

УДК 541.127.1

© 1992 г.

**ДИНАМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ РАСТВОРИТЕЛЯ В РЕАКЦИЯХ
ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА***Зусман Л. Д.*

Рассмотрены теории реакций переноса электрона в полярных растворителях, описывающие динамические эффекты растворителя, проявляющиеся в этих реакциях. Сравниваются теоретические и имеющиеся в литературе экспериментальные данные для этих эффектов.

Библиография – 85 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	29
II. Теории реакций переноса электрона, основанные на приближении бесструктурного диэлектрика	30
III. Заключение	45

I. ВВЕДЕНИЕ

Механизм элементарного акта реакции переноса электрона в жидкой фазе состоит в следующем. Имеются два электронных состояния, соответствующие расположению электрона на доноре или акцепторе электронов. Энергии этих электронных состояний зависят от поляризации растворителя и внутримолекулярных степеней свободы донора и акцептора. Тепловые флуктуации поляризации среды и внутримолекулярных степеней свободы реагентов приводят к модуляции энергий электронных состояний, и иногда уровни энергии пересекаются. В этот момент электрон туннелирует с донора на акцептор, а затем поляризация среды и внутримолекулярные степени свободы реагентов релаксируют к новому положению равновесия.

Теория элементарного акта реакций электронного переноса берет свое начало с классической работы Маркуса [1], которому удалось получить выражение для свободной энергии активации реакции. Эта энергия равна свободной энергии, которую среда и внутримолекулярные степени свободы донора и акцептора должны получить, чтобы достичь точки пересечения уровней энергии электрона. Однако в [1] не удалось вычислить предэкспоненциальный множитель в константе скорости реакции. Первый расчет этого множителя сделан в работах [2, 3] на основе квантово-механической теории возмущений с использованием знаменитого «золотого правила» Ферми [4]. В рамках данной теории предэкспоненциальный множитель в константе скорости оказался пропорциональным квадрату резонансного интеграла, характеризующего степень перекрытия орбиталей донора и акцептора. Если резонансный интеграл достаточно велик или динамика среды достаточно медленна, то теория возмущений перестает быть применимой, и необходимо строить теорию, выходящую за рамки этого приближения.

Такой выход в область сильного взаимодействия был осуществлен в работах [5–10], где показано, что при достаточно большой величине

резонансного интеграла скорость реакции контролируется динамикой поляризации растворителя и в случае дебаевских растворителей пропорциональна частоте продольной релаксации поляризации растворителя ν_L . Этот эффект пропорциональности константы скорости реакции частоте ν_L получил название «динамический эффект растворителя». Впервые он экспериментально подтвержден в работах [11–24], где различными методами продемонстрирована линейная корреляция между ν_L в ряду дебаевских растворителей и константой скорости переноса электрона между реагентами, растворенными в этих же растворителях. В [25] приведены аргументы в пользу того, что в реакции обмена электрона между бензонитрилом и его анион-радикалом в ряду дебаевских растворителей [26] наблюдался динамический эффект растворителя. Аналогичный вывод сделан в [27] относительно реакции электронного обмена между антраценом и его анион-радикалом в смеси двух дебаевских растворителей разного процентного состава [28]. Предсказываемая теорией [5–10] обратно пропорциональная зависимость константы скорости электронного переноса от вязкости растворителя подтвердилась в работах [29, 30].

Динамические эффекты растворителя наблюдаются не только в дебаевских растворителях, обладающих одним дебаевским временем релаксации поляризации среды, но и в растворителях типа спиртов, которые обладают двумя и более временами релаксации поляризации [15, 17, 20, 21, 31–35]. Теории переноса электрона в таких растворителях будут рассмотрены в настоящем обзоре наряду с теориями динамического эффекта растворителя в более простых растворителях дебаевского типа.

Большая группа растворителей типа глицерола обладает непрерывным распределением времен релаксации типа Кола — Давидсона. Динамические эффекты растворителя в таких средах обладают рядом особенностей по сравнению с эффектами в дебаевских растворителях, а также в спиртах. Теории переноса электрона в растворителях типа глицерола также будут рассмотрены в настоящем обзоре.

Динамические эффекты растворителя не исчерпываются только влиянием реориентационной релаксации растворителя, много эффектов связано с трансляционным движением диполей растворителя. Эти вопросы также рассмотрены в обзоре.

II. ТЕОРИИ РЕАКЦИЙ ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА, ОСНОВАННЫЕ НА ПРИБЛИЖЕНИИ БЕССТРУКТУРНОГО ДИЭЛЕКТРИКА

Реакции электронного переноса в полярной среде могут быть описаны как переходы между двумя электронными состояниями в момент, когда уровни энергий этих состояний под воздействием тепловых флуктуаций среды пересекаются. В [39] показано, что разность энергий этих состояний

$$-\delta H(t) = H_2(t) - H_1(t) = E_0 - E(t), \quad (1)$$

где $H_1(t)$ и $H_2(t)$ — флуктуирующие во времени t энергии первого и второго электронных состояний,

$$E(t) = - \int \Delta D(\mathbf{r}) \delta \mathbf{P}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}, \quad (2)$$

$\Delta D(\mathbf{r}) = D_2(\mathbf{r}) - D_1(\mathbf{r})$ — разность электростатических индукций второго и первого состояний,

$$\delta \mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{P}(\mathbf{r}, t) - \mathbf{P}_1(\mathbf{r}), \quad (3)$$

где $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$ — поляризация растворителя, а $\mathbf{P}_1(\mathbf{r})$ — равновесная поляри-

зация растворителя в первом электронном состоянии;

$$E_0 = J_2 - J_1 + E_p, \quad (4)$$

где J_1 и J_2 — свободные энергии первого и второго состояний, E_p — энергия реорганизации растворителя

$$E_p = \frac{c_0}{8\pi} \int \Delta D(\mathbf{r})^2 d\mathbf{r}. \quad (5)$$

Здесь c_0 — известный пекаровский множитель

$$c_0 = \frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_s},$$

ϵ_∞ и ϵ_s — высокочастотная и статическая диэлектрические постоянные соответственно.

В [39] также показано, что $E(t)$ флуктуирует согласно гауссовскому случайному процессу. Все свойства гауссовских процессов, как известно, выражаются через бинарную корреляционную функцию случайной переменной. В данном случае эта корреляционная функция в силу флуктуационно-диссипативной теоремы следующим образом выражается через $\epsilon(\mathbf{q}, \omega)$ — комплексную диэлектрическую проницаемость растворителя на частоте ω — при волновом векторе \mathbf{q}

$$K(\tau) = \langle E(\tau) E(0) \rangle = \frac{kT}{32\pi^5} \int |\Delta D_{\mathbf{q}}|^2 \frac{\epsilon''(\mathbf{q}, \omega)}{\omega |\epsilon(\mathbf{q}, \omega)|^2} \exp(-i\omega\tau) d\mathbf{q} d\omega, \quad (6)$$

где k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура. Угловые скобки в выражении (6) означают усреднение по случайному процессу флуктуаций поляризации среды, а

$$\Delta D_{\mathbf{q}} = \int \Delta D(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (7)$$

— пространственный фурье-образ разности индукций $\Delta D(\mathbf{r})$.

Соотношения (1), (6) являются исходными при построении теории электронного переноса в полярном растворителе.

1. Теории реакций переноса электрона в растворителях с одним дебаевским временем релаксации поляризации среды

Рассмотрим самый простой случай, когда растворитель, в котором протекает реакция, является дебаевским, т. е. его комплексная диэлектрическая проницаемость имеет вид

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 - i\omega\tau_D}. \quad (8)$$

Подставив (8) в (6), мы получим, что корреляционная функция случайного процесса флуктуаций электронных уровней энергии приобретает простейшую форму

$$K(\tau) = 2kTE_p \exp(-\nu_L |\tau|), \quad (9)$$

где $\nu_L = (E_s/E_\infty)(1/\tau_D)$ — частота продольной релаксации поляризации растворителя, описывающая релаксацию среды при условии постоянства заряда, ее поляризующего.

