

УДК 541.124/128

**МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ХИМИЧЕСКОЙ
ФИЗИКИ КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ****А. И. Бурштейн**

Освещены современные представления об элементарном химическом акте в конденсированных средах на примере реакций переноса энергии, заряда, протона и валентности. Подчеркивается, что скорость перечисленных выше процессов в твердых телах и жидкостях, как правило, лимитируется дефицитом свободного пространства, а не энергии. Вследствие этого особое значение приобретают локальные флуктуации энтропии (упаковки частиц), позволяющие реагентам вступить в контакт между собой в правильной координации. Течение процесса контролируется либо равновесной плотностью таких флуктуаций, либо частотой их возникновения, ограниченной молекулярной подвижностью.

Библиография — 81 ссылка.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	212
II. Теория встреч	213
III. Реакции, контролируемые молекулярной подвижностью	217
IV. Вакансионный механизм подвижности	227

I. ВВЕДЕНИЕ

Теория элементарного химического превращения в жидкой и твердой среде находится в несравненно худшем состоянии, чем теория элементарного акта, происходящего в газе. Это прежде всего связано с тем, что в газовой фазе сближение реагирующих частиц описывается законами механики, тогда как в плотной среде их встречи осуществляются в процессе случайных блужданий в растворителе, т. е. носят стохастический характер. Однако различие не исчерпывается изменением кинематики встреч. Контакт со средой в течение элементарного акта устраняет энергетические ограничения, существенные в газовой фазе, но создает на пути реакции стерические трудности, связанные с дефицитом свободного пространства, необходимого для ее организации. Нередко протекание реакций в конденсированной фазе лимитируется именно высвобождением пространства в результате флуктуаций упаковки (энтропии) буферного окружения около реагирующих частиц, а отнюдь не преодолением энергетических барьеров; последние заведомо не могут быть слишком высокими при низкой температуре. Между тем формальное заимствование идей газовой кинетики приводит к тому, что экспериментально наблюдаемые энергии активации, как правило, ассоциируются с определенными величинами энергетических барьеров, даже тогда, когда они достигают 3—4 эв, хотя совершенно очевидно, что барьеры такой высоты непреодолимы. Причины столь резкой температурной зависимости константы скорости реакции следует искать не в энергетике элементарного акта, а в способах, которыми осуществляется молекулярное движение в низкотемпературной конденсированной фазе (диффузия, вращательная подвижность, вязкое течение).

Рассмотрим сначала кинематический аспект проблемы, а затем энтропийно-энергетический.

II. ТЕОРИЯ ВСТРЕЧ

Константа скорости бимолекулярной реакции, осуществляющейся при встрече партнеров, движущихся в плотной вязкой среде, определяется выражением

$$k = 4\pi R_e \cdot D, \quad (1)$$

где $R_e = R_e(D)$ — эффективный радиус встречи, D — коэффициент диффузии. Газовым аналогом уравнения (1) является формула $k = \sigma v$, где $\sigma = \sigma(v)$ — эффективное сечение реакции, а v — относительная скорость сталкивающихся частиц. В плотной среде коэффициент диффузии является мерой скорости сближения и расхождения партнеров по реакции (т. е. аналогом величины v). Соответственно зависимость $R_e(D)$ является основной характеристикой механизма процесса. Однако в отличие от $\sigma(v)$ эта зависимость практически не изучается из-за отсутствия экспериментального контроля коэффициента диффузии.

Более того, ожидаемая зависимость $R_e(D)$ согласно общепринятой точке зрения всегда одинакова и имеет вид ¹:

$$R_e = R \frac{k_p}{k_p + 4\pi R D} = R \frac{k_p}{k_p + k_D}. \quad (2)$$

Оба феноменологических параметра: k_p — скорость реакции во время контакта частиц, и R — расстояние, при котором этот контакт осуществляется — считаются постоянными, не зависящими от коэффициента диффузии. Двухпараметрическая зависимость (2) лежит в основе классификации реакций на кинетически- и диффузионно-контролируемые. Она строго выводится в рамках феноменологической модели «серой сферы», соприкосновение с которой частично осуществляет реакцию ². Постоянство k_p и R является следствием того, что эта модель исключает взаимодействие на расстоянии, игнорирует его анизотропию и роль движения в момент контакта.

Между тем уже в 50-х годах стало ясно, что эта модель неприемлема для описания реакций, осуществляющихся при значительном расстоянии между реагентами. Такова, в частности, резонансная передача электронного возбуждения при дальнородствующем (диполь-дипольном) взаимодействии между донором и акцептором энергии. Она осуществляется на расстоянии в десятки ангстрем с вероятностью ³

$$W = a/r^6,$$

даже если расстояние между партнерами r неизменно в процессе реакции. Однако встречная диффузия частиц, способствующая их сближению, форсирует процесс передачи энергии, идущий тем быстрее, чем меньше r . Чтобы учесть это обстоятельство, Туницкий и Багдасарьян ⁴ и ряд других авторов ^{5, 6}, развили теорию дистанционного переноса, ускоренного диффузией, и установили, что поток возбужденных доноров, направляющихся к акцептору, обычно иссякает задолго до их вступления в прямой контакт (рис. 1а). В этом случае в уравнение (1) входит радиус сферы, внутри которой все донорные возбуждения успевают потушиться прежде, чем доноры сдвигаются со своих мест вследствие диффузии, и где впоследствии гибнут все поступающие извне возбуждения. Чем подвижнее частицы, тем ближе они успевают подойти друг

к другу, прежде чем срабатывает механизм передачи энергии. Поэтому эффективный радиус сферы тушения

$$R_e = \frac{2\pi}{\Gamma^2 (1/4) \sin(\pi/4)} \left(\frac{a}{D} \right)^{1/4} \quad (3)$$

сокращается с ускорением диффузии, хотя константа скорости реакции возрастает (см. уравнение (1)).

Описанная картина процесса остается качественно правильной и при любом ином взаимодействии между реагентами, даже при столь короткодействующем, как «обменное»:

$$W = W_0 e^{-2\kappa(r-R_0)},$$

где κ^{-1} — протяженность области перекрытия волновых функций. Такое взаимодействие, в частности, осуществляет триплет-триплетную передачу энергии, которая дипольно запрещена⁷. Оно же обеспечивает перенос

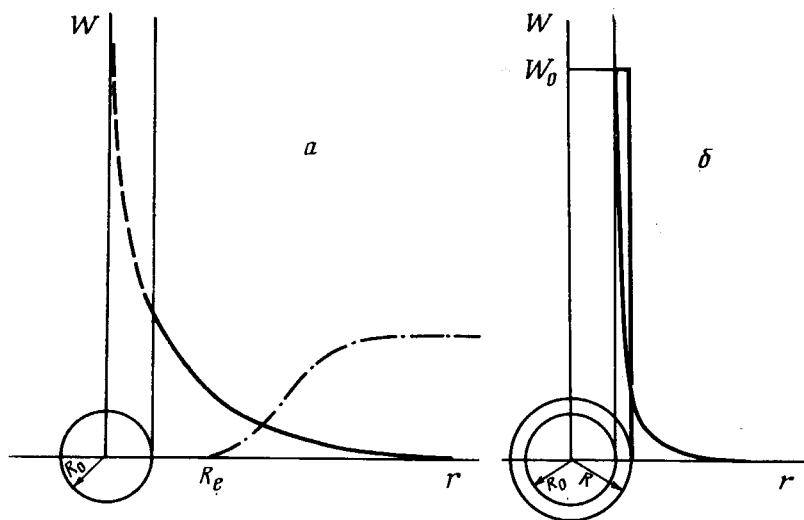


Рис. 1. Зависимость вероятности дистанционного тушения при диполь-дипольном (а) и обменном (б) взаимодействии от расстояния между реагентами. Штрих-пунктир демонстрирует, как иссякает поток возбужденных частиц на сферу при сильном далекодействующем взаимодействии

электрона в стеклах и замороженных средах на расстояния в несколько молекулярных диаметров⁸⁻¹⁰. В отсутствие диффузии эти реакции, как и диполь-дипольная передача энергии^{11, 12}, протекают неэкспоненциально. На этой (статической) стадии реагируют лишь частицы, оказавшиеся внутри зон тушения, т. е. при $r \leq R_e$. При низкой концентрации реагентов доля таких частиц невелика; все же остальные реакционноспособные частицы гибнут благодаря диффузии со скоростью, описываемой уравнением (1), в котором

$$R_e = R_0 + \frac{1}{2\kappa} \left[\ln \frac{W_0}{4\kappa^2 D} + 1,15 \right], \quad (4)$$

как это установлено в^{13, 14}.

Обе описанные реакции переноса ограничены диффузией. Однако выражения (3) и (4) резко контрастируют с вытекающим из (2) фактом постоянства $R_e = R = \text{const}$, который соответствует обычному представле-

нию о диффузионном контроле. Специальное исследование¹⁵ показывает, что модель «серой сферы» правомерна лишь в том случае, если протяженное взаимодействие между реагентами можно заменить ступенькой эквивалентной толщины $R-R_0$ (рис. 16), причем последняя должна быть тонкой в сравнении с радиусом предельного сближения R_0 . Столь тонким тушащий слой может быть лишь при обменном тушении^{15, 16}. Но и в этом случае ступенчатая аппроксимация $W(r)$ возможна только при достаточно быстрой диффузии: когда $R_e(D)$ уменьшается до величины $R=R_0+1/2\lambda$, формула (4) уступает место формуле (2), получающейся в модели «серой сферы»¹⁴. Если же зона реакции недостаточно тонка, то совпадение результатов дистанционной и контактной теории достигается только на кинетической стадии (при еще более быстрой диффузии), причем феноменологический параметр

$$k_p = 4\pi \int_{R_0}^{\infty} W(r) r^2 dr \quad (5)$$

приобретает смысл полной скорости превращения в окрестности реакционного центра.

