

УДК 539.194

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР В. Г. ЛЕВИЧ, А. К. МАДУМАРОВ, Ю. И. ХАРКАЦ

О РОЛИ МОСТИКОВЫХ ИОНОВ В РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОННОГО ПЕРЕНОСА

В работе ⁽¹⁾ был произведен квазиклассический расчет вероятности переноса электрона через промежуточное виртуальное состояние в качестве возможной модели механизма электронного переноса с внешней активированной сферой при участии мостикового иона. Полярный растворитель, окружающий ионы, описывался линейными термами.

В настоящей работе метод расчета вероятности перехода через виртуальное состояние развивается для случая параболических термов (рис. 1), более точно описывающих флуктуации поляризации растворителя

$$U_i = I_i + \frac{1}{2} \hbar \omega_i (q - q_i^0)^2. \quad (1)$$

Здесь I_i — равновесное значение потенциальной энергии растворителя в состоянии i , где $i = 1, 2, 3$ соответствует начальному, промежуточному и конечному состоянию соответственно; q — безразмерная координата, описывающая поляризацию растворителя, и q_i^0 — ее равновесное значение, ω_i — характерная частота флуктуации поляризации растворителя.

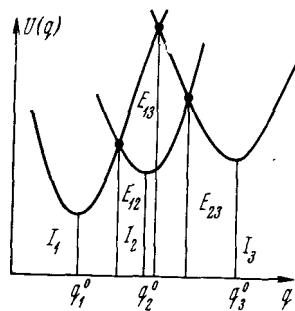


Рис. 1

Вероятность перехода в единицу времени из начального в конечное состояние описывается выражением второго порядка теории возмущений, которое в рассматриваемом случае квазинепрерывного спектра энергии растворителя и при использовании Франк-Кондоновского приближения принимает вид ⁽¹⁾:

$$W_{31} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_1^{2,1}|^2 |V_2^{3,2}|^2 \frac{\beta \hbar \omega_1}{\hbar \omega_3} e^{\beta I_1} \int_{\max\{I_3, I_1\}}^{\infty} dE_1 e^{-\beta E_1} |M^{3,1}(E_1)|^2. \quad (2)$$

Здесь $V_2^{3,2}$; $V_1^{2,1}$ — обменные электронные интегралы от возмущений, приводящих к переходам из начального в промежуточное состояние и из промежуточного состояния в конечное состояние соответственно;

$$M^{3,1}(E_1) = \frac{1}{\hbar \omega_2} \int_{I_2}^{\infty} dE_2 \frac{\langle \Psi_3 | \Psi_2 \rangle \langle \Psi_2 | \Psi_1 \rangle}{E_1 - E_2 + i\epsilon} \quad (r \rightarrow +0), \quad (3)$$

где $\Psi_i(E_i)$ — волновые функции, описывающие состояние растворителя. Для классически доступных областей движения эти функции можно записать в виде

$$\Psi_i = \left[\pi P_i(q) \right]^{-1/2} \cos \left\{ \int_{z_i}^q P_i(s) ds - \frac{\pi}{4} \right\}, \quad (4)$$

где $P_i(q) = [2(E_i - I_i) / \hbar \omega_i - (q - q_i^0)^2]^{1/2}$; z_i — левая точка поворота классического движения для состояния i .

При вычислении интегралов перекрытия малыми вкладами от классически недоступных областей движения можно пренебречь. В классически доступных областях интегралы перекрытия вычисляются методом стационарной фазы ⁽²⁾.

$$\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \left[\frac{\pi}{2} |q_i^0 - q_j^0| P_j(q_{ij}^*) \right]^{-1/2} \cos \left\{ \int_{z_i}^{q_{ij}^*} P_i(s) ds - \int_{z_j}^{q_{ij}^*} P_j(s) ds - \frac{\pi}{4} \right\}, \quad (5)$$

где q_{ij}^* — точка стационарной фазы, удовлетворяющая условию

$$P_i(q_{ij}^*) = P_j(q_{ij}^*), \quad (6)$$

$$q_{ij}^* = \{(E_i - I_i)/\hbar\omega_i - (E_j - I_j)/\hbar\omega_j + [(q_j^0)^2 - (q_i^0)^2]/2\}/(q_j^0 - q_i^0).$$