Показано [5, 6], что если корреляционная функция процесса флуктуаций уровней энергии электрона имеет вид (9), то движение по

координате $E(t)$, которая является в данном случае координатой реакции, носит характер диффузии в двух параболических термах $U_1(E)$ и $U_2(E)$, соответствующих первому и второму электронным состояниям

$$U_1(E) = J_1 + \frac{E^2}{4E_p}, \quad U_2(E) = J_2 + \frac{(E - 2E_p)^2}{4E_p}. \quad (10)$$

Переходы между этими электронными термами описываются следующей системой кинетических уравнений для парциальных населенностей $\rho_1(E, t)$ и $\rho_2(E, t)$ [5, 6]:

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_1(E, t) = & -\frac{2\pi V^2}{\hbar} \delta(E - E_0) [\rho_1(E, t) - \rho_2(E, t)] + \\ & + v_L \left[1 + E \frac{\partial}{\partial E} + \Delta^2 \frac{\partial^2}{\partial E^2} \right] \rho_1(E, t), \\ \dot{\rho}_2(E, t) = & -\frac{2\pi V^2}{\hbar} \delta(E - E_0) [\rho_1(E, t) - \rho_2(E, t)] + \\ & + v_L \left[1 + (E - 2E_p) \frac{\partial}{\partial (E - 2E_p)} + \Delta^2 \frac{\partial^2}{\partial (E - 2E_p)^2} \right] \rho_2, \end{aligned} \quad (11)$$

где $\Delta^2 = 2kTE_p$.

Парциальные населенности $\rho_1(E, t)$ и $\rho_2(E, t)$ имеют физический смысл вероятностей нахождения электрона в первом или во втором электронных состояниях соответственно, когда координата реакции принимает значение E . Первый член в правой части уравнений описывает туннелирование электрона с донора на акцептор в точке пересечения электронных термов E_0 . Скорость такого туннелирования

$$K(E) = \frac{2\pi V^2}{\hbar} \delta(E - E_0), \quad (12)$$

где V — резонансный интеграл между донором и акцептором электрона, $\delta(E - E_0)$ — дельта-функция Дирака, а \hbar — постоянная Планка. Вторые члены в правой части уравнений (11) описывают диффузию в потенциалах $U_1(E)$ и $U_2(E)$ с коэффициентом диффузии $\Delta^2 v_L$.

В [5, 6] с помощью метода функций Грина было найдено общее решение системы уравнений (11) и показано, что в пределе больших энергий активации реакции $E_{a1}/kT \gg 1$, $E_{a2}/kT \gg 1$, а также при достаточно больших временах наблюдения $t \gg v_L^{-1}$ кинетика переходов является экспоненциальной во времени. Причем можно ввести скорости переходов W_{12} и W_{21} прямой и обратной реакций соответственно, для которых в [5, 6] получены следующие выражения:

$$W_{12} = \frac{W_{12}^{NA}}{1 + W_{12}^{NA}/W_{12}^D}, \quad (13)$$

$$W_{21} = \frac{W_{21}^{NA}}{1 + W_{12}^{NA}/W_{12}^D},$$

где W_{12}^{NA} — скорость прямой неадиабатической реакции переноса электрона, W_{21}^{NA} — скорость обратной неадиабатической реакции переноса электрона, а W_{12}^D скорость прямой реакции, определяемая диффузией по электронному терму, составленному из двух кусков диабатических термов (рисунок). W_{12}^D совпадает с известным решением задачи Кра-

мерса [40] о диффузионном преодолении острого барьера, и для нее в [5, 6] было получено следующее выражение:

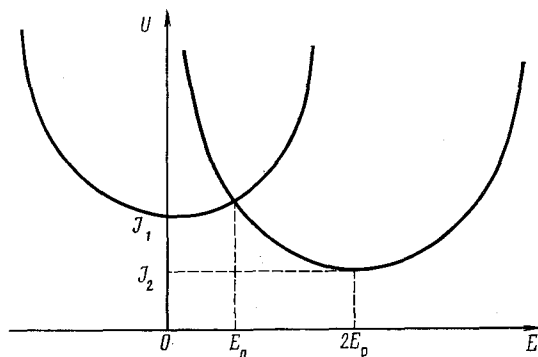
$$W_{12}^D = v_L \frac{|E_0| |E_0 - 2E_p|}{|E_0| + |E_0 - 2E_p|} \frac{1}{(2\pi\Delta^2)^{1/2}} \exp\left(-\frac{E_0^2}{4E_p kT}\right), \quad (14)$$

W_{12}^{NA} и W_{21}^{NA} определяются обычными выражениями теории Левича — Догонадзе — Кузнецова [2, 3]

$$W_{12}^{NA} = \frac{\sqrt{2\pi}}{\hbar\Delta} V^2 \exp\left(-\frac{E_0^2}{4E_p kT}\right), \quad (15)$$

$$W_{21}^{NA} = \frac{\sqrt{2\pi}}{\hbar\Delta} V^2 \exp\left[-\frac{(E_0 - 2E_p)^2}{4E_p kT}\right].$$

Из (13) видно, что если скорость неадиабатической реакции достаточ-



Электронные термы, J_1 — свободная энергия первого электронного состояния; J_2 — свободная энергия второго электронного состояния; E_0 — точка пересечения электронных термов; E_p — энергия реорганизации растворителя

но мала $W_{12}^{NA} \ll W_{12}^D$, то стадия туннелирования электрона является лимитирующей и

$$W_{12} = W_{12}^{NA}, \quad (16)$$

$$W_{21} = W_{21}^{NA}.$$

Если же стадия туннелирования является быстрой, т. е. $W_{12}^{NA} \gg W_{12}^D$, то лимитирует диффузия по электронному терму и

$$W_{12} = W_{12}^D,$$

$$W_{21} = \frac{W_{21}^{NA}}{W_{12}^{NA}} W_{12}^D = \exp\left(\frac{J_2 - J_1}{kT}\right) W_{12}^D. \quad (17)$$

В этом случае скорость реакции, как это видно из (14), пропорциональна частоте продольной релаксации поляризации растворителя v_L . Это предсказание теории подтверждено экспериментально в ряде работ [11–24].

Формула (14) уточнена в работе [7], где для W_{12}^D получено несколько иное выражение

$$W_{12}^D = \frac{v_L}{\pi} \sqrt{\frac{E_p}{\pi kT}} \sin\left(\frac{\pi E_0}{2E_p}\right) \exp\left(-\frac{E_0^2}{4E_p kT}\right). \quad (18)$$

Если реакция протекает в инвертированном режиме $\Delta J > E_p$, где $\Delta J = J_2 - J_1$ — движущая сила реакции, то, как показано в работе [41], при не очень малых ω_L от них зависят не только скорость диффузионного преодоления барьера W_{12}^p , но и скорости неадиабатических реакций W_{12}^{NA} и W_{21}^{NA} . В этом случае выражения (15) для W_{12}^{NA} и W_{21}^{NA} перестают быть применимы, и для них нужно пользоваться более сложными выражениями [41]. Однако при уменьшении ω_L , даже в инвертированном режиме, начиная с некоторого момента, справедливость выражений (15) восстанавливается, и скорость реакции зависит от динамики растворителя лишь в пределе, когда лимитирует диффузия по электронному терму.

Формулы (13) применимы при не слишком больших значениях резонансного интеграла V . Критерием их применимости служат неравенства

$$V \ll kT, \quad (19)$$

$$\frac{2\pi V^2}{kT\hbar\omega_L} \left(\frac{\pi kT}{E_p} \right)^{1/2} \ll 1, \quad (20)$$

где ω_L — частота, характеризующая скорость движения системы электрон — среда по координате реакции E на длине свободного пробега. В работе [42] для ω_L было получено следующее соотношение:

$$\omega_L^2 = \left(\frac{2\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{3\varepsilon_\infty g} \right) \omega_f^2, \quad (21)$$

где ω_f — средняя тепловая скорость свободного вращения диполей растворителя [43], а g — фактор Кирквуда [43].