Таким образом, дистанционная теория не только включает в себя, но и наполняет микроскопическим содержанием феноменологическую контактную модель. Кроме того, она описывает процесс и за пределами применимости последней, при очень медленной диффузии. Но несмотря на эти несомненные достоинства, она все же очень проигрывает при сопоставлении с теорией реакций переноса в газовой фазе. Уже сам факт, что рассмотрение начинается с локально определенной вероятности $W(r)$, а не с гамильтониана взаимодействия $\hat{H}(r)$ и конкретного механизма переноса, демонстрирует недостаточно глубокий микроскопический уровень. С другой стороны, само наличие вероятности переноса в любой точке пространства специфично только для конденсированной среды. В газе можно судить лишь о результатах столкновения в целом, но разбить его на этапы, и причем аддитивным образом, не представляется возможным. Оперирование вероятностями, которые по самой своей природе аддитивны, становится возможным в плотной среде благодаря тому, что всякий энергетический уровень E_i приобретает некоторую ширину Γ_i вследствие взаимодействия с растворителем (рис. 2). Это ограничивает свободное динамическое развитие процесса переноса очень короткими временами порядка $(\Gamma_1 + \Gamma_2)^{-1} = \Gamma^{-1}$, превращая его затем в некое подобие α -распада, протекающего с вероятностью

$$W = \frac{2}{\hbar^2} \frac{b^2}{\Gamma_1 + \Gamma_2}, \quad b = \langle 1 | \hat{H} | 2 \rangle = b_0 e^{-\kappa(r-R_0)},$$

где $|1\rangle$ — донорное состояние, а $|2\rangle$ — акцепторное, причем $E_1 \simeq E_2$. Из этого ясно, что вероятностное описание процесса переноса на всем его протяжении правомерно лишь в том случае, если встречи частиц, во время которых он происходит, длятся значительно дольше, чем Γ^{-1} .

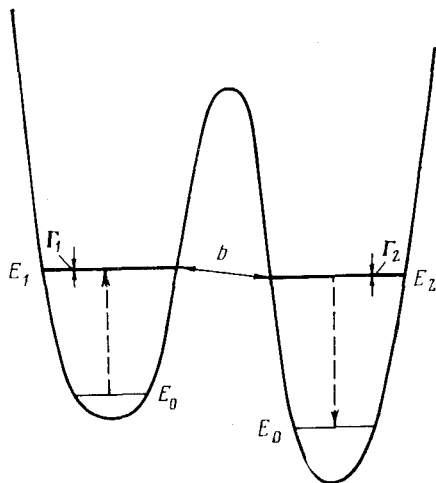


Рис. 2. Энергетическая схема реакции резонансного переноса. Пунктирными стрелками показано возбуждение и дезактивация квазирезонансных уровней

В противном случае совершенно необходимо так обобщить теорию, чтобы она допускала возможность свободного динамического развития процесса переноса во время встречи.

Очевидно, что «теория встреч», которая должна удовлетворить этому требованию, не только кинематически сложнее теории столкновений, но и богаче ее параметрами, учитывающими взаимодействие со средой. Трудности ее построения преодолены лишь совсем недавно^{14, 16, 17}. В формальном отношении аппарат теории описывает резонансные реакции в жидкости столь же последовательно, как и в газе. Воспроизведены все результаты дистанционной теории и установлены ее границы¹⁴. Оказалось, что отступления от «контактной» формулы (2) имеют место

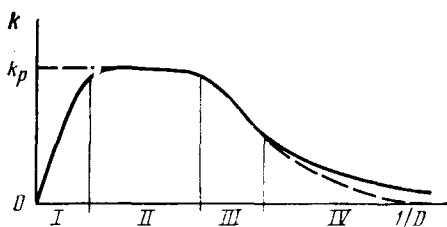


Рис. 3. Зависимость константы скорости бимолекулярной реакции от коэффициента взаимной диффузии: I — динамическая стадия, II — кинетическая стадия, III — диффузионный контроль, IV — дистанционный перенос. Пунктиром показана аналогичная зависимость, полученная в рамках модели «серой сферы»

не только при медленной диффузии, когда ее опережает дистанционный перенос, но и при чрезмерно быстрой, успевающей включить и выключить взаимодействие быстрее, чем срабатывает релаксация¹⁴. В последнем случае взаимодействующие частицы во время встречи можно считать настолько же свободными от связи со средой, как и во время столкновения в газовой фазе. Отличие состоит лишь в том, что включение и выключение взаимодействия при столкновении происходит детерминировано, в процессе свободного пробега, а при встрече реагентов в жидкой среде всплеск взаимодействия столь же хаотичен, как и сама диффузия.

Общим следствием квантовой механики является квадратичное развитие во времени резонансного процесса переноса. Поэтому на динамической стадии — при очень быстрой диффузии — вероятность осуществления реакции квадратично зависит от ее длительности τ_e , как $4b_0^2\tau_e^2/\hbar^2$, где $\tau_e = R_0/2\kappa D$. После умножения на частоту встреч ($4\pi R_0 D$) получаем:

$$k = \frac{4\pi R_0^3 b_0^2}{\hbar^2 \kappa^2 D}. \quad (6)$$

Это выражение является жидкофазным аналогом борновского приближения в теории рассеяния. Из него вытекает, что величина R_e квадратично уменьшается с ускорением диффузии:

$$R_e = \frac{R_0^3 b_0^2}{\hbar^2 \kappa^2 D^2}. \quad (7)$$

Качественные отклонения зависимостей $R_e(D)$ или $k(D)$ (рис. 3) от общепринятых могли бы стать предметом специального изучения, если бы наряду со скоростями реакций переноса контролировалась молекулярная подвижность. Как ясно из приведенных выше формул, это позволило бы судить не только о типе взаимодействия, но и о его параметрах, механизме и «узкой» стадии реакции. К сожалению, общекинетическим стандартом является измерение константы скорости и в лучшем случае ее температурной зависимости, но никак не зависимости от D . Это ставит жидкофазную кинетику в такое же положение, в каком

пребывал ее газофазный аналог до появления техники молекулярных пучков. По одной лишь величине константы скорости при значительном произволе в выборе параметров взаимодействия никаких определенных выводов об интимном механизме химического превращения сделать нельзя.

Вследствие этого и теория продолжает оставаться весьма общей схемой. Никакие иные факторы, помимо зарядового состояния частиц^{13, 18, 19}, препятствующего или, наоборот, способствующего сближению, в расчет не принимаются. Между тем взаимодействие почти всегда анизотропно. Как правило, реакционные центры занимают лишь небольшой участок сферы, которая ассоциируется с молекулой, и вращательное движение оказывается важным фактором, способствующим возникновению контакта между реагентами^{20, 21}. Так, например, обстоит дело при спиновом обмене^{22, 23} и некоторых медленных реакциях радикального замещения²⁴. Кроме того, реакционный центр может быть экранирован сольватной или гидратной оболочкой, внедрение в которую (или пребывание в ней) во многих случаях должно лимитировать процесс. Наконец, наличие лигандов в реакционном комплексе может как способствовать, так и препятствовать контакту в зависимости от конформации, следствием чего должна быть прямая зависимость кинетически контролируемой реакции от частоты конформационных переходов. Стало быть, помимо описанных отступлений от контактной модели, обусловленных слишком медленной или слишком быстрой диффузией, должны иметь место и другие, связанные с тем, что молекула — вовсе не сфера радиуса R , а контакт с ней — не просто любое касание, а «причаливание» в нужном месте и в удобной конфигурации. Несмотря на качественную очевидность этих утверждений, строго количественно они не оформлены главным образом потому, что нет шансов сопоставить столь детальную теорию с адекватным экспериментальным материалом.

III. РЕАКЦИИ, КОНТРОЛИРУЕМЫЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТЬЮ

Перенос электрона, протона и валентности в неполярных матрицах, как правило, не требует преодоления высоких потенциальных барьеров и тем не менее часто демонстрирует аномально резкую температурную зависимость. Это свидетельствует, на наш взгляд, о том, что диффузия заряда и валентности ограничивается не высотой и протяженностью энергетических барьеров, а подвижностью матрицы. Вследствие этого наблюдаемые скорости физико-химических процессов есть просто не что иное как частота молекулярных движений — колебаний, либраций, вращений, являющихся предметом акустических и диэлектрических исследований. Ряд конкретных примеров, рассматриваемых ниже, свидетельствует в пользу этого утверждения.

Перенос электрона. В 1960 г. Тальрозе и Блюменфельд²⁵ обнаружили на широком классе полимеров с сопряженными связями аномальную темновую электропроводность $\sigma(T)$. Аномалия состояла в том, что энергия активации проводимости в исследованном ряду менялась от 0,2 до 4 эв, причем сопутствующее изменение предэкспоненциального фактора (в диапазоне 60 порядков) происходило таким образом, что полнотой компенсировало вариации энергии. Иными словами,

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E/k_B T),$$

но

$$\ln \sigma_0 = \alpha + \beta E, \quad (8)$$

где α и β — инварианты в исследуемом ряду соединений (рис. 4).

