

5. *Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry*. — Berlin; Heidelberg; New York; London; Paris; Tokyo; Hong Kong; Barcelona, 1991.
6. *Grafov A. V., Traldi P., Koval L. I., Battiston G. A. // Rapid Commun. Mass Spectrom.* -1998. -12, № 9. -P. 1281—1286.
7. *Perrett B. S., Stenhouse I. A. // U.K. Atomic Energy Authority, Report AERE — R 6824.* -Harwell, Berkshire (UK). -1971. -16 P.
8. *Графов А. В. // Укр. хім. журн.* -1998. -64, № 5-6. -С. 3—8.
9. *Графов А. В., Брага Ф., Коваль Л. И. и др. // Там же.* -1998. -64, № 7-8. -С. 3—10.
10. *Weigand E. F., Schneider H. J. // Org. Magn. Res.* -1979. -12, № 11. -P. 637—644.
11. *Solladie-Cavallo A., Simon M. C., Fischer J., Decian A. // Bull. Soc. Chim. France.* -1989. -№ 4. -P. 544—548.

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, Київ

Надійшла 21.01.99

УДК 541.127; 536.75

А. И. Карасевский, В. В. Любашенко

ВЛИЯНИЕ КУЛОНОВСКОГО ПОЛЯ РЕАГЕНТОВ НА НЕАДИАБАТИЧЕСКИЙ ПЕРЕНОС ЭЛЕКТРОНА В ПОЛЯРНОЙ СРЕДЕ

Рассмотрен неадиабатический перенос электрона между донором и акцептором в полярной среде. Показано, что вследствие инерционности поляризации среды в первый момент после перехода на акцептор валентный электрон относительно слабо связан с акцепторным центром и оказывается в сильном кулоновском поле ионизированного донора, что приводит к значительной поляризации, а в ряде случаев и к неустойчивости локализованного акцепторного состояния электрона.

При теоретическом описании неадиабатического переноса электрона между донором и акцептором в полярной среде обычно игнорируется поляризация акцепторного состояния электрона сильным кулоновским полем донорного центра, которое возникает в среде сразу после перехода электрона на реагент, т. е. предполагается, что на акцепторе в среде имеется достаточно устойчивое локализованное состояние электрона [1—5]. Однако в случае неадиабатических реакций подбарьерный туннельный перенос электрона происходит за столь короткое время $\tau_e \sim \hbar / \Delta U^* \sim 10^{-15}$ с (ΔU^* — высота потенциального барьера для электрона), что распределение инерционной поляризации, плотности среды, структуры сольватного окружения реагентов и т. п. соответствует первоначальному распределению зарядов донор-акцепторной пары. При этом дополнительное кулоновское поле донорного центра, оставленного электроном, экранируется лишь безынерционной составляющей поляризации среды, тогда как заряд акцептора по-прежнему экранируется ее полной поляризацией, созданной акцепторным центром до перехода электрона. Все это приводит к первоначально слабой связи электрона с акцепторным центром и значительному смещению электронной плотности валентного электрона относительно акцептора в кулоновском поле донорного остова. В ряде случаев эта поляризация столь велика, что акцепторное состояние валентного электрона

оказывается неустойчивым и электрон возвращается на донор.

В данной работе исследуется устойчивость акцепторного состояния валентного электрона во внешнем электрическом поле после его неадиабатического туннельного переноса с донора на акцептор и анализируются возможные факторы, стабилизирующие это состояние.

Гамильтониан, описывающий состояние валентного электрона в полярной среде, имеет вид [3, 4]

$$H_i = H_{0,i} - e \int \delta P(r', t) \nabla_r \left[\frac{1}{|r - r'|} \right] dr', \quad (1)$$

где $H_{0,i} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_{e,i}^0(r)$ — невозмущенный гамильтониан, соответствующий исходному равновесному распределению внутренних параметров вблизи донора ($i = 1$) и акцептора ($i = 2$); $\delta P(r, t) = P(r, t) - P_{0,1}(r)$ — флуктуация поляризации среды от равновесного распределения $P_{0,1}(r)$, созданного полем акцептора, донора и локализованного на доноре электрона, r — радиус-вектор электрона. В рамках маркусовской модели [1—4] флуктуации $\delta P(r, t)$ приводят к дисперсии электронных уровней донора и акцептора, что обеспечивает возможность туннельного перехода электрона с донорного электронного уровня на акцепторный. Волновые функции $\varphi_i(r)$ и электрон-

ные энергии ε_i этих состояний определяются из уравнения

$$H_{0,i} \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r).$$

Потенциальная энергия электрона у донора

$$V_{0,1}(r) = U_{R,1}(r) - \int P_{0,1}(r') \nabla_r \frac{1}{|r-r'|} dr' + eE_2(r) x \quad (2)$$

и акцептора

$$V_{0,2}(r) = U_{R,2}(r) - \int P_{0,1}(r') \nabla_r \frac{1}{|r-r'|} dr' + eE_1(r) x \quad (3)$$

складывается из потенциала ионного остова реагентов $U_{R,i}(r)$, потенциала, созданного полярной средой (интегрирование в (2) и (3) проводится с учетом того, что каждый из реагентов располагается в сферической полости радиуса R_i); предполагается также, что расстояние между донором и акцептором столь велико, что их взаимное влияние проявляется лишь в кулоновском поле $E_i(r)$, создаваемом донором на акцепторе и акцептором на доноре; x — смещение электронной плотности относительно центра реагента.

