

УДК 541.141

АКТИВАЦИОННЫЙ БАРЬЕР РЕАКЦИЙ ФОТОПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА – ИЛЛЮЗИЯ ИЛИ РЕАЛЬНОСТЬ?

М. Г. Кузьмин

(кафедра химической кинетики; kuzmin@photo.chem.msu.ru)

На примере фотопереноса электрона критически обсуждаются существующие экспериментальные доказательства механизмов реакций переноса электрона. Обращается внимание на то, что сама по себе меньшая, по сравнению с диффузионной, величина экспериментальной константы скорости вовсе не свидетельствует о наличии потенциального барьера, а часто связана с образованием интермедиатов в процессе реакции. Рассмотрена модель взаимосогласованного смещения электрона и реорганизации среды, которая, в отличие от общепринятых моделей, более адекватно описывает известные особенности реакций переноса электрона.

Реакции переноса электрона играют существенную роль в химии, биологии и технологии. Изучение механизма этих реакций важно как как с фундаментальной, так и с практической точек зрения [1–5] для создания методов рационального управления химическими реакциями, в частности, в молекулярных устройствах и биологических объектах. Ключевой фактор зависит от условий протекания переноса электрона. Им могут быть реорганизация среды и реагентов, матричный элемент электронного взаимодействия исходного и конечного состояний, адиабатичность, расстояние между реагентами, диффузия реагентов, энергетика реакции, полярность среды и др.

Начнем с критического рассмотрения кинетических критериев, позволяющих более или менее достоверно различать типы механизмов переноса электрона, а в заключение обсудим условия осуществления тех или иных механизмов переноса электрона.

Отличие экспериментальной константы скорости от константы скорости диффузии принято считать свидетельством наличия в данной реакции активационного барьера, т.е. формальной энергии Гиббса активации. Однако экспериментальные данные по зависимости констант скорости тушения возбужденных молекул донорами и акцепторами электрона от температуры показывают, что на самом деле экспериментальная энергия активации тушения часто бывает отрицательной. Эффективная константа скорости тушения при низких температурах оказывается близкой к диффузионной, а с повышением температуры начинает уменьшаться. Формальная энергия активации оказывается иллюзорной и растет с повышением температуры. Эти факты заставляют пересмотреть общепринятую интерпретацию активационного барьера реакций переноса электрона и приводят к заключению о согласованном механизме плавного смещения электрона и реорганизации среды и реагентов без заметного потенциального барьера, способном приводить к образованию интермедиатов с частичным переносом заряда. Рассматриваются причины, следствия и условия осуществления такого согласованного механизма.

Эффективные константы скорости и энергии активации

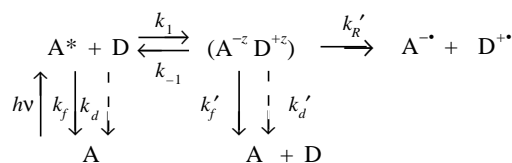
Очень удобно анализировать механизм переноса электрона на примере фотохимических реакций по нескольким

причинам. Во-первых, фотохимические и люминесцентные методы позволяют сравнительно просто измерять константы скорости быстрых реакций и поэтому большинство имеющихся в литературе экспериментальных данных относятся именно к переносу электрона с участием возбужденных молекул. Во-вторых, этими методами можно наблюдать образование интермедиатов в таких реакциях и изучать непосредственно кинетику их образования и превращений. Наблюдаемая эффективная константа скорости взаимодействия возбужденных молекул A^* с реагентом D выражается как

$$k_{\text{App}} = (\phi_0/\phi - 1)/\tau_0[D], \quad (1)$$

где ϕ_0 и ϕ – квантовые выходы флуоресценции флуорофора A в отсутствие и в присутствии реагента D (тушителя флуоресценции), τ_0 – время жизни возбужденных молекул A^* в отсутствие D . Наблюдаемая константа скорости k_{App} может рассматриваться как истинная константа скорости взаимодействия A^* с D только в случае простого механизма прямого скачкообразного переноса электрона.

В последнее время появилось достаточно много данных, свидетельствующих о сложности механизма переноса электрона и возможности образования в качестве интермедиатов возбужденных комплексов с переносом заряда ($A^{-z}D^{+z}$), называемых эксиплексами [6–12]. Рассмотрим стандартную кинетическую схему реакции переноса электрона между возбужденной молекулой и молекулой донора или акцептора электрона, протекающей через образование такого интермедиата



Здесь k_1 и k_{-1} – константы скорости образования эксиплекса и его диссоциации на исходные компоненты, k_f и k'_f – константы скорости испускания фотонов возбужденными молекулами флуорофора A^* и эксиплексом, k_d и k'_d – константы скорости безызлучательной гибели A^* и эксиплекса (внутренней и интеркомбинационной

конверсии), соответственно, k_r' – константа скорости диссоциации эксиплекса на ион-радикалы. В этой схеме возбужденные молекулы являются акцептором электрона, а реагент (так называемый тушитель флуоресценции) – донором. Приведенная кинетическая схема полностью соответствует и такому случаю, когда возбужденные молекулы являются донором электрона, а реагент – акцептором. При этом эффективная константа скорости выражается следующим образом:

$$k_{\text{App}} = (\varphi_0/\varphi - 1)/\tau_0[D] = k_1/(1 + k_{-1}\tau'_0), \quad (2)$$

где $\tau'_0 = 1/(k_f' + k_d' + k_r')$ – время жизни эксиплекса, $\tau_0 = 1/(k_f + k_d)$.

Важно проанализировать, как зависят наблюдаемые константы скорости k_{App} от энтальпии и энтропии активации реакций образования интермедиата и его превращений. Представив константы скорости в виде

$$\ln k_1 = \ln k_1^0 - \Delta H_1^\ddagger / RT, \quad (3)$$

$$\ln k_{-1} = \ln k_{-1}^0 - \Delta H_{-1}^\ddagger / RT, \quad (4)$$

$$\ln(1/\tau'_0) = \ln k_0' - \Delta H_{\text{Ex}}^\ddagger / RT, \quad (5)$$

где $\Delta H_{\text{Ex}}^\ddagger$ – средняя энтальпия активации превращений (гибели) интермедиата, а предэкспоненты k_1^0 , k_{-1}^0 и k_0' включают в себя энтропии соответствующих реакций, в соответствии со схемой имеем:

$$\begin{aligned} \ln k_{\text{App}} &= \ln\{(\varphi_0/\varphi - 1)/\tau_0[Q]\} = \ln k_1 - \ln(1 + k_{-1}\tau'_0) = \\ &= \ln k_1^0 - \Delta H_1^\ddagger / RT - \ln\{1 + (k_{-1}^0/k_0') \exp[-(\Delta H_{-1}^\ddagger - \\ &- \Delta H_{\text{Ex}}^\ddagger)/RT]\} = A + C/T - \ln[1 + B \exp(D/T)], \end{aligned} \quad (6)$$

где $A = \ln k_1^0$, $B = (k_{-1}^0/k_0')$, $C = -\Delta H_1^\ddagger / R$,

$$D = (\Delta H_{\text{Ex}}^\ddagger - \Delta H_{-1}^\ddagger)/R.$$

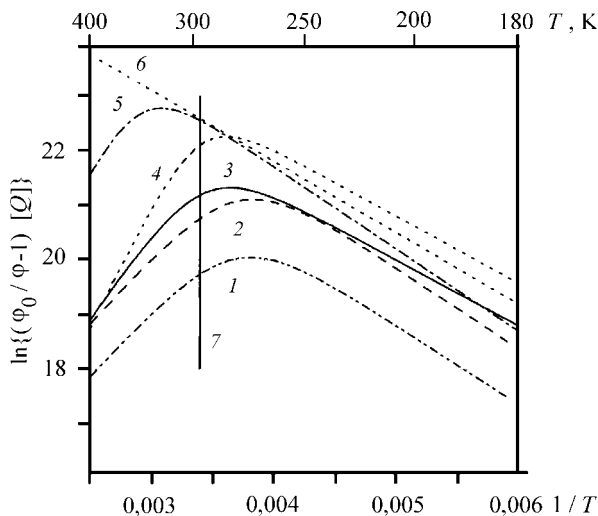


Рис. 1. Экспериментальная зависимость логарифма эффективной константы скорости $k_{\text{App}}\tau_0 = (\varphi_0/\varphi - 1)/[D]$ от обратной температуры для тушения возбужденных молекул 1,12-бенперилена 1,2,4-триметоксибензолом ($\Delta G_{\text{et}}^* = -0,01$ эВ) (1), 9-цианфенантрена 1,3,5-триметоксибензолом ($\Delta G_{\text{et}}^* = -0,02$ эВ) (2) и 1,3,5-триметоксибензолом ($\Delta G_{\text{et}}^* = -0,06$ эВ) (3), 9-цианантрацена 1,6-диметоксинафталином ($\Delta G_{\text{et}}^* = -0,06$ эВ) (4) и 1,8-диметоксинафталином ($\Delta G_{\text{et}}^* = -0,10$ эВ) (5) в бутиронитриле [13–15]; (6) – константа скорости диффузии в бутиронитриле ($\ln k_{\text{diff}} = 27 - 1300/T$); вертикальная прямая (7) соответствует комнатной температуре (293 К)

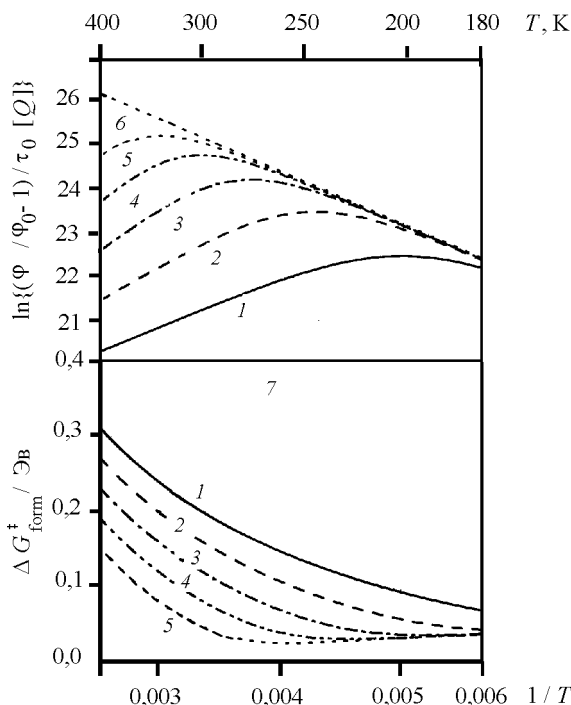


Рис. 2. Моделированная зависимость логарифма эффективной константы скорости $k_{\text{App}} = (\varphi_0/\varphi - 1)/\tau_0[D]$ (вверху) и формальной энергии Гиббса активации $\Delta G_{\text{form}}^+ = RT \ln [(k_{\text{B}}T/h)(k_{\text{diff}}/k_{\text{App}} - 1)/k_{\text{sep}}]$ (внизу) от обратной температуры для тушения возбужденных молекул ($\Delta H_1^\ddagger = 0,1$ эВ; $\Delta H_{\text{Ex}}^\ddagger = 0,1$ эВ, $(\Delta S_{\text{Ex}}^\ddagger - \Delta S_{-1}^\ddagger) = -1$ мЭВ/К; $k_{\text{diff}} = 4 \cdot 10^{12} \cdot \exp(-0,1/RT)$ М⁻¹ с⁻¹; $k_{\text{sep}} = 6 \cdot 10^{12} \cdot \exp(-0,1/RT)$ с⁻¹; $R = 86,2$ мкэВ): $\Delta H_{\text{Ex}}^* = -0,20$ (1), $-0,24$ (2), $-0,28$ (3), $-0,32$ (4), $-0,36$ (5) эВ; (6) – константа скорости диффузии ($\ln k_{\text{diff}} = 29 - 1160/T$); вертикальная прямая (7) соответствует комнатной температуре (293 К)

На рис. 1 представлены в качестве примера температурные зависимости $\ln\{(\varphi_0/\varphi - 1)/\tau_0[Q]\}$ для ряда донорно-акцепторных систем [13–15]. Типичной является колоколообразная зависимость, где левая (высокотемпературная) ветвь отвечает равновесию между интермедиатом и исходными реагентами ($k_{-1}\tau'_0 \gg 1$), а правая (низкотемпературная) ветвь – кинетическому контролю образования интермедиата ($k_{-1}\tau'_0 \ll 1$). При этом k_{App} и φ_0/φ достигают максимума вблизи температуры $T_{\text{max}} \approx -D/\ln B$. Наклон высокотемпературной ветви составляет $-(\Delta H_{\text{Ex}}^\ddagger + \Delta H_{\text{Ex}}^*)$, где $\Delta H_{\text{Ex}}^* = (\Delta H_1^\ddagger - \Delta H_{-1}^\ddagger) < 0$ – энтальпия образования интермедиата, а наклон правой ветви – энтальпия активации образования интермедиата с обратным знаком $-\Delta H_1^\ddagger < 0$.

При этом оказывается, что наклоны низкотемпературных ветвей для всех представленных на рис. 1 систем близки между собой и к энергии активации диффузии в используемом растворителе. Таким образом, в низкотемпературной области реакция контролируется диффузией реагентов, а не потенциальным барьером реакции. В высокотемпературной области эффективная энергия активации оказывается отрицательной, потенциальный барьер реакции – ниже энергии активации диффузии реагентов, а скорость реакции контролируется отношением $k_{-1}\tau'_0$ констант скорости превращения интермедиата и его распада на исходные реагенты (A^* и D).

Физический смысл падения константы скорости с ростом температуры можно понять на основании рис. 2. В реальных системах для изменения энтальпии образования эксиплекса ΔH_{Ex}^* приходится менять реагенты и/или растворитель, что вызывает некоторые изменения в коэффициентах диффузии, ΔH_1^\ddagger , $\Delta H_{\text{Ex}}^\ddagger$, ΔS_1^\ddagger и $\Delta S_{\text{Ex}}^\ddagger$. На рис. 2 приведены результаты моделирования зависимости $\ln k_{\text{App}}$ от температуры, когда можно избирательно варьировать только ΔH_{Ex}^* . При этом наглядно видно, что в области низких температур константы скорости k_{App} одинаковы и равны константе скорости диффузии, а с уменьшением ΔH_{Ex}^* точка максимума, где начинается падение k_{App} , смещается в сторону более высоких температур. Падение k_{App} связано с увеличением произведения $k_{-1}\tau'_0$, которое становится > 1 при $T > T_{\text{max}}$, и тогда

$$\ln k_{\text{App}} \approx \ln(k_0' k_1^0 / k_{-1}^0) - (\Delta H_{\text{Ex}}^* + \Delta H_{\text{Ex}}^\ddagger) / RT, \quad (7)$$

т.е. k_{App} имеет отрицательный температурный коэффициент в том случае, когда энтальпия активации превращения эксиплекса $\Delta H_{\text{Ex}}^\ddagger$ меньше, чем $-\Delta H_{\text{Ex}}^*$. В нижней части рис. 2 приведены формальные энергии Гиббса активации $\Delta G_{\text{Form}}^\ddagger = RT \ln [(k_{\text{B}} T / h) (k_{\text{Diff}} / k_{\text{App}} - 1) / k_{\text{Sep}}]$, где k_{Diff} и k_{Sep} – константы скорости диффузионного образования и разделения контактной пары реагентов, k_{B} и h – постоянные Больцмана и Планка. Видно, что $\Delta G_{\text{Form}}^\ddagger$ не является постоянной, а растет с повышением температуры, постепенно достигая величины $(\Delta G_{\text{Ex}}^* + \Delta G_{\text{Ex}}^\ddagger)$.

Для большинства экспериментально исследованных систем константы скорости переноса электрона измеряли вблизи комнатной температуры, а максимум скорости находился в области отрицательных температур, так что $\Delta G_{\text{Form}}^\ddagger$ растет с увеличением ΔG_{et}^* и $-\Delta H_{\text{Ex}}^*$. На рис. 3 представлены зависимости $\Delta G_{\text{Form}}^\ddagger$ и эффективной энтальпии активации тушения $\Delta H_{\text{Q}}^\ddagger$ (определенной из

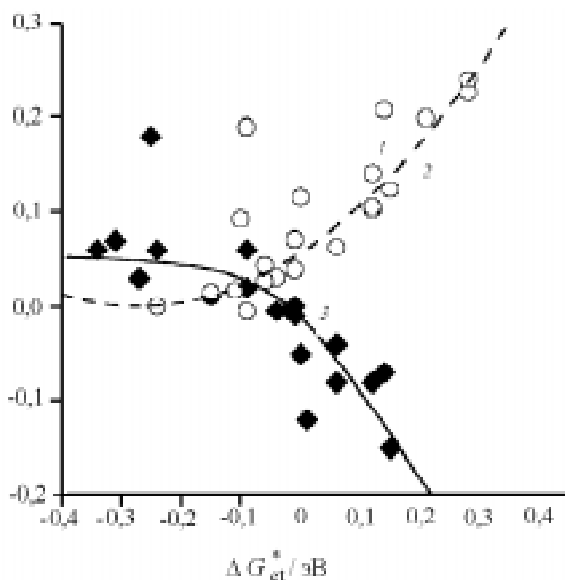


Рис. 3. Экспериментальная зависимость $\Delta G_{\text{Form}}^\ddagger$ (1) и $\Delta H_{\text{Q}}^\ddagger$ (2) от ΔG_{et}^* [10, 11, 16–19]; пунктирная кривая (3) соответствует уравнению Маркуса $\Delta G_{\text{Form}}^\ddagger = (\lambda/4) (1 + \Delta G_{\text{et}}^* / \lambda)^2$; $\lambda = 0,32$ эВ

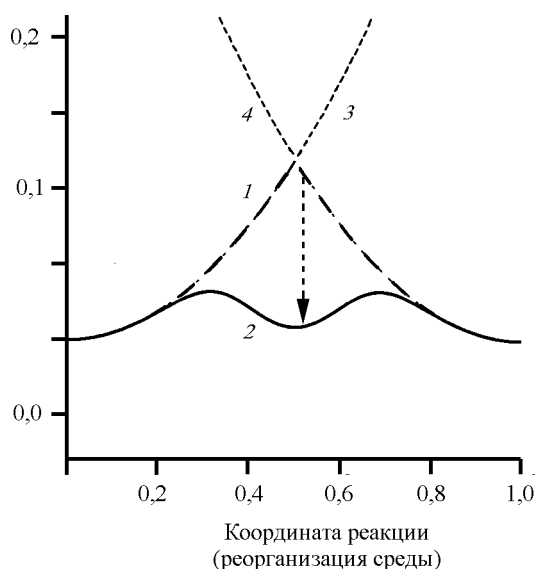


Рис. 4. Схема изменения потенциальной энергии в процессе переноса электрона согласно модели прямого полного переноса электрона с предварительной реорганизацией среды и реагентов ($H_{12} < 0,02$ эВ) (1) и модели согласованного смещения электрона и реорганизации среды ($H_{12} = 0,2$ эВ) (2) для изоэнергетической реакции ($\Delta G_{\text{et}} = 0$); (3) и (4) – термы реагентов и продуктов

температурной зависимости $\ln k_{\text{App}}$) от движущей силы переноса электрона в возбужденном состоянии ΔG_{et}^* для значительного числа донорно-акцепторных систем. Показано, что хотя экспериментальные значения $\Delta G_{\text{Form}}^\ddagger$ хорошо соответствуют уравнению Маркуса [1] $\Delta G_{\text{Form}}^\ddagger = (\lambda/4)(1 + \Delta G_{\text{et}}^* / \lambda)^2$, в области $\Delta G_{\text{Form}}^\ddagger > 0,1$ эВ экспериментальные энтальпии активации ($\Delta H_{\text{Q}}^\ddagger$), определяемые по наклону графика зависимости $\ln k_{\text{App}}$ от $1/T$, отрицательны, т.е. перенос электрона протекает через образование интермедиата без заметного потенциального барьера. При $\Delta G_{\text{et}}^* < -0,1$ эВ величины $\Delta H_{\text{Q}}^\ddagger$ практически равны энтальпии активации диффузии, а при $\Delta G_{\text{et}}^* > -0,1$ эВ падают ниже нуля из-за образования интермедиата. При этом $\Delta H_{\text{Q}}^\ddagger$ хорошо описываются рассмотренной схемой, учитывающей конкуренцию превращения эксиплекса и его диссоциации на исходные компоненты. Таким образом, при анализе механизма реакций переноса электрона на основании экспериментальных данных (по зависимости k_{App} от ΔG_{et}^*) следует проявлять очень большую осторожность. Необходимо измерять не только k_{App} , но и их температурную зависимость, чтобы убедиться в наличии или отсутствии реального потенциального барьера реакции.

Роль электронного смешивания исходного и конечного состояний

Природа энергии активации согласно классической концепции Маркуса [1–2,], заключается в необходимости затраты энергии на частичную реорганизацию среды и ядерной конфигурации реагентов в процессе переноса электрона. Дело в том, что движущая сила переноса электрона ΔG_{et}^* относится к равновесным состояниям

реагентов и продуктов, которые для реакций, связанных с переносом заряда, существенно различаются между собой как ядерной конфигурацией, так и структурой сольватной оболочки. Такую реорганизацию реагентов и среды отражает координата реакции. В случае переноса электрона между незаряженными молекулами реагентов, приводящему к разделению зарядов, координатой реакции может служить степень поляризации сольватной оболочки реагентов. Чтобы мог произойти скачкообразный перенос электрона от донора к акцептору, необходимо предварительно так реорганизовать среду и реагенты, чтобы уровни электрона в доноре и акцепторе оказались одинаковыми. Для иллюстрации причины появления потенциального барьера на пути реакции на рис. 4 приведены типичные потенциальные кривые для реагентов (3) и продуктов (4), подобные тем, которые были приведены в [1], а затем многократно воспроизводиться в различных публикациях, посвященных теории переноса электрона. При этом переходное состояние считают близким к точке пересечения термов исходного и конечного состояний, а энергия активации зависит (полагая параболическую зависимость энергии от реорганизации среды) от движущей силы переноса электрона ΔG_{et} и от энергии реорганизации λ следующим образом:

$$\Delta G^\ddagger = (\lambda/4)(1 + \Delta G_{et}/\lambda)^2. \quad (8)$$

Необходимо отметить, что Маркус предусмотрительно использовал в своем уравнении не энтальпию, а свободную энергию Гиббса активации, что позволило ему рассматривать константы скорости реакций $k = (k_B T/h) \exp(-\Delta G^\ddagger/RT)$, игнорируя их зависимость от температуры, хотя, строго говоря, поверхности потенциальной энергии связаны непосредственно с энтальпией, а не с энергией Гиббса. Такая модель неявно игнорирует возможность смешивания исходного и конечного состояний еще до достижения точки пересечения термов, т.е. полагает, что величина матричного элемента электронного взаимодействия этих состояний достаточно мала ($H_{12} < 0,05$ эВ). Действительно, для реакций переноса электрона между сольватами неорганических ионов (в частности, аквакомплексами) в полярных растворителях, для которых и была первоначально предложена теория Маркуса, электронное взаимодействие H_{12} мало из-за слабого перекрытия орбиталей, экранируемых внутренней координационной сферой таких сольватов. В таком случае перенос электрона может происходить путем предварительной реорганизации среды и реагентов и последующего скачкообразного переноса электрона, а не одновременного смещения электронной плотности и реорганизации среды и реагентов, согласованных между собой. Однако эту модель стали распространять на все реакции переноса электрона, невзирая на то, что в реакциях между молекулами ненасыщенных органических соединений или координационных соединений с ненасыщенными лигандами значение H_{12} может достигать 0,2–0,4 эВ, т.е. быть сравнимым с энергией реорганизации.

Смешивание исходного и конечного состояний приводит к существенному понижению энергии ($-H_{12}$) и постепенному смещению электронной плотности от донора

к акцептору. Так, энергия смешанного состояния U_1 в вакууме и заряды на взаимодействующих молекулах z выражаются следующим образом:

$$U_1 = (H_{11} + H_{22})/2 - [(H_{11} - H_{22})^2/4 + H_{12}^2]^{1/2}, \quad (9)$$

$$z = 1/[1 + H_{12}^2/(H_{11} - U_1)^2], \quad (10)$$

где H_{11} и H_{22} – энергии исходного и конечного состояний. В диэлектрических средах должны происходить согласованное смещение электрона и реорганизация среды. При этом можно использовать модель взаимосогласованной поляризации эксиплекса и среды, разработанную нами ранее для описания спектральных свойств эксиплексов [14, 20, 21]. В этой модели исходят из энергетических уровней исходного, локально возбужденного состояния (LE) H_{11}^0 (контактной пары реагентов) и состояния с полным переносом заряда (СТ) H_{22}^0 (контактной ион-радикальной пары) в вакууме. При образовании эксиплекса с частичным переносом заряда происходит поляризация сольватной оболочки, приводящая к понижению уровня СТ-состояния по отношению к его положению в вакууме на величину разности энергии U_s (> 0), затраченной на поляризацию сольватной оболочки, и энергии U_μ (< 0) взаимодействия диполя эксиплекса $\mu' = z\mu_0$ (где $\mu_0 \approx 13\text{--}15$ Дебай = $(5\text{--}6) \cdot 10^{-29}$ Кл – дипольный момент контактной ионной пары [22–26]) с электрическим полем сольватной оболочки. Уровень LE-состояния при этом повышается по сравнению с энергией свободных реагентов A^* и D на сумму величин U_s и энергии отталкивания a между молекулами реагентов на расстоянии, соответствующем равновесному расстоянию в ион-радикальной паре:

$$H_{11} = H_{11}^0 + U_s + a, \quad (11)$$

$$H_{22} = H_{22}^0 + U_s - U_\mu. \quad (12)$$

Энергия эксиплекса U_{Ex} и степень переноса заряда z могут быть выражены в неявном виде как функции U_s , U_μ , a и двух параметров, характеризующих данный эксиплекс: разности энергий LE и СТ состояний в вакууме ($H_{11}^0 - H_{22}^0$) и энергии H_{12} электронного взаимодействия этих состояний

$$H_{22}^0 - H_{11}^0 = H_{12}^2/(H_{11} - U_{Ex}) - (H_{11} - U_{Ex}) - U_\mu \quad (13)$$

или

$$H_{11}^0 - H_{22}^0 = H_{12} [1/(1/z-1)^{1/2} - (1/z-1)^{1/2}] - U_\mu. \quad (14)$$

Уровень H_{22}^0 для СТ-состояния в вакууме фактически соответствует расстоянию r_e максимального сближения противоположно заряженных ионов донора и акцептора электрона в контактной ионной паре, когда сила электростатического притяжения равна силе межмолекулярного отталкивания. При рассмотрении взаимодействия между молекулами компонентов эксиплекса целесообразно использовать потенциал, аналогичный потенциалу Леннарда–Джонса, но содержащий в первом члене в соответствии с законом Кулона первую степень расстояния между молекулами ($U_A(r) = -Az^2/r$, где z – заряды молекул). Тогда для энергии отталкивания при равновесном расстоянии имеем $U_R(r_e) = -az^{2n/(n-1)}$, где n – показатель степени во втором члене потенциала $U_R(r) = B/r^n$, и a – определяемый экспериментально параметр, зависящий от A , B

и n . При обычно используемой в потенциале Леннарда-Джонса величине $n = 12$ $2n/(n-1) = 2,2$ и можно приближенно считать что $U_R(r_c) \approx az^2$.

Смешивание СТ- и LE-состояний, приводящее к образованию эксиплекса, требует, чтобы межмолекулярные расстояния в этих состояниях были одинаковы и, следовательно, энергия LE-состояния оказывается выше энергии H_{11}^0 разделенной пары молекул донора и акцептора, одна из которых находится в электронно возбужденном состоянии на величину, равную a . Необходимо учитывать, что сила электростатического притяжения в эксиплексе с частичным переносом заряда уменьшается по сравнению с контактной ионной парой, равновесное межмолекулярное расстояние возрастает до r_c' , а энергия отталкивания падает до величины $U_R(r_c') \approx az'^2$. При этом разность частот испускания A^* и эксиплекса $h\Delta\nu = h(\nu - \nu')$, а также энтальпия образования эксиплекса $\Delta H_{\text{Ex}}^* = -(H_{11}^0 - U_{\text{Ex}})$ выражаются следующим образом:

$$h\Delta\nu = H_{12}/(1/z - 1)^{1/2} - U_S(z, n^2), \quad (15)$$

$$\Delta H_{\text{Ex}}^* = -H_{12}/(1/z - 1)^{1/2} + U_S(z, \epsilon) + a z^2, \quad (16)$$

где $U_S(z, \epsilon)$ – энергия поляризации сольватной оболочки, зависящая от степени переноса заряда в эксиплексе z и от диэлектрической проницаемости среды ϵ , а $U_S(z, n^2)$ – составная часть этой энергии, связанная с высокочастотной составляющей диэлектрической проницаемости, равной квадрату показателя преломления n .

Для аналитического описания зависимости H_{00} , H_{11} , и H_{22} от μ' и полярности среды необходимо конкретизировать вид зависимости $U_S(z, \epsilon)$, $U_S(z, n^2)$ и U_μ от ϵ , n^2 и z . Для иллюстрации можно использовать простейшую континуальную диэлектрическую модель в линейном приближении в виде уравнения Кирквуда [27]. В такой модели $U_S = z^2(\mu_0^2/\rho^3)f(\epsilon)$, а $U_\mu = -2z(\mu_0^2/\rho^3)f(\epsilon)$, где ρ – радиус полости среды, в которой находится рассматриваемый диполь $\mu' = z\mu_0$. В работе [21] было показано, что в качестве $f(\epsilon)$ лучше использовать функцию Лоренца $f(\epsilon) = (1/2)(\epsilon - 1)/(\epsilon + 1)$, а не функцию Кирквуда $f(\epsilon) = (\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$. Тогда

$$H_{22}^0 - H_{11}^0 = H_{12} [1/(1/z - 1)^{1/2} - (1/z - 1)^{1/2}] - 2z(\mu_0^2/\rho^3)f(\epsilon), \quad (17)$$

$$h\Delta\nu = H_{12}/(1/z - 1)^{1/2} - z^2(\mu_0^2/\rho^3)f(n^2), \quad (18)$$

$$\Delta H_{\text{Ex}}^* = -H_{12}/(1/z - 1)^{1/2} + z^2 m f(\epsilon) + a z^2 \quad (19)$$

или

$$H_{22}^0 - H_{11}^0 = H_{12}^2/(H_{11} - U_{\text{Ex}}) - (H_{11} - U_{\text{Ex}}) - 2z(\mu_0^2/\rho^3)f(\epsilon), \quad (20)$$

$$h\Delta\nu = (H_{11} - U_{\text{Ex}}) - (\mu_0^2/\rho^3)f(n^2)/[1 + H_{12}^2/(H_{11} - U_{\text{Ex}})^2], \quad (21)$$

$$\Delta H_{\text{Ex}}^* = -(H_{11} - U_{\text{Ex}}) + [a + (\mu_0^2/\rho^3)f(\epsilon)]/[1 + H_{12}^2/(H_{11} - U_{\text{Ex}})^2]. \quad (22)$$

Как показали исследования спектров и энтальпий образования эксиплексов [13–15, 20, 21], параметры H_{12} ,

$m = (\mu_0^2/\rho^3)$ и a варьируют в довольно широких пределах: 0,15–0,5; 0,4–1,5 и 0,1–0,6 эВ соответственно, а разность $(H_{22}^0 - H_{11}^0)$ пропорциональна ΔG_{et}^* . Среднее значение m близко к данным для эксиплексов с полным переносом заряда, а значения H_{12} соответствуют типичным значениям матричного элемента для комплексов с переносом заряда. Именно взаимная зависимость вклада СТ-состояния в электронную структуру эксиплекса и энергетической щели между LE- и СТ-состояниями и является причиной взаимосогласованной поляризации среды и эксиплекса, что обеспечивает своего рода обратную связь между ними. При увеличении полярности среды уменьшается энергетическая щель между LE- и СТ-состояниями, а также увеличивается вклад СТ-состояния (z) в электронную структуру эксиплекса, что в свою очередь вызывает возрастание поляризации среды. При определенных условиях это вызывает очень резкий рост z при сравнительно небольших изменениях энергетической щели $(H_{11}^0 - H_{22}^0)$ или полярности среды.

На рис. 5 представлены результаты моделирования зависимости энтальпии образования эксиплексов ΔH_{Ex}^* , энергии Гиббса активации ΔG^\ddagger и эффективных констант скорости тушения k_{App} (в полярной среде, $\epsilon = 30\text{--}40$) от

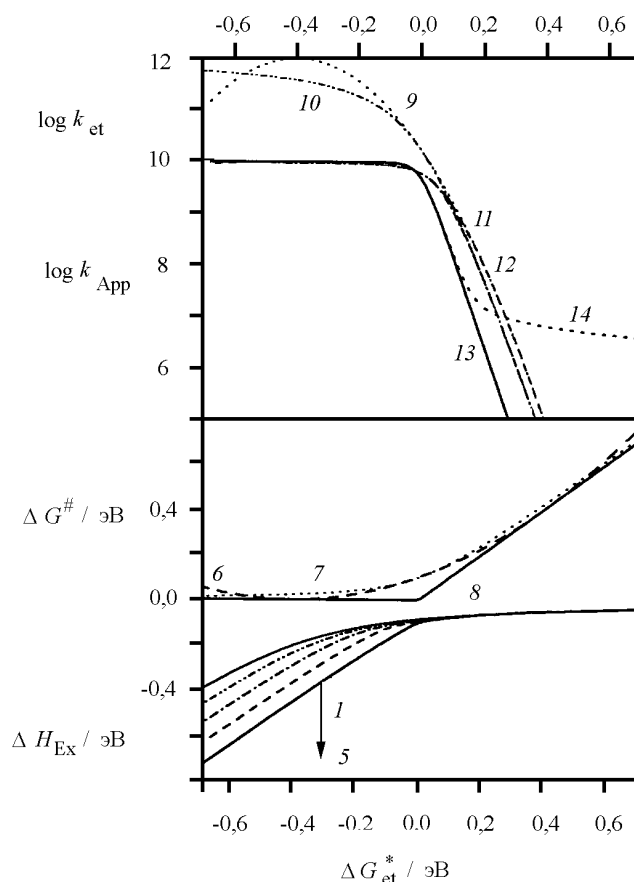


Рис. 5. Моделированная зависимость энергии эксиплекса (1–5), энергии активации по Маркусу (6) и Веллеру (7), констант скорости переноса электрона в контактной паре (9 и 10) и эффективной константы скорости тушения возбужденных молекул (11–14) от ΔG_{et}^* ; согласно моделям Маркуса (6, 9, 11), Веллера (7, 10, 12) и промежуточного образования эксиплекса (13, 14); $(\mu_0^2/\rho^3)f(\epsilon) = 0$ (вакуум) (1), 0,1 (2), 0,2 (3), 0,3 (4), 0,4 (5), $H_{12} = 0,2$ эВ, $k_d' = 0$ (13), $2 \times 10^{10} \text{ c}^{-1}$ (14); (8) – термодинамический предел для ΔG^\ddagger

ΔG_{et}^* в соответствии с моделью взаимосогласованного смещения электрона и реорганизации среды, а также уравнениями Маркуса и Веллера [24]. Видно, что в области $\Delta G_{\text{et}}^* < 0$ константы скорости тушения лимитируются диффузией реагентов, а при $\Delta G_{\text{et}}^* > 0$ начинается падение k_{App} , причем расхождения между всеми тремя моделями сначала не слишком велики. Однако модель взаимосогласованного смещения электрона и реорганизации среды способна объяснить наблюдаемое экспериментально прекращение падения k_{App} при сильно положительных ΔG_{et}^* . Это связано с тем, что диссоциация на ион-радикалы – продукты полного переноса электрона – является отнюдь не единственным путем гибели эксиплекса. С такой диссоциацией конкурируют внутренняя конверсия в основное электронное состояние и особенно интеркомбинационная конверсия в триплетное состояние. Известно, что при тушении флуоресценции многих ароматических молекул донорами или акцепторами электрона квантовый выход триплетных состояний не уменьшается, а, напротив, даже возрастает [11, 29]. Квантовый выход ион-радикалов, как правило, заметно меньше единицы, причем он сначала несколько растет при возрастании ΔG_{et}^* , а затем резко падает при $\Delta G_{\text{et}}^* > 0$ [30, 31]. В этой области гибель эксиплекса и тушение возбужденных молекул происходят в основном при интеркомбинационной конверсии, для которой характерны константы скорости порядка 10^6 – 10^7 с⁻¹. Именно к такой величине и стремятся эффективные константы тушения во многих системах с $\Delta G_{\text{et}}^* > 0$ [11, 29, 30].

Экспериментальные данные показывают, что энтальпия образования интермедината по абсолютной величине оказывается выше энтальпии активации его превращений. Иными словами, формально можно говорить о низкой энтальпии и большой энтропии активации, о глубокой, но весьма узкой долине на поверхности потенциальной энергии, соответствующей реорганизации среды и реагентов, согласованной с перемещением заряда между донором и акцептором. В этом плане большая часть энергетических диаграмм, используемых при обсуждении переноса электрона относится фактически не к потенциальной энергии, а к свободной энергии Гиббса. Следует подчеркнуть, что хотя зависимость наблюдаемой константы скорости от движущей силы реакции оказывается при определенных допущениях близкой для обеих моделей, между ними имеются принципиальные различия. Эти различия приводят к тому, что модель прямого переноса электрона (после предварительной реорганизации среды и реагентов) не способна объяснить ряд наблюдаемых характерных особенностей реакций переноса электрона, которые естественным образом следуют из концепции согласованного смещения электрона и реорганизации среды, подразумевающей отсутствие существенных потенциальных барьеров на пути реакции:

1) отрицательный температурный коэффициент константы скорости переноса электрона, возникающий за счет того, что энтальпия активации превращения эксиплекса оказывается ниже энтальпии активации его диссоциации на исходные компоненты;

2) повышение квантового выхода триплетных состояний при тушении возбужденных синглетных состояний



Рис. 6. Механизмы переноса электрона в зависимости от расстояния r между реагентами (и $H_{12} \sim \exp(-r)$) и движущей силы переноса электрона ΔG_{et}

донорами и акцепторами электрона за счет интеркомбинационной конверсии в эксиплексе;

3) возможность существования констант скорости тушения возбужденных молекул донорами и акцепторами электрона, превышающих термодинамический предел для переноса электрона, за счет побочных путей дезактивации эксиплекса;

4) сравнительно слабое влияние полярности среды на константы скорости k_{App} в области $\Delta G_{\text{et}}^* > 0$ (скорее всего за счет сравнительно слабой зависимости ΔH_{Ex}^* от полярности среды в этой области);

5) значительный разброс величин констант скорости тушения в области $\Delta G_{\text{et}} = 0,0 \pm 0,1$ эВ за счет заметных вариаций параметров H_{12} и $m = (\mu_0^2 / \rho^3)$.

Конечно, имеется довольно много реакций переноса электрона, обладающих весьма высокими энергиями активации и очень малыми константами скорости, которым соответствует механизм прямого полного переноса электрона с предварительной реорганизацией среды и реагентов. В первую очередь это реакции координационных соединений и сольватов неорганических ионов в полярных средах.

Таким образом, многочисленные экспериментальные данные свидетельствуют в пользу механизма взаимосогласованного смещения электрона и реорганизации среды для реакций с $\Delta G_{\text{et}}^* > -0,2$ эВ, которые лимитируются не диффузией, а кинетическими факторами. Смещение электронной плотности от донора к акцептору оказывается настолько согласованным с реорганизацией среды и ядерной конфигурации реагентов, что существенного потенциального барьера на пути реакции не возникает. В реакциях переноса электрона между незаряженными молекулами в области $\Delta G_{\text{et}}^* > 0,2$ эВ для переноса электрона требуется достаточно тесное сближение реагентов, поскольку энергия конечного СТ-состояния обратно пропорциональна расстоянию между донором и акцептором электрона. Для молекул ароматических соединений,

имеющих достаточно протяженные π -системы, или для координационных соединений с неопределенными лигандами характерны достаточно большие значения матричных элементов электронного смешивания исходного и конечного состояний (H_{12}). При этом возникает возможность образования достаточно устойчивого интермедиата – эксиплекса с частичным переносом заряда. Следует ожидать, что первоначальная модель Маркуса, предполагающая малое смешивание состояний, будет справедлива в случае либо молекул насыщенных соединений, не содержащих π - или p -орбиталей, либо координационных соединений с насыщенными лигандами, а также при достаточно больших расстояниях между реагирующими молекулами. Последний случай требует настолько отрицательных значений ΔG_{et}^* , что реакции лимитируются диффузией, а не кинетическими факторами. Иными словами, часто нормальная область Маркуса оказывается скрытой под диффузионным пределом.

Не слишком заметные различия эффективных констант скорости, получаемые для разных типов механизмов, а также использование ΔG^\ddagger вместо ΔH^\ddagger фактически скрывали существующие противоречия между моделью и истинной природой реакции, вследствие чего авторы пытались приписывать малые значения k_{App} наличию потенциального барьера, не вникая в истинную природу процесса. Только измерение энthalпии активации и температурной зависимости констант скорости выявляют эти противоречия и позволяют их понять.

На рис. 6 показано, в каких условиях различные факторы оказываются ключевыми, определяющими скорость переноса электрона. Значения матричных элементов смешивания электронных волновых функций H_{12} падают примерно экспоненциально с расстоянием между молекулами. При больших ($> 0,5$ нм) расстояниях и достаточной экзоэргичности процесса ($< -0,5$ эВ) происходит так называемое туннелирование электрона [32]. При этом константа скорости падает экспоненциально с расстоянием $k_{et} = v_0 \exp(-2r/a)$ с показателем a примерно равным $0,1$ нм. Частотный фактор v_0 для разных реакций варьирует в очень широких пределах (в основном 10^{12} – 10^{15} с $^{-1}$, но иногда от 10^6 до 10^{20} с $^{-1}$). Высокая экзоэргичность требуется для компенсации различия конфигураций реагентов и сольватной оболочки.

Активационный механизм прямого полного переноса электрона с предварительной реорганизацией среды и реагентов может действовать при $H_{12} < 0,05$ эВ, расстоянии между реагентами в диапазоне $0,4$ – $0,6$ нм и $\Delta G_{et} < -0,2$ эВ. Однако в этой области при энергии реорганизации $\lambda < 0,4$ эВ константы скорости собственно переноса электрона в контактной паре превышают 10^{12} с $^{-1}$ и реакции контролируются диффузией, а не кинетическими факторами.

Таким образом, механизм Маркуса часто оказывается скрытым под диффузионным пределом. Только для тех реакций, где в силу слабого перекрытия орбиталей донора и акцептора электрона $H_{12} < 0,05$ эВ, а энергия реорганизации в силу определенных структурных особенностей реагентов (в частности, малого радиуса неорганических ионов) превышает $0,4$ эВ, можно надежно наблюдать этот механизм.

Аналогичная проблема возникает и для так называемой «инвертированной области Маркуса» для сильно экзоэргических реакций, когда согласно простой модели термов можно ожидать уменьшения, а не увеличения константы скорости реакции с уменьшением ΔG_{et} . После долгих поисков такие реакции действительно были обнаружены, но не для разделения зарядов при взаимодействии незаряженных молекул между собой, а для рекомбинации зарядов при взаимодействии противоположно заряженных ион-радикалов. Однако встает вопрос, связан ли этот эффект действительно с ростом потенциального барьера (энергии активации) или просто аналогичен уменьшению вероятности безызлучательных переходов с ростом энергетической щели при воздействии Франк–Кондоновского фактора. В настоящее время не хватает экспериментальных данных, чтобы решить этот вопрос, поскольку практически все опубликованные измерения проводили лишь при постоянной температуре.

Убедиться в наличии или отсутствии истинного потенциального барьера в каждой конкретной реакции переноса электрона и использовать эти данные для верификации тех или иных теоретических моделей можно лишь после экспериментального исследования температурной зависимости измеряемых констант скорости реакции, а не просто исходя из самих величин констант скорости. В связи со сложностью механизма тушения люминесценции нельзя использовать получаемые таким путем константы скорости также и для оценки редокс-потенциалов возбужденных молекул и тушителей.

Для органических молекул и координационных соединений, содержащих ароматические лиганды, следует ожидать, что значения H_{12} будут достаточно большими ($> 0,1$ эВ), способными обеспечить постепенную согласованную реорганизацию среды и реагентов по мере возрастания H_{12} при сближении реагентов и смещении электрона от донора к акцептору. В то же время для координационных соединений и сольватов неорганических ионов (в частности аква-комплексов, на примере которых и была развита первоначальная теория Маркуса) величина H_{12} может быть достаточно мала ($< 0,05$ эВ) и перенос электрона действительно может происходить путем предварительной реорганизации среды и реагентов с последующим скачкообразным переносом электрона, а не одновременного смещения электронной плотности и реорганизации среды и реагентов, согласованных между собой.

В наиболее важном и интересном диапазоне слабо экзоэргических и слабо эндоэргических реакций, контролируемых кинетическими факторами, следует ожидать механизма взаимосогласованного смещения электрона и реорганизации среды, способного обеспечить не только низкие потенциальные барьеры, но и возможность сопряжения с другими химическими реакциями в процессе достаточно медленного по молекулярным масштабам перераспределения электронной плотности при наличии достаточно долгоживущих интермедиатов (до 100 нс).

Следует подчеркнуть, что этот механизм должен действовать не только для реакций возбужденных молекул, но и для реакций, протекающих в основном электронном состоянии. Единственное различие – это отсутствие возможности безызлучательной дезактивации интермедиата

(внутренней и интеркомбинационной конверсии). Зато в силу возможного значительно большего времени жизни интермедиата расширяются возможности для сопряжения переноса электрона с другими типами реакций (перенос

протона, разнообразные гетеролитические реакции и т.п.). Это особенно важно для сложных органических и биохимических реакций и реакций в организованных молекулярных системах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 99-03-32337).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Marcus R.A.* // J. Phys. Chem. 1956. **24**. P. 966.
2. *Marcus R.A.* // Pure Appl. Chem. 1997. **69**. P. 13
3. *Rehm D., Weller A.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1969. В. **73**. S. 834.
4. Photoinduced Electron Transfer / Ed. by M.A. Fox and M.Chanon. Amsterdam, 1988.
5. Electron Transfer in Inorganic, Organic and Biological Systems. Advances in Chemistry Series. **228**. 1991.
6. *Kuzmin M.G.* // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 1996. **102**. P. 51.
7. *Кузьмин М.Г., Садовский Н.А.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1995. **36**. С. 169.
8. *Hubig S.M., Kochi J.K.* // J. Am. Chem. Soc. 1999. **121**. P. 1688.
9. *Kikuchi K., Niva T., Nakahashi Y., Ikeda H.* // Chem. Phys. Lett. 1990. **173**. P. 421.
10. *Кузьмин М.Г., Садовский Н.А., Вайнштейн Ю.А., Соловейчик О.М.* // Хим. высок. энерг. 1992. **26**. С. 522.
11. *Вайнштейн Ю.А., Садовский Н.А., Кузьмин М.Г.* // Хим. высок. энерг. 1994. **28**. С. 244.
12. *Baggott J.E., Pilling N.J.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1983. **79**. P. 221.
13. *Догадкин Д.Н., Соболева И.В., Кузьмин М.Г.* // Хим. высок. энерг. 2001 (в печати).
14. *Соболева И.В., Долотова Е.Н., Кузьмин М.Г.* // Хим. высок. энерг. 2001 (в печати).
15. *Догадкин Д.Н., Соболева И.В., Кузьмин М.Г.* // Хим. высок. энерг. 2001 (в печати).
16. *Sadovskii N.A., Kuzmin M.G., Goerner H., Schaffner K.* // Chem. Phys. Lett. 1998. **282**. P. 456.
17. *Weller A.* // Z. Phys. Chem., N.F. 1982. **130**. S. 129.
18. *Kitamura N., Obata R., Kim H.-B., Tazuke S.* // J. Phys. Chem. 1987. **91**. P. 2033.
19. *Садовский Н.А., Куценко О.И., Вайнштейн Ю.И., Кузьмин М.Г.* // ЖФХ. 1996. **70**. С. 1861.
20. *Кузьмин М. Г.* // ЖФХ. 1999. **73**. С. 1809.
21. *Кузьмин М.Г., Соболева И.В.* // ЖФХ. 2001. **75** (в печати).
22. *Beens H., Knibbe H., Weller A.* // J. Chem. Phys. 1967. **47**. P. 1183.
23. *Gould I.R., Young R.H., Mueller L.J., Albrecht A.C., Farid S.* // J. Am. Chem. Soc. 1994. **116**. P. 8188.
24. *Knibbe H., Rollig K., Schafer F.P., Weller A.* // J. Chem. Phys. 1967. **47**. P. 1183.
25. *Mataga N., Okada T., Yamamoto N.* // Bull. Chem. Soc., Japan. 1966. **39**. P. 2562.
26. *Smirnov S.N., Brown C.L.* // Chem. Phys. Lett. 1994. **217**. P. 167.
27. *Kirkwood J.G.* // J. Chem. Phys. 1934. **2**. P. 351.
28. *Rehm D., Weller A.* // Isr. J. Chem. 1970. **8**. P. 259.
29. *Вайнштейн Ю.И., Садовский Н.А., Кузьмин М.Г., Плюснин Н.Ф., Гривин В.П.* // Хим. высок. энерг. 1996. **30**. С. 403.
30. *Kikuchi K., Takahashi Y., Hoshi M., Niwa T., Katagiri T., Miyashi T.* // J. Phys. Chem. 1991. **95**. P. 2378.
31. *Kikuchi K.* // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 1992. **65**. P. 149.
32. *Замараев К.И., Хайрутдинов Р.Ф., Жданов В.П.* Туннелирование электрона в химии. Новосибирск, 1985.

Поступила в редакцию 05.04.01