Это явление, называемое компенсационным эффектом (КЭФ), было известно в физике полупроводников с 1937 г. как эффект Мейер — Неллдея^{26, 27}, однако еще раньше оно было обнаружено в химических исследованиях: в 1926 г. Констэбл²⁸ установил, что КЭФ присущ каталитическим реакциям окисления, а Рогинский и Розенкевич нашли его в случае гомогенных мономолекулярных реакций²⁹. В 1947 г. после некоторой дискуссии Хиншельвуд³⁰ признал КЭФ «одной из основных, хотя и непонятных закономерностей химической кинетики», а вслед за ним Кобеко, чистейшим образом зафиксировавший эффект в реакциях

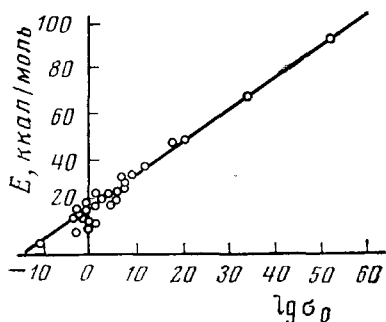


Рис. 4. Компенсационный эффект в проводимости ряда полимеров, согласно работе²⁵

полимеризации стирола³¹, пришел к выводу, что «КЭФ является общим законом химической кинетики». В шестидесятых годах КЭФ был обнаружен в реакциях распада жирных азосоединений и ряда гидроперекисей³². Кроме того, было установлено, что в реакциях щелочного гидролиза³³ компенсационный эффект в значительной степени исчерпывается аналогичной компенсацией, выражающейся в зависимости вязкости растворителя от температуры³⁴.

Последнее наблюдение могло бы послужить отправной точкой для интерпретации эффекта во всех его проявлениях. Однако всегда оставалось сомнение, не связан ли КЭФ с самой постановкой экс-

перимента, возможности которого часто ограничены узостью доступного температурного интервала. Тенденциозным отбором образцов³⁵ или конкуренцией двух параллельно протекающих реакций³⁶ можно легко объяснить компенсацию энергетического фактора энтропийным, если величина обоих лежит в разумных пределах. Но КЭФ, обнаруженный в проводимости органических структур²⁵, именно потому и необъясним тривиальным образом, что ставит вопрос о происхождении исключительно высоких энергий активации, появляющихся в компенсационном ряду. Наличие таковых в проводимости высокомолекулярных соединений было подтверждено и позже на широком классе высоконасыщенных полимеров^{37–39}. Характерно, что энергия активации варьирует от образца к образцу неконтролируемым образом, достигая в некоторых случаях 5 эв. Это явление как экспериментальный факт вошло в монографии по органическим полупроводникам⁴⁰ и биополимерам⁴¹, но до сих пор не получило правдоподобного объяснения.

Существование энергий активации, превышающих все разумные пределы, обнаруживается не только в электропроводности и не обязательно в твердом теле. Не менее велики оказываются энергии активации многих каталитических процессов⁴² и широкого класса жидкофазных ферментативных реакций, в ряду которых КЭФ — повсеместное явление^{43, 44}. Но если признать нетривиальность этого явления в компенсационном ряду, когда энергии варьируют от нескольких ккал/моль до 120 ккал/моль и более, то следует с большой осторожностью относиться и к многочисленным «простым» объяснениям КЭФа в рядах, где энергия меняется в разумных пределах. Распространенность явления заставляет предполагать, что причина его весьма общая и только проявления не всегда носят аномальный характер, выражающийся в преувеличенных энергиях активации.

Наиболее парадоксально появление энергий активации в 4—5 эв именно в случае электропроводности, элементарный акт которой особенно просто организован. Как известно, проводимость вещества $\sigma = e\mu n$; n — концентрация носителей тока, а μ — их подвижность, связанная с коэффициентом диффузии соотношением Эйнштейна

$$\mu = \frac{eD}{k_B T}, \quad (9)$$

где e — заряд, а T — температура. В неорганических полупроводниках температурная зависимость $\sigma(T)$ определяется возбуждением зарядов в зону проводимости, т. е. равновесной плотностью носителей тока $n(T)$. Однако простая оценка показывает, что при $E=2$ эв запрещенная зона настолько широка ($2E$), что при комнатной температуре на весь образец не найдется ни одного свободного носителя. Иными словами, в органических полупроводниках с большими E все должно обстоять как раз наоборот: $n \approx \text{const}$, как в металлах, а температурная зависимость $\sigma(T)$ обязана своим происхождением главным образом зависимости от температуры подвижности носителей тока. Постоянство n объясняется тем, что высокомолекулярные полупроводники содержат множество примесей, каковыми могут быть даже не посторонние включения, а низкомолекулярные олигомеры с повышенной донорной или акцепторной способностью, ионизирующие основные молекулы. Созданные таким образом носители тока свободно движутся по системе сопряженных связей внутри молекулы, испытывая трудности лишь при переходе с одной молекулы на другую. Если такие переходы осуществляются W раз в секунду, то они складываются в диффузию с коэффициентом

$$D = \frac{a^2}{6} W, \quad (10)$$

где a — масштаб пространственного смещения носителя тока в каждом элементарном акте межмолекулярного переноса (аналог периода решетки).

Учитывая соотношения (9) и (10), естественно ожидать, что причина аномальной температурной зависимости $\sigma(T)$ кроется в активационной природе вероятности перехода $W(T)$. Однако до самого последнего времени считалось, что электрон самостоятельно преодолевает весьма значительные межмолекулярные расстояния, не всегда «добиваясь успеха» ($q \ll 1^*$), но повторяя свои попытки ν раз в секунду с каждого конца молекулы. Если бы дело обстояло именно так, то трудно было бы предположить сколько-нибудь резкую температурную зависимость вероятности перехода

$$W = \nu q. \quad (11)$$

В самом деле, ν — частота внутримолекулярных колебаний электрона постоянна, а межмолекулярный переход активирован только в том случае, если он надбарьерный. Но связать наблюдаемую энергию активации с высотой этого барьера невозможно. Даже при частоте атак $\nu \sim 10^{15}$ гц переход через барьер в 2 эв осуществлялся бы с частотой 10^{-7} гц, т. е. всего несколько раз в году.

Выход, указанный Гутманом только в 1969 г.⁴⁵, состоит в том, чтобы расстаться с обыкновением рассматривать движение заряда так, как если бы оно происходило в замороженной среде, с фиксированной геометрией и положением молекул. При таком подходе, общепринятом в

* Здесь q — доля успешных попыток.

теории твердого тела, у носителя тока действительно нет иного выбора, как преодолевать те барьеры, какие встречаются у него на пути. На самом же деле всегда существует альтернатива; либо пройти сквозь барьер, несмотря на значительную его протяженность, либо подождать, пока в результате взаимного движения молекул он обуздается до такой степени, что станет практически «прозрачным». Если же межмолекулярные расстояния таковы, что барьеры в среднем непреодолимы, то остается только последняя возможность.

Именно так, по-видимому, обстоит дело в органических полупроводниках. Частота попыток ν в формуле (11) имеет смысл не частоты атак (заведомо большой), а частоты межмолекулярных контактов, возникающих в процессе теплового движения.

Вероятность туннелирования в эти моменты $q \leq 1/2$ может быть весьма близка к своему пределу ($1/2$), и тогда температурная зависимость проводимости, подвижности и коэффициента диффузии в основном должна определяться зависимостью частоты от температуры $\nu(T)$, лимитирующей процесс. Руководствуясь этим соображением, Гутман решил сопоставить измеренные энергии активации проводимости и диэлектрических потерь — прямого средства измерения $\nu(T)$. «Сопоставимые данные оказались весьма скудны, — отмечает при этом автор, — поскольку объекты, исследуемые как диэлектрики, как правило, не изучаются с точки зрения электропроводности, и наоборот»⁴⁵. Тем не менее отчасти по своим собственным, отчасти по литературным данным ему удалось осуществить сопоставление (табл. 1), демонстрирующее впе-

ТАБЛИЦА 1

Сравнение энергий активации проводимости и диэлектрических потерь, измеренных в эв

Вещество	$E_{\text{проводимости}}$ эв	$E_{\text{потерь}}$ эв
Хлорпромазин	1,5	1,4
Прометазин	1,5	1,37
Трифторпразин	1,4	1,4
Полиэтилентерефталат	1,65	0,66—0,87
Альбумин	1,1	0,8
Полиакрилонитрид	0,85	0,61
Желатин	1,5	1,14—1,3
Коллаген	1,36	1,1

чатляющее совпадение результатов. Встречающееся небольшое преобладание энергии активации проводимости (на величину 0,2 эв) автор связывает с необходимым предварительным распариванием спинов, которое обеспечивает резонансность переноса электрона. Но основная часть, а иногда и вся энергия активации необходима лишь для создания «стерически удобной ориентации двух молекул относительно друг друга, при которой энергетический барьер, разделяющий их, временно понижается»⁴⁵. Чтобы осуществить эту удобную конфигурацию, молекулы должны изгибаться, скручиваться или совершать либрационные движения в тесном окружении, и именно эта стадия лимитирует процесс. Ясно, что перенос электрона — лишь пример тех реакций, которые могут контролироваться молекулярной подвижностью, обеспечивающей вступление реагентов в контакт в нужной координатии.

К сожалению, мы не располагаем данными, позволяющими осуществить сопоставление энергий активации проводимости и диэлектрической релаксации в ряду тех полимеров, где наблюдается КЭФ. Однако нет

сомнения, что такое сопоставление обнаружило бы их тождество. Огромные энергии активации и как следствие их компенсация аномально большими предэкспонентами в выражении для скорости релаксации диэлектрических потерь в полимерных средах встречаются весьма часто⁴⁶.

Конечно, сведение КЭФа в электропроводности к КЭФу в молекулярной подвижности еще не означает объяснение последнего. Однако для химической кинетики немалое значение может иметь и установление самого факта контроля реакции молекулярным движением. Является ли КЭФ однозначным указанием на это, может быть выяснено только широким сопоставлением акустических, диэлектрических и молекулярно-кинетических исследований конденсированных сред со скоростями элементарных химических превращений, которые в них осуществляются. О том, насколько успешным может быть такое сопоставление, лучше судить на примере более простой системы, к анализу которой мы и переходим.