Потенциал ионного остова реагента $U_{R,i}(r)$ выбирается в виде

$$U_{R,i}(r) = -\frac{Z_i e^2}{\rho_i} + \frac{A_i}{\rho_i} e^{-2(\rho_i/a_i)^2}, \quad (4)$$

где $Z_i e$ — заряд реагента, e — заряд электрона, A_i — константа хартри-фоковского отталкивания электрона от заполненной оболочки реагента, a_i — хартри-фоковский радиус оболочки, $\rho_i = |r - r_b|$, r_i — радиус-вектор реагента. Для каждого конкретного случая параметры A_i и a_i определяются из экспериментальных значений энергии основного и возбужденного состояния валентного электрона на реагенте. Для катионов щелочных металлов значения этих параметров приведены в [6].

Под действием кулоновского поля донора, акцептора и локализованного на доноре электрона в среде устанавливается поляризация $P_{10}(r) = P_{\text{ion}}(r) + P_e[r, \varphi_1]$, инерционная часть которой $P_e[r, \varphi_1]$, связанная с электроном, не успевает измениться в процессе переноса электрона. Дополнительный вклад в потенциальную энергию электрона (2)—(3), связанный с поляризацией среды, можно записать в виде

$$V_p(r) = e \int \frac{\text{div } P_{\text{ion}}(r')}{|r-r'|} dr' + e \int \frac{\text{div } P_e[r', \varphi_1]}{|r-r'|} dr' + V_e^\infty(r, R_2). \quad (5)$$

Последним слагаемым в (5) определяется энергия взаимодействия электрона с электронной поляризацией среды, наведенной этим же электроном при его переходе в полость, содержащую реагент.

В континуальном приближении для среды

$$P_{\text{ion}}(r) = \frac{1}{4\pi} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right) \sum_i \theta(\rho_i - R_i) D_i(r),$$

$$P_e[r, \varphi_1] = \frac{c_0}{4\pi} \theta(\rho_1 - R_1) D_e[r, \varphi],$$

$$P_{\text{ion}}(r) = \frac{1}{4\pi} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right) [\theta(|r-R| - R_1) D_1(r) + \theta(|r-R_2|) D_2(r)]; \quad (6)$$

$$P_e[r, \varphi_1] = \frac{c_0}{4\pi} \theta(|r-R| - R_1) D_e[r, \varphi], \quad (7)$$

где D_i и D_e — индукции кулоновского поля реагентов и электронного облака, локализованного на доноре, соответственно, $R = r_1 - r_2$, ε — диэлектрическая проницаемость среды, $c_0 = 1/\varepsilon_\infty - 1/\varepsilon$ — константа Пекара, ε_∞ — высокочастотная диэлектрическая проницаемость среды, θ — единичная функция Хевисайда. В дальнейшем будем полагать $r_2 = 0$.

В данной работе энергия электрона на акцепторе будет определяться прямым вариационным методом с гауссовской аппроксимацией для волновой функции электрона:

$$\varphi_2^2(r) = \left(\frac{2\beta}{\pi}\right)^{3/2} \exp(-2\beta|r-a|^2), \quad (8)$$

где a — смещение максимума электронной плотности относительно акцепторного центра, β — вариационный параметр.

При вычислении энергии акцепторного состояния в момент прихода электрона на акцептор будем исходить из того, что на кулоновский потенциал $\varphi_2(r) = Z_2 e/r$ акцептора, расположенного в центре полости радиуса R_2 , накладывается потенциал связанных зарядов среды $\rho_b = -\text{div } P(r)$, наведенных полем акцептора на поверхности полости в среде

$$\varphi_{b,\text{ion}}(r) = \begin{cases} -\frac{Z_2 e}{R_2} \left(1 - \frac{1}{e}\right), & r < R_2, \\ -\frac{Z_2 e}{r} \left(1 - \frac{1}{e}\right), & r > R_2. \end{cases} \quad (9)$$

