

Zur Theorie der Elektronenübergangsreaktionen in molekularen Komplexen

P. P. Schmidt

Department of Chemistry, Oakland University, Rochester, Michigan 48063, USA

(Z. Naturforsch. **29 a**, 880–887 [1974]; eingegangen am 17. Februar 1973)

Theory of Electron Transfer Reactions in Molecular Complexes

This paper reports a theory of the inner sphere-type electron transfer reaction. Inner sphere reactions, as opposed to the outer sphere variety, require that the solvate or ligand shells surrounding the electron donor and acceptor species undergo considerable change in the course of the electron transfer. In this paper we assume that the electron transfer step takes place in a molecular complex which exists in equilibrium with the reactants. The electron transfer step occurs as a non-radiative charge transfer-type transition. In this manner we treat the charge transfer kinetics, in particular, the evaluation of the reaction rate constant, in the same manner as is usual for non-radiative problems. The analysis leading to the rate constant expression is based on Yamamoto's general chemical reaction rate theory. The rate constant expressions obtained are quite general, they hold for any degree of strength of coupling between subsystems comprising the entire system. The activation energy, in the Arrhenius form for the rate constant, shows a dependence on the energy (work) of formation of the intermediate charge transfer complex, on vibrational shift energies associated with the molecular motions of the ligands, and on solvent repolarization energies. The activation energy also shows an important dependence on coupling terms which link the vibrations of the molecular inner shell with the polarization states of the (assumed) dielectric continuum which surrounds the charge transfer participants. The approach we take in developing this theory we believe points the way towards the development of a more complete theory capable of accounting for the dynamics of the molecular reorganization leading to the intermediate charge transfer complex as well as accounting for the electron transfer step itself.

Einleitung

Die Klassifizierung elektronenaustauschender Redoxreaktionen hängt davon ab, ob die Solvat- oder Ligandenmoleküle der inneren Hülle, die das Ion einschließen, während des Elektronenaustausches verändert werden. Nach Halpern¹ nennen wir den Prozeß, in dem die innere Hülle unverändert bleibt, einen Elektronenübergang der äußeren Sphäre. Der andere Fall, in dem die innere Hülle verändert wird, heißt Elektronenübergang der inneren Sphäre. Levich und Mitarbeiter², hauptsächlich Dogonadze, sowie Marcus³ und Hush⁴ haben den Elektronenübergang theoretisch behandelt. Insbesondere entwickelten Levich und Dogonadze² eine quantenmechanische Theorie des Elektronenübergangs. In ihrer Theorie benutzen sie eine relativ einfache Darstellung des physikalischen Solvats, nämlich als dielektrisches Kontinuum*. Außerdem trifft ihre Theorie

nur für solche Vorgänge zu, in denen die Elektronen ausgetauscht werden, ohne die inneren Hüllen zu verändern. Dadurch hat die Levichsche Theorie nur begrenzte Anwendungen. Experimentelle Ergebnisse weisen jedoch darauf hin, daß die Schwingungen der Moleküle in den inneren Hüllen den Elektronenaustausch beeinflussen^{6,7}. Diese Schwingungen spielen eine wichtige Rolle.

Das Anliegen dieser Arbeit ist es, eine Theorie für die innersphärischen Redoxreaktionen zu entwickeln und an Hand von Beispielen zu illustrieren. Die Yamamotosche⁸ Theorie wird benutzt, um die Geschwindigkeitskonstante zu errechnen. Diese Theorie gilt für jede Stärke der Kopplung von Teilsystemen.

Unsere Theorie ist das Resultat einer genauen Untersuchung der Schwingungen in der molekularen inneren Hülle. Die äußere Umgebung wird näherungsweise als dielektrisches Kontinuum behandelt. Die Gleichung für die Geschwindigkeitskonstante, die wir erhalten, hängt in einfacher Weise von der Kopplung zwischen den Schwingungen der molekularen Hüllen und den Schwingungen des dielektrischen Kontinuums ab. Weiter ermöglicht diese Formulierung, einige interessante physikalische Vor-

* Diese einfache Darstellung des physikalischen Solvats ist vor kurzem von Dogonadze, Kuznetsov und Levich⁵ verbessert worden. Insbesondere betrachten sie den Einfluß aller möglichen molekularen Mitwirkungen an der dielektrischen Dispersion des Systems. In unserer Arbeit vereinfachen wir die Darstellung des dielektrischen Kontinuums durch die Annahme, daß es durch nur eine Frequenz charakterisiert ist.



gänge zu erklären. Als Beispiel untersuchen wir den Fall der starken oder schwachen Kopplung der molekularen Schwingungen der inneren Hülle mit den Schwingungen des dielektrischen Kontinuums. Diese Untersuchung ergibt zusätzliche Beiträge in der Aktivierungsenergie, welche in direktem Zusammenhang mit den Franck-Condon-Faktoren der molekularen inneren Hüllen stehen.