Протонный перенос. Аномально высокая собственная проводимость кристаллов аммонийных солей — на 5—6 порядков большая, чем в соответствующих солях щелочных металлов, — является веским основанием для предпочтения протонного механизма переноса заряда обычному вакансионному, связанному с движением тяжелых масс. Однако эта гипотеза лишь недавно обрела конкретность благодаря поэтапному экспериментальному исследованию процесса возникновения и миграции свободного протона по кристаллической решетке^{47, 48}. Для идентификации механизма в кристаллы $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (АС) и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (АДП) посредством сокристаллизации из водного раствора вводили протонодонорную примесь NH_4HSO_4 , концентрацию которой контролировали титрованием раствора после растворения исследованного монокристалла в воде. Как и ожидалось, проводимость линейно возрастала с ростом концентрации донорных молекул.

Контроль за концентрациями в примесных образцах (n_0) позволяет простейшим образом определить подвижность протонов $\mu(T) = \sigma(T)/en_0$ и сравнить ее температурную зависимость

$$\mu(T) = \mu_0 \exp(-E_m/k_B T) \quad (12)$$

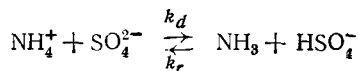
с температурной зависимостью собственной проводимости

$$\sigma(T) = e\mu(T) \cdot n(T) = \sigma_0 \exp(-E/k_B T),$$

в которой

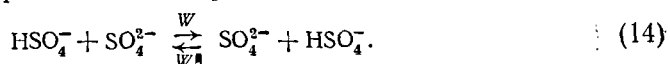
$$n(T) = \sqrt{\frac{k_d}{k_r} [\text{NH}_4^+]} \propto \exp\left(-\frac{E_0}{2k_B T}\right) \quad (13)$$

— равновесная плотность протонов, возникающих вследствие термической диссоциации:



(k_d и k_r — константы скорости диссоциации и рекомбинации соответственно). Такое сопоставление позволяет разделить вклад, который в энергию активации E вносят энергии диссоциации (E_0) и активации движения (E_m): $E = E_0/2 + E_m$. Для протонов в кристаллах АС величины E_0 и E_m оказываются практически равными: $E_m = 0,49$ эв, а $E_0 = 0,5$ эв ($E = 0,76$ эв). Но если происхождение E_0 очевидно, то в природе E_m еще надлежит разобраться.

Миграция собственного или примесного протона по кристаллической решетке складывается из элементарных актов, каждый из которых есть не что иное, как реакция резонансного переноса типа



Именно через вероятность этого процесса W согласно (9) и (10) выражается измеряемая на опыте подвижность $\mu = (ea^2\gamma/k_B T) \cdot W$, где γ — геометрический фактор (вместо $1/6$), учитывающий возможность переноса протона на любой из анионов, входящих в состав первой координационной сферы. Измерив μ , нетрудно рассчитать

$$W = \frac{\mu k_B T}{e a^2 \gamma} = \nu \cdot q. \quad (15)$$

Очевидно, что в (15) мы сталкиваемся с той же альтернативой, что и в (11). Хотя величина вероятности W находится легко, совершенно не-

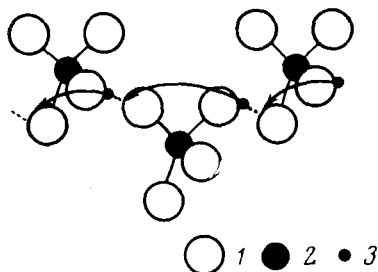


Рис. 5. Схема поэтапного перемещения протона внутри и между ячейками анионной подрешетки: 1 — атом кислорода, 2 — атом серы, 3 — протон. Стрелками показаны внутриионные перемещения протона, точками — межионные

ясно, чему приписывать ее температурную зависимость: вероятности преодоления барьера, разделяющего два аниона $q(T)$, или частоте подходов к нему $\nu(T)$. Последняя определяется либо поворотом иона HSO_4^- , либо передачей протона внутри него с одной стороны на другую (рис. 5). Поворот (изменение координации) является необходимым условием поступательного движения носителя заряда, и он может быть не в меньшей мере затруднен, чем переход протона по линии водородной связи между соседними узлами решетки. В самом деле межузельное расстояние в тетрагональной структуре кристалла АДП равно 4,2 Å, а расстояние, которое протон преодолевает, переходя от атома кислорода «своего» аниона к «чужому», не превышает 0,35 Å. В такой ситуации естественно ожидать, что внутримолекулярный переход может оказать лимитирующей стадией всего процесса.

Экспериментальное доказательство этого было получено исследованием температурно-частотной зависимости комплексной диэлектрической проницаемости кристаллов АС и АДП. Прямыми измерениями установлено совпадение не только энергий активации проводимости и скорости диэлектрической релаксации, но и абсолютной величины времен релаксации τ_d и поворота $\tau_c = \nu^{-1}$ (табл. 2) при условии, что $q = 1/2$. По-

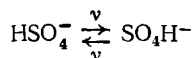
ТАБЛИЦА 2

Сравнение энергий активации и времен релаксации проводимости и диэлектрических потерь

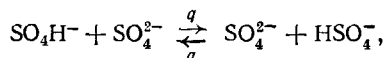
Аммонийная соль	E_m , эв	E_d , эв	$\tau_c \cdot 10^8$, сек	$\tau_d \cdot 10^8$, сек
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$0,49 \pm 0,03$	$0,51 \pm 0,04$	3,3	5,5
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	$0,54 \pm 0,03$	$0,50 \pm 0,04$	8,3	4,6

следнее означает, что всякий раз при установлении удобной координации протон успевает — пока она сохраняется — поровну размещаться между соседними анионами. Трудность представляет только создание удобной ситуации, а не сам акт переноса, который, судя по некоторым данным⁴⁹, осуществляется с частотой $\nu = 10^{13}$ сек⁻¹, тогда как реориентация, как видно из табл. 2, происходит не чаще, чем 10^6 раз в секунду.

Таким образом, кажущаяся элементарной реакция (14) может быть условно разбита на две стадии: реориентация аниона-носителя

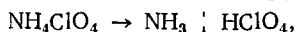


и собственно перенос (туннелирование) протона от одного носителя к другому



причем лимитирующей оказывается первая из них. Это и есть в чистом виде пример реакции, контролируемой молекулярной подвижностью.

Изложенные представления позволяют по-иному взглянуть на проблему направленного регулирования скорости некоторых твердофазных протолитических реакций. Так, при термическом разложении перхлората аммония (ПА) он первоначально диссоциирует



а протон, передвигаясь описанным выше способом по анионной подрешетке ПА, попадает на нестабильный анион (ClO_4^- в дефектном участке решетки или примесной анион ClO_3^-) и еще более дестабилизирует его, что и приводит к инициированию автокаталитического процесса разложения. Следовательно, вводя в решетку ПА дополнительные протоны (за счет протонодонорных добавок) или уменьшая концентрацию имеющих в решетке протонов проводимости (введением акцепторов протонов: аммиака, HPO_4^{2-} , CO_3^{2-} и т. д.), можно соответственно понижать или повышать термическую стабильность этого широко используемого твердофазного окислителя, что было недавно продемонстрировано прямыми экспериментами⁵⁰.

Рекомбинация радикалов. Термический отжиг радикалов, возникающих в твердой матрице под действием проникающей радиации, является предметом химических исследований на протяжении двух десятилетий. С появлением метода электронного парамагнитного резонанса эти исследования приняли особенно интенсивный характер. Однако несмотря на возможность идентифицировать радикалы и следить за их превращениями, однозначных и общепризнанных объяснений известных аномалий в кинетике их рекомбинации (глубокой нестационарности, «полочек» и т. п.) до сих пор не предложено. Что же касается механизмов пространственного перемещения радикалов по молекулярным кристаллам, не говоря уже о стеклах и полимерах, то об этом практически ничего не известно и даже коэффициенты диффузии измерены в исключительных случаях. Тем не менее пространственное сближение радикалов (или валентностей) — необходимый предварительный этап их рекомбинации, которая сама по себе почти не требует энергии активации. Поэтому естественно думать, что весь процесс в целом, как правило, лимитируется диффузией, а его температурная зависимость и часто встречающийся в ней КЭФ просто обнаруживает то, что присуще температурной зависимости коэффициента диффузии $D(T)$.

Недавно⁵¹ мы усмотрели прямое указание на это в том, что кинетические кривые мономолекулярной и бимолекулярной реакций рекомбинации спрямляются в координатах $\ln C$, \sqrt{t} и C^{-1} , \sqrt{t} соответственно, тогда как обычно при построении кинетических зависимостей по оси абсцисс откладывается не \sqrt{t} , а t — время (C — концентрация радикалов). Так протекает рекомбинация в облученных кристаллах янтарной и 3,3-пентаметилглютаровой кислот недалеко от точки плавления или полиморфного перехода⁵¹ (рис. 6). Аналогичные «корневые» кинетики в стеклообразных матрицах встречались и ранее^{52–55} и истолковывались в том же духе.