Если же неравенство (20) нарушается и параметр адиабатичности Ландау — Зинера

$$k_{e1} = \frac{\pi V^2}{kT\hbar\omega_L} \left(\frac{\pi kT}{E_p} \right)^{1/2}$$

становится достаточно большим, т. е. $k_{e1} \gg 1$, то вместо (13) необходимо пользоваться следующими формулами [42]:

$$W_{12} = \frac{W_{12}^{WA}}{1 + W_{12}^{WA}/W_{12}^D}, \quad (22)$$

$$W_{21} = \frac{W_{21}^{WA}}{1 + W_{12}^{WA}/W_{12}^D},$$

где

$$W_{12}^{WA} = \frac{\omega_L}{2\pi} \exp(-E_0^2/4E_p kT),$$

$$W_{12}^{WA} = \frac{\omega_L}{2\pi} \exp \left[\left(-\frac{(E_0 - 2E_p)^2}{4E_p kT} \right) \right]. \quad (23)$$

Равенства (23) выражают не что иное, как скорости реакции в рамках теории переходного состояния. Таким образом, формулы (22) означают, что реакция протекает в две стадии. Вначале система посредством диффузии добирается до вершины барьера, а затем движется в непосредственной окрестности вершины барьера динамически с некоторой тепловой скоростью, пропорциональной частоте ω_L , причем система все время находится на нижнем адиабатическом электронном терме, который обычным образом строится из адиабатических термов (10).

В работе [44] с использованием метода молекулярной динамики проведено численное моделирование реакции электронного переноса в модельном растворителе — типичном представителе ряда полярных апротонных растворителей, изучаемых сейчас экспериментально. Показано, что формулы (22) лучше, чем выражения (13), согласуются с результатом численного моделирования. Это, по-видимому, означает, что в модельных системах нарушается неравенство (20). Действительно, подстановка параметров, использованных в [44], показывает, что параметр Ландау — Зинера k_{e1} в этих системах велик.

Формулы (13) и (22) получены при условии (19). Это условие означает, что барьер, который преодолевает система, двигаясь по координате реакции, является близким к треугольному. Если неравенство (19) меняется на противоположное, т. е.

$$V \gg kT, \quad (24)$$

то преодолеваемый барьер становится близок к параболическому, а выражения для скоростей реакций принимают вид [6]

$$W_{12} = \frac{v_L}{4\pi} \left(\frac{2E_p}{V} \right)^{1/2} \left(\frac{|E_0| |E_0 - 2E_p|}{E_p^2} \right)^{3/4} \exp \left\{ - \left[\frac{(E_0)^2}{4E_p} - V \left(\frac{|E_0| |E_0 - 2E_p|}{E_p^2} \right)^{1/2} \right] \frac{1}{kT} \right\}, \quad (25)$$

$$W_{21} = W_{12} \exp \frac{\Delta J}{kT}.$$

Из (25) также следует, что скорости прямой и обратной реакций должны быть пропорциональны v_L , т. е. и в этом пределе теория [6] предсказывает динамический эффект растворителя. Обратим внимание на то, что при условии (24) свободная энергия активации реакции не равна маркусовской $E_{a1} = E_0^2/4E_p$, а меньше ее на величину $V(|E_0| \cdot |E_0 - 2E_p|/E_p^2)^{1/2}$. Эта величина в точности равна расщеплению адиабатических электронных термов в точке пересечения диабатических термов E_0 .

Формулы (13), (22) и (25) выведены в предположении больших энергий активации. Значительный интерес представляют также безактивационные ($E_{a1} = 0$, $E_{a2} = 0$) или низкобарьерные ($E_{a1}/kT \ll 1$, $E_{a2}/kT \ll 1$) реакции электронного переноса. Для таких процессов решения системы уравнений (11) неэкспоненциальны во времени. Поэтому, строго говоря, невозможно ввести скорости реакции не зависящие от времени. Тем не менее численный анализ решения уравнений (11), проведенный в [45], показывает, что в интервале $v_L t < 4$ кинетика переходов близка к экспоненциальной, и можно приближенно ввести скорости прямой и обратной реакции W_{12} и W_{21} .

В работе [46] показано, что как в нормальном $\Delta J < E_p$, так и в инвертированном $\Delta J > E_p$ режимах скорость реакции может контролироваться динамикой растворителя, при этом она пропорциональна v_L . Это качественно согласуется с результатами экспериментов [31–35], в которых для безактивационных внутримолекулярных реакций электронного переноса найдена линейная корреляция между скоростью реакции и самой маленькой частотой релаксации растворителя. Однако следует отметить, что эксперименты [31–35] проводились в спиртах, не являющихся дебаевскими растворителями. В то же время предсказания работы [46] о пропорциональности скорости реакций самой маленькой частоте релаксации растворителя было основано на ошибочной рабо-

те [47], в которой предпринята попытка обобщить результаты [5, 6] на недебаевские растворители. Поэтому выводы [46, 48] о согласии между теорией и экспериментами [31–35] спорны. Мы вернемся к обсуждению этих экспериментов ниже.

Теории, рассмотренные выше, основывались на приближении линейной среды, впервые введенном в [49]. Выход за рамки этого приближения осуществлен в [10], где показано, что и в более общей ситуации скорость реакции может быть пропорциональной v_L .

Все теории электронного переноса, рассмотренные до сих пор, были теориями, не учитывающими реорганизацию внутримолекулярных степеней свободы реагентов и продуктов реакции.

Первая попытка учесть реорганизацию внутримолекулярных степеней свободы реагентов и продуктов реакции и оценить ее влияние на динамический эффект растворителя в скорости реакции была предпринята в [50]. Учет реорганизации внутримолекулярных степеней свободы приводит к тому, что электронные переходы происходят не только в точке пересечения электронных термов E_0 , но и в целом интервале значений координаты реакции E . При этом уравнения (11) в [50] были обобщены следующим образом:

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_1(E, t) = & -K_{12}(E)\rho_1(E, t) + K_{21}(E)\rho_2(E, t) + v_L \left[1 + E \frac{\partial}{\partial E} + \Delta^2 \frac{\partial^2}{\partial E^2} \right] \rho_1(E, t), \\ \dot{\rho}_2(E, t) = & -K_{21}(E)\rho_2(E, t) + K_{12}(E)\rho_1(E, t) + \\ & + v_L \left[1 + (E - 2E_p) \frac{\partial}{\partial (E - 2E_p)} + \Delta^2 \frac{\partial^2}{\partial (E - 2E_p)^2} \right] \rho_2, \end{aligned} \quad (26)$$

где для $K_{12}(E)$ и $K_{21}(E)$ были использованы выражения

$$\begin{aligned} K_{12}(E) = & \frac{\omega_Q}{2\pi} \exp \left[- \frac{(E_0 - E + E_i)^2}{4E_i kT} \right], \\ K_{21}(E) = & \frac{\omega_Q}{2\pi} \exp \left[- \frac{(E_0 - E - E_i)^2}{4E_i kT} \right]. \end{aligned} \quad (27)$$

Здесь $K_{12}(E)$ — характерная частота внутримолекулярных колебаний, а E_i — энергия реорганизации внутримолекулярных степеней свободы. Выражения (27) получены в предположении, что внутримолекулярные колебания являются классическими, т. е. при условии $kT \gg \hbar\omega_Q$.

Однако автору статьи [50] не удалось решить уравнения (26), которые решены позже в [7]. Тем не менее в [50] был сделан в общем-то правильный качественный вывод, что внутримолекулярные колебания затрудняют наблюдение динамического эффекта растворителя в скорости электронного переноса.

