.

Рассмотрение, аналогичное проведенному выше, возможно и в случае химических реакций с перестройкой тяжелых частиц. Ясно, что если энергии реорганизации степеней свободы реагентов, имеющих частоты колебаний $\omega \sim kT/\hbar$, мала, то результат будет аналогичен приведенному выше ⁽¹⁾. В противном случае участие таких степеней свободы в реакции в области $\alpha \sim 1/2$ может приводить к искажению аррениусовской температурной зависимости вероятности перехода.

При значениях $|\Delta J|$ в интервале $0,8 E_p < |\Delta J| < E_p$ полученные выше разложения неудовлетворительны. Рассмотрим для определенности область $0,8 E_p < \Delta J < E_p$. В этой области α становится очень малым, причем асимптотические разложения для $H(\Delta J(\alpha))$ и $\Delta J(\alpha)$ имеют вид

$$H = -\frac{\beta E_p}{4} \sum_{k=0}^2 \lambda_k \left[4\alpha^2 + \frac{8x_k \alpha^2}{\pi} \left(\frac{1}{2} - \ln 2\pi\alpha \right) + O(4\alpha^2 x_k^2) + O(8\alpha^2 x_k) \right], \quad 0 \leq \alpha \leq 0,1, \quad (16)$$

$$\Delta J = E_p \sum_{k=0}^2 \lambda_k \left[1 - 2\alpha - \frac{4x_k \alpha}{\pi} (1 - \ln 2\pi\alpha) + O(2\alpha x_k^2) + O(4\alpha^2 x_k) \right].$$

Значения параметров x_k и λ_k для воды ⁽⁴⁾ равны: $x_0 = 0,0183$, $x_1 = 0,867$, $x_2 = 0,368$, $\lambda_0 = 0,348$, $\lambda_1 = 0,700$, $\lambda_2 = -0,048$. Показатель H в этой области медленно убывает (по модулю) от $0,06 \beta E_p/4$ до нуля, т. е. процесс по существу уже является безактивационным. Аналогичные выводы имеют место и для области $0,8 E_p < -\Delta J < E_p$, в которой процесс является практически безбарьерным ⁽¹⁾. Таким образом, наличие непрерывного набора квантовых колебательных степеней свободы приводит к тем же качественным выводам, которые были получены ранее для дискретного набора квантовых колебательных степеней свободы.

Авторы выражают глубокую благодарность чл.-корр. АН СССР В. Г. Левичу за обсуждение работы, а также М. Я. Овчинниковой и А. А. Овчинникову за обсуждение ряда вопросов, рассмотренных в этой работе.

Институт электрохимии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
29 IV 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. А. Воротынцева, А. М. Кузнецов, Вестн. Московск. ун-в., сер. физ., в. 2, 146 (1970). ² R. Saxton, Proc. Roy. Soc., A213, 473 (1952). ³ Р. Р. Догонадзе, А. М. Кузнецов, В. Г. Левич, ДАН, 188, 383 (1969). ⁴ А. А. Овчинников, М. Я. Овчинникова, ЖЭТФ, 56, 1278 (1969).