

ROZDZIAŁ 14. SUPLEMENT 3

TEORIA TACHIYI PRZENIESIENIA ELEKTRONU

Ważny wyróżnik: różnica potencjałów na donorze i akceptorze

Uczony japoński Masanori Tachiya podał teorię alternatywną¹ w stosunku do ogólnie przyjętej teorii Marcusa. Poważną wadą tej ostatniej jest to, że nie wnika w molekularną strukturę rozpuszczalnika. Tymczasem pokazano, że wtedy, gdy rozpuszczalnik wiąże się z akceptorem lub donorem wiązaniami wodorowymi, teoria ośrodka ciągłego źle opisuje rzeczywistość.

Teoria Tachiya uwzględnia molekularną strukturę rozpuszczalnika i pozwala wykorzystać takie techniki, jak dynamika molekularna.

Założmy, że w polarnym rozpuszczalniku mamy obojętny donor D i akceptor A pozostające w stałej odległości R . Polarne molekuly rozpuszczalnika znajdują się w ciągłym chaotycznym ruchu termicznym. Założmy, że w tym tańcu nie zmieniają one swojego rozkładu ładunku. Gdy rozpatrzemy jakieś jedno ich położenie, potrafimy rozsądnie obliczyć potencjał elektrostatyczny (patrz p.14.5.1 w podręczniku) pochodzący od molekuł rozpuszczalnika w punkcie odpowiadającym środkowi donora² (V_D) i w punkcie odpowiadającym środkowi akceptora (V_A)³. Dla każdego położenia molekuł rozpuszczalnika obliczymy liczbę $e(V_D - V_A) \equiv e \Delta V$. Na podstawie definicji potencjału elektrostatycznego eV_D oznacza energię coulombowskiego oddziaływania ładunku $+e$, umieszczonego na donorze, z molekułami wody, a $-eV_A$ jest energią coulombowskiego oddziaływania ładunku $-e$, umieszczonego na akceptorze, z molekułami wody.

Razem więc $e \Delta V$ to energia elektrostatycznego oddziaływania molekuł rozpuszczalnika z D^+ i A^- . Molekuly rozpuszczalnika w swoim tańcu tworzą coraz to inne wartości zmiennej losowej $e \Delta V$. W szczególności mogą na przykład stworzyć bardzo dla elektronu niekorzystny potencjał na donorze i bardzo korzystny na akceptorze, a to może zachęcić elektron do skoku. Można uważać $e \Delta V$ za *kolektywną współzrędną molekuł rozpuszczalnika* (q). Nie jest bowiem istotne, jakie są konkretne położenia molekuł wody, ważne, że ich rolę w procesie przeniesienia elektronu jest wykreowanie odpowiedniego $e \Delta V$.

¹M. Tachiya, *J. Phys. Chem.*, **97** (1993) 5911.

²Ten środek to, powiedzmy, środek ciężkości.

³Na przykład, gdyby rozpuszczalnikiem była woda, moglibyśmy wykorzystać jeden z istniejących modeli wody w mechanice molekularnej. Na kilku centrach w pojedynczej molekułce wody, powiedzmy na atomach wodoru i tlenu, zlokalizowano tam cząstkowe ładunki (ich suma jest zerem) produkujące zbliżony do prawdziwego potencjał elektrostatyczny w pobliżu takiej molekułki. Ponieważ wiemy z rozdz. 13, że oddziaływanie elektrostatyczne jest addytywne, a tylko je zamierzamy uwzględnić (zaniedbujemy indukcję), dalej już jest prosto. Jeśli na przykład w jakimś modelu molekułki wody mamy na atomach ładunki Q_1, Q_2, Q_3 na pierwszej molekułce, Q_4, Q_5, Q_6 na drugiej itd., to

$$V_D = \sum_{i=1}^6 \frac{Q_i}{r_{iD}}, \quad V_A = \sum_{i=1}^6 \frac{Q_i}{r_{iA}},$$

gdzie r to odpowiednie odległości ładunków od środka donora i od środka akceptora.