В работах [51, 52] также рассматривалось влияние внутримолекулярных степеней свободы реагентов на скорость реакции электронного переноса. Теория [51, 52] предполагала внутримолекулярные колебания классическими $kT \gg \hbar\omega_Q$ и так же, как в [50], исходила из уравнений (28), где, однако, не учитывалась обратная реакция. Авторы использовали для $K_{12}(E)$ выражение (27), а парциальную скорость обратной реакции $K_{21}(E)$ полагали тождественно равной нулю. Они предположили, что обратную реакцию можно не учитывать при $\Delta J \gg kT$. Это, вообще говоря, верно для всей реакции в целом, но условие $K_{21}(E) \equiv 0$ — гораздо более сильное ограничение, чем $\Delta J \gg kT$. Оно означает, что пренебрегается обратной реакцией при любом значении координаты среды E .

В то же время анализ более простых уравнений (11) показывает, что наличие $K_{21}(E) \neq 0$ дает вклад не только в скорость обратной реакции W_{21} , но и в скорость прямой W_{12} . Причем этот вклад вполне сопоставим с вкладом прямой парциальной реакции, заданной скоростью $K_{12}(E)$. Этот вклад в W_{12} не исчезает в пределе $\Delta J \gg kT$. Поэтому предположение $K_{21}(E) = 0$ делает задачу не адекватной физике процесса, и вряд ли формулы, приведенные в [51] для случая $E_{a1} \gg kT$, адекватно описывают реакцию, пусть даже приближенно. Что касается безактивационной реакции $E_{a1} \ll kT$, то вывод авторов [51, 52] о том, что при наличии реорганизации внутримолекулярных степеней свободы и в пределе $\nu_L \rightarrow 0$ кинетика реакции становится сильно неэкспоненциальной, а среднее время реакции τ_a может быть намного меньше ν_L^{-1} и в пределе $\nu_L \rightarrow 0$ перестает зависеть от ν_L , заслуживает доверия. Действительно, при условии $E_{a1} \ll kT$ анализ уравнений (11), проведенный в [46], показывает, что предположение $K_{21}(E) = 0$ в пределе $\Delta J/kT \gg 1$ становится более приемлемым. Представляет также интерес предсказание авторов [52] о том, что при учете внутримолекулярных степеней свободы реагентов скорость реакции при $\nu_L \rightarrow 0$ должна быть пропорциональной ν_L^α , где α может зависеть от отношения E_i/E_p и изменяться в интервале $0 < \alpha < 1$.

В работе [53] изучался внутримолекулярный перенос электрона в диметиламинобензонитриле, а также в диэтиламинобензонитриле в ряду полярных растворителей. В согласии с предсказаниями авторов [51, 52] было обнаружено, что кинетика реакции в этих соединениях носит ярко выраженный неэкспоненциальный характер. В [53] было также показано, что среднее время реакции τ_a в этих соединениях короче, чем продольное время релаксации растворителя ν_L^{-1} . Эти данные подтверждают теорию, развитую в [51, 52].

Вывод о том, что при учете внутримолекулярных степеней свободы реагентов скорость реакции при $\nu_L \rightarrow 0$ должна быть пропорциональна ν_L^α , авторы [52] применили для объяснения наблюдавшейся в [54] пропорциональности между скоростью реакции и ν_L^β . Однако реакции, изучавшиеся в [54], протекали в глицероле — растворителе недебаевского типа. Поэтому в настоящее время неясно, с чем связана пропорциональность скорости реакции ν_L^β — с наличием внутримолекулярных степеней свободы реагентов или с природой (недебаевостью) растворителя. Мы вернемся к обсуждению результатов работы [54] ниже.

Теории, рассматривавшиеся выше, описывают реорганизацию внутримолекулярных степеней свободы в предположении $kT \gg \hbar\omega_Q$. В работе [55] развита теория переноса электрона, учитывающая реорганизацию внутримолекулярных степеней свободы, но в отличие от [50–52] считающая внутримолекулярные колебания квантовыми, т. е. при условии $kT \ll \hbar\omega_Q$. При этом автор [55] исходил из кинетических уравнений (26), где в отличие от (27) для $K_{12}(E)$ и $K_{21}(E)$ были использованы следующие выражения:

$$K_{12}(E) = \frac{2\pi V^2}{\hbar} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \lambda_n \delta(E_0 + n\hbar\omega_Q - E),$$

$$K_{21}(E) = \frac{2\pi V^2}{\hbar} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \lambda_n \delta(E_0 - n\hbar\omega_Q - E),$$
(28)

где λ_n — фактор Франка — Кондона внутримолекулярного осциллятора [56]. Соотношения (28) означают, что переходы происходят не толь-

ко в точке пересечения термов E_0 , но и в точках $E_0 + n\hbar\omega_0$, $E_0 - n\hbar\omega_0$ и сопровождаются излучением или поглощением n квантов.

В работе [55] при помощи метода, аналогичного методу, использованному в [5, 6], найдено решение системы уравнений (26) с коэффициентами (28), и получены выражения для скоростей реакций W_{12} и W_{21} , обобщающие выражения (13). Так, в пределе больших энергий активации $E_{a1}/kT \gg 1$ и $E_{a2}/kT \gg 1$ в [55] для W_{12} и W_{21} получены выражения, совпадающие с соотношениями (13), где

$$W_{12}^{NA} = \frac{\sqrt{2\pi}}{\hbar\Delta} V^2 \lambda_0 \exp\left(-\frac{E_0^2}{4E_p kT}\right), \quad (29)$$

$$W_{21}^{NA} = \frac{\sqrt{2\pi}}{\hbar\Delta} V^2 \lambda_0 \exp\left[-\frac{(E_0 - 2E_p)^2}{4E_p kT}\right].$$

Из соотношений (13), (29) видно, что для наблюдения динамического эффекта растворителя необходимо выполнить критерий

$$\frac{2\pi V^2}{\hbar} \lambda_0 \gg \lambda_L \frac{|E_0| |E_0 - 2E_p|}{|E_0| + |E_0 - 2E_p|}. \quad (30)$$

Поскольку $\lambda_0 < 1$, то для наблюдения динамического эффекта растворителя при наличии внутримолекулярных степеней свободы реагентов нужны большие значения резонансного интеграла V , чем в случае, когда реорганизация этих степеней свободы мала или вообще отсутствует. Результат работы [55] был воспроизведен в [57]. Близкие к [55] результаты получены позже в работах [58, 59]. Решение, найденное в [55], уточнено в [7].

Все теории, рассмотренные до сих пор, описывали реакции, происходящие в гомогенных условиях. Теории реакций, протекающих на электроде, строятся аналогичным образом. Автор работы [60] исходил из уравнений (26), где парциальные скорости $K_{12}(E)$ и $K_{21}(E)$ в отличие от (27) определены следующими выражениями:

$$K_{12}(E) = \int \frac{\rho(\epsilon)}{n_e} f(\epsilon) K_{12}(\epsilon, E) d\epsilon, \quad (31)$$

$$K_{21}(E) = \int \frac{\rho(\epsilon)}{n_e} [1 - f(\epsilon)] K_{21}(\epsilon, E) d\epsilon.$$

Здесь $f(\epsilon)$ — фермиевское распределение электронов в электроде, $K_{12}(\epsilon, E)$ и $K_{21}(\epsilon, E)$ — парциальные скорости прямого и обратного переноса электрона с уровня энергии в электроде ϵ на уровень энергии в реагенте, $\rho(\epsilon)$ — плотность электронных состояний в электроде. Для скоростей $K_{12}(\epsilon, E)$ и $K_{21}(\epsilon, E)$ справедливы общие выражения, приведенные в работах [7, 61]. Ввиду большой громоздкости этих формул мы их здесь не даем.

