

УДК 539.194

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Р. Р. ДОГОНАДЗЕ, Е. УЛЬСТРУП (J. ULSTRUP), Ю. И. ХАРКАЦ

ТЕОРИЯ КОНЦЕРТНЫХ РЕАКЦИЙ ПРОТОННОГО ПЕРЕНОСА В ПОЛЯРНОЙ СРЕДЕ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 3 VII 1972)

В работах ^(1, 2) была развита теория переноса электрона в полярной среде по внешнесферному мостиковому механизму. В настоящей статье рассматривается процесс переноса протона по мостиковому механизму, который может служить моделью катализа некоторых химических реакций переноса протона в полярной среде и процессов в ферментах ^(3, 4) *. Схема реакции показана на рис. 1.

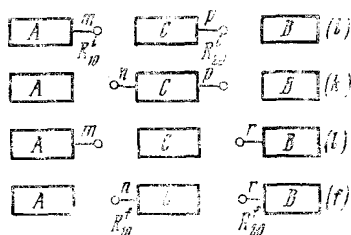


Рис. 1

В начальном состоянии (i) системы протон совершает колебания в молекуле реагента AH^+ около некоторого равновесного значения R_{10}^i и второй протон, участвующий в реакции, колеблется около равновесного положения R_{20}^i . При этом поляризация среды совершает тепловые флуктуации около некоторого равновесного положения, соответствующего начальному распределению зарядов в системе. В принятом в настоящей работе одномерном описании поляризации растворителя с помощью обобщенной координаты q поверхность потенциальной энергии растворителя (электрон — протонный терм) при фиксированных квантовых состояниях протонов может быть изображена в виде параболы с вершиной, соответствующей равновесному значению q_0 и равновесной энергии I_0 (рис. 2). В конечном состоянии протон из молекулы AH^+ находится на мостиковой молекуле CH^+ и протон, находившийся ранее на молекуле CH^+ , переходит на молекулу В. (В частности, реагенты AH^+ и В могут принадлежать одной макромолекуле фермента.)

Переход из начального состояния в конечное может происходить по двум параллельным механизмам: «пуш — пуш» механизму (k), когда молекула CH^+ сначала присоединяет протон из молекулы AH^+ и затем отдает второй протон молекуле В, и «пул — пуш» механизму (l), при котором мостиковая молекула CH^+ отдает сначала протон молекуле В и затем получает протон от молекулы AH^+ . Два соответствующих промежуточных состояния системы показаны на рис. 1, где квантовые числа m , n , p , r характеризуют возбужденные уровни протонов. Переход протонов из начального состояния в конечное через промежуточное состояние k или l

* Перенос протона по мостиковому механизму в электрохимических процессах обсуждался в (7).

можно рассматривать как виртуальный квантовомеханический переход, вероятность которого в единицу времени описывается формулой квантовомеханической теории возмущений второго порядка ⁽⁵⁾

$$W_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} A v_i \sum_f \left| \sum_s \frac{\langle \Psi_f V_{fs} \Psi_s \rangle \langle \Psi_s V_{si} \Psi_i \rangle}{E_i - E_s + i\delta} \right|^2 \delta(E_i - E_f). \quad (1)$$

Здесь $A v_i$ — усреднение по начальному состоянию системы, δ — функция выражает закон сохранения полной энергии, Ψ_i, Ψ_f, Ψ_s — волновые функции начального, конечного и промежуточного ($s = k$ или l) состояний системы, V_{fs} и V_{si} — взаимодействия, приводящие к переходу протонов, E_i, E_f, E_s — полные энергии соответствующих состояний и δ — положительная бесконечно малая величина.

Используя адиабатическое приближение для описания движения протонов, электронов и флуктуаций растворителя (поскольку характерная частота колебаний протона $\omega \sim 10^{14}$ сек⁻¹ много больше характерной частоты диэлектрической релаксации растворителя $\omega_0 \sim 10^{11}$ сек⁻¹), можно представить волновые функции системы в виде произведения волновых функций электронов, протонов и растворителя ⁽⁶⁾

$$\begin{aligned} \Psi_i &= \chi_i(x) \varphi_m(R_1 - R_{i0}) \varphi_p(R_2 - R_{20}) \Psi_{N_i}(q - q_{i0}), \\ \Psi_k &= \chi_k(x) \varphi_n(R_1 - R_{k0}) \varphi_p(R_2 - R_{20}) \Psi_{N_k}(q - q_{k0}), \\ \Psi_l &= \chi_l(x) \varphi_m(R_1 - R_{l0}) \varphi_r(R_2 - R_{20}) \Psi_{N_l}(q - q_{l0}), \\ \Psi_f &= \chi_f(x) \varphi_n(R_1 - R_{f0}) \varphi_r(R_2 - R_{20}) \Psi_{N_f}(q - q_{f0}), \end{aligned} \quad (2)$$