С учетом (3)—(9) энергию валентного электрона в момент прихода на акцептор как функцию вариационных параметров $\gamma = \beta^{1/2} a_2$ и $\zeta = a/a_2$ можно записать в безразмерном виде

$$W(\gamma, \zeta) = \frac{\varepsilon_2 a_2}{Z_2 e^2} = \frac{3a_B \gamma^2}{2Z_1 a_2} + \frac{2\mu^2 \gamma^3}{1 + \gamma^2} \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \times \left[1 - 2\gamma^2 \zeta^2 \frac{1 + \gamma^2/3}{1 + \gamma^2} \right] + \varepsilon_q(\gamma, \zeta) + Q\zeta. \quad (10)$$

Здесь первое слагаемое определяет кинетическую энергию локализованного электрона, a_B — боровский радиус; второе — учитывает хартри-фоковское отталкивание электрона от заполненной оболочки акцептора радиуса a_2 , $\mu = \sqrt{A}/(Z_2 e)$; $\varepsilon_q(\gamma, \zeta)$ — эффективное кулоновское взаимодействие локализованного электрона с заряженным акцепторным центром в среде:

$$\varepsilon_q(\gamma, \zeta) = -\frac{1}{\zeta} \left\{ \operatorname{erf}(\sqrt{2}\delta) - \left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right) \times \left[\frac{1}{4q} \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \left(e^{-2(q+\delta)^2} - e^{-2(q-\delta)^2} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{\delta}{q} - 1\right) \operatorname{erf}(\sqrt{2}(q-\delta)) + \frac{1}{2} \left(\frac{\delta}{q} + 1\right) \operatorname{erf}(\sqrt{2}(q+\delta)) \right] \right\}, \quad (11)$$

где $\delta = \gamma\zeta$, $q = \gamma R_2/a_2$. Последним слагаемым в (10) определяется вклад в энергию электрона, обусловленный поляризацией электронного состояния акцептора внешним кулоновским полем $Q = E_1(R)a_2^2/(Z_2 e)$.

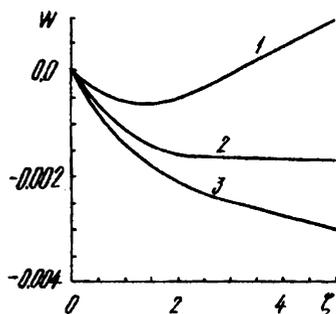


Рис. 1. Зависимость электронной энергии акцепторного состояния W от величины смещения $\zeta = a/a_2$ максимума волновой функции при различных значениях внешнего поля Q : 0.01 (1); 0.00155 (2); 0.0018 (3). Энергия отсчитывается от значения, соответствующего $Q = 0$.

Равновесному локализованному состоянию электрона на акцепторе соответствует минимум (10) по вариационным параметрам γ и ζ . На рис. 1 показана зависимость электронной энергии акцепторного состояния (10) от величины смещения

максимума волновой функции (8) при трех различных значениях поля Q . Из этих результатов следует, что при некоторой величине поля Q_c исчезает минимум по ζ , т.е. наступает срыв локализованного состояния электрона на акцепторе. Очевидно, что величина критического поля Q_c зависит от параметров и структуры акцепторного центра. В рамках континуального приближения для полярной среды такими параметрами являются: радиус R_2 полости в которую заключен реагент, константа хартри-фоковского отталкивания электрона от заполненной оболочки реагента μ , радиус этой оболочки a_2 , диэлектрические проницаемости среды ε , ε_∞ . На рис. 2 приведена зависимость величины Q_c от приведенного радиуса полости R_2/a_2 при трех различных значениях μ . Из этих результатов следует, что гомогенный перенос электрона с донора в устойчивое локализованное состояние на акцепторе, который находится на расстоянии R от донора возможен лишь при достаточно большой величине

$$R \geq R_{\min} = \frac{a_2}{\sqrt{Q_c \varepsilon_\infty}}. \quad (12)$$

Для характерных значений параметров системы: $a_2 = 1 \text{ \AA}$, $\mu = 1.5$, $\varepsilon = 5$, $\varepsilon_\infty = 1.8$, $Z_1 = Z_2 = R_2/a_2 = 1$, получаем $Q_c = 0.00153$, что соответствует $E_1 = 2.1 \cdot 10^6 \text{ В/см}$, и $R_{\min} \approx 20 \text{ \AA}$. В случае более "рыхлой" структуры акцепторного центра $R_2/a_2 = 2$, $Q_c = 0.0057$ ($E_1 = 8 \cdot 10^6 \text{ В/см}$) и $R_{\min} \approx 10 \text{ \AA}$. Для большей наглядности результатов на рис. 2 приведены зависимости равновесного смещения максимума электронной плотности ζ_0 от величины внешнего поля Q , полученные при трех различных значениях радиуса полости R_2/a_2 .