Кинетические уравнения (26) с парциальными скоростями $K_{12}(E)$ и $K_{21}(E)$ в виде (31) решены в работе [60] с помощью метода, использованного в работе [7]; для скоростей реакции W_{12} и W_{21} получены следующие формулы:

$$W_{12} = \frac{\bar{K}_{12}}{1 + \bar{K}_{12}/W_{12}^{SD}}, \quad (32)$$

$$W_{21} = \frac{\bar{K}_{21}}{1 + \bar{K}_{12}/W_{12}^{SD}},$$

где

$$\bar{K}_{12} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\Delta}} \int K_{12}(E) \exp\left(-\frac{E^2}{2\Delta^2}\right) dE, \quad (33)$$

$$\bar{K}_{12} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\Delta}} \int K_{21}(E) \exp\left(-\frac{E^2}{2\Delta^2}\right) dE,$$

$$W_{12}^{SD} = \frac{v_L}{\pi} \left(\frac{E_p}{\pi kT}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{\pi E_0'}{2E_p}\right) \exp\left[-\frac{(E_0')^2}{4E_p kT}\right], \quad (34)$$

$$E_0' = e\xi - kT \ln(c_{Z-1}/c_Z) + E_p. \quad (35)$$

Здесь e — заряд электрона, Z и $Z-1$ — заряды реагента и продукта реакции соответственно, c_Z и c_{Z-1} их концентрации, а ξ — перенапряжение электрода. Формулы (32) аналогичны формулам (13), описывающим гомогенные реакции.

Зная выражения (32) для скоростей реакции, можно найти переходной ток реакции [60]

$$i = i_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{e\xi}{kT}\right) \right], \quad (36)$$

где

$$i_0 = -\frac{ec_Z}{2\kappa} \frac{v_L}{\pi} \left(\frac{E_p}{\pi kT}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{\pi E_0'}{2E_p}\right) \exp\left[-\frac{(E_0')^2}{4E_p kT}\right] \times \\ \times \ln\left\{ 1 + \pi \left(\frac{\pi kT}{E_p}\right)^{1/2} \frac{\bar{K}_{12}^0}{v_L} \frac{\exp[(E_0')/4E_p kT]}{\sin(\pi E_0'/2E_p)} \right\}. \quad (37)$$

При выводе (37) предполагалось, что

$$\bar{K}_{12} = \exp(-2\kappa r) \bar{K}_{12}^0, \quad (38)$$

где параметр κ^{-1} характеризует масштаб затухания с расстоянием от электрода электронного резонансного интеграла между реагентом и электродом. Соотношение (38) обычно является хорошим приближением.

Из формул (36), (37) видно, что если резонансный интеграл достаточно мал и выполняется неравенство

$$\bar{K}_{12}^0 \ll \frac{v_L}{\pi} \left(\frac{E_p}{\pi kT}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{\pi E_0'}{2E_p}\right) \exp\left[-\frac{(E_0')^2}{4E_p kT}\right], \quad (39)$$

то второй член под логарифмом мал. Разлагая логарифм в ряд по этому малому параметру, можно получить

$$i_0 = -\frac{ec_Z}{2\kappa} \bar{K}_{12}^0. \quad (40)$$

Это в точности совпадает с результатом неадиабатической теории Догонадзе — Кузнецова [62]. Если же резонансный интеграл достаточно велик или растворитель обладает достаточно медленной релаксацией поляризации, т. е. выполнено неравенство, противоположное (39),

$$\bar{K}_{12}^0 \gg \frac{v_L}{\pi} \left(\frac{E_p}{\pi kT}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{\pi E_0'}{2E_p}\right) \exp\left[-\frac{(E_0')^2}{4E_p kT}\right], \quad (41)$$

то из (37) легко получается следующий результат:

$$i_0 = -\frac{ec_z}{2\kappa} \frac{v_L}{\pi} \left(\frac{E_p}{\pi kT} \right)^{1/2} \sin \left(\frac{\pi E_0'}{2E_p} \right) \exp \left[-\frac{(E_0')^2}{4E_p kT} \right] \times \\ \times \ln \left\{ \pi \left(\frac{\pi kT}{E_p} \right)^{1/2} \frac{\bar{K}_{12}^0 \exp[(E_0')^2/4E_p kT]}{v_L \sin(\pi E_0'/2E_p)} \right\}. \quad (42)$$

Из (42) следует, что аналогично процессам, протекающим в гомогенных условиях, реакция на электроде при условии (41) контролируется динамикой растворителя, и ее скорость, а также ток в этом пределе пропорциональны v_L . В работах [13–15, 18–23] это предсказание теории было подтверждено экспериментально.

Формулы (32)–(42) описывают кинетику реакции, протекающей в области нормальных значений перенапряжения ξ , т. е. при условии $|e\xi| \ll E_p$. Для безактивационной области, где $e\xi \approx -E_p$, а также в области аномальных значений перенапряжений, где $e\xi \approx -E_p$, требуется подход, отличный от подхода работы [7].

Такой подход к проблеме переноса электрона с реагента на электрод был развит в [63]. Авторы исходили из уравнений (26), где $K_{12}(E)$ было задано выражением (31), а $K_{21}(E)$ полагалось тождественно равным нулю. Они использовали вариационный принцип, при помощи которого нашли выражения для скорости реакции на электроде как в нормальной, так и в безактивационной, и в аномальной областях значений перенапряжения. Однако, как уже упоминалось при обсуждении работ [51, 52], приближение $K_{21}(E) \equiv 0$ является некорректным в нормальной области, поэтому формулы работы [63] в этом случае неправильно описывают реакцию. При нормальных значениях перенапряжения следует пользоваться формулами (32)–(42). В безактивационной, а также в аномальной областях, как упоминалось при обсуждении гомогенных реакций, приближение $K_{21}(E) \equiv 0$ становится более разумным, и поэтому формулы, полученные в [63] для этих ситуаций, заслуживают большего доверия. Теория [63] предсказывает, что в растворителях с достаточно медленной релаксацией поляризации среды в аномальной, а также безактивационной областях перенапряжений, как и в нормальной области, реакция контролируется динамикой растворителя, а ее скорость пропорциональна v_L . Формулы [63] дополняют теорию [60], поскольку описывают реакцию в других областях перенапряжений.

Таким образом, как в гомогенных, так и в гетерогенных реакциях электронного переноса в дебаевских растворителях с достаточно медленной релаксацией среды реакцию начинает контролировать динамика растворителя, и скорость реакции в этом пределе пропорциональна v_L . Этот вывод качественно соответствует имеющимся экспериментальным данным.

2. Теории реакций переноса электрона в растворителях с двумя (или более) временами релаксации поляризации среды

Диэлектрические свойства многих растворителей типа спиртов, в которых молекулы связаны сетью водородных связей, не описываются простой формулой (8). К таким растворителям применимо следующее соотношение [64]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \sum_{i=1}^N f_i (1 - i\omega\tau_i)^{-1}, \quad (43)$$

где τ_i имеют сильно различающийся порядок величины.

Если теперь подставить (43) в (6), корреляционная функция флуктуаций электронных уровней энергии будет

$$K(\tau) = 2kTE_p \left[\sum_{i=1}^N \delta_i \exp(-\nu_i |\tau|) \right], \quad (44)$$

где времена корреляции ν_i^{-1} и коэффициенты δ_i выражаются некоторым образом через f_i и τ_i . δ_i удовлетворяют соотношению

$$\sum_{i=1}^N \delta_i = 1. \quad (45)$$

В работе [65] построена общая теория гомогенных реакций электронного переноса, применимая к растворителям с произвольным спектром диэлектрических потерь, следовательно, справедливая при любой корреляционной функции $K(\tau)$. Эта теория основывается на суммировании рядов по степеням V^2 методом Паде аппроксимантов, причем показано, что кинетика переходов при больших энергиях активации реакции носит экспоненциальный характер. Для скоростей W_{12} и W_{21} в [65] были получены следующие общие выражения:

$$W_{12} = \frac{W_{12}^{NA}}{1 + W_{12}^{NA}/W_{12}^S}, \quad (46)$$

$$W_{21} = \frac{W_{21}^{NA}}{1 + W_{12}^{NA}/W_{12}^S},$$

где W_{12}^{NA} и W_{21}^{NA} по-прежнему определяются формулами (15), а для скорости W_{12}^S найдено

$$(W_{12}^S)^{-1} = \int_0^\infty d\tau \left\{ \frac{1}{[1 - M^2(\tau)]^{1/2}} \exp \left[\frac{E_0^2}{\Delta^2} \frac{M(\tau)}{1 + M(\tau)} \right] - 1 \right\} + \\ + \exp \left(\frac{\Delta J}{kT} \right) \int_0^\infty d\tau \left\{ \left(\exp \left[\frac{(E_0 - 2E_p)}{\Delta^2} \frac{M(\tau)}{1 + M(\tau)} \right] \right) / (1 - M^2(\tau))^{-1/2} - 1 \right\}, \quad (47)$$

где

$$M(\tau) = \frac{K(\tau)}{K(0)}. \quad (48)$$

Выражения (46) обобщают формулы (13) на реакции, протекающие в средах с произвольной диэлектрической проницаемостью $\varepsilon(q, \omega)$, следовательно, они применимы для реакций электронного переноса в растворителях, где корреляционная функция $K(\tau)$ имеет произвольный вид.

