

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР В. Г. ЛЕВИЧ и Р. Р. ДОГОНАДЗЕ

**АДИАБАТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ПРОЦЕССОВ
В РАСТВОРАХ**

Настоящая работа посвящена дальнейшему развитию теории электронных процессов в полярных растворителях ⁽¹⁾.

Для описания растворителя мы будем пользоваться понятием удельной поляризации $P(r)$. Строго говоря, макроскопическое понятие поляризации приобретает смысл за пределами первой сольватной оболочки иона. При описании последней следовало бы учесть ее дискретное строение, особенно существенное при наличии химической связи иона с молекулами растворителя. Однако при современном состоянии теории растворов учет дискретности сольватной оболочки не представляется возможным. В настоящей работе мы будем описывать среду с помощью непрерывной поляризации $P(r)$, что отвечает борновской модели растворителя.

В интересующих нас процессах важную роль играет нестационарность $P(r)$, которая обусловлена двумя факторами. С одной стороны, молекулы жидкости (растворителя) совершают перескоки от одного временного положения равновесия к другому. На основе диффузионных данных легко оценить ⁽²⁾ время между перескоками, которое оказывается порядка 10^{-9} сек. Это время весьма велико по сравнению с временами электронных переходов. Поэтому диффузионными смещениями молекул растворителя можно пренебречь. Для развиваемой ниже теории существенную роль играет другой вид движения атомов — их колебания около положений временного равновесия. Строго говоря, колебания атомов в жидкости не имеют гармонического характера. Однако только в гармоническом приближении проблема электронных процессов приобретает вполне количественный характер и может быть решена квантовомеханическим способом.

Представим гамильтониан системы — ион, электрон и растворитель в виде

$$H(r, q) = H_e(r) + H_s(q) + V_{es}(r, q). \quad (1)$$

В часть гамильтониана H_e включена кинетическая энергия электрона, энергия взаимодействия электрона с ионами и член, учитывающий воздействие на электрон статической поляризации P_0 , создаваемой в растворителе ионами. В H_s содержится кинетическая и потенциальная энергия растворителя, связанная с поляризацией P , создаваемой электроном. В дальнейшем под P будем понимать только инерционную часть полной поляризации ⁽³⁾. Наконец, V_{es} — потенциальная энергия электрона, связанная с вызываемой им поляризацией растворителя P . В гамильтониан не включены не зависящие от времени члены, представляющие энергию взаимодействия ионов между собой, энергия, связанная с постоянной частью поляризации P_0 , и собственная энергия безынерционной части поляризации, создаваемой электроном, P_e ⁽³⁾.

Главной задачей настоящей работы является исследование реакций электронного обмена между одноименно заряженными ионами, поэтому

все конкретные расчеты будем проводить именно для этого случая. Как будет видно из дальнейшего, развитая теория легко может быть перенесена и на случай других электронных процессов в растворах. Для интересующего нас случая

$$H_e(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 + U_1(\mathbf{r}, R) + U_2(\mathbf{r}, R) \equiv H_{e1} + U_2 \equiv H_{e2} + U_1, \quad (2)$$

где R — расстояние между реагирующими ионами, U_1 — энергия взаимодействия электрона с первым ионом и статически поляризованным им растворителем (U_2 имеет аналогичный смысл). Собственные функции оператора (1) будем искать в адиабатическом приближении:

$$\Psi_n(\mathbf{r}, q) = \sum_r \Phi_{rn}(q) v_r(\mathbf{r}, q), \quad (3)$$

где v_r — собственные функции операторов $H_{e1} + V_{es}$ (при $r = \alpha$) и $H_{e2} + V_{es}$ (при $r = \beta$). Подставим (3) в точное волновое уравнение, умножим его слева на $v^*(\mathbf{r}, q)$ и проведем интегрирование по $\mathbf{r}$. В результате несложных преобразований получаем

$$\begin{aligned} & \{H_s(q) + \varepsilon_r(q) - E_n\} \Phi_{rn}(q) = \\ & = \sum_{r'} \{L_{rr'}(q) - \Delta_{rr'}(q) [H_s(q) + \varepsilon_{r'}(q) - E_n]\} \Phi_{r'n}(q), \end{aligned} \quad (4)$$

где введены обозначения

$$\begin{aligned} L_{rr'} &= - \int v_r^* [H_s(q), v_{r'}] d\mathbf{r} - \int v_r^* U_r v_{r'} d\mathbf{r} \equiv L_{rr'}^{(1)} + L_{rr'}^{(2)}; \\ U_r &= \begin{cases} U_1, & r = \alpha; \\ U_2, & r = \beta; \end{cases} \end{aligned} \quad (5)$$

$$\Delta_{rr'} = \begin{cases} 0, & r \text{ и } r' = \alpha \text{ и } \alpha' \text{ или } \beta \text{ и } \beta'; \\ \int v_r^* v_{r'} d\mathbf{r}, & r \text{ и } r' = \alpha \text{ и } \beta. \end{cases} \quad (6)$$