Modell-Darstellung

Die allgemeine Theorie der elektronenaustauschenden Redoxreaktionen wurde in einer früheren Arbeit behandelt⁹. In diesem Bericht untersuchen wir ein besonderes Modell dieser Vorgänge.

Wir beginnen damit, zwei Beispiele zu dieser innersphärischen Elektronenaustausch-Theorie zu geben. In beiden Fällen nehmen wir an, daß das System aus Elektronendonator, Akzeptor sowie Solvat- oder Ligandenhüllen besteht. Die Solvathüllen verändern sich in einen Suprakomplex, in dem die Liganden mit zwei atomischen Zentren (entweder neutral oder ionisch) vereinigt werden. Im ersten Fall betrachten wir den Elektronenübergang als einen strahlungslosen Übergang im Inneren des Komplexes, von dem wir annehmen, daß er sich im Gleichgewichtszustand mit den Reaktionsteilnehmern befindet; der Elektronenübergang allein entscheidet die Reaktionsgeschwindigkeit. Die Arbeit von Taube und Mitarbeiter¹⁰ und kürzlich eine Arbeit von Hoffman¹¹ zeigen direkt, daß dieser Reaktionsmechanismus in vielen Fällen angenommen werden kann.

Im zweiten Fall wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Bildung des Komplexes sowie durch den Elektronenübergang bestimmt. Im letzteren Fall behandeln wir die Bildung des Komplexes ebenfalls als einen strahlungslosen Übergang. Im Anfangszustand befinden sich die Reaktionsteilnehmer in einander angrenzenden aber noch unveränderten Stellungen. Der Endzustand, der nach der Solvat- (oder Liganden-)hüllenveränderung der teilnehmenden Ionen eintritt, ist vibronisch angeregt. Es sei bemerkt, daß die Zahl der reaktionsteilnehmenden Ionenpaare in benachbarten, noch unveränderten Konfigurationen mit Hilfe der Debyeschen Theorie berechnet wird^{12, 13}.

Diese Beschreibung kann als gute Näherung betrachtet werden. Es kann jedoch nicht mit Sicherheit gesagt werden, ob die Bildung des Komplexes sowie

der Elektronenübergang nicht von vorhergehenden Ereignissen in integraler Form abhängen. Die Theorie ist also keine Markowsche, die einen „Memory-Effekt“ in Betracht zieht. Zu diesem Zeitpunkt ist es, abgesehen von einigen besonderen Fällen¹⁴, noch nicht gelungen, die Auswirkung eines Memory-Effektes abzuschätzen. Ein solcher Effekt könnte für schnelle Reaktionen von Bedeutung sein.

Theorie

Das Modell, das wir in diesem Abschnitt betrachten, enthält folgende drei Faktoren, die zur Reaktion beitragen: (1) die Anzahl der an der Reaktion teilnehmenden Ionenpaare, die sich in einer Begegnungssphäre mit unveränderten Ligandenhüllen befinden; (2) die Wahrscheinlichkeit des Übergangs eines Begegnungspaares zu einem Suprakomplex; (3) die Geschwindigkeit des Elektronenüberganges im Inneren des Komplexes. Der erste Faktor kann nach der Debyeschen Theorie^{12, 13} berechnet werden. Der zweite Faktor erfordert eine Kenntnis des Grundzustandes des Komplexes, um den Boltzmannschen Faktor zu errechnen. Hierbei muß man verschiedene Möglichkeiten der Konfigurationen des Komplexes in Betracht ziehen. Die Gesamtgeschwindigkeitskonstante setzt sich wie folgt aus den individuellen Anteilen zusammen.