Формулы (46) были также независимо получены автором статьи [42] при помощи теории стабильных состояний и метода Паде аппроксимантов, но использованного несколько другим образом, чем в [65], в работах [66, 67]. А в [68] показано, что формулы (46) не ограничены приближением Паде аппроксимантов, а являются точным решением для реакций, в которых существенна роль корреляционной функции вида (44).

Формулы (46), как и выражения (13), применимы лишь при условиях (19), (20). Если же параметр адиабатичности Ландау — Зинера $k_{\sigma 1}$ становится достаточно большим, т. е. $k_{\sigma 1} \gg 1$, то, как показано в [42], вместо формул (46) необходимо пользоваться следующими выражениями:

$$W_{12} = \frac{W_{12}^{WA}}{1 + W_{12}^{WA}/W_{12}^S}, \quad (49)$$

$$W_{21} = \frac{W_{21}^{WA}}{1 + W_{12}^{WA}/W_{12}^S},$$

где W_{12}^{WA} и W_{21}^{WA} определены соотношениями (23).

Выражения (49) являются обобщением формул (22) на случай, когда реакции протекают в средах с произвольной диэлектрической проницаемостью $\epsilon(q, \omega)$.

Если все времена корреляции ν_i^{-1} имеют одинаковый порядок величины, в интеграл (47) дают вклад только малые времена $|\tau| \ll \nu_i^{-1}$. Поэтому, разложив корреляционную функцию в ряд по параметру $|\tau|$ и подставив $K(\tau) = K(0) + K'(0)|\tau|$ в (47), а затем вычислив этот интеграл, мы окончательно получим [66, 42]

$$(W_{12}^S)^{-1} = -\frac{K(0)}{K'(0)} \left[\frac{1}{|E_0|} + \frac{1}{|E_0 - 2E_p|} \right] \sqrt{2\pi} \Delta \exp\left(-\frac{E_0^2}{4E_p kT}\right). \quad (50)$$

Результат (50) отличается от (14) лишь заменой ν_L на $-K'(0)/K(0)$, т. е. мы можем в случае, когда все времена корреляции имеют одинаковый порядок величины, описывать реакцию при помощи эффективной частоты флуктуаций поляризации

$$\nu_{ef} = -\frac{K'(0)}{K(0)}. \quad (51)$$

Подставив в (51) выражение (44), получим простое соотношение

$$\nu_{ef} = \sum_{i=1}^N \nu_i \delta_i. \quad (52)$$

В силу связи между ν_i , δ_i и f_i , τ_i формула (52) может быть переписана в другом виде

$$\nu_{ef} = \frac{\epsilon_s}{\epsilon_{\infty}} \sum_{i=1}^N f_i \tau_i^{-1}. \quad (53)$$

Соотношение (53) впервые получено в [42] для двух времен релаксации среды, а затем распространено на случай N времен релаксации в работе [69]. Правда, в [69] ошибочно утверждалось, что формулы (52) и (53) различаются, но можно показать, что они эквивалентны. Кроме того, следует отметить, что в [69] получено несколько отличное от (50) выражение для W_{12}^S , что, по нашему мнению, связано с двумя причинами. Во-первых, в [69] были приняты отличные от [66, 42] исходные посылки, а во-вторых, автор [69] развил некорректное приближение для вычисления одного из окончательных интегралов.

Формула (52) для случая двух времен релаксации была также найдена другим методом в работе [70]. Результаты (46), (49) получены при

условии (19). Если неравенство (19) меняется на противоположное, то скорости реакции принимают вид, аналогичный (25), с той лишь разницей, что теперь v_L заменено на v_{ef} .

Как отмечалось, формулы (50)–(53) выведены в предположении, что все времена корреляции v_i^{-1} имеют одинаковый порядок величины. Если же одно из времен $v_1^{-1} \gg v_2^{-1}, \dots, v_N^{-1}$, то ситуация менее ясная. Имеется лишь теория переноса электрона в растворителях с двумя сильно различающимися временами релаксации [72]. Кроме того, перенос электрона в случае с несколькими сильно различающимися временами релаксации растворителя исследовался путем численного вычисления интегралов (47) в работах [73, 74]. Численными методами изучался перенос электрона также в [68].

В работе [73] на основе формул (49), (47) проведено сравнение теоретических и экспериментальных данных по электронному обмену между металлоценами в ряду спиртов. Показано, что эти формулы объясняют большую часть величины скорости переноса электрона между металлоценами в спиртах.

В работе [72], как уже упоминалось, развита теория переноса электрона в растворителях с двумя сильно различающимися временами релаксации среды. В ней объяснена наблюдавшаяся в [31–35] линейная корреляция между скоростью реакции и самой маленькой частотой релаксации растворителя. Это объяснение экспериментальных данных [31–35] отличается от объяснения этих же данных, приведенного в работе [46], которое было основано на ошибочной работе [47].

Формулы (46) выведены в предположении, что реакция протекает в гомогенных условиях. Реакции, протекающие на электроде в растворителях типа спиртов, изучались только в одной работе [75]; в ней релаксация растворителя моделировалась двумя временами релаксации растворителя. Результаты [75] аналогичны результатам [72], и на основе теории, развитой в этой работе, были качественно объяснены эксперименты [15, 20, 21].

3. Теории реакций переноса электрона в растворителях с непрерывным распределением времен релаксации поляризации среды

Во многих растворителях типа глицерола диэлектрические свойства нельзя описать ни простой моделью Дебая (8), ни более сложной формулой (43). В таких растворителях имеется непрерывное распределение времен релаксации поляризации, и к ним применимо соотношение Кола — Давидсона

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{(1 - i\omega\tau_0)^\beta}, \quad (54)$$

где τ_0 — характеристическое время релаксации, β — параметр Кола — Давидсона, который удовлетворяет неравенству $0 < \beta \leq 1$.

В настоящее время неясен микроскопический механизм, который лежит в основе формулы (54). Имеются две гипотезы о природе этого соотношения. Согласно первой, растворитель микроскопически однороден, и в каждой точке растворителя выполняется соотношение (54). Согласно второй, растворитель микроскопически неоднороден, в каждой точке применима модель Дебая (8), но со временем Дебая τ , случайно меняющимся от точки к точке. При этом соотношение (54) применимо только макроскопически и получается путем усреднения соотношения (8) по распре-

делению дебаевских времен $g(\tau)$, которое, согласно [76], имеет следующий вид:

$$g(\tau) = \begin{cases} \frac{\sin(\pi, \beta)}{\pi\tau} \left(\frac{\tau}{\tau_0 - \tau} \right)^\beta & (\tau < \tau_0), \\ 0 & (\tau > \tau_0) \end{cases} \quad (55)$$

Теории переноса электрона в растворителях типа глицерола строятся в соответствии с этими представлениями о природе релаксации поляризации среды. Если принять за основу первую гипотезу о природе соотношения (54), то перенос электрона можно описать в рамках формализма [66], и скорости реакции определяются формулами (46), где $M(\tau)$ находится при помощи соотношений (48), (6) и (54). Интегралы (47) с использованием соотношения (54) были вычислены в работе [74], где в пределе больших энергий активации реакции получено выражение для

$$W_{12}^S = \frac{\sqrt{2}\beta[8kTE_p]^{1/2-1/\beta}}{\Gamma(1/\beta-1/2)[4\Gamma(\beta+1)\varepsilon_\infty/\varepsilon_s]^{1/\beta}} \times \\ \times [|E_0|^{1-2/\beta} + |E_0-2E_p|^{1-2/\beta}]^{-1} \tau_0^{-1} \exp\left(-\frac{E_0^2}{4E_p kT}\right), \quad (56)$$

где $\Gamma(x)$ — гамма-функция [77].