где N — квантовые числа, описывающие состояние растворителя и индексом 0 отмечены равновесные значения координат. Принимая для простоты частоты протонов во всех состояниях одинаковыми, полные энергии начального, конечного и промежуточного состояний можно записать в виде

$$\begin{aligned} E_i &= I_{i0} + \hbar\omega_0 N_i + \hbar\omega(m + p), \\ E_k &= I_{k0} + \hbar\omega_0 N_k + \hbar\omega(n + p); \\ E_l &= I_{l0} + \hbar\omega_0 N_l + \hbar\omega(m + r), \\ E_f &= I_{f0} + \hbar\omega_0 N_f + \hbar\omega(n + r), \end{aligned} \quad (3)$$

где $\omega_0 \ll kT/\hbar$ — характерная частота флуктуаций растворителя, $\omega \gg kT/\hbar$ — частота протонных колебаний и равновесные энергии $I_{i0}, I_{k0}, I_{l0}, I_{f0}$ включают энергии нулевых колебаний протонов и растворителя.

Используя формулы (2) и (3), вероятность перехода можно представить в виде (ниже для определенности выписаны формулы для механизма k):

$$\begin{aligned} W_{if} &= \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{N_i, m, p} \sum_{N_f, n, r} \frac{\exp(-\hbar\omega_0 N_i/kT)}{Q_0} \frac{\exp(-\hbar\omega(m + p)/kT)}{Q_1 Q_2} \times \\ &\times \delta(I_{f0} - I_{i0} + \hbar\omega_0(N_f - N_i) + \hbar\omega(n + r - m - p)) \times \\ &\times \left| \sum_{N_k} \frac{\langle \Psi_{N_f} \varphi_r V_{fk} \Psi_{N_k} \varphi_p \rangle \langle \Psi_{N_k} \varphi_n V_{ki} \Psi_{N_i} \varphi_m \rangle}{I_{i0} - I_{k0} + \hbar\omega_0(N_i - N_k) + \hbar\omega(m - n) + i\delta} \right|^2, \end{aligned} \quad (4)$$

где Q_0 — статистическая сумма по состояниям растворителя, и статистические суммы по состояниям протона $Q_1 Q_2 \approx 1$.

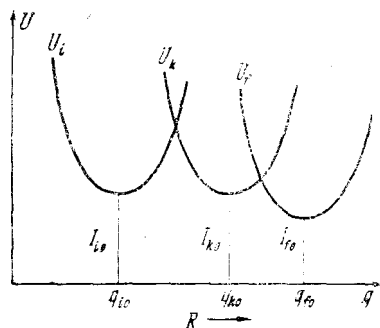


Рис. 2

Используя для вычисления матричных элементов, входящих в (4), Франк — Кондоновское приближение, можно разделить усреднение и суммирование по возбужденным протонным состояниям системы и расчет вероятности перехода при фиксированных состояниях протонной подсистемы, который эквивалентен расчету вероятности мостикового переноса электрона ^(1, 2). Тогда вероятность перехода W_{ij} может быть представлена в виде:

$$W_{ij} = \sum_{m, p, n, r} \exp(-\hbar\omega(m+p)/kT) (\varphi_r, V_{ik} \varphi_p)^2 (\varphi_n, V_{ki} \varphi_m)^2 W_{n, r}^{m, p}, \quad (5)$$

где $W_{n, r}^{m, p}$ — вероятность перехода при фиксированных квантовых состояниях протонов определяется выражением

$$W_{n, r}^{m, p} = K \exp\{-E_a^{m, p, n, r}/kT\},$$

$$E_a^{m, p, n, r} = \max \begin{cases} E^{ki} = \frac{[E_s^{ki} + I_{k0} - I_{i0} + \hbar\omega(n-m)]^2}{4E_s^{ki}} \\ E^{fh} = \frac{[E_s^{fh} + I_{f0} - I_{k0} + \hbar\omega(r-p)]^2}{4E_s^{fh}} + I_{k0} - I_{i0} + \hbar\omega(n-m). \end{cases} \quad (6)$$

Здесь K — константа, определяемая взаимным расположением термов системы. Энергия активации, входящая в (6), имеет простой геометрический смысл. Если построить электрон-протонные термы системы (поверхности потенциальной энергии растворителя) для заданных квантовых состояний протона (см., например, рис. 2, где показаны для простоты термы (i) , (k) и (f) при $m = n = p = r = 0$), то энергия активации E_a может быть найдена как расстояние от минимума на начальном терме, до наивысшей из двух точек пересечения начального терма с промежуточным и промежуточного терма с конечным. Параметры E_s^{ki} и E_s^{fh} , называемые энергиями реорганизации растворителя, определяются взаимным расположением термов. Термы возбужденных состояний системы могут быть получены из термов, соответствующих основным состояниям протонов добавлением к I_{i0} , I_{k0} , I_{f0} значений энергий возбуждения $\hbar\omega(m+p)$, $\hbar\omega(n+p)$, $\hbar\omega(n+r)$, что приводит к вертикальному сдвигу термов, показанных на рис. 2. При этом необходимо учитывать, что при некоторых значениях (m, p, n, r) выше расположены точки пересечения термов (i) и (k) , а при других значениях (m, p, n, r) выше расположены точки пересечения термов (k) и (f) , поэтому разным наборам квантовых чисел соответствуют разные выражения для парциальных энергий активации (6).