$\varepsilon_r(q)$ являются собственными значениями, соответствующими собственным функциям $v_r(\mathbf{r}, q)$. В приближении адиабатической теории возмущений оператор $L^{(1)}$, обычно называемый оператором неадиабатичности, мал. $L^{(2)}$ представляет собой обменный интеграл, который при больших R также мал. По этой же причине мал и второй член в правой части (4). Поэтому к (4) можно применить обычные методы теории возмущений, рассматривая правую часть как малую величину. Как нетрудно убедиться, второй член в правой части (4) в первом приближении теории возмущений не будет приводить к переходам между разными электронными состояниями. Вероятность электронного перехода под действием возмущения $L^{(1)}$ была вычислена ранее (1). В той же работе был рассмотрен случай, когда электронные переходы могли быть обусловлены вторым членом в разложении V_{es} по степеням q , т. е. членом, пропорциональным q^2 , что в некотором смысле эквивалентно учету ангармоничности колебаний. В настоящей работе будет определена вероятность перехода под действием $L^{(2)}$. Ввиду того, что обменный интеграл растет с уменьшением R , ясно, что при не слишком больших R основную роль в электронных переходах может играть $L^{(2)}$.

Вероятность перехода электрона от одного иона к другому в единицу времени выражается как

$$w_{12} = \frac{2\pi}{\hbar} A v_n \sum_{n'} |\langle \Phi_{\beta n'}^0 | L_{\beta\alpha}^{(2)} | \Phi_{\alpha n}^0 \rangle|^2 \delta(E_{\beta n'}^0 - E_{\alpha n}^0). \quad (7)$$

Индексы α и β соответствуют состояниям электрона у одного и у другого иона соответственно; $A v_n$ означает статистическое усреднение по

начальному состоянию фононов. Кроме того, проводится суммирование по всем конечным состояниям n' с учетом закона сохранения энергии, что достигается введением δ -функции. К сожалению, ω_{12} в общем виде вычислить не удастся. Точное количественное выражение для вероятности перехода можно получить только для случая отсутствия дисперсии частот. Однако, как показал Кубо (4), выражение типа (7) может быть вычислено приближенно при $kT \gg \hbar\omega_D$. Не останавливаясь на деталях вычислений, приведем выражение для ω_{12} в высокотемпературном приближении:

$$\omega_{12} = \left(\frac{8\pi^2}{\hbar^2 k T c \int (\mathbf{D}_\alpha^0 - \mathbf{D}_\beta^0)^2 d\mathbf{r}} \right)^{1/2} |L_{\beta\alpha}^{(2)}|^2 \exp \left\{ - \frac{\left[I_\alpha - I_\beta + \frac{c}{8\pi} \int (\mathbf{D}_\alpha^0 - \mathbf{D}_\beta^0)^2 d\mathbf{r} \right]^2}{\frac{c}{2\pi} \int (\mathbf{D}_\alpha^0 - \mathbf{D}_\beta^0)^2 d\mathbf{r}} \frac{1}{kT} \right\};$$

$$kT \gg \hbar\omega. \quad (8)$$

Величина c является основным параметром теории и связана со статической диэлектрической постоянной ϵ_s и показателем преломления света $n = \sqrt{\epsilon_0}$ соотношением

$$c = \frac{1}{\epsilon_0} - \frac{1}{\epsilon_s}, \quad (9)$$

где ϵ_0 — оптическая диэлектрическая постоянная. Величина I_r , входящая в (8), определяется из равенства

$$I_r = \epsilon_r (q_r^0) + \frac{c}{8\pi} \int \mathbf{D}_r^0 d\mathbf{r}, \quad (10)$$

причем

$$\mathbf{D}_r^0 = \frac{4\pi}{c} \mathbf{P}_r^0 = e \int |v_r(\mathbf{r}', q_r^0)|^2 \frac{\mathbf{r} - \mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3} d\mathbf{r}'$$

должна быть интерпретирована как индукция электростатического поля, созданного облаком заряда с плотностью $e|v_r|^2$ (q_r^0 определяют равновесную конфигурацию растворителя, соответствующую состоянию электрона r). Согласно (8) при высоких температурах ω_{12} пропорциональна $e^{-\Delta E^*/kT}$. На основе теории абсолютных скоростей реакций величину ΔE^* можно рассматривать как энергию активации для рассматриваемого процесса.