Теория, принимающая за основу вторую гипотезу о природе соотношения (54), была развита в работах [78, 79]. В них показано, что кинетика реакции описывается следующей формулой:

$$n_1(t) = \int_0^\infty \exp[-W_{12}(\tau)] g(\tau) d\tau, \quad (57)$$

где $n_1(t)$ — населенность первого электронного состояния, а $W_{12}(\tau)$ определяется выражением (13). При выводе соотношения (57) предполагалось, что обратной реакцией можно пренебречь.

В [78, 79], исходя из соотношения (57), было предсказано, что в режиме реакции, контролируемой динамикой растворителя, скорость реакции

$$W^{DC} = W_{12}^{NA} \left(\frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_\infty} \frac{\hbar E_p}{4\pi V^2 \tau_0} \right)^\beta. \quad (58)$$

Из (58) вытекают два вывода. Во-первых, скорость реакции зависит от характерного времени релаксации среды τ_0 слабее, чем это было в случае дебаевских растворителей. А во-вторых, скорость реакции в этом пределе пропорциональна, учитывая соотношение (15), $V^{2(1-\beta)}$.

Имеющиеся в наличии экспериментальные данные по внутримолекулярному переносу электрона [80] свидетельствуют скорее в пользу теории [78, 79], чем теории [74]. Действительно, зависимость скорости реакции от τ_0 , наблюдавшаяся в [80], хорошо описывается формулой (58) при изменении τ_0 в пределах двух порядков величины. Хорошо согласуется с экспериментом и зависимость скорости реакции от V , описываемая формулой (58).

Как уже упоминалось, в [54] также наблюдалась пропорциональность скорости реакции $\tau_0^{-\beta}$. Реакция, изучаемая в [54], протекала в глицероле — растворителе типа Кола — Давидсона. Поэтому в [78, 79] эта пропорциональность объяснялась как и в формуле (58). Однако, по-

сколькx пропорциональность скорости реакции $\tau_0^{-\beta}$ была выведена авторами [54] по косвенным соображениям, в настоящее время неясна степень достоверности интерпретации результатов [54] в рамках теории [78, 79].

4. Динамический эффект диффузии поляризации растворителя в скорости электронного переноса

Рассмотренные теории реакций переноса электрона учитывали только реориентационную релаксацию поляризации растворителя. В то же время в некоторых растворителях скорость релаксации поляризации путем самодиффузии диполей среды может быть сопоставима со скоростью релаксации поляризации, связанной с реориентацией молекул растворителя. Теория переноса электрона, учитывающая оба канала релаксации поляризации растворителя, развита в работе [81]. В этой работе показано, что скорость реакции выражается следующей формулой:

$$W_{12} = \frac{W_{12}^{NA}}{1 + W_{12}^{NA}/W_{12}^{ДП}}, \quad (59)$$

где

$$W_{ДП} = \bar{v}_{ef} \frac{|E_0| |E_0 - 2E_p|}{|E_0| + |E_0 - 2E_p|} \frac{1}{(2\pi\Delta^2)^{1/2}} \exp\left(-\frac{E_0^2}{4E_p kT}\right), \quad (60)$$

а

$$\bar{v}_{ef} = v_L + \frac{\epsilon_s}{\epsilon_\infty} D \frac{c_0}{64\pi^4 E_p} \int |\Delta D_q|^2 q^2 dq. \quad (61)$$

В формуле (61) D — коэффициент самодиффузии молекул растворителя, а ΔD_q определен выражением (7).

Соотношение (59) применимо лишь при $V \ll kT$. При условии $V \gg kT$ в [81] для скорости реакции была получена формула, отличающаяся от (25) лишь тем, что v_L заменена на \bar{v}_{ef} . Также найдена [81] удобная для оценок формула для \bar{v}_{ef}

$$\bar{v}_{ef} = v_L + \frac{\epsilon_s}{\epsilon_\infty} D \frac{2,048(R_2^3 + R_1^3)R}{R(R_2 + R_1)R_1^2 R_2^2 - 2R_1^3 R_2^3}, \quad (62)$$

справедливая при $R \gg R_1 + R_2$, где R_1 и R_2 — радиусы реагентов, а R — расстояние между ними.

Оценки, сделанные в [81] по формуле (62), показывают, что в таких растворителях, как метанол и нитробензол, в которых достаточно велики коэффициенты диффузии молекул растворителя и достаточно малы v_L , вклад диффузии поляризации растворителя в \bar{v}_{ef} может стать доминирующим.

III. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Динамические эффекты растворителя, рассмотренные в обзоре, описаны в рамках континуальной модели бесструктурного диэлектрика. В то же время, если размеры реагентов соизмеримы с размерами молекул растворителя, то приближение бесструктурного диэлектрика становится плохим, и необходимо строить теорию переноса электрона на основе учитывающих молекулярную структуру моделей растворителя.

В настоящее время имеются два подхода к учету молекулярной структуры растворителя при построении теории переноса электрона. Первый из них — феноменологический — основан на том факте, что время релак-

сации центра тяжести спектра флуоресценции полярной молекулы, растворенной в данном растворителе, совпадает с ν_s^{-1} , где ν_s^{-1} — эффективная частота флуктуаций поляризации среды, входящая в предэкспоненциальный множитель константы скорости реакции. Такой подход был развит в ряде работ [36–38].

Второй подход к учету молекулярной структуры растворителя в теории переноса электрона основан на различных приближениях теории жидкого состояния. Он, в частности, представлен работой [82], в которой было показано, что при континуальном описании растворителя можно переоценить энергию активации реакции. Однако там же был сделан важный вывод: если рассматривать энергию реорганизации растворителя не как рассчитываемый теоретически, а как извлекаемый из эксперимента подгоночный параметр, то выражения для константы скорости реакции, полученные в рамках континуального приближения, могут великолепно описывать кинетику реакции.