Уменьшение концентраций по \sqrt{t} всегда предшествует стационарной стадии реакции, когда она контролируется диффузией ($k_p \gg k_D$)

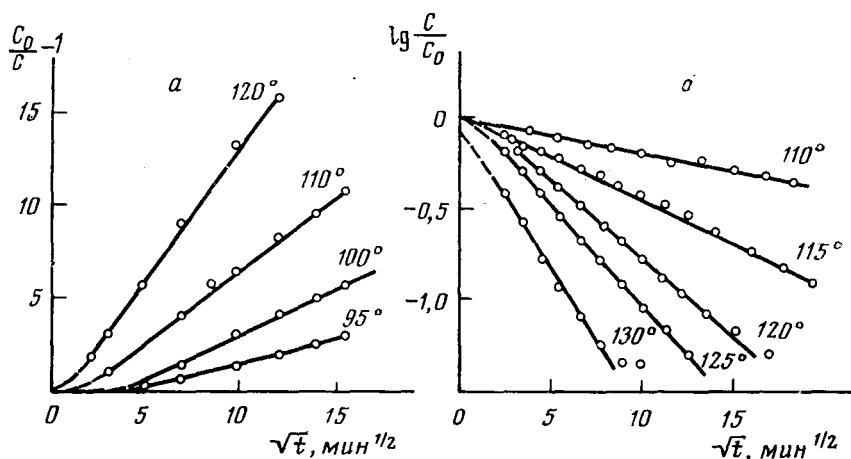


Рис. 6. «Корневые» анаморфозы для спрямления кинетических кривых в случае мономолекулярной и бимолекулярной рекомбинации радикалов в кристаллах янтарной (а) и 3,3-пентаметилглютаровой (б) кислот

(см. (2)). Если радикалы после облучения разбросаны по объему образца случайно и равномерно, а их движение в любом направлении происходит одинаковым образом, то согласно общепринятой теории², константа скорости диффузионно-контролируемой реакции есть

$$k_D(t) = 4\pi RD \left[1 + \frac{R}{\sqrt{\pi Dt}} \right]. \quad (16)$$

Здесь, как и в (2), R — радиус сферы, являющейся в этом случае «черной». В начале отжига второе слагаемое в правой части уравнения (16) всегда доминирует над первым, и следовательно, на этой стадии кинетика рекомбинации определяется следующими уравнениями:

$$a) \frac{C_0}{C} - 1 = \tilde{k} \sqrt{t} \quad \text{или} \quad b) \ln \frac{C}{C_0} = -\tilde{k} \sqrt{t}, \quad (17)$$

Действительно, зависимость $C(t)$ спрямляется в упомянутых «корневых» анаморфозах, а эффективная константа скорости реакции \tilde{k} есть

$$a) \tilde{k} = 8R^2 C_0 \sqrt{\pi D} \quad \text{или} \quad b) \tilde{k} = 8R^2 M \sqrt{\pi D}, \quad (18)$$

где M — концентрация партнеров в реакции первого порядка. Однако нестационарная стадия, связанная с «корневой» гибелью частиц, нахо-

дящихся в непосредственной близости от «черной сферы», длится лишь до момента $t \ll R^2/\pi D$, т. е. весьма недолго, если R имеет молекулярный размер. За это время могут погибнуть лишь те немногие радикалы, которые родились рядом или на расстоянии одного-двух «шагов» друг от друга. На самом же деле на нестационарной стадии реакций часто гибнет значительная часть, если не все регистрируемые с помощью ЭПР радикальные центры. Из-за этого обработка экспериментальных кривых по приведенным выше формулам дает для R величину, во много раз превосходящую размер молекулы или мономерного звена полимера: 40—80 Å. Столь огромные радиусы захвата можно объяснить только гетерофазными флуктуациями в области предплавления⁵⁶: появлением нестабильных микроскопических зародышей жидкой фазы, внутри которых подвижность частиц очень высока. Два радикала, попавшие в такой «котел», имеют большой шанс встретиться и прорекомбинировать, а один — только пространственно переместиться, но на значительное расстояние, порядка радиуса флуктуации⁵¹.

К сожалению, ситуация остается парадоксальной, даже если принять такого рода гипотезу. Когда радиус черной сферы, проникновение в которую приводит к неминуемой гибели радикалов, сравнивается со средним расстоянием между ними в начале отжига, становится неправомерным бинарное приближение, в рамках которого получена формула (16). Более того, некоторые кинетические кривые прямо свидетельствуют о внутренней противоречивости их описания посредством этой формулы. Это ясно видно, если результаты опыта представить в координатах $(C^{-1} - C_0^{-1})/t$ от $1/\sqrt{t}$; в этом случае уравнение (16), описывающее кинетику бимолекулярной рекомбинации, приводит к прямой⁵⁵, поскольку

$$(C^{-1} - C_0^{-1})/t = 4\pi RD + 8R^2 \sqrt{\frac{\pi D}{t}}. \quad (19)$$

Отрезок, отсекаемый этой прямой на оси ординат, есть не что иное, как стационарная скорость реакции (1). Но среди данных, приведенных в⁵⁵, имеются и такие случаи, когда этот отрезок равен нулю (рис. 7, правая колонка); речь идет о гибели радикалов в термовулканизатах каучука, где следует либо принять $R = \infty$, $D = 0$, либо признать, что стационарной стадии реакции не существует вовсе.

Возможность нестационарного течения реакции от начала и до конца заслуживает специального исследования. Эта возможность существует, если диффузия протекает как одномерный или двумерный процесс, но «корневые» кинетики получаются только в одномерном случае. Последний естественно возникает, если один из радикалов всегда стабилизируется на поверхности, а другой — в объеме, или если оба они образуются на краевой дислокации, представляющей собой узкий, по-

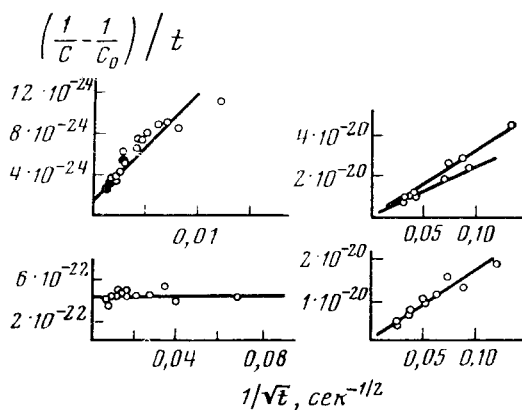


Рис. 7. Кинетика гибели радикалов при наличии стационарной стадии реакции (а) и при ее отсутствии (б), согласно⁵⁵

рядка размеров атома, туннель в решетке кристалла. Чтобы обеспечить глубокую нестационарность процесса, необходимо, кроме того, предположить, что первоначальное распределение радикалов очень неоднородно. Они должны возникать недалеко друг от друга по сравнению с расстоянием, на которое могут разойтись в процессе диффузии. Когда начальное распределение гауссовское с шириной l , гибель происходит по закону⁵⁷

$$p = \frac{C}{C_0} = \frac{2}{\pi} \operatorname{arccctg} \left(\frac{2}{l} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \right), \quad (20)$$

если считать радикалы «черными», рекомбинирующими при первом же соприкосновении.

Принципиальное отличие (20) от (19) обусловлено отказом от обоих основополагающих допущений теории Вейта, приводящей к (16): однородности пространственной диффузии и равномерности первоначального распределения частиц. Процесс, описываемый формулой (20),

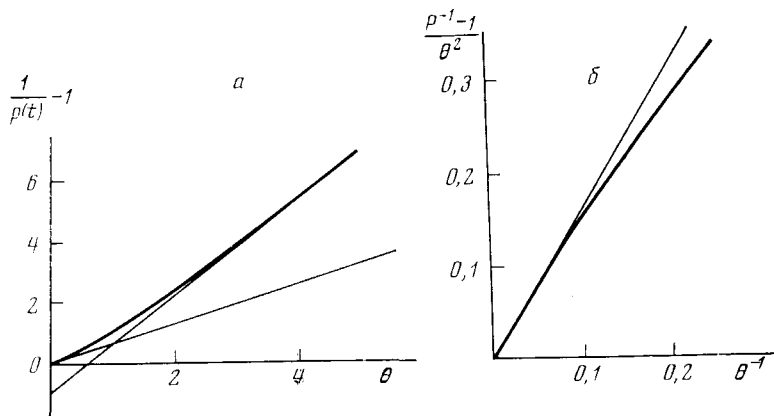


Рис. 8. Кинетика нестационарной рекомбинации при одномерной диффузии в анаморфозах работы⁵¹ (а) и работы⁵⁵ (б); $p(t) = C/C_0$, $\theta = (2/l) \cdot \sqrt{Dt/\pi}$

тоже двухстадийный; на каждой стадии гибнет примерно половина первоначального количества радикалов. Однако последняя стадия нестационарна до самого конца, и кинетика рекомбинации близка к «корневой», какими бы координатами ни пользоваться (рис. 8). При любом (но узком!) начальном распределении $\varphi(x)$ она может быть представлена в виде

$$\frac{C}{C_0} = \frac{l}{\sqrt{\pi Dt}}, \quad t \gg \frac{l^2}{D}, \quad C \ll C_0, \quad (21)$$

где $l = \int_0^\infty x \varphi(x) dx$ — первый момент распределения. Сравнивая этот закон гибели с (17а), легко установить, что

$$\tilde{k} = \frac{\sqrt{\pi D}}{l}, \quad (22)$$

и, следовательно, величина \tilde{k} точно так же зависит от коэффициента диффузии, как и в (18), хотя величина и смысл пространственных характеристик, входящих в обе формулы, различны.

Приведенное выше объяснение глубокой нестационарности показывает, что по крайней мере к функциональной связи эффективных констант скорости (18) с коэффициентом диффузии можно относиться с доверием*. Это делает правомерным их сопоставление между собой и позволяет рассматривать их температурную зависимость исключительно как зависимость $D(T)$. Хотя константы обеих изученных реакций укладываются на аррениусовскую температурную зависимость $k = k_0 \exp(-E/k_B T)$ и имеют близкие значения k , энергии активации и предэкспоненты ($k_0 = 3 \cdot 10^{18} \text{ сек}^{-1/2}$, $E = 36,4 \text{ ккал/моль}$ для 3,3-ПМГ и $k_0 = 3 \cdot 10^9 \text{ сек}^{-1/2}$, $E = 18,4 \text{ ккал/моль}$ для янтарной кислоты) весьма сильно отличаются друг от друга. Более того, налицо типичный компенсационный эффект, обязанный своим происхождением диффузии. Энергия активации диффузии E_d , согласно (18), вдвое превышает энергию активации, соответствующей эффективной константы скорости, и достигает 3 эв в случае 3,3-ПМГ.