Zmienna losowa $e\Delta V$ ma pewien rozkład gęstości prawdopodobieństwa $\phi(e\Delta V)$, przy czym⁴ $\int \phi(x) dx = 1$.

W zasadzie nie powinno być problemu ze znalezieniem tego rozkładu w dynamice molekularnej (rozdz. 7 w podręczniku)⁵. Jasne, że ten rozkład jest inny, gdy donor i akceptor są obojętne, i zupełnie inny, gdy mamy już D^+ i A^- . Możemy więc, przy pewnym małym wysiłku w dynamice molekularnej, dysponować oboma rozkładami $\phi_{DA}(e\Delta V)$ i $\phi_{D+A^-}(e\Delta V)$. Tachiya po raz pierwszy zwrócił uwagę na ważność tych rozkładów.

Warunek konieczny na przeniesienie elektronu

Przed przeniesieniem elektronu ich energie można⁶ zapisać w postaci

$$E_{DA} = E_D + E_A + E_{\text{int}}(DA) + E_{D,\text{rp}} + E_{A,\text{rp}} + E_{\text{rp-rp}},$$

gdzie E_D i E_A oznaczają odpowiednio energie izolowanych D i A, $E_{\text{int}}(DA)$ jest energią ich oddziaływania (w próżni) ze sobą, $E_{D,\text{rp}}$ i $E_{A,\text{rp}}$ to energie oddziaływania odpowiednio D i A z molekułami rozpuszczalnika, a $E_{\text{rp-rp}}$ to energia oddziaływań molekuł rozpuszczalnika ze sobą, odpowiadająca jakimś konkretnym zamrożonym pozycjom tych molekuł. Założymy, że oddziaływanie obojętnych D i A oraz ich oddziaływanie z rozpuszczalnikiem jest do zaniedbania w porównaniu z podobnymi członami dla jonów:

$$E_{\text{int}}(DA) + E_{D,\text{rp}} + E_{A,\text{rp}} = 0.$$

Ostatecznie więc mamy dla obojętnej pary DA przybliżenie:

$$E_{DA} = E_D + E_A + E_{\text{rp-rp}}.$$

Przenieśmy teraz elektron. Zakładamy, że elektron przenosi się błyskawicznie i jądra w tym czasie nie zdążą się ruszyć (przybliżenie adiabatyczne). Natomiast inne elektrony zdążą zareagować na tę zmianę.

Mamy zatem energię opisaną równaniem

$$E_{D+A^-} = (E_D + \mathcal{I}) + (E_A - \mathcal{A}) + E_{\text{int}}(D^+ A^-) + E_{D^+,\text{rp}} + E_{A^-,\text{rp}} + \delta + E_{\text{rp-rp}} + \Delta E_{\text{rp-rp}},$$

w którym

- $(E_D + \mathcal{I})$ to energia układu D^+ (bo \mathcal{I} oznacza potencjał jonizacji D),
- $(E_A - \mathcal{A})$ to energia układu A^- (bo $\mathcal{A} > 0$ oznacza powinowactwo elektronowe akceptora A),

⁴ $\phi(x_0) dx$ jest prawdopodobieństwem tego, że spojrzymy na nasz układ i zastaniemy x z przedziału $(x_0, x_0 + dx)$.

⁵Najpierw szatkujemy oś $e\Delta V$ na małe przedziały. Potem umawiamy się, że co ileś kroków dynamiki zatrzymujemy się („zdjęcie” układu w biegu). Dla każdego takiego „zdjęcia” obliczamy wartość $e\Delta V$ i zaznaczamy kreską ten przedział na osi, któremu odpowiada to właśnie $e\Delta V$. Gdy liczba zdjęć jest już bardzo duża, powstały histogram $e\Delta V$ aproksymujemy gładką funkcją, normalizujemy do jedności i $\phi(e\Delta V)$ jest gotowe!