И наконец, отметим, что динамические эффекты растворителя могут проявляться не только в реакциях переноса электрона, но и в более общих реакциях переноса заряда [83–85], и ее детальное обсуждение выходит за рамки данного обзора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Marcus R. A. // J. Chem. Phys. 1956. V. 24. № 5. P. 979.
2. Levich V. G. // Physical chemistry — an advanced treatise/Eds H. Henderson, W. Yost. N. Y.: Acad. Press, 1970. P. 985.
3. Dogonadze R. R., Urushadze Z. D. // J. Electroanal. Chem. 1971. V. 32. N 2. P. 235.
4. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. // Квантовая механика. М.: Наука, 1974. 752 с.
5. Зусман Л. Д. // Теорет. и эксперим. химия. 1979. Т. 15. № 3. С. 227.
6. Zusman L. D. // Chem. Phys. 1980. V. 49. N 2. P. 295.
7. Zusman L. D. // Ibid. 1983. V. 80. N 1. P. 29.
8. Alexandrov I. V. // Ibid. 1980. V. 51. N 3. P. 449.
9. Calef D. F., Wolynes P. G. // J. Phys. Chem. 1983. V. 87. N 18. P. 3387.
10. Зусман Л. Д. // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. № 4. С. 775.
11. Harrer W., Grampp G., Yaenicke W. // Chem. Phys. Lett. 1984. V. 112. N 3. P. 263.
12. Grampp G., Yaenicke W. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1985. V. 81. N 2. P. 1035.
13. Weaver M. J., Gennett T. // Chem. Phys. Lett. 1985. V. 113. N 2. P. 213.
14. Gennett T., Milner D. F., Weaver M. J. // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. N 13. P. 2787.
15. McManis G. E., Golovin M. N., Weaver M. J. // Ibid. 1986. V. 90. N 24. P. 6563.
16. McManis G. E., Mishra A. K., Weaver M. J. // J. Chem. Phys. 1987. V. 86. N 10. P. 5550.
17. Nielson R. M., McManis G. E., Golovin M. N., Weaver M. J. // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. N 12. P. 3441.
18. Kapturkiewicz A., Behr B. // J. Electroanal. Chem. 1984. V. 179. N 2. P. 187.
19. Kapturkiewicz A., Opallo M. // Ibid. 1985. V. 185. N 3. P. 15.
20. Opallo M., Kapturkiewicz A. // Electrochim. Acta. 1985. V. 30. N 10. P. 1301.
21. Opallo M. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1986. V. 82. N 1. P. 339.
22. Kapturkiewicz A., Yaenicke W. // Ibid. 1987. V. 83. N 1. P. 2727.
23. Grampp G., Kapturkiewicz A., Yaenicke W. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1990. V. 94. N 2. P. 439.
24. Fawcett W. R., Colby A. F. // J. Electroanal. Chem. 1989. V. 270. N 3. P. 103.
25. Зусман Л. Д. // Теорет. и эксперим. химия. 1984. Т. 20. № 3. С. 362.
26. Kowert B. A., Marcoux L., Bard A. J. // J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 94. N 16. P. 5538.
27. Зусман Л. Д. // Электрохимия. 1989. Т. 25. № 7. С. 957.
28. Suga K., Aoyagi S. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1973. V. 46. N 3. P. 755.
29. Zhang X., Leddy J., Bard A. J. // J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. N 12. P. 3719.
30. Zhang X., Yang H., Bard A. J. // Ibid. 1987. V. 109. N 7. P. 1916.
31. Huppert D., Kanety H., Kosower E. M. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1982. V. 74. N 2. P. 161.
32. Kosower E. M., Huppert D. // Chem. Phys. Lett. 1983. V. 96. N 4. P. 433.
33. Huppert D., Rentzepis P. M. // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. N 19. P. 5466.
34. Huppert D., Ittah V., Kosower E. M. // Chem. Phys. Lett. 1988. V. 144. N 1. P. 15.
35. Huppert D., Ittah V., Masad A., Kosower E. M. // Ibid. 1988. V. 150. N 3. P. 349.
36. Kahlow M. A., Kang T. J., Barbara P. F. // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. N 4. P. 2373.
37. Kahlow M. A., Kang T. J., Barbara P. F. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. N 26. P. 6452.
38. Kang T. J., Kahlow M. A., Giser D. et al. // Ibid. 1988. V. 92. N 23. P. 6800.

39. Зусман Л. Д. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1975. Т. 69. № 11. С. 1558.
40. Kratmers H. A. // Physica. 1940. V. 7. N 4. P. 284.
41. Morillo M., Cukier R. I. // J. Chem. Phys. 1988. V. 89. N 11. P. 6736.
42. Hynes J. T. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. N 16. P. 3701.
43. Brot C. // Dielectric and related molecular processes. L.: Chem. Soc. 1975. P. 1.
44. Zichi D. A., Ciccotti G., Hynes J. T., Ferrario M. // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. N 17. P. 6261.
45. Rips I., Jortner J. // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. N 2. P. 818.
46. Rips I., Jortner J. // Ibid. 1987. V. 87. N 11. P. 6513.
47. Helman A. B. // Chem. Phys. 1983. V. 79. N 2. P. 235.
48. Rips I., Jortner J. // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. N 4. P. 2090.
49. Овчинников А. А., Овчинникова М. Я. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1969. Т. 56. № 4. С. 1278.
50. Овчинникова М. Я. // Теорет. и эксперим. химия. 1981. Т. 17. № 5. С. 651.
51. Sumi H., Marcus R. A. // J. Chem. Phys. 1986. V. 84. N 9. P. 4894.
52. Nadler W., Marcus R. A. // Ibid. 1987. V. 86. N 7. P. 3906.
53. Huppert D., Rand S. D., Rentzepis P. M. et al. // Ibid. 1981. V. 75. N 12. P. 5714.
54. McGuire M., McLendon G. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. N 12. P. 2549.
55. Helman A. B. // Chem. Phys. 1982. V. 65. N 3. P. 271.
56. Франк-Каменецкий М. Д., Лукашин А. В. // Успехи физ. наук. 1975. Т. 116. № 2. С. 193.
57. Onuchic J. N., Beratan D. N., Hopfield J. J. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. N 16. P. 3707.
58. Onuchic J. N. // J. Chem. Phys. 1987. V. 86. N 7. P. 3925.
59. Jortner J., Bixon M. // Ibid. 1988. V. 88. N 1. P. 167.
60. Zusman L. D. // Chem. Phys. 1987. V. 112. N 1. P. 53.
61. Zusman L. D. // Chem. Phys. Lett. 1982. V. 86. N 5/6. P. 547.
62. Догонадзе Р. Р., Кузнецов А. М. // Электрохимия. 1971. Т. 7. № 2. С. 172.
63. Morgan J. D., Wolynes P. G. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. N 4. P. 874.
64. Garg S. K., Smyth C. P. // Ibid. 1965. V. 69. N 4. P. 1294.
65. Зусман Л. Д. // Теорет. и эксперим. химия. 1983. Т. 19. № 4. С. 413.
66. Sparpaglione M., Mukamel S. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. N 15. P. 3938.
67. Sparpaglione M., Mukamel S. // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. N 5. P. 3263.
68. Fonseca T. // Ibid. 1989. V. 91. N 5. P. 2869.
69. Helman A. B. // Chem. Phys. 1989. V. 133. N 2. P. 271.
70. Белоусов А. А., Кузнецов А. М. // Электрохимия. 1987. Т. 23. № 12. С. 1675.
71. Дажновский Ю. И., Овчинников А. А. // Хим. физика. 1986. Т. 5. № 5. С. 649.
72. Zusman L. D. // Chem. Phys. 1988. V. 119. N 1. P. 51.
73. McManis G. E., Weaver M. J. // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. N 2. P. 912.
74. Sparpaglione M., Mukamel S. // Ibid. 1988. V. 88. N 7. P. 4300.
75. Зусман Л. Д. // Электрохимия. 1988. Т. 24. № 9. С. 1212.
76. Bötcher C. J. F., Bordewijk P. // Theory of electric polarization. Amsterdam: Elsevier, 1978. V. 2. 200 p.
77. Градштейн И. С., Ржик И. М. // Таблицы интегралов сумм, рядов и произведений. М.: Физматгиз, 1963. 1100 с.
78. Rips I., Jortner J. // Chem. Phys. Lett. 1987. V. 133. N 5. P. 411.
79. Rips I., Jortner J. // Chem. J. Quant. Chem. 1987. V. 21. N 2. P. 313.
80. Heitele H., Michel-Beyerle M. E., Finckh P. // Chem. Phys. Lett. 1987. V. 138. N 2. P. 237.
81. Зусман Л. Д. // Хим. физика. 1988. Т. 7. № 10. С. 1347.
82. Calef D. F., Wolynes P. G. // J. Chem. Phys. 1983. V. 78. N 1. P. 470.
83. Van der Zwan G., Hynes J. T. // Ibid. 1982. V. 76. N 6. P. 2993.
84. Van der Zwan G., Hynes J. T. // Chem. Phys. Lett. 1983. V. 101. N 4. P. 367.
85. Zusman L. D. // Chem. Phys. 1990. V. 144. N 1. P. 1.

Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск

Dynamic effects of the solvents of the solvents of the reactions of the electron transfer

Zusman L. D.

Theories of the reactions of the electron transfer in polar solvents, describing the lately revealed dynamic effects of the solvents, as manifested in these reactions, have been examined. Theoretical data on the effects have been compared with the experimental ones, reported in the literature.

The bibliography includes 85 references.