В другом предельном случае, а именно при низких температурах, ω_{12} принимает вид:

$$\omega_{12} = \frac{2\pi |L_{\beta\alpha}^{(2)}|^2}{\hbar^2 \omega_0 \left(\frac{I_\beta - I_\alpha}{\hbar \omega_0} \right)!} \exp \left[- \frac{c}{8\pi \hbar \omega_0} \int (\mathbf{D}_\alpha^0 - \mathbf{D}_\beta^0)^2 d\mathbf{r} \right] \times$$

$$\times \left[\frac{c}{8\pi \hbar \omega_0} \int (\mathbf{D}_\alpha^0 - \mathbf{D}_\beta^0)^2 d\mathbf{r} \right]^{(I_\beta - I_\alpha)/\hbar \omega_0} \exp \left[- \frac{I_\beta - I_\alpha}{kT} \right]; \quad kT \ll \hbar \omega_0. \quad (11)$$

Таким образом, вероятность перехода и при низких температурах приобретает активационную форму, причем роль энергии активации теперь играет величина $(I_\beta - I_\alpha)$.

Кроме энергии активации ΔE^* необходимо знать и другие термодинамические величины, такие как свободная энергия активации ΔF^* и энтропия активации ΔS^* . Согласно известной формуле статистической физики имеем

$$\Delta F^* = F^* - F_\alpha = -kT \ln \frac{z^*}{z_\alpha}, \quad (12)$$

где z^* и z_α — статистические суммы для активированного и начального состояний. Как отмечалось выше, активационными величинами можно пользоваться только при высоких температурах, поэтому статистические

суммы следует вычислять в квазиклассическом приближении. Как показал расчет, свободная энергия активации имеет вид

$$\Delta F^* = \Delta E^* - kT \ln \left[\frac{\sum_k \hbar^2 \omega_k^3 (q_{k\alpha}^0 - q_{k\beta}^0)^2}{(kT)^2 \sum_k \omega_k (q_{k\alpha}^0 - q_{k\beta}^0)^2} \right]^{1/2} = \Delta E^* - T \Delta S^*. \quad (13)$$

Выражение для ΔS^* , которое должно быть интерпретировано как энтропия активации, принимает особенно простой вид при отсутствии дисперсии частот

$$\Delta S^* = -k \ln \frac{kT}{\hbar \omega_0} < 0. \quad (14)$$

В настоящее время имеется ряд работ, посвященных расчету константы скорости реакций электронного обмена в растворах. Основываясь на теории абсолютных скоростей реакций, авторы этих работ представляют вероятность перехода ω_{12} в виде произведения

$$\omega_{12} = \omega_s \omega_e, \quad (15)$$

где ω_s — вероятность образования активированного комплекса, а ω_e — вероятность электронного перехода в активированном состоянии. В одних работах ⁽⁵⁾ вычисляется величина ω_e , а ω_s рассматривается как величина эмпирическая, а в других ⁽⁶⁾, напротив, ограничиваются вычислением вероятности ω_s . Наиболее интересной и близкой к теории, развитой здесь, нам представляется работа Р. А. Маркуса, который вычислил свободную энергию активации чисто термодинамическим путем. Для того чтобы указать количественный критерий применимости формул Маркуса, проведем следующие рассуждения. Обозначим через $\tau^* \simeq 2\pi/\omega_0$ время жизни активированного комплекса, а через $\nu_e(R)$ — частоту электронного обмена между ионами, находящимися на расстоянии R друг от друга. Если R таково, что $\nu_e(R) \tau^* \gg 1$, т. е. $2\pi\nu_e(R) \gg \omega_0$, то можно считать, что $\omega_e \simeq 1$.

В заключение необходимо отметить, что принятый в настоящей работе электронный механизм окислительно-восстановительных реакций не является единственно возможным. Иные механизмы, как, например, реакции с переносом протона, ждут теоретического рассмотрения.

Институт электрохимии
Академии наук СССР

Поступило
28 III 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Г. Левич, Р. Р. Догонадзе, ДАН, **124**, 123 (1959). ² Я. И. Френкель, Введение в теорию металлов, 1948. ³ С. И. Пекар, Исследования по электронной теории кристаллов, 1951. ⁴ R. Kubo, Y. Toyozawa, Progr. Theor. Phys., **13**, 160 (1955). ⁵ R. J. Marcus, B. J. Zwolinski, H. Eyring, J. Phys. Chem., **58**, 432 (1954). ⁶ R. A. Marcus, J. Chem. Phys., **24**, 966 (1956); **26**, 867 (1957).