Компенсационный эффект в процессе рекомбинации радикалов наблюдался и ранее. Он был интерпретирован феноменологически как результат резкой S-образной зависимости $E(T)$, близкий к линейной⁵⁸:

$$E(T) = E_0(1 - \beta k_B T).$$

Крутое падение энергии активации, объясняющее в узком интервале температур КЭФ, связывалось с размораживанием вращательной подвижности полимерных цепей, т. е. отнюдь «не со структурой и свойствами радикалов, а со структурой полимера в целом»⁵⁸. Прямыми измерениями, выполненными на чистом аморфном глицирине, доказано, что энергии активации вращения (диэлектрических потерь) и рекомбинации радикалов совпадают⁵⁹. С другой стороны, неаррениусовский S-образный характер зависимости $\ln k$ от $1/T$ был подтвержден позже специальным исследованием рекомбинации в облученном замороженном бензоле⁶⁰, и рассматривался авторами как свидетельство в пользу гипотезы об уменьшении активационного барьера самодиффузии (или миграции валентности) с ростом температуры. Наконец, недавно появились прямые экспериментальные подтверждения того, что энергии активации рекомбинации и диффузии в кристаллах весьма близки^{61, 62}, т. е. оба явления действительно имеют общую природу.

IV. ВАКАНСИОННЫЙ МЕХАНИЗМ ПОДВИЖНОСТИ

Ввиду изложенного выше естественно искать объяснение компенсационного эффекта за пределами химической кинетики: в механизмах организации диффузии. Однако достоверно известно только о существовании КЭФ при диффузии ряда металлов в расплавленную медь и в явлении самодиффузии железа в его расплавах⁶³ (рис. 9). К сожалению, энергии активации и предэкспоненты в этих случаях варьируют в

* Совсем недавно появились экспериментальные свидетельства того, что нестационарная («корневая») кинетика присуща также реакциям диспропорционирования в клетке, для осуществления которых диффузия не требуется^{80, 81}. Такова, в частности⁸⁰, реакция метильного радикала с матрицей: $\text{CH}_3^{\cdot} + \text{RH} = \text{CH}_4 + \text{R}^{\cdot}$, глубоко нестационарная и протекающая по закону $C = C_0 \exp(-\sqrt{k t})$. Различие в скорости превращения разных радикалов, являющееся причиной нестационарности, может быть связано в этом случае только с локальной неоднородностью матрицы, энергетической или структурной. Интерпретация явлению⁸⁰ дана в предположении, что перенос H^{\cdot} носит туннельный и квазирезонансный характер, причем дефицит резонанса распределен по гауссовскому закону. Возможность такого объяснения «корневого» распада показывает, что не только диффузия может быть тому причиной и, следовательно, требуются специальные доказательства того, что ею контролируется процесс.

пределах нормы. В тех же случаях, когда аномалии встречались и были интерпретированы весьма успешно, КЭФ не был предметом исследования. Речь идет о появлении чрезмерно высоких (в сравнении с потенциальными барьерами) энергий активации и соответственно завышенных

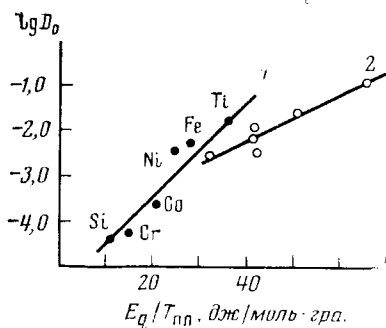


Рис. 9. Компенсационный эффект в случаях диффузии металлов в жидкой меди (1) и самодиффузии железа в Fe—C, согласно ⁶³

национальной сфере. Рассматривая такие события как «встречи» вакансий с ионом, можно определить их частоту по уравнению (1), полагая $R=a$ (a — период решетки): $W=4\pi a D_v \cdot n_v$. Здесь n_v — равновесная плотность вакансий, а D_v — коэффициент их диффузии. Перемещаясь в вакансию, частица совершает перемещение на расстояние $\sim a$, и из последовательности таких перемещений складывается диффузия с коэффициентом, описываемым выражением (10), которое в данном случае принимает вид:

$$D = \gamma \cdot a^2 W = D_v \cdot P_v, \quad (23)$$

где $P_v \simeq a^3 \cdot n_v$ — доля вакантных узлов в решетке кристалла. В этом общеизвестном выражении ⁶⁵ D_v — кинетический параметр, а P_v — сугубо равновесный. Оба в принципе зависят от температуры, так что КЭФ в диффузии может быть как кинетическим, так и равновесным по происхождению.

Первоначально считалось, что наблюдаемая аномалия зависимости $D(T)$ связана исключительно с температурной зависимостью $E_v(T)$, обусловленной барьером, который приходится преодолевать иону при смещении в ближайший вакантный узел. Межузельный барьер создается отталкивательным потенциалом соседних молекул, между которыми приходится проходить иону, чтобы попасть в вакантное место. Высота этого барьера, естественно, зависит от межузельных расстояний. Когда с расширением кристалла соседние молекулы раздвигаются, освобождая проход, высота барьера должна уменьшаться и притом линейно с температурой:

$$E_v = E_0 + \frac{dE_v}{dv} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \cdot T = E_0 [1 - \lambda r T]. \quad (24)$$

Здесь E_0 — высота барьера при $T=p=0$; $\lambda = (1/v) \cdot (\partial v / \partial T)_p$ — изобарический коэффициент теплового расширения; $r = -d \ln E_v / d \ln v$ — численный параметр, который легко оценивается, если известен отталкивательный потенциал (удельный объем $v \simeq a^3$). Например, для $E_v \simeq 1/a^{12} \simeq 1/v^4$ имеем $r=4$. Линейное убывание $E(T)$, на которое впервые указал Френкель ⁶⁴, прекрасно имитирует аррениусовскую зависимость и, завышая

ных (на несколько порядков) предэкспонент в выражениях для коэффициентов самодиффузии в атомных ⁶⁴ и ионных кристаллах ^{65, 66}. Несмотря на небольшой масштаб эффекта, его объяснение, выдержавшее экспериментальную проверку, — единственно надежная основа для обсуждения причин появления аномально высоких энергий активации и их компенсации.

Перемещение атома (иона) из занятого им узла решетки в соседний легче всего осуществляется, если этот последний пуст. Такая ситуация возникает всякий раз, когда мигрирующая по кристаллу вакансия (дефект по Шоттки) появляется в первой координатной сфере.

энергию активации, обуславливает компенсацию в предэкспоненте:

$$D_v = D_a e^{-E_v/k_B T} = D_a e^{\lambda r E_0/k_B} \cdot e^{-E_0/k_B T} = D_0 e^{-E_0/k_B T}. \quad (25)$$

Однако при таком происхождении КЭФ энергии активации могут быть лишь немногим больше обычных $((E - E_0)/E_0 \simeq \lambda r T \simeq 1)$, и предэкспонент должен не слишком отличаться от истинного. Даже для ионных кристаллов, где этот последний завышен всего на четыре порядка, кинетический КЭФ способен объяснить только два порядка, т. е. половину наблюдаемого эффекта.

В этой связи Мотт⁶⁵ указал на то, что остальная половина эффекта, очевидно, связана с аналогичным эффектом в зависимости $P_v(T)$. Рост плотности вакансий с температурой определяется термодинамикой кристаллов и может быть очень резким вблизи температуры плавления или полиморфного превращения. Совершенно аналогичная ситуация имеет место в чистых металлах и твердых растворах замещения, когда диффузия атомов осуществляется по вакансионному механизму⁶⁴. Последний рассматривается как акт локального плавления, вызванный случайной агрегацией вакансий^{67, 68}.

Кинетический и равновесный компенсационные эффекты дают равные вклады в наблюдаемое завышение предэкспоненциального фактора в случае ионных кристаллов, но если первый интерпретируется микроскопически, то второй вводится исключительно для приведения в соответствие теории с экспериментом. Эмпирически найденная Бугаковым⁶⁹ формула эффекта

$$D = D_{пл} e^{E/k_B T_{пл}} e^{-E/k_B T}$$

идентична (8) и отождествляет $(\beta k_B)^{-1}$ с температурой плавления $T_{пл}$. По мере приближения к точке плавления плотность вакансий резко возрастает, а вероятность их бинарных, тройных и более высокого порядка столкновений, приводящих к агрегации и микроплавлению, увеличивается еще более круто, форсируя диффузию и контролируемые ею реакции.

Сравнивая кинетический и равновесный КЭФ как возможные причины появления еще больших по величине аномалий, свойственных молекулярным кристаллам и стеклам, естественно отдать предпочтение равновесному эффекту. Как независимое свидетельство в пользу этого выбора можно рассматривать тот факт, что температурную зависимость вязкого течения и самодиффузию в этих средах давно связывают с вероятностью появления вакансий (пустот) молекулярного размера v^* . Эта вероятность, согласно свободно-объемной теории^{70, 71}, есть

$$P_v = \exp\left(-\frac{v^*}{v - v_0}\right), \quad (26)$$

где v — удельный объем, а v_0 полагается равным собственному объему молекулы (или удельному объему при $T = p = 0$). В теории свободного объема появление пустот связывается исключительно с энтропийными флуктуациями, которые без энергетических затрат, за счет одного лишь упорядочения структуры, приводят к кумуляции свободного объема, принадлежащего многим молекулам, в одном месте в виде полости заданной величины. Чем больше объем этой полости v^* , тем, естественно, менее вероятно, что она возникает. С другой стороны, чем больше средний свободный объем, приходящийся на молекулу $(v - v_0)$, тем чаще встречаются полости, величина которых достаточна для осуществления пространственного перемещения в них диффундирующей частицы. Следовательно, изобарическая температурная зависимость $P_v(T)$ связана

исключительно с тепловым расширением. В стеклообразных матрицах в диапазоне 50° около точки стеклования T_g изменение свободного объема таково, что превращает (26) в так называемую ВЛФ-формулу^{71, 72} или закон Фалчера

$$P_v = \exp \left[-\frac{\text{const}}{T - T_0} \right], \quad T_0 < T_g. \quad (27)$$

Несмотря на свою приблизительность, этот закон позволяет видеть, что эффективная энергия активации $(\partial \ln p_v / \partial T^{-1})_p$ быстро возрастает с понижением температуры и может оказаться значительно больше любых потенциальных барьеров, как это и бывает при наличии КЭФ.