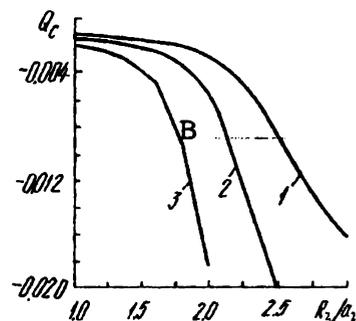


Рис. 2. Зависимость критического поля Q_c от приведенного радиуса полости R_2/a_2 при различных значениях параметра μ : 1 (1); 1.5 (2); 2 (3).

Необходимо также отметить, что кулоновское поле донорного центра в начальный момент после ухода электрона велико. Так, в случае нейтрального донора $E_1(R) = -Z_1 e/(\varepsilon_\infty R^2)$; в случае отрица-

тельно заряженного донора $E_1(R)$ есть поле связанных зарядов от инерционной части поляризации среды, т.е. $E_1(R) = -Z_1 \epsilon_0 / R^2$ и т.п.

Очевидно, что в более устойчивые состояния электрон переходит в случае адиабатических редокс-реакций, когда перенос электрона сопровождается самосогласованной реорганизацией полярной среды, что обеспечивает более сильную связь валентного электрона с акцептором.

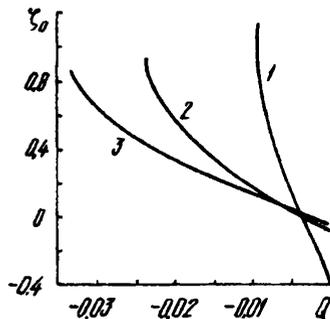


Рис. 3. Зависимость равновесного смещения максимума электронной плотности ζ_0 от величины внешнего поля Q при различных значениях приведенного радиуса полости R_2/a_2 : 2 (1); 2,5 (2); 3 (3).

Как следует из рис. 2, величина Q_c возрастает с увеличением радиуса R_2 полости, в которой находится акцептор. Однако, принимая во внимание, что изменение R_2 , в свою очередь, приводит к значительному сдвигу акцепторного уровня реаген-

Институт общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 15.06.98

УДК 541.128

В. Н. Мищенко, Н. Д. Коновалова, В. М. Огенко

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНОЙ ПЛЕНКИ, НАПОЛНЕННОЙ ИНДИВИДУАЛЬНЫМ И МОДИФИЦИРОВАННЫМ ДИОКСИДОМ ТИТАНА

Показано, что процесс окислительной фотодеструкции полимерных пленок, содержащих функциональные группы и наполненных фотокаталитически активными порошками оксидов переходных металлов, может тормозиться адсорбцией полиеновых соединений, образующихся при разрушении полимеров, на не оптимально кислотных поверхностях наполнителей.

Хлорсодержащие полимеры, помимо других разнообразных сфер применения, широко используются как упаковочные материалы, так как, обладая высокой прочностью, термо-, влаго- и химической стойкостью, повышенной емкостью к красителям, они характеризуются избирательной газопроницаемостью и сохраняют свежими упакованные в них продукты [1].

© В. Н. Мищенко, Н. Д. Коновалова, В. М. Огенко, 2000

та, т.е. флуктуации δR_2 наряду с флуктуациями $\delta P(r)$ могут инициировать туннельный перенос электрона с донора на акцептор, можно предположить, что локальные флуктуации структуры сольватного окружения реагента играют важную роль в протекании редокс-процессов.

РЕЗЮМЕ. Розглянуто неадиабатичний перенос електрону між донором і акцептором у полярному середовищі. Показано, що внаслідок інерційності поляризації середовища в перший момент після переходу на акцептор валентний електрон відносно слабо зв'язаний з акцепторним центром і опиняється в сильному кулонівському полі іонізованого донора, що призводить до значної поляризації, а в деяких випадках і до нестійкості локалізованого акцепторного стану електрону.

SUMMARY. We consider the homogeneous non-adiabatic electron transfer between donor and acceptor in a polar medium. It was shown that due to the retardation of the medium polarization, the electron-acceptor bond is relatively weak just after the electron transfer to the acceptor, and the electron is in a strong Coulomb field of the ionized donor. This leads to a substantial polarization of the acceptor state of the electron, or, in some case, to an instability of the electron acceptor state.

1. Marcus A. A. // Rev. Mod. Phys. -1993. -65. -P. 599—601.
2. Cannon R. D. // Electron transfer reactions. -London: Butterworth, 1980.
3. Овчинникова А. А., Овчинникова М. Я. // ЖЭТФ. -1969. -56. -С. 1278—1281.
4. Догонядзе Р. Р., Кузнецов А. И. // Итоги науки и техники. Сер. физич. химия. Кинетика, т. 2. -М.: ВИНТИ, 1973.
5. Karasevskii A. I., Matjushov D. V., Gorodyskii A. V. // Chem. Phys. 1990. -142. -P. 1—4.
6. Гамбош П. // Статистическая теория атома и ее применение. -М.: Изд-во иностр. литературы, 1951.