Для анализа вкладов различных квантовых состояний протонов в вероятность перехода удобно воспользоваться результатами работы ⁽⁶⁾, где приводится расчет квантовомеханической теории реакции переноса протона в полярной среде. Входящие в (5) протонные матричные элементы совпадают с точностью до множителей, независимых от квантовых чисел, с трансмиссионными коэффициентами χ_{rp} и χ_{nm} неадиабатического переноса протонов ⁽⁶⁾. Для вычисления сумм в (5) существенным является взаимное расположение термов при $m = n = p = r = 0$. Если точка пересечения термов (i) и (k) выше, чем точка пересечения термов (k) и (f) , как это показано на рис. 2, то, как нетрудно видеть, множитель $\exp\{-[\hbar\omega(m+p) + E^{ki}]/kT\}$ имеет максимальное значение при $m = p = n = 0$ и не зависит от r . В работе ⁽¹⁾ анализировались суммы типа $\sum_{m, n} \chi_{nm} \exp\{-(\hbar\omega m + E^{ki})/kT\}$ и было показано, что при нормальном

относительном расположении термов (i) и (k) , конкуренция возрастающего с ростом m и n множителя χ_{nm} и быстро убывающего множителя $\exp\{-(\hbar\omega m + E^{ki})/kT\}$ приводит к тому, что главный вклад в сумму

дают члены с $m = 0$. Рассматривая члены ряда (5) при фиксированном r , можно заметить, что главный вклад в сумму дают члены с $m = n = p = 0$. В то же время, в сумме по r нет экспоненциального убывающего множителя вплоть до значения r^* , при котором сравниваются E^{ki} и E^{fk} , а $\kappa_{r,p=0}$ возрастает с ростом r . При $r > r^*$ вклад от возбужденных состояний по r мал из-за быстрого роста E^{fk} . Таким образом, главный вклад в вероятность перехода для случая расположения термов, показанного на рис. 2, дают переходы с $m = n = p = 0$ и $r = r^*$; поскольку r^* — целое число, им могут быть одно или два целых числа, наиболее близких к r^* , определяемому из уравнения

$$\frac{(E_s^{ki} + I_{k0} - I_{i0})^2}{4E_s^{ki}} = \frac{(E_s^{fk} + I_{f0} - I_{k0} + \hbar\omega r^*)^2}{4E_s^{fk}} + I_{k0} - I_{i0}. \quad (7)$$

В случае, когда точка пересечения термов (k) и (f) выше точки пересечения термов (i) и (k), аналогичный анализ показывает, что основной вклад в вероятность перехода дают состояния $p = r = n = 0$ и $m = m^*$, где

$$\frac{(E_s^{ki} + I_{k0} - I_{i0} - \hbar\omega m^*)^2}{4E_s^{ki}} = \frac{(E_s^{fk} + I_{f0} - I_{k0})^2}{4E_s^{fk}} - I_{k0} - I_{i0}. \quad (8)$$

Для двух рассмотренных выше случаев взаимного расположения термов вероятность перехода может быть представлена в виде:

$$W_{if} \sim \begin{cases} \kappa_{r^*,0}^{fk} \kappa_{0,0}^{ki} \exp \left\{ -\frac{(E_s^{ki} + I_{k0} - I_{i0})^2}{4E_s^{ki} kT} \right\}; \\ \kappa_{m^*,0}^{ki} \kappa_{0,0}^{fk} \exp \left\{ -\frac{(E_s^{fk} + I_{f0} - I_{k0})^2}{4E_s^{fk} kT} - \frac{I_{i0} - I_{k0}}{kT} \right\}. \end{cases} \quad (9)$$

Таким образом, перенос протона по «пунш — пул»- или по «пул — пунш»-механизмом, в отличие от прямого переноса протона, идет с участием возбужденных начального или конечного состояний протонной подсистемы.

Институт электрохимии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
20 VI 1972

Технический университет Дании
Копенгаген

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. В. Волькенштейн, Р. Р. Догонадзе и др., ДАН, **199**, 124 (1971).
- ² В. Г. Левич, А. К. Мадумаров, Ю. Н. Харкац, ДАН, **203**, 135 (1972).
- ³ R. P. Bell, The Proton in Chemistry, N. Y., 1959.
- ⁴ С. Бернхард, Структура и функция ферментов, М., 1971.
- ⁵ Л. Д. Ландау, Е. М. Лившиц, Квантовая механика, М., 1963.
- ⁶ В. Г. Левич, Р. Р. Догонадзе и др., Electrochim. acta, **15**, 353 (1970).
- ⁷ H. W. Nürnberg, Fortschritte der chemischen Forschung, **8**, H. 2, Schriftleitung: F. Boschke, Berlin — Heidelberg — N. Y., 1967, S. 241.