Прямые измерения энергии активации низкотемпературного вязкого течения и вращательной релаксации такого эталонного стекла, как $\text{В}_2\text{О}_3$, выполненные прецезионным образом⁷³, доказали, что энергия актива-

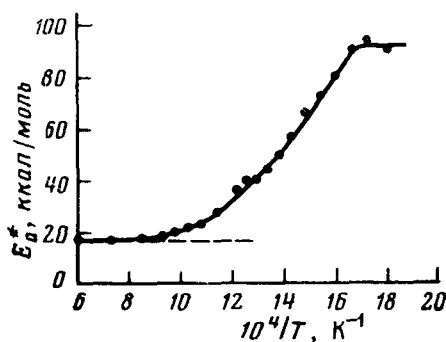


Рис. 10

Рис. 10. Зависимость эффективной энергии активации E_a^* вязкого течения стекла $\text{В}_2\text{О}_3$ в широком интервале температур

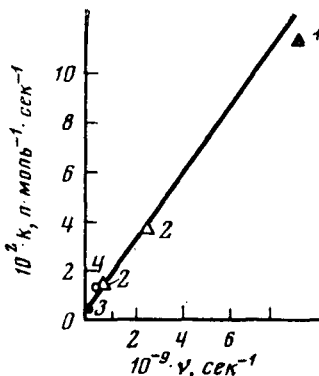


Рис. 11

Рис. 11. Прямая пропорциональность константы скорости жидкофазной реакции частоте вращения реагента (нитроксид) при 22°C (1, 2, 3, 4 — различные растворители), согласно²⁴

ции текучести достигает при низких температурах 96 ккал/моль (рис. 10). В свете этого факта появление в диффузионно-контролируемых реакциях, таких, как рекомбинация, компенсационного эффекта аномальной величины представляется вполне естественным.

Более того, поскольку высокие энергии активации и их компенсация свойственны именно вращательной подвижности стекол, есть основания ожидать, что КЭФ может быть присущ и некоторым кинетически контролируемым реакциям в стеклах и жидкостях, которые требуют для своего осуществления соприкосновения реагентов в правильной координации. Стереоспецифичность реакции выражается в том, что ее скорость при соприкосновении реагентов зависит от положения точки контакта на реакционной сфере радиуса R :

$$k_p = k_p(\theta, \varphi),$$

где θ и φ — угловые координаты точки. На языке модели это означает, что сфера предстает неравномерно серой, и хотя контакт может возникнуть с равной вероятностью в любой точке, из-за различной его эффективности имеется множество разных значений k_p , реализующихся с ве-

роятностью

$$dW = f(k_p') dk_p'. \quad (28)$$

Это распределение, вообще говоря, размыто по сравнению с моделью равномерно серой сферой, которой отвечает распределение $f(k_p') = \delta(k_p' - k_p)$, или белой сферы с серыми пятнами, для которой $f = (1-q)\delta(k_p') + q\delta(k_p' - k_p)$, где q — стерический фактор, равный относительной величине активной поверхности. Относительное вращение реагентов модулирует скорость реакции во время контакта, и благодаря этому способно ускорить процесс в той или иной степени, в зависимости от формы $f(k_p')$. Это значит, что процесс на кинетической стадии контролируется вращательной миграцией, частота которой ν может иметь такую же температурную зависимость, как и коэффициент поступательной диффузии. Как справедливо отмечают Грива и Денисов²⁴, сам факт пропорциональности $k = k_p \sim \nu$ (рис. 11) «является новым и не предсказывается ни теорией столкновений в жидкости, ни теорией активированного комплекса». Авторы объясняют такую корреляцию, основываясь на предположении, что при вращении молекуле приходится преодолевать потенциальные барьеры, созданные окружением. Благоприятная для реакции ориентация имеет место вблизи максимума одного из барьеров. Поэтому достигают ее лишь молекулы, обладающие достаточной вращательной энергией, которых тем больше, чем быстрее вращение. Эта точка зрения является модификацией теории активированного комплекса, в которой координатой реакции является угловая переменная⁷⁹.

Однако благоприятное для реакции положение не обязательно является энергетически невыгодным. Если все ориентации энергетически эквивалентны, то скорость реакции определяется только ее стереоспецифичностью и механизмом переориентаций, а отнюдь не энергией активации. Эта ситуация была специально исследована для различных моделей химической асимметрии при прыжковой переориентации на большие и малые углы в клетке. Скорость реакции при больших временах, где она следует экспоненциальному закону, может зависеть от частоты переориентаций как линейно, так и «корневым» образом ($\sim \sqrt{\nu}$)⁷⁴.

Зависимость константы скорости от вращательной или поступательной подвижности реагентов является общим признаком реакций, контролируемых молекулярной подвижностью, в том числе и кинетически ограниченных.

Существует простая возможность проверить, связана ли активированность процесса с недостатком энергии для его осуществления или с дефицитом свободного пространства, необходимого для организации элементарного акта движения. Дело в том, что при изохорическом нагреве $v = \text{const}$, и вероятность (26) не изменяется с ростом температуры. Именно этот факт — независимость изохорической вязкости простых жидкостей от температуры — был положен в основу свободно-объемной теории вязкости Бачинским⁷⁵. Точно так же и Йост, выполнив изохорические измерения коэффициента диффузии в ионных кристаллах, весьма изящно доказал, что резкая изобарическая температурная зависимость $D(T)$ — следствие теплового расширения — нивелируется при фиксации объема⁶⁶. Полагая, что и в рекомбинации радикалов главное — это появление пустот, разрыхляющих структуру и облегчающих встречную диффузию частиц, мы осуществили эксперимент по отжигу радикалов в бомбе высокого давления, позволяющей предотвратить или затруднить расширение кристаллического образца во время прогрева⁷⁶. Как и ожидалось, рекомбинация при обычных температурах отжига вообще не происходила, и чем большее давление прикладывалось, тем

выше требовалось поднять температуру прогрева, чтобы при заданной его длительности достичь заметного превращения (рис. 12).

Таким образом, единственное, что можно утверждать с определенностью — это, что КЭФ связан со стерическими трудностями организации элементарного акта в плотной среде. Высвобождение пространства посредством агрегации вакансий важнее, нежели кумуляция энергии, которую все равно невозможно

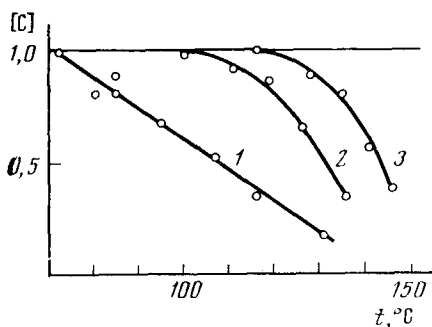


Рис. 12. Кривые отжига радикалов в кристаллической адипиновой кислоте при различных давлениях: p : 1 — $=1$ бар, 2 — 2,8 кбар, 3 — 4,15 кбар

употребить для продвижения сквозь плотный заслон молекул. Равномерно распределяясь в первой координационной сфере, ближайшие соседи создают непреодолимый потенциальный барьер, и только флуктуации их упаковки способны открыть бреши в этой стене. Не удивительно поэтому, что все авторы, чем бы они ни занимались: диффузией в металлы⁶³, рекомбинацией радикалов⁵⁸⁻⁶⁰ или сольватационными явлениями⁷⁷, неизбежно приходят к выводу о кооперативном характере КЭФ. Именно трудности, связанные с выделением кооператива молекул, вовлеченных в элементарный акт, из всего

остального их массива, создают проблему, не решенную теоретически и мало доступную экспериментальному исследованию. Однако продвижение в этом направлении необходимо, так как оно потенциально способно не только объяснить элементарный акт, но и открыть пути управления им.

* * *

Для химической физики конденсированного состояния даже простая смена акцентов, выражающаяся в переключении внимания с энергетического фактора на энтропийный, упаковочный, имеет важное методологическое значение. Недавно мы пересмотрели под этим углом зрения всю совокупность фактов, связанных с гибелью радикалов, созданных проникающим излучением в твердых матрицах⁷⁸. Оказалось, что гетерофазные флуктуации, связанные с временным локальным размягчением структуры, в первую очередь (задолго до размораживания диффузии) должны приводить к гибели радикальных пар, и, увеличиваясь в масштабе с ростом температуры, последовательно «отжигать» все более удаленные друг от друга радикалы, как об этом и свидетельствует эксперимент. Когда же флуктуации достигают размеров, достаточных не только для установления контакта, но и для пространственного перемещения молекул, статический отжиг пар уступает место диффузионно-контролируемому процессу гибели хаотично разбросанных радикалов. Подобные концепции из качественных или полуквантитативных могли бы превратиться в строгие построения, если бы о характере молекулярной подвижности можно было не догадываться по косвенным химическим данным, а судить достаточно определенно по прямым физическим измерениям.

