

ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ  
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

УДК 544.43

ПРОЯВЛЕНИЕ ДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРИТЕЛЯ  
В РЕАКЦИЯХ ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА

© 2013 г. В. В. Юданов, В. А. Михайлова\*, А. И. Иванов

Волгоградский государственный университет

\*E-mail: mikhailova.va@volsu.ru

Поступила в редакцию 27.04.2012

В работе продемонстрирована возможность многоканальной стохастической модели адекватно описывать основные кинетические закономерности, наблюдаемые в реакциях термического переноса электрона. Показано, что раствороконтролируемый режим может реализовываться в нормальной маркусовской области, а в инвертированной области он почти полностью подавляется реорганизацией высокочастотных колебательных мод. Дано количественное описание непрерывного перехода между этими режимами в окрестности безактивационной области. Установлено, что динамические свойства растворителя проявляются не только в зависимости скорости переноса электрона от времени релаксации среды  $\tau_L$ , но и в законе энергетической щели, сдвигая положение максимума эффективной константы скорости в область более сильной экзергоничности реакции. Данное смещение зависит от времени продольной релаксации среды. В медленных растворителях максимальное значение константы скорости переноса электрона может превышать величину  $1/\tau_L$  на несколько порядков.

*Ключевые слова:* колебательная релаксация, реорганизация среды, динамический эффект растворителя.

DOI: 10.7868/S0207401X13050129

ВВЕДЕНИЕ

Стохастический подход к описанию кинетики межмолекулярного и внутримолекулярного переноса электрона (ПЭ) в полярных средах, разработанный в начале 1980-х годов [1–4], позволил рассмотреть в рамках единой модели неадиабатический и раствороконтролируемый режимы реакций ПЭ и переход между ними. Этот подход стал естественным развитием маркусовской теории ПЭ, последовательно учитывающей формирование энергетического барьера, разделяющего состояния реагентов и продуктов, обусловленного реорганизацией растворителя [5]. В частности, удалось связать динамику доставки реагентов в реакционную зону (область пересечения термов реагентов и продуктов, рис. 1) с динамическими характеристиками растворителя. В рамках стохастической теории было показано, что при достаточно большой величине параметра электронной связи,  $V_{el}$ , скорость реакции контролируется динамикой растворителя. В случае дебаевских растворителей она обратно пропорциональна времени продольной диэлектрической релаксации растворителя,  $\tau_L$ , и верхним пределом скорости является величина  $1/\tau_L$ . Этот эффект получил название “динамический эффект растворителя” (ДЭР). Для реакций ПЭ этот вы-

вод был подтвержден в серии экспериментальных исследований [6–9]. Обзор более ранних экспериментальных исследований представлен в работе [4].

Более поздние систематические исследования ПЭ показали, что скорость ПЭ может превышать верхний предел  $1/\tau_L$ , устанавливаемый стохастической теорией, в 50–1000 раз [10–13]. Кроме того, экспериментальные зависимости скорости ПЭ от времени релаксации растворителя оказались значительно слабее предсказываемых теорией.

Анализ показал, что ДЭР наблюдался только для реакций ПЭ, протекающих в нормальной маркусовской области. Для реакций, протекающих в безактивационной или инвертированной областях, он практически отсутствовал [14]. Отсюда следует, что механизмы ПЭ в нормальной и инвертированной областях должны иметь существенные различия. Таким образом, эти эксперименты поставили вопрос о механизмах подавления ДЭР в инвертированной области.

В работе [14] на основании этого был сделан вывод, что стохастические теории ПЭ, основанные на определяющей роли реорганизации среды, и все их модификации, учитывающие реорганизацию внутримолекулярных мод [15–24] при-