Значения q_{ij}^* попадают в классически доступную область движения при значениях энергии E_i и E_j , лежащих в некоторой области на плоскости E_i и E_j , определяемой взаимным расположением термов. Эти области задаются неравенствами

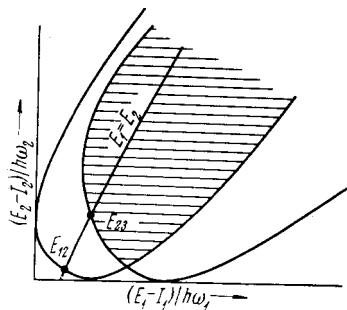


Рис. 2

$$\left[\left(\frac{E_i - I_i}{\hbar\omega_i} \right)^{1/2} - \frac{|q_i^0 - q_j^0|}{\sqrt{2}} \right]^2 \leq \frac{E_j - I_j}{\hbar\omega_j} \leq \left[\left(\frac{E_i - I_i}{\hbar\omega_i} \right)^{1/2} + \frac{|q_i^0 - q_j^0|}{\sqrt{2}} \right]^2. \quad (7)$$

Области допустимых значений E_1 и E_2 показаны на рис. 2 для интегралов перекрывания $\langle \Psi_1 | \Psi_2 \rangle$ и $\langle \Psi_2 | \Psi_3 \rangle$.

Заштрихованная область соответствует таким значениям E_1 и E_2 , когда оба интеграла перекрывания не малы.

Вычисление $M^{3,1}(E_1)$. При вычислении интегралов по E_2 при фиксированных значениях энергии E_1 возможны случаи, когда E_1 лежит в пределах интегрирования по E_2 , и случаи, когда E_1 лежит вне пределов интегрирования. В первом случае интеграл по E_2 можно разбить на действительную и мнимую части

$$M^{3,1}(E_1)_i = -i\pi D(E) \cos \Phi_1 \cos \Phi_2 |_{E_2=E_1} + \oint D(E) \frac{\cos \Phi_1 \cos \Phi_2}{E_1 - E_2} dE_2, \quad (8)$$

где Φ_1 и Φ_2 есть фазы косинусов интегралов перекрывания $\langle \Psi_1 | \Psi_2 \rangle$ и $\langle \Psi_2 | \Psi_3 \rangle$; $D(E)$ — медленно меняющаяся функция энергии E_2 в области, которая дает основной вклад в величину интеграла.

$$D(E) = [(\pi\hbar\omega_2)/2]^2 |q_1^0 - q_2^0| \times |q_2^0 - q_3^0| P_2(q_{12}^*) P_2(q_{23}^*) |^{-1/2}. \quad (9)$$

Действительную часть интеграла можно представить как предел интегралов по контурам C_ρ и C (1), показанных на рис. 3.

$$\begin{aligned} \text{Re } M^{3,1}(E_1) &= \lim_{\rho \rightarrow 0} \text{Re} \int_{C_\rho} \frac{D}{2} \frac{e^{i(\Phi_1 + \Phi_2)} + e^{i(\Phi_1 - \Phi_2)}}{E_1 - E_2} dE_2 + \\ &+ \text{Re} \int_C \frac{D}{2} \frac{e^{i(\Phi_1 + \Phi_2)} + e^{i(\Phi_1 - \Phi_2)}}{E_1 - E_2} dE_2. \end{aligned} \quad (10)$$

Интеграл по контуру C_ρ равен

$$-\pi D(E) \sin \Phi_1 \cos \Phi_2 |_{E_2=E_1}. \quad (11)$$

Оставшийся интеграл по контуру C вычисляется методом перевала. Для определения перевальных точек $E_2 = E_2^*$ решаем следующие уравнения:

$$\frac{d}{dE_2} (\Phi_1 \pm \Phi_2) = 0. \quad (12)$$

Можно показать, что (12) после несложных преобразований приводятся:

$$\int_{z_2}^{q_{12}^*} \frac{\partial}{\partial E_2} P_2(E, s) ds \pm \int_{z_2}^{q_{23}^*} \frac{\partial}{\partial E_2} P_2(E, s) ds = 0. \quad (13)$$

Нетрудно убедиться, что решения уравнений (13) существуют только при

$$q_{12}^*(E_2^*) = q_{23}^*(E_2^*) \equiv q^*(E_2^*). \quad (14)$$

Учитывая, что в стационарных точках соответствующие импульсы равны между собой $P_1(q_{12}^*) = P_2(q_{12}^*)$ и $P_2(q_{23}^*) = P_3(q_{23}^*)$, согласно равенству (14), можно написать $P_1(q^*) = P_3(q^*)$, т. е. $U_1(q^*) = U_3(q^*)$, где q^* — точка пересечения термов U_1 и U_3 .