К сожалению, химическая физика конденсированных сред далеко обогнала молекулярную физику, и отставание последней делает почти бессмысленным дальнейшее накопление неинтерпретируемых сведений о константах скоростей элементарных реакций в твердых и жидких мо-

лекулярных средах. Между тем информация о строении каталитически активных центров, комплексных, сольватных и гидратных оболочек, о дефектных структурах кристаллов и ближнем порядке жидких сред, а в особенности расширение весьма скудной информации о молекулярной подвижности всех этих систем, могли бы резко уменьшить произвол в истолковании химических процессов и сделать критичным выбор между физическими моделями элементарного акта.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Г. Энтелис, Р. П. Тигер, Кинетика реакций в жидкой фазе, «Химия», М., 1973, стр. 20.
2. T. R. Waite, J. Chem. Phys., 28, 103 (1958).
3. Th. Förster, Ann. Phys., 2, 55 (1948).
4. Н. Н. Туницкий, Х. С. Багдасарьян, Опт. и спектроск., 15, 100 (1963).
5. С. Ф. Кулин, М. С. Михелашивили, И. М. Розман, Там же, 16, 1063, (1964).
6. И. Н. Васильев, В. П. Кронгауз, В. А. Кронгауз, Кинетика и катализ, 5, 792 (1964); 48, 2404 (1967).
7. Л. В. Макава, И. М. Розман, Опт. и спектроск., 36, 347 (1974).
8. К. И. Замираев, Р. Ф. Хайрутдинов, А. И. Михайлов, В. И. Гольджанский, ДАН СССР, 199, 640 (1971).
9. Р. Ф. Хайрутдинов, А. И. Михайлов, К. И. Замираев, Там же, 200, 905 (1971).
10. K. I. Zamaraev, R. F. Khairutdinov, Chem. Phys., 4, 181 (1974).
11. Th. Förster, Z. Naturforsch., 4A, 321 (1949).
12. А. Д. Галанин, Ж. эксп. теор. физики, 28, 485 (1955).
13. Н. Я. Фабрикант, Е. А. Котомин, Уч. зап. Латвийского ун-та, 208, 78—92, 108—122 (1974).
14. А. Б. Докторов, А. И. Буриштейн, Ж. эксп. теор. физики, 68, 1349 (1975).
15. А. И. Буриштейн, А. Г. Кофман, Опт. и спектроск., 40, 304 (1976).
16. А. И. Буриштейн, Ю. И. Наберухин, Препринт ИТФ-74-160Р, Киев, (1974).
17. К. М. Салихов, Теор. эксп. химия, 10, 310 (1974).
18. Е. И. Бодунов, Опт. и спектроск., 34, 490 (1973).
19. Т. А. Шахвердов, Е. И. Бодунов, Там же, 34, 1112 (1973).
20. K. S. Schmitz, J. M. Schurr, J. Phys. Chem., 76, 534 (1972).
21. K. Solc, W. H. Stockmayer, Intern. J. Chem. Kinetics, 5, 733 (1973).
22. N. E. Edelstein, A. Kwok, A. H. Maki, J. Chem. Phys., 41, 3473 (1964).
23. М. Л. Беркович, К. М. Салихов, Теор. эксп. химия, 9, 586 (1973).
24. А. П. Грива, Е. Т. Денисов, ДАН СССР, 219, 640 (1974).
25. В. Л. Тальрозе, Л. А. Блюменфельд, Там же, 135, 1450 (1960).
26. W. Meyer, H. Neidel, Phys. Z., 38, 1014 (1937).
27. Ф. Ф. Волькенштейн, Электронная теория катализа на полупроводниках. ГИФМЛ, М., 1960, стр. 134.
28. H. Constable, Proc. Roy. Soc., A108, 355 (1926).
29. С. З. Рогинский, Л. В. Розенкевич, Ж. физ. химии, 1, 293 (1930).
30. C. Hinshelwood, J. Chem. Soc., 1947, 694.
31. П. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд. АН СССР, М.—Л., 1952, стр. 88.
32. Е. Т. Денисов, Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 1298.
33. О. А. Киселева, И. В. Сапожников, Изв. высш. шк., химия и хим. технол., 3, 848 (1960).
34. И. В. Сапожников, З. Г. Липецкая, И. И. Дариенко, Ж. физ. химии, 36, 916 (1962).
35. Л. А. Блюменфельд, Проблемы биологической физики, «Наука», М., (1974), стр. 11.
36. А. И. Буриштейн, Б. И. Пищевецкий, С. П. Шам, ДАН СССР, 153, 852 (1963).
37. И. Л. Котляровский, М. П. Терпугова, Н. М. Бажин, М. Ф. Башкиров, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 1620.
38. М. П. Терпугова, И. Л. Котляревский, А. А. Митюшова, М. Ф. Башкиров, Там же, 1967, 662.
39. В. Г. Костровский, Е. Д. Литман, А. И. Шпонько, В. Г. Мазур, М. П. Терпугова, И. Л. Котляровский, Высокомолекуляр. соед., 13, 1721 (1971).
40. Ф. Гутман, Л. Лайонс, Органические полупроводники, «Мир», М., 1970, гл. 7, § 3.
41. Л. И. Богуславский, А. В. Ванников, Органические полупроводники и биополимеры, «Наука», М., 1968, гл. 1.
42. Д. В. Глебов, Ю. А. Колбановский, А. С. Чернышова, Химия высоких энергий, 8, 444 (1974).
43. Г. И. Лихтенштейн, Биофизика, 11, 24 (1966).
44. Г. И. Лихтенштейн, Докт. дисс., ИХФ, М., 1971.

45. *F. Gutmann*, Japan. J. Appl. Phys., 8, 1417 (1969).
46. *K. Higasi*, Dielectric Relaxation and Molecular Structure, Sapporo, Japan, 1961.
47. Э. Ф. Хайретдинов, А. И. Бурштейн, В. В. Болдырев, Физика тв. тела, 15, 3029 (1973).
48. *E. F. Khairatdinov, V. V. Boldyrev, A. I. Burshtein*, J. Solid State Chem., 10, 288 (1974).
49. *R. Blini, J. Sterisnick, M. Jamsek-Vilfan, S. Zumer*, J. Chem. Phys., 54, 187 (1971).
50. *E. F. Khairatdinov, V. V. Boldyrev*, J. Solid State Chem., 11, 67 (1974).
51. А. И. Бурштейн, Ю. Д. Цветков, ДАН СССР, 214, 369 (1974).
52. *P. Yu. Butyagin*, Pure Appl. Chem., 15, 641 (1972).
53. *L. D. Campbell, F. D. Foley*, Austral. J. Chem., 30, 57 (1972).
54. Т. И. Горбовицкая, В. Н. Белевский, Л. Т. Бугаенко, В. М. Бяков, Деп. от 20.03.1973, № 5668—3, РЖХим, 1973, 1661118.
55. П. Ю. Бутягин, Высокомолекул. соед., 16, 63 (1974).
56. Я. И. Френкель, Ж. экспер. теор. физики, 2, 952 (1939).
57. А. Г. Кошман, А. И. Бурштейн, Chem. Phys. (в печати).
58. Я. С. Лебедев, Ю. Д. Цветков, В. В. Воеводский, Кинетика и катализ, 1, 496 (1960).
59. В. К. Ермолаев, А. Д. Милов, В. А. Толкачев, Химия высоких энергий, 3, 224 (1969).
60. А. И. Михайлов, Я. С. Лебедев, Ж. физ. химии, 42, 1005 (1968).
61. *A. R. McGhie, H. Blum, M. Labes*, J. Chem. Phys., 52, 6141 (1970).
62. *A. R. McGhie, H. Blum, M. Labes*, Mol. Crystals, 5, 245 (1969).
63. П. М. Шурыгин, В. Д. Шантарин, Ж. физ. химии, 42, 463 (1968).
64. С. Д. Герцикен, И. Я. Дехтяр, Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе, Физматгиз, М., 1960.
65. Н. Ф. Мотт, Г. Генри, Электронные процессы в ионных кристаллах, ИЛ, М., 1950, гл. 11.
66. *W. Jost*, Diffusion in Solids, Liquids, Gases, Acad. Press, N. Y., 1960, p. 111.
67. *H. N. Nachtrieb, G. S. Handler*, Acta Metall., 2, 797 (1954).
68. К. А. Осипов, Изв. АН СССР, отд. техн. наук, 1957, 35.
69. В. З. Бугаков, Диффузия в металлах и сплавах, Гостехиздат, М., 1949, стр. 35.
70. *M. H. Cohen, D. Turnbull*, J. Chem. Phys., 31, 1164 (1959).
71. А. И. Бурштейн, Молекулярная физика, Изд. НГУ, Новосибирск, 1975, т. 2, стр. 171.
72. *M. W. Williams, R. F. Landell, J. D. Ferry*, J. Am. Chem. Soc., 77, 3701 (1955).
73. *P. B. Macedo, A. Napolitano*, J. Chem. Phys., 49, 1887 (1968).
74. *A. I. Burshtein, B. I. Yakobson*, Chem. Phys., (в печати).
75. А. И. Бачинский, Избранные труды, т. 1, стр. 49, Изд-во АН СССР, (1960).
76. С. А. Дзюба, В. А. Толкачев, А. И. Бурштейн, ДАН СССР, 223, 633 (1975).
77. Г. П. Лихтенштейн, Ж. физ. химии, 44, 1908, 1913 (1970).
78. *Ya. S. Lebedev, A. I. Burshtein*, Chem. Phys., 12, 259 (1976).
79. Е. Т. Денисов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 51.
80. *B. V. Bol'shakov, M. P. Fuks, V. A. Tolkachev, A. I. Burshtein*, Proc. of the IV Symposium on Radiation Chemistry, Keszthely, Hungary, 1976.
81. *B. V. Bol'shakov, V. A. Tolkachev*, Chem. Phys. Lett., 40, 468 (1976).

Институт химической кинетики и горения, СО АН СССР,
Новосибирск