Sei $D(R_0)$ die Wahrscheinlichkeit dafür, daß eine bestimmte Gruppe der an der Reaktion teilnehmenden Ionen, z. B. die Elektronendonatoren, auf der Oberfläche einer Begegnungssphäre gefunden haben, ohne daß eine Veränderung ihrer inneren Struktur eingetreten ist. Sei $n(R)$ die normalisierte Boltzmannsche Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein reaktionsteilnehmendes Paar einen Komplex bildet. Sei ferner $W(R)$ die Arbeit, die nötig ist, den Komplex zu bilden. Dann haben wir

$$n(R) = \exp \{ -W(R)/k_B T \} . \quad (1)$$

Wir nehmen näherungsweise an, daß sich nur einzelne Komplexe bilden. Dann läßt sich die Geschwindigkeitskonstante als

$$k = D(R_0) \int d^3 R n(R) k_{tr}(R) \quad (2)$$

schreiben, mit $k_{tr}(R)$ als Elektronenübergangskonstante. Wenn wir von der Voraussetzung ausgehen, daß sich der Komplex in einer Hauptkonfiguration befindet, dann haben wir

$$k = D(R_0) n(R_K) k_{tr}(R_K) , \quad (3)$$

wo R_K die Gleichgewichtspositionen der molekularen Schwingungen beschreibt.

Der Elektronenaustausch findet in einem wohl definierten Molekularkomplex statt. Die Zustände des Systems sind vibronisch angeregte Zustände des Komplex-Solvat-Systems. Hier sind die Anfangs- und Endzustände Donator- und Akzeptorzustände im Sinne eines spektroskopischen Ladungsübergangs¹⁵. Jedoch ist für dieses Problem der Übergang strahlungslos. Die exakte Spezifizierung dieser Zustände macht Gebrauch von spezifischen Annahmen der physikalischen Eigenschaften des Komplexes. Auf diese Eigenschaften gehen wir hier nicht näher ein. Wir betrachten nur die formale Behandlung des strahlungslosen Ladungsüberganges in diesen Systemen.

Wir betrachten nun die Geschwindigkeitskonstante k_{tr} für den Elektronenübergang im Komplex. Yamamoto und Fischer^{8,16} folgend benutzen wir den Ausdruck

$$k_{tr} = \frac{1}{\beta \langle N_A^0 \rangle} \int_0^\beta dt \int d\lambda \langle \dot{N}(0) \dot{N}(t + i\hbar\lambda) \rangle \quad (4)$$

für die Geschwindigkeitskonstante, die dem Übergang $A \rightarrow B$ entspricht. In Gl. (4) ist $\beta = 1/k_B T$, wo k_B die Boltzmannsche Konstante ist und T die absolute Temperatur. $\langle N_A^0 \rangle$ entspricht der Gleichgewichtszahl der Systeme im Anfangszustand. N ist ein Teilchenzahl-Operator, der den Anfangszustand $|1\rangle$ des elektronenaustauschenden Komplexes herausprojiziert; $N = \sum_i a_i^\dagger a_i$, wo a_i^\dagger bzw. a_i Erzeugnis- und Vernichtungsoperatoren sind, und $N|1\rangle = 1|1\rangle$, $N|0\rangle = 0|0\rangle$. Für den Eigenwert 1 besetzt das Austauschelektron ein Donatorniveau des Komplexes des reaktionsteilnehmenden Ions⁹. Im allgemeinen bleibt das Elektron in der Umgebung des ursprünglichen Elektronendonatorzentrums. Im zweiten Fall, welcher dem Eigenwert Null entspricht, befindet sich das Elektron in einem angeregten Zustand, welcher dem Akzeptorzustand des Komplexes entspricht. Bei diesem Modell nehmen wir an, daß die Spaltung des Komplexes die Reaktionsgeschwindigkeit nicht beeinflußt.

Der transformierte Hamilton-Operator ist

$$H = \sum_i \epsilon_i a_i^\dagger a_i + \sum_{i,j,k} \frac{\hbar \omega_1}{2} a_i^\dagger a_i [\tilde{p}_j^2 + \tilde{q}_j^2] + \sum_{i,j,k} \frac{\hbar \omega_2}{2} a_i^\dagger a_i [\tilde{P}_k^2 + Q_k^2] \\ + \sum_{i,j,k} a_i^\dagger a_i (K_{ij} \cos \theta - L_{ik} \sin \theta) \tilde{q}_j + \sum_{i,j,k} a_i^\dagger a_i [L_{ik} \cos \theta - K_{ij} \sin \theta] \tilde{Q}_k + \sum_{i,i'} C(\{i, i'\}) a_i a_{i'}^\dagger \quad (8)$$

$$\omega_1 = \omega_1(i, j, k), \quad \omega_2 = \omega_2(i, j, k), \quad \theta = \theta(i, j).$$

