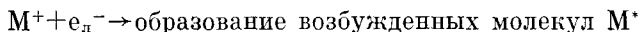


Ю. А. БЕРЛИН

УЧЕТ ДИФФУЗИИ И ПОДБАРЬЕРНЫХ ПЕРЕХОДОВ ПРИ ОПИСАНИИ ТУННЕЛЬНОГО МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ЗАХВАТА ЭЛЕКТРОНА МОЛЕКУЛОЙ АКЦЕПТОРА

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 26 III 1975)

В последние годы получено значительное число экспериментальных данных, указывающих на то, что многие низкотемпературные реакции переноса электрона в конденсированной фазе протекают по туннельному механизму (см., например, (1-3)). При теоретическом анализе кинетических закономерностей таких, как теперь принято говорить, туннельных реакций обычно исходят из предположения, согласно которому реагирующие частицы можно считать неподвижными, поскольку в области низких температур их диффузионное сближение происходит крайне медленно (4, 5). Так, в первой части настоящей работы, используя это предположение, была построена простая модель радиофотолуминесценции замороженных органических веществ, учитывающая конкуренцию двух туннельных реакций — рекомбинации локализованных в матрице (М) электронов (e_{π}^-) со своими положительными ионами



и захвата таких электронов акцептором заряда (S), приводящего к возникновению отрицательного иона S^- , последующая нейтрализация которого не дает M^*



В рамках предложенной модели захват электрона молекулой S рассматривался в первом приближении как его подбарьерный переход из структурной ловушки через несимметричный потенциальный барьер в другую, более глубокую ловушку. В этом случае число локализованных электронов, реагирующих с акцептором в единицу времени по туннельному механизму, равно

$$N_s = N_e \int_R^{\infty} 16\pi r^2 P(r, t) \frac{\alpha_1 \alpha_3 v_0 dr}{(\alpha_1 + \alpha_3)^2 \operatorname{ch}^2 \alpha_2 r + (\alpha_2 - \alpha_1 \alpha_3 / \alpha_2)^2 \operatorname{sh}^2 \alpha_2 r}, \quad (1)$$

где N_e — полное число локализованных электронов, R — минимальное расстояние сближения реагирующих частиц, равное сумме радиусов молекулы акцептора и локализованного состояния электрона, $P(r, t)$ — плотность вероятности найти электрон в момент времени t на расстоянии от r до $r+dr$ от частицы S, $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ — волновые числа, равные соответственно $[2m(V_M - E_0)]^{1/2}/\hbar$, $(2mE_0)^{1/2}/\hbar$ и $[2m(V_S - E_0)]^{1/2}/\hbar$, $\hbar$ — постоянная Планка, m — масса электрона, v_0 — частотный фактор, V_M, V_S — глубины потенциальных ям, образованных ловушкой, где стабилизировался электрон, и молекулой акцептора, E_0 — энергия основного состояния локализованного электрона.

Поскольку при типичных для органических стеклообразных матриц значениях E_0 и R произведение $\alpha_2 R \gg 1$, выражение (1) можно переписать следующим образом:

$$N_s = N_e \int_R^{\infty} 4\pi r^2 P(r, t) v \exp(-2\alpha_2 r) dr. \quad (2)$$

Важно подчеркнуть, что запись N_s в форме (2) является весьма общей, так как сохраняется неизменной независимо от того, является ли рассматриваемый туннельный переход резонансным или нет * (6).

Из выражения (2) видно, что величина N_s , вообще говоря, меняется со временем и зависит от вида распределения частиц-реагентов по относительным расстояниям. Если учитывать туннельный перенос электрона только к ближайшей от него молекуле S, то $P(r, t)$ экспоненциально спадает со временем при условии, что реагирующие частицы остаются неподвижными в течение характерного времени подбарьерного перехода $\tau_T = \exp(2\alpha_2 r)/v$ (1, 4). Однако даже при низких температурах покоящимися можно считать лишь ту небольшую часть этих частиц, расстояние между которыми существенно меньше величины $(D\tau_T)^{1/2}$. Для остальной части время подбарьерного перехода настолько велико, что диффузия заметно меняет относительное положение партнеров, вступающих в реакцию, и $P(r, t)$, по-видимому, уже нельзя описывать простым экспоненциальным законом. Поэтому пренебрежение ролью диффузионных факторов при теоретическом описании кинетики туннельных реакций, в частности реакции (1), строго говоря, не является правомерным.

Учитывая это обстоятельство, нами проведен количественный учет диффузии при туннельном механизме реакции захвата электрона молекулой акцептора и рассчитана эффективная константа скорости этого процесса $k_{эф}$ в стационарном случае.

Для вычисления $k_{эф}$ необходимо получить уравнение для определения функции распределения локализованных электронов относительно молекул акцептора. Это удастся сделать с помощью процедуры, аналогичной использованной нами в работе (7). Для t , превышающих время установления стационарной скорости реакции t_1 , искомое уравнение имеет вид

$$DV^2P - v \exp(-2\alpha_2 r)P = 0^{**}. \quad (3)$$

При $r \rightarrow \infty$ будем считать, что

$$P = \bar{n}_e / N_e. \quad (4)$$

Здесь символом $\bar{n}_e$ обозначена средняя концентрация локализованных электронов.

Кроме того потребуем, чтобы на сфере радиуса R решение (3) обращалось в нуль, т. е.

$$P(r=R) = 0. \quad (5)$$

Точное решение задачи (3)–(5) удастся выразить через специальные функции следующим образом:

$$P(r) = \bar{n}_e [K_0(x) - K_0(x_0)I_0(x)/I_0(x_0)] / (N_e \alpha_2 r), \quad (6)$$

где $x = (v/D)^{1/2} \exp(-\alpha_2 r)/\alpha_2$, $x_0 = (v/D)^{1/2} \exp(-\alpha_2 R)/\alpha_2$, $K_0(x)$, $I_0(x)$ — функции Макдональда и Бесселя чисто мнимого аргумента нулевого порядка соответственно.

На рис. 1 (кривые 2, 3 и 5) показано распределение локализованных электронов относительно молекул акцептора $\varphi = P(r)N_e/\bar{n}_e$ при $t \gg t_1$, вычи-

* При этом надо помнить, что значения v для этих двух типов туннельного перехода могут значительно отличаться друг от друга.

** Вопрос о применимости диффузионных уравнений типа (3) к описанию кинетики реакции (1) обсуждался автором ранее в работе (7).

сленное по формуле (6) в предположении, что туннельный перенос электрона в реакции (I) является резонансным. Для сравнения на этом же рисунке пунктирными линиями изображена функция $\phi=1-R/r$. Такая зависимость ϕ от r реализуется для реакций, протекающих чисто диффузионным путем ⁽⁸⁾. Графики 4 и 5 построены при значениях R , E_0 и D , взятых из работ ^(9, 10) и соответствующих захвату электрона в жидком *n*-гексане молекулой добавки, обладающей положительным сродством к электрону, величина которого близка к 2 эв.

Для твердых предельных углеводородов надежные сведения о величинах R , E_0 и D в настоящее время отсутствуют. Так, по данным работ ^(11, 12) можно ожидать, что энергия основного состояния захваченного в твердом *n*-гексане электрона лежит в диапазоне 0,8–1,0 эв, в то время как по данным работы ⁽¹³⁾ $E_0=0,4-0,5$ эв. На рис. 1, 2, 3 приведены зависимости $\phi(r)$ для $E_0=0,9$ и 0,5 эв соответственно. В расчетах использовалось значение $D=6,5 \cdot 10^{-5}$ см²/сек, полученное по известной величине подвижности электронов в твердом *n*-гексане, равной $0,2$ см²·в⁻¹·сек⁻¹ при $T=150^\circ$ К ⁽⁹⁾.

Сравнение распределения реагентов по относительным расстояниям, справедливо в случае, когда реакция (I) является диффузионно-контролируемой, с аналогичным распределением, полученным при учете вклада подбарьерных переходов электрона в механизм процесса, позволяет сделать вывод, что туннельный механизм реакции (I) может успешно конкурировать с диффузионным лишь при низких температурах, типичных для экспериментов с твердыми матрицами. При «обычных» температурах ($T \geq 200^\circ$ К) диффузионное сближение электрона с акцептором происходит, по-видимому, настолько быстро, что туннельный механизм реакции (I) не успевает реализоваться для частиц, живущих время большее чем t_1 .

Решение задачи (3)–(5) позволяет определить количество электронов, туннелирующих к молекуле акцептора в единицу времени. Если подставить (6) в формулу (2) и выполнить интегрирование, легко убедиться, что

$$N_s = 4\pi D \alpha_2^{-1} \bar{n}_e \{ \ln [\gamma (v/D)^{1/2} / (2\alpha_2)] + [K_0(x_0) - \alpha_2 R] / I_0(x_0) \}, \quad (7)$$

где $\gamma = e^C = 1,781 \dots$, C — постоянная Эйлера.

Используя (7), мы нашли, что эффективная константа скорости реакции (I) равна

$$k_{\phi} = 4\pi D \alpha_2^{-1} \{ \ln [\gamma (v/D)^{1/2} / (2\alpha_2)] + K_0(x_0) / I_0(x_0) \}. \quad (8)$$

Величину $R_{\phi} = \alpha_2^{-1} \{ \ln [\gamma (v/D)^{1/2} / (2\alpha_2)] + K_0(x_0) / I_0(x_0) \}$ можно рассматривать, как «эффективный радиус» реакции (I). При $x_0 \ll 1$, $R_{\phi} = R$, и формула (8) совпадает с известным выражением для константы скорости диффузионно-контролируемой реакции ⁽⁸⁾. В другом предельном случае, когда $x_0 \gg 1$,

$$R_{\phi} = \alpha_2^{-1} \ln [\gamma (v/D)^{1/2} / (2\alpha_2)]. \quad (9)$$

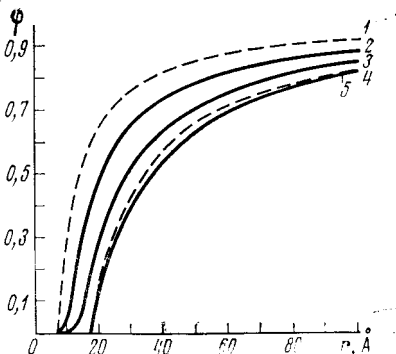


Рис. 1. Функция распределения локализованных электронов относительно молекул акцептора. Пунктирные кривые построены по формуле $\phi=1-R/r$, справедливой для диффузионно-контролируемой реакции захвата электрона акцептором, сплошные кривые — по формуле (6) с учетом туннельного механизма этой реакции. Параметры расчета: 1 — $R=7$ Å; 2 — $R=7$ Å, $E_0=0,9$ эв, $D=6,5 \cdot 10^{-5}$ см²/сек; 3 — $R=7$ Å, $E_0=0,5$ эв, $D=6,5 \cdot 10^{-5}$ см²·сек; 4 — $R=17$ Å; 5 — $R=17$ Å, $E_0=0,18$ эв, $D=2,8 \cdot 10^{-4}$ см²/сек

Полученный нами результат имеет простой физический смысл, а именно: для реагентов, среднеквадратичное диффузионное смещение которых за время τ_T значительно превышает характерное расстояние туннелирования $L_T=1/\alpha_2$, поток частиц к молекуле акцептора является чисто диффузионным, а сама реакция (I) — диффузионно-контролируемой. В случае, когда имеет место обратная ситуация ($L_T \gg (D\tau_T)^{1/2}$), туннельный механизм реакции захвата электрона молекулой акцептора успешно конкурирует с диффузионным, причем осуществление такой реакции уже не требует сближения частиц до расстояния R , соответствующего сумме их «радиусов», а возможно при гораздо большем их пространственном удалении друг от друга (см. формулу (9)).

В заключение отметим, что выражение (8) может применяться не только для расчета эффективной константы скорости реакции (I), но и при вычислении $k_{\text{эф}}$ других реакций, протекающих путем переноса электрона. Следует, однако, иметь в виду, что эта формула описывает стационарную скорость процесса и справедлива поэтому лишь при $t \gg t_1 \sim R_{\text{эф}}^2/D$.

В следующей части работы будет рассмотрена роль диффузионного сближения реагирующих частиц в туннельном механизме переноса электрона на ранней стадии реакции, предшествующей установлению стационарного состояния.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
26 III 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. А. Берлин, В. В. Кулаков, В. Г. Никольский, ДАН, т. 215, 887 (1974).
- ² К. И. Замараев, Р. Ф. Хайрутдинов и др., ДАН, т. 199, 640 (1970). ³ К. I. Zamaraev, R. F. Khairutdinov, Chem. Phys., v. 4, 1 (1974). ⁴ В. В. Кулаков, Ю. А. Берлин, В. Г. Никольский, Int. J. Radiat. Phys. Chem. in press. ⁵ В. Н. Парамон, Р. Ф. Хайрутдинов, К. И. Замараев, ФТТ, т. 16, 2572 (1974). ⁶ Л. Н. Григоров, Д. С. Чернавский, Биофизика, т. 17, 195 (1972). ⁷ Ю. А. Берлин, Int. J. Radiat. Phys. Chem., in press. ⁸ Н. Н. Туницкий, Диффузия и случайные процессы, Новосибирск, «Наука», 1970. ⁹ H. T. Davis, L. D. Schmidt, R. G. Brown, Electrons in Fluids. The Nature of Metal — Ammonia Solutions, Berlin — Heidelberg — N. Y., 1973, p. 393. ¹⁰ Б. С. Яковлев, И. А. Бориев, А. А. Балакин, Int. J. Radiat. Phys. Chem., v. 6, 23 (1974). ¹¹ L. Kevan, J. Phys. Chem., v. 76, 3830 (1972). ¹² T. B. Troughton, A. Bernas, J. Phys. Chem., v. 76, 3894 (1972). ¹³ Г. Ф. Новиков, Б. С. Яковлев, Int. J. Radiat. Phys. Chem., in press.