Таким образом, результат вычисления интеграла по контуру C после несложных выкладок можно написать в виде:

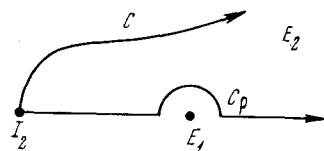
$$D \sqrt{\frac{\pi (q_2^0 - q_1^0) (q_3^0 - q_2^0)}{(q_3^0 - q_1^0)}} \left[\frac{\hbar \omega_2}{U_2(q^*) - U_1(q^*)} \right]^{3/4} \left[\frac{E_1 - U_1(q^*)}{U_2(q^*) - U_1(q^*)} \right]^{1/4} \times \\ \times \cos(\Phi_1 - \Phi_2)_{q_{12}^* = q_{23}^* = q^*}. \quad (15)$$

Так как $\hbar \omega_2 / [U_1(q^*) - U_2(q^*)] \ll 1$, этим вкладом от перевальной точки можно пренебречь по сравнению с интегралом по контуру C_p . (При больших E_1 относительный вклад от перевальной точки может не быть малым, но из-за гиббсовского усреднения в дальнейшем большие E_1 не дают вклада в конечное выражение.) По этой же причине $M^{3,4}(E_1)$ мал в случае, когда $E_1 = E_2$ не лежит в пределах интегрирования по E_2 .

Из (8) и (11) можно написать

$$|M^{3,4}(E_1)|^2 = \pi^2 D^2(E_1) \cos^2 \Phi_2(E_1). \quad (16)$$

Рис. 3



Таким образом, основной вклад в $M^{3,4}(E_1)$ дает область $E_2 \approx E_1$, которая показана на рис. 2 и поэтому интегрирование по E_1 начинается со значения E_{23} , где прямая $E_2 = E_1$ пересекает заштрихованную область на рис. 2. Это значение E_{23} соответствует точке пересечения второго и третьего термов, которая в рассматриваемом случае расположена выше, чем точка пересечения первого и второго термов.

При интегрировании по E_1 квадрат косинуса можно заменить на его среднее значение $1/2$, пренебрегая быстро осциллирующим членом. После несложных вычислений, считая, что $(E_{23} - E_{12}) \beta \gg 1$, получим окончательный результат

$$W_{13} = \frac{2\pi^{3/2} |V_{1,2}^{1,2}|^2 |V_{2,3}^{2,3}|^2 [(E_{23} - E_{12}) kT]^{-1/2}}{\hbar^3 \omega_3 \omega_2 (q_2^0 - q_1^0) (q_3^0 - q_2^0)} \exp \left[- \frac{(E_{23} - I_1)}{kT} \right]. \quad (17)$$

Из этого выражения следует, что при описании поведения растворителя гармоническими потенциалами, так же как и в случае линейных потенциалов виртуальный механизм переноса электрона через мостиковый ион может обеспечить низкие значения энергии активации реакции $(E_{23} - I_1)$ по сравнению с энергией активации непосредственного переноса электрона минуя мостиковый ион, энергия активации которого была бы равна $E_{23} - I_1$. Это имеет место только в том случае, если заданный терм промежуточного состояния $U_2(q)$ пересекается с $U_1(q)$ и $U_3(q)$ ниже, чем пересекается $U_1(q)$ с $U_3(q)$. Можно показать, что полученный результат остается справедливым и для произвольного вида потенциальных энергий.

В заключение авторы выражают благодарность чл.-корр. АН СССР М. В. Волькенштейну и Р. Р. Догонадзе.

Поступило
19 VII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. В. Волькенштейн, Р. Р. Догонадзе и др., ДАН, 199, № 1, (1971).
² Л. Д. Ландау, И. М. Лифшиц, Квантовая механика, М., 1963.