⁶W przybliżeniu addytywności oddziaływań.

- $E_{\text{int}}(\text{D}^+\text{A}^-)$ to energia oddziaływania D^+ z A^- ,
- $E_{\text{D}^+, \text{rp}} + E_{\text{A}^-, \text{rp}}$ to energia elektrostatycznego oddziaływania D^+ i A^- z molekułami rozpuszczalnika *ustawionymi identycznie jak przed przeniesieniem elektronu i niespolaryzowanymi elektronowo*,
- δ jest dodatkiem do powyższej energii pochodzącym od polaryzacji elektronowej,
- $\Delta E_{\text{rp-rp}}$ to zmiana oddziaływania molekuł rozpuszczalnika ze sobą wskutek ich polaryzacji *elektronowej* przez D^+ i A^- .

Energia oddziaływania jonów może być aproksymowana przez coulombowskie oddziaływanie punktowych ładunków odległych o R (j.at):

$$E_{\text{int}}(\text{D}^+\text{A}^-) = -e^2/R,$$

a energia solwatacji pary jonów D^+ i A^- może być przedstawiona jako

$$\Delta g_{\text{solv}} = E_{\text{D}^+, \text{rp}} + E_{\text{A}^-, \text{rp}} + \delta + E_{\text{rp-rp}},$$

przy czym oddziaływanie jonów z unieruchomionymi i niespolaryzowanymi molekułami rozpuszczalnika to

$$E_{\text{D}^+, \text{rp}} + E_{\text{A}^-, \text{rp}} = e\Delta V.$$

Stąd

$$\Delta g_{\text{solv}} = e\Delta V + g_{s,e},$$

przy czym

$$g_{s,e} = \delta + E_{\text{rp-rp}},$$

gdzie $g_{s,e}$ oznacza energię polaryzacji elektronowej rozpuszczalnika przez parę D^+A^- , a R jest wzajemną odległością środków donora i akceptora.

Mamy tu najważniejsze człony energii oddziaływania:

- molekuły rozpuszczalnika oddziałują elektrostatycznie ze sobą, *tak jak przedtem*⁷,
- trzeba się napracować, żeby zjonizować donor (stąd \mathcal{I}),
- zyskujemy na powinowactwie elektronowym akceptora (więc \mathcal{A}),
- molekuły rozpuszczalnika oddziałują z ładunkami $+1$ na donorze i -1 na akceptorze (stąd mamy $e\Delta V$),
- powstałe ładunki $+1$ i -1 polaryzują *chmury elektronowe* rozpuszczalnika (mamy więc solwatację *elektronową*: $g_{s,e} < 0$),
- ładunki $+1$ i -1 oddziałują ze sobą coulombowsko.

⁷Zakładamy, że ich polaryzacja elektronowa wchodzi do osobnego członu $g_{s,e}$.

Wszystko się zgadza.

Przeniesienie elektronu *może* zajść (warunek konieczny), gdy energia substratów równa się energii produktów, czyli gdy

$$E_{D+A^-} - E_{DA} \equiv \Delta E = \mathcal{I} - \mathcal{A} - \frac{e^2}{R} + e\Delta V + g_{s,e} = 0.$$

Zachodzi to wtedy, gdy $e\Delta V$ przechodzi przez pewną szczególną wartość: $e\Delta V^\#$, spełniającą równanie:

$$e\Delta V^\# = -\mathcal{I} + \mathcal{A} + \frac{e^2}{R} - g_{s,e}.$$

Stała szybkości przeniesienia elektronu

Wyobraźmy sobie rejon uniknięcia przecięcia krzywych adiabatycznych (tzn. DA i D^+A^-). Powstaje proste pytanie, co się dzieje, gdy kolektywna współrzędna⁸ q zmienia się tam i z powrotem w pobliżu rejonu krytycznego (obszar „przecięcia”). Wtedy nastąpi (obraz adiabatyczny), czy nie nastąpi przejście elektronu (obraz diabatyczny)? Co się stanie w każdym konkretnym przypadku przejścia układu przez krytyczny obszar — nie potrafimy powiedzieć. Raz będzie tak, a drugi raz inaczej. Możemy tylko ustalić statystykę tych zdarzeń, a ona jest przewidywalna. Odległość dwóch krzywych adiabatycznych w miejscu uniknięcia przecięcia wynosi, jak wyprowadziliśmy to w rozdz. 6 podręcznika, $2|H_{12}| \equiv 2J$. Cośkolwiek można tu przewidzieć nawet bez obliczeń. Na przykład wiadomo, że im większe J , tym bardziej prawdopodobne powinno być przejście elektronu między D i A. Landau⁹ i Zener¹⁰ wyprowadzili użyteczny wzór na prawdopodobieństwo przejścia elektronu¹¹:

$$P(e\Delta V) = 1 - \exp \left[- \frac{2\pi J^2}{\hbar \left| \frac{d\Delta E}{dt} \right|} \right],$$

w którym ΔE jest różnicą energii D^+A^- i energii DA¹². Zwróćmy uwagę, że w wyrażeniu na ΔE , jeśli założyć słabą zależność $g_{s,e}$ od czasu¹³, to jedyną wielkością zmienną w czasie jest $e\Delta V$. Dlatego pochodna w mianowniku jest pochodną $e\Delta V$ po czasie!

⁸Opisująca konfigurację rozpuszczalnika.

⁹L. Landau, *Fiz. żurn.*, **2** (1932) 46. Lew Landau (1908–1968), rosyjski fizyk teoretyk, profesor Uniwersytetu Moskiewskiego. Rozwinął mechanikę kwantową, fizykę ciała stałego, teorię nadpłynności. W 1938 roku przewidział istnienie gwiazd neutronowych. Za prace nad nadciekłością helu w roku 1962 otrzymał nagrodę Nobla. Razem z Lifszycem napisał znaną serię książek z dziedziny fizyki teoretycznej.

¹⁰C. Zener, *Proc. Roy. Soc. London A*, **137** (1933) 696, 660.

¹¹Jest to wzór przybliżony; w literaturze podanych jest kilka innych wzorów opartych na trochę innych założeniach. Prawdopodobieństwo przejścia elektronu jest to prawdopodobieństwo przejścia na inną krzywą diabatyczną, czyli prawdopodobieństwo *pozostania na niższej* w skali energii krzywej adiabatycznej. Wyprowadzenie wzoru Landaua–Zenera znajduje się w książce H. Eyring, J. Walter, G. F. Kimball, „Chemia kwantowa”, PWN, Warszawa 1961, s. 421.

¹²Dla danej konfiguracji molekuł rozpuszczalnika, czyli dla danej wartości zmiennej kolektywnej $q = e\Delta V$.

¹³Jest w tym założeniu sens, bo polaryzacja elektronowa jest słabo zależna od orientacji molekuł wody, poza tym orientacje te się uśredniają w zbiorze molekuł oddziałujących z akceptorem i donorem.

Dalej, J jest zwykle małe i dlatego można powyższy eksponent rozwinąć w szereg Taylora; otrzymujemy przybliżenie¹⁴:

$$P\left(\frac{de\Delta V}{dt}\right) \approx \frac{2\pi J^2}{\hbar \left|\frac{de\Delta V}{dt}\right|}.$$

Stała szybkości przeniesienia elektronu jest to prawdopodobieństwo przeniesienia przypadające na jednostkę czasu¹⁵. Jest ono iloczynem prawdopodobieństw trzech niezależnych zdarzeń:

- prawdopodobieństwa, że $e\Delta V$ przechodzi w *jednostce czasu* przez pewną szczególną wartość: $e\Delta V^\#$, gwarantującą równość energii substratów i produktów¹⁶,
- prawdopodobieństwa $P\left(\frac{de\Delta V}{dt}\right)$, że elektron zdąży, czyli pozostanie na tej samej hiperpowierzchni *adiabatycznej*¹⁷ przy szybkości¹⁸ $\frac{d(e\Delta V)}{dt}$,
- prawdopodobieństwa, że możemy mieć do czynienia właśnie z taką wartością $\frac{de\Delta V}{dt}$. To prawdopodobieństwo otrzymamy ze znormalizowanego rozkładu $u(x)$ zmiennej losowej $x = \frac{de\Delta V}{dt}$, który musimy określić z dynamiki molekularnej.