Um die Bewegungsgleichung für N zu erhalten, die den \dot{N} -Operator ergibt, machen wir Gebrauch von dem Hamilton-Operator H des Systems in der allgemeinen Bewegungsgleichung

$$i\hbar \dot{N}(t) = [N, H](t). \quad (5)$$

Der Hamilton-Operator für den Komplex ist durch Gl. (6) gegeben:

$$H = \sum_i \epsilon_i a_i^\dagger a_i + \sum_{i,j} \frac{\hbar \omega_j}{2} a_i^\dagger a_i [p_j^2 + q_j^2] \\ + \frac{\hbar \omega_s}{2} \sum_{i,k} a_i^\dagger a_i (P_k^2 + Q_k^2) \\ + \sum_{i,j} K_{ij} a_i^\dagger a_i q_j + \sum_{i,k} L_{ik} a_i^\dagger a_i Q_k \\ + \sum_{i,j,k} \hbar M_{jk} a_i^\dagger a_i q_j Q_k + \sum_{i,i'} C(\{i, i'\}) a_i a_{i'}^\dagger + h.K. \quad (6)$$

Die erste Komponente stellt die elektronische Energie des Austauschelektrons dar, das sich im Grundzustand des Elektronendonatorniveaus befindet. Die zweite bzw. dritte Komponente entspricht den Schwingungen der Moleküle der inneren Hülle bzw. den Schwingungen der dielektrischen Umgebung. Wir nehmen eine allgemeine Form für die Kopplung zwischen Teilsystemen an, die durch die vierten, fünften und sechsten Komponenten ausgedrückt sind. Der letzte Faktor verursacht den Elektronenübergang. Er hat die folgende Form

$$C(\{i, i'\}) = \sum_{\kappa=1}^P C_{i,i'}^\kappa (i\hbar/M_\kappa^{1/2}) \partial/\partial Q_\kappa.$$

wobei die Matricelemente $C_{i,i'}^\kappa$ von Freed und Jortner¹⁷ angegeben sind. P ist die Anzahl der „promoting modes“ des Molekularkomplexes. Auch lassen sich die Elemente $C(\{i, i'\})$ in einigen Fällen als Kernaustauschintegrale bestimmen. Die Berechnung des \dot{N} -Operators in Gl. (5) wird durch den Hamilton-Operator (6) kompliziert. Deshalb vereinfachen wir diesen Operator durch zwei Diagonalisationen.

Wir eliminieren die Kopplungskomponenten $q_j Q_k$, die die Schwingungen der inneren Hüllen und das dielektrische Kontinuum verknüpfen. Wir erreichen eine neue Form für den Hamilton-Operator durch die Rotationstransformation

$$\begin{pmatrix} q_j \\ Q_k \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{q}_j \\ \tilde{Q}_k \end{pmatrix}. \quad (7)$$

Diese Näherung in der Berechnung des Hamilton-Operators vernachlässigt die Doppelanregungsoperatoren. Eine weitere Diskussion dieser Darstellung ist an anderen Stellen^{9, 18} gegeben. Dementsprechend erhält man die Eigenwerte für die Energiezustände der Normalschwingungen $\hbar \omega_1$ und $\hbar \omega_2$ ^{9, 18};

$$\hbar \omega_1 = \hbar (\omega_j^i + \omega_s \tan^2 \theta_i) / (1 - \tan^2 \theta_i) \quad (9)$$

und

$$\hbar \omega_2 = \hbar (\omega_s + \omega_j^i \tan^2 \theta_i) / (1 - \tan^2 \theta_i). \quad (10)$$

Der Winkel θ_i ist durch die Formel

$$\tan^2 \theta_i = M_{jk}^i / (\omega_s - \omega_j^i) \quad (11)$$

Wir finden dann

$$\tilde{H} = \sum_i \varepsilon_i' a_i^\dagger a_i + \sum_{i,j} \frac{\hbar \omega_1}{2} a_i^\dagger a_i [\tilde{p}_j^2 + \tilde{q}_j^2] + \sum_{i,j,k} \frac{\hbar \omega_2}{2} [\tilde{p}_k^2 + \tilde{q}_k^2] + \sum_{i,i'} C(\{i, i'\}) a_i a_i^\dagger B_i^\dagger B_{i'} + \text{h.K.} \quad (14)$$

mit

$$\varepsilon_i' = \varepsilon_i - \sum_{j,k} (\hbar \omega_1)^{-1} (K_{ij} \cos \theta_i + L_{ik} \sin \theta_i)^2 - \sum_{j,k} (\hbar \omega_2)^{-1} (L_{ik} \cos \theta_i - K_{ij} \sin \theta_i)^2 \quad (15)$$

und

$$B_i = \exp \left\{ -i \sum_{j,k} (\hbar \omega_1)^{-1} [K_{ij} \cos \theta_i - L_{ik} \sin \theta_i] \tilde{p}_j - i \sum_{j,k} (\hbar \omega_2)^{-1} [L_{ik} \cos \theta_i + K_{ij} \sin \theta_i] \tilde{p}_k \right\}. \quad (16)$$

Um die folgenden Betrachtungen zu vereinfachen, definieren wir

$$\zeta_{i1} = (\hbar \omega_1)^{-1} [K_{ij} \cos \theta_i - L_{ik} \sin \theta_i], \quad (17)$$

$$\zeta_{i2} = (\hbar \omega_2)^{-1} [L_{ik} \cos \theta_i + K_{ij} \sin \theta_i]. \quad (18)$$

Die Bewegungsgleichung für N ist nun

$$\dot{N} = \frac{i}{\hbar} \sum_i C(\{i, i'\}) B_i^\dagger B_{i'} a_i a_i^\dagger + \text{h.K.} \quad (19)$$

Das Resultat (19) wird in Gl. (4) eingesetzt. Hier betrachten wir nur den Elektronenübergang zwischen zwei molekularen Niveaus: Donator und Akzeptor. Deshalb fällt die Summe aus Gl. (19) fort. An dieser Stelle ist es von Vorteil, einen über die Schwingungen gemittelten Wert C als elektronisches Matrixelement einzuführen. Der Ausdruck für die Geschwindigkeitskonstante k_{tr} ist dann^{8, 16}

$$k_{tr} = \frac{C^2}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp \{i \Delta \varepsilon t / \hbar\} \langle B_i^\dagger(0) B_{i'}(0) B_i(t) B_{i'}^\dagger(t) \rangle. \quad (20)$$

Hierbei ist

$$\Delta \varepsilon = \varepsilon_i' - \varepsilon_{i'}'. \quad (21)$$

gegeben^{9, 18}. Der Winkel θ_i hängt auch von den Quantenzahlen j und k ab. Diese Abhängigkeit muß auch in den Summen in Gl. (8) in Betracht gezogen werden.

Die linearen Komponenten, in Gl. (8), werden durch eine unitäre Transformation eliminiert; der transformierte Operator ist

$$\tilde{H} = e^{iS} H e^{-iS} \quad (12)$$

mit

$$S = - \sum_{i,j,k} \frac{1}{\hbar \omega_1} [K_{ij} \cos \theta_i - L_{ik} \sin \theta_i] a_i^\dagger a_i \tilde{p}_j \quad (13)$$

$$- \sum_{i,k} \frac{1}{\hbar \omega_2} [L_{ik} \cos \theta_i + K_{ij} \sin \theta_i] a_i^\dagger a_i \tilde{p}_k.$$

Oft läßt sich die Geschwindigkeitskonstante als ein Faltungsintegral schreiben⁹

$$k_{tr} = (C^2 / 2 \pi \hbar^2) \int_{-\infty}^{\infty} d\omega M(\omega - \Delta \varepsilon / \hbar) \times L(\omega). \quad (22)$$

Wir setzen

$$M(\omega - \Delta \varepsilon / \hbar) = \frac{1}{2} \int_{-\infty + i\hbar\beta}^{\infty + i\hbar\beta} dt \exp \{ -i(\omega - \Delta \varepsilon / \hbar) t \} \mathcal{M}(t) \quad (23)$$

mit

$$\mathcal{M}(t) = \langle \prod_j \exp \{ -i(\zeta_{i1} - \zeta_{i'1}) \tilde{p}_j(0) \} \cdot \exp \{ i(\zeta_{i1} - \zeta_{i'1}) \tilde{p}_j(t) \} \rangle \quad (24)$$

und

$$L(\omega) = \frac{1}{2} \int_{-\infty + i\hbar\beta}^{\infty + i\hbar\beta} dt \exp \{ -i \omega t \} \mathcal{L}(t) \quad (25)$$

mit

$$\mathcal{L}(t) = \langle \prod_k \exp \{ -i(\zeta_{i2} - \zeta_{i'2}) \tilde{p}_k(0) \} \cdot \exp \{ i(\zeta_{i2} - \zeta_{i'2}) \tilde{p}_k(t) \} \rangle. \quad (26)$$

Damit läßt sich die Geschwindigkeitskonstante einfach als

$$k_{tr} = (C^2 / 2 \hbar^2) \int_{-\infty + i\hbar\beta}^{\infty + i\hbar\beta} dt \exp \{ i \Delta \varepsilon / \hbar \} \mathcal{M}(t) \mathcal{L}(t) \quad (27)$$

darstellen. Auf diese Weise berechnen wir insbesondere die Erwartungswerte der Operatoren, die in den Gln. (24) und (26) vorkