

Ю. А. БЕРЛИН

ВЫВОД УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ОПИСАНИЯ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ТУННЕЛЬНОГО ЗАХВАТА ЛОКАЛИЗОВАННОГО В МАТРИЦЕ ЭЛЕКТРОНА АКЦЕПТОРОМ И ПОСТРОЕНИЕ ЕГО ОБЩЕГО РЕШЕНИЯ

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 5 V 1975)

В предыдущей статье ⁽¹⁾ была рассмотрена роль диффузионного сближения реагирующих частиц в туннельном механизме реакции захвата локализованного в матрице электрона молекулой акцептора (S) и рассчитана эффективная константа скорости этого процесса в стационарном случае. Цель настоящей работы — получить и решить уравнение, которое позволяет описать кинетику реакции переноса электрона из ловушки к молекуле S , протекающей в условиях, когда в системе возможны как диффузионное перемещение реагентов, так и прямой подбарьерный переход электрона между ними.

Для вывода искомого уравнения воспользуемся методом, предложенным в ⁽²⁾ в связи с теоретическим исследованием переноса энергии электронного возбуждения по индуктивно-резонансному механизму между диффундирующими частицами. Следуя этому методу, рассмотрим вначале случай, когда в среде имеется один локализованный электрон (e_n^-) и одна молекула S . Пусть расстояние между этими частицами в момент $t=0$ равно r_0 . Обозначим символом $W(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, t) d\mathbf{r}$ вероятность найти e_n^- в момент времени t на расстоянии $\mathbf{r}$ от акцептора заряда в элементе объема $d\mathbf{r}$. Тогда вероятность того, что перенос электрона не осуществится за время t равна

$$\rho_1(\mathbf{r}_0, t) = \int W(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, t) d\mathbf{r}, \quad (1)$$

где функция $W(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, t)$ должна по определению удовлетворять дифференциальному уравнению (см. ⁽¹⁾)

$$\frac{\partial W}{\partial t} = D \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial W}{\partial r} \right) - \nu e^{-2kr} W \quad (2)$$

и условиям

$$W(R, r_0, t) = 0, \quad (3)$$

$$W(r, r_0, 0) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0). \quad (4)$$

Здесь D — суммарный коэффициент диффузии электрона и молекулы S , ν — частотный фактор, k — величина, обратная характерному расстоянию, на котором происходит затухание волновой функции e_n^- .

Окружим теперь мысленно локализованный электрон N молекулами акцептора, расположенными на расстояниях $r_{01}, r_{02}, \dots, r_{0N}$ от него. Поскольку акты захвата e_n^- различными S являются статистически независимыми событиями, вероятность того, что реакция не произойдет за время t , можно записать следующим образом:

$$\rho_N(\mathbf{r}_{01}, \mathbf{r}_{02}, \dots, \mathbf{r}_{0N}, t) = \prod_{i=1}^N \rho_i(\mathbf{r}_{0i}, t). \quad (5)$$

В реальном случае облученная бинарная смесь типа «матрица — акцептор заряда» содержит ансамбль систем, каждая из которых состоит при $t=0$ из одного локализованного электрона и N молекул S . Поэтому выражение (5) необходимо усреднить по всем возможным положениям молекул акцептора. В результате получим

$$\bar{\rho}(t) = \int \rho_N(\mathbf{r}_{01}, \dots, \mathbf{r}_{0N}, t) P_N(\mathbf{r}_{01}, \dots, \mathbf{r}_{0N}) d\mathbf{r}_{01} \dots d\mathbf{r}_{0N}. \quad (6)$$

Здесь $P_N(\mathbf{r}_{01}, \dots, \mathbf{r}_{0N}) d\mathbf{r}_{01}, \dots, d\mathbf{r}_{0N}$ — вероятность найти молекулу S_1 в элементе объема $d\mathbf{r}_{01}$, молекулу S_2 — в элементе объема $d\mathbf{r}_{02}, \dots$ и молекулу S_N — в элементе объема $d\mathbf{r}_{0N}$ вблизи точек $\mathbf{r}_{01}, \mathbf{r}_{02}, \dots, \mathbf{r}_{0N}$, соответственно.

Считая распределение $P_N(\mathbf{r}_{01}, \dots, \mathbf{r}_{0N})$ случайным, преобразуем (6) к виду

$$\bar{\rho}(t) = C_e(t)/C_e^0 = \left(\frac{1}{V} \int \rho_1(\mathbf{r}_0, t) d\mathbf{r}_0 \right)^{N_s}, \quad (7)$$

где N_s — число молекул акцептора в смеси, равное произведению $C_s V$, V — объем раствора, C_s — концентрация акцептора заряда, $C_e(t)$ и C_e^0 — концентрация локализованных электронов в момент времени t и начальный момент времени, соответственно.

Для достаточно больших V после осуществления предельного перехода $V \rightarrow \infty$ будем иметь

$$C_e(t) = C_e^0 \exp \left\{ -C_s \int_R^\infty [1 - \rho_1(r_0, t)] 4\pi r_0^2 dr_0 \right\}. \quad (8)$$

Формула (8) вместе с уравнением (2) и условиями (3, 4) представляют собой искомые выражения для расчета кинетических закономерностей туннельной реакции захвата локализованного электрона молекулой акцептора. Как видно из (8), концентрационная зависимость $C_e = f(C_s)$ описывается экспоненциальной функцией, что действительно наблюдалось экспериментально (^{3, 4}). Интересно также отметить, что при $D \rightarrow 0$ полученные нами выражения в точности совпадают с результатами работ (^{5, 6}), посвященных изучению особенностей кинетики туннельных реакций переноса электрона в твердых телах при отсутствии диффузии реагирующих частиц.

Для расчета зависимости C_e от t удобнее иметь уравнение не для распределения вероятности W , а для условной концентрации акцептора, определяемой соотношением

$$C(\mathbf{r}, t) = C_s \int W(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, t) d\mathbf{r}_0. \quad (9)$$

Это уравнение легко получить, если воспользоваться очевидным тождеством

$$1 - \rho_1(\mathbf{r}_0, t) = - \int_0^t \frac{\partial \rho_1(\mathbf{r}_0, t')}{\partial t'} dt'. \quad (10)$$

Действительно, подстановка (9, 10) в (2–4, 8) позволяет придать найденным выше выражениям следующий вид:

$$C_e(t) = C_e^0 \exp [H(t)], \quad (11)$$

$$\text{где } H(t) = \int_0^t 4\pi D r^2 \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r=R} dt' - \int_0^t \int_R^\infty v e^{-2kr} C 4\pi r^2 dr dt',$$

а функция $C(r, t)$ удовлетворяет краевой задаче

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) - \nu e^{-2kr} C, \quad (12)$$

$$C(R, t) = 0, \quad (13)$$

$$C(\infty, t) = C_s, \quad (14)$$

$$C(r, 0) = C_s. \quad (15)$$

Таким образом, для того чтобы найти закон изменения концентрации локализованных электронов со временем, нам необходимо решить уравнение (12) с дополнительными условиями (13–15).

Пусть

$$C(r, t) = g_{st}(r) + g(r, t), \quad (16)$$

где $g_{st}(r)$ есть решение стационарной задачи

$$\frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial g_{st}}{\partial r} \right) - \nu e^{-2kr} g_{st} = 0, \quad (17)$$

$$g_{st}(R) = 0, \quad (18)$$

$$g_{st}(r \rightarrow \infty) = C_s, \quad (19)$$

а $g(r, t)$ — решение нестационарного уравнения (12) с нулевыми граничными условиями и начальным условием

$$g(r, 0) = C_s - g_{st}(r). \quad (20)$$

Поскольку $g_{st}(r)$ удастся выразить через функцию Макдональда $K_0(x)$ и функцию Бесселя мнимого аргумента $I_0(x)$ нулевого порядка ⁽¹⁾, $g(r, 0)$ можно записать в явном виде

$$\begin{aligned} g(r, 0) = C_s \left\{ 1 - \frac{1}{kr} \left[K_0 \left(\frac{1}{k} \left(\frac{\nu}{D} \right)^{1/2} e^{-kr} \right) - \right. \right. \\ \left. \left. - I_0 \left(\frac{1}{k} \left(\frac{\nu}{D} \right)^{1/2} e^{-kr} \right) K_0 \left(\frac{1}{k} \left(\frac{\nu}{D} \right)^{1/2} e^{-kR} \right) / I_0 \left(\frac{1}{k} \left(\frac{\nu}{D} \right)^{1/2} e^{-kR} \right) \right] \right\} = \\ = C_s \Psi(r). \end{aligned} \quad (21)$$

Для определения $g(r, t)$ нами использован метод Фурье ⁽⁷⁾. В соответствии с этим методом разделим переменные и проинтегрируем полученные таким образом уравнения. В результате будем иметь следующее частное решение

$$g_\lambda = \frac{1}{r} \left\{ A I_{i\lambda/k} \left[\frac{1}{k} \left(\frac{\nu}{D} \right)^{1/2} e^{-kr} \right] + B K_{i\lambda/k} \left[\frac{1}{k} \left(\frac{\nu}{D} \right)^{1/2} e^{-kr} \right] \right\} \exp(-\lambda^2 D t). \quad (22)$$

В формуле (22) символами $K_{i\lambda/k}(x)$ и $I_{i\lambda/k}(x)$ обозначены функции Макдональда и функции Бесселя мнимого аргумента с мнимым индексом ^(8, 9).

Так как, исходя из физических соображений, функция g_λ должна быть вещественна, то $A=0$.

Собственные значения λ_n найдем из условия

$$K_{i\lambda/k} \left[\frac{1}{k} \left(\frac{\nu}{D} \right)^{1/2} e^{-kR} \right] = 0.$$

Учитывая, что согласно общей теории задачи Штурма — Лиувилля ⁽⁷⁾ собственные функции $r^{-1} K_{i\lambda/k} \left[\frac{1}{k} \left(\frac{\nu}{D} \right)^{1/2} e^{-kr} \right]$ ортогональны с весом r^2 ,

окончательно будем иметь

$$C = C_s \left\{ 1 - \Psi(r) + \sum_{n=1}^{\infty} \int_R x K_{i\lambda_n/h} \left[\frac{1}{k} \left(\frac{v}{D} \right)^{1/2} e^{-hx} \right] \Psi(x) dx K_{i\lambda_n/h} \times \right. \\ \left. \times \left[\frac{1}{k} \left(\frac{v}{D} \right)^{1/2} e^{-kr} \right] r^{-1} \exp(-\lambda_n^2 Dt) / \int_R K_{i\lambda_n/h}^2 \left[\frac{1}{k} \left(\frac{v}{D} \right)^{1/2} e^{-hx} \right] dx \right\}. \quad (23)$$

Дальнейшее вычисление кинетических кривых $C_e = f(t)$ сводится к расчету с помощью (23) величины H по известным значениям C_s , v , k , R и D и к последующей подстановке полученного результата в формулу (11). К сожалению, эта процедура не может быть выполнена аналитически. С другой стороны, прямой расчет с необходимой степенью точности или экспериментальное определение величин k и v , входящих в выражение (23), в настоящее время затруднительны. Поэтому представляется ценным получить достаточно точное, но приближенное выражение для зависимости C_e от t , которое бы давало возможность решать обратную задачу — по экспериментально найденным кинетическим кривым определять значения параметров k и v , позволяющих достичь наилучшее согласие теории и эксперимента. Такое приближенное решение уравнения (12) будет приведено нами в одной из следующих публикаций.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
5 III 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. А. Берлин, ДАН, т. 223, № 3 (1975). ² М. М. Агрест, С. Ф. Кулин и др., Оптика и спектроскопия, т. 27, 946 (1969). ³ Р. Ф. Хайрутдинов, А. И. Михайлов, К. И. Замараев, ДАН, т. 200, 905 (1971). ⁴ J. R. Miller, J. Chem. Phys., v. 56, 5173 (1972). ⁵ В. Н. Парамон, Р. Ф. Хайрутдинов, К. И. Замараев, ФТТ, т. 16, 2572 (1974). ⁶ М. Tachiya, A. Mozumder, Chem. Phys. Letters, v. 28, 87 (1974). ⁷ А. Н. Тихонов, А. А. Самарский, Уравнения математической физики, М., Гос. изд. тех.-теор. лит., 1953. ⁸ И. Н. Лебедев, Специальные функции и их приложения, М., Гос. изд. тех.-теор. лит., 1953, стр. 183. ⁹ М. И. Журина, Л. Н. Кармазина, Таблицы модифицированных функций Бесселя мнимого индекса, М., Изд. АН СССР, 1967.