Ponieważ musimy uwzględnić wszystkie możliwe szybkości przejścia $\frac{de\Delta V}{dt}$, po tej właśnie zmiennej nasz rezultat scałkujemy. Otrzymamy wyrażenie na stałą szybkości reakcji przeniesienia elektronu¹⁹:

$$\begin{aligned} k &= \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ \phi_{\text{DA}}(e\Delta V^\#) \left| \frac{de\Delta V}{dt} \right| \right\} \left\{ P\left(\frac{de\Delta V}{dt}\right) \right\} \left\{ u\left(\frac{d(e\Delta V)}{dt}\right) d\left(\frac{d(e\Delta V)}{dt}\right) \right\} = \\ &= \phi_{\text{DA}}(e\Delta V^\#) \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ \left| \frac{de\Delta V}{dt} \right| \right\} \left\{ \frac{2\pi J^2}{\hbar \left|\frac{de\Delta V}{dt}\right|} \right\} \left\{ u\left(\frac{d(e\Delta V)}{dt}\right) d\left(\frac{d(e\Delta V)}{dt}\right) \right\} = \\ &= \phi_{\text{DA}}(e\Delta V^\#) \frac{2\pi J^2}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ u\left(\frac{d(e\Delta V)}{dt}\right) d\left(\frac{d(e\Delta V)}{dt}\right) \right\} = \phi_{\text{DA}}(e\Delta V^\#) \frac{2\pi J^2}{\hbar}, \end{aligned}$$

gdzie skorzystaliśmy z normalizacji u .

Widzimy²⁰, że przy znajomości potencjału jonizacji donora, powinowactwa elektronowego akceptora, odległości donora i akceptora, a także polaryzacji elektronowej rozpuszczalnika (to trudniejsze, ale wykonalne) obliczymy $e\Delta V^\#$, a po wyznaczeniu z kolei z dynamiki molekularnej rozkładu $\phi_{\text{DA}}(e\Delta V)$ oraz J z obliczeń kwantowomechanicznych lub ze spektroskopii, możemy obliczyć $\phi_{\text{DA}}(e\Delta V^\#)$, a potem stałą szybkości reakcji k przeniesienia elektronu między donorem i akceptorem.

¹⁴Po obcięciu do wyrazu liniowego.

¹⁵Dla małych t .

¹⁶Ten czynnik to $\phi(e\Delta V^\#) \left| \frac{d(e\Delta V)}{dt} \right|$.

¹⁷Dolna powierzchnia adiabatyka.

¹⁸Za chwilę trzeba będzie uwzględnić wszystkie możliwe szybkości zmian, czyli scałkować po tych szybkościach.

¹⁹Każde z wymienionych prawdopodobieństw jest w osobnym nawiasie klamrowym.

²⁰Znowu otrzymaliśmy wzór z kształtu, a zwłaszcza ze współczynnika $\frac{2\pi}{\hbar}$ podobny do złotej reguły Fermiego (patrz rozdz. 2 w podręczniku)!

Tachiya pokazał, że jeśli dodatkowo w jego teorii zastosować model ciągłego rozpuszczalnika, to otrzymuje się na barierę reakcji wzór identyczny ze wzorem Marcusa [(14.72) w podręczniku]. Teoria Tachiya jest więc uogólnieniem teorii Marcusa, dopuszcza bowiem wprowadzenie do teorii reprezentacji molekularnej rozpuszczalnika²¹.

²¹Poprzez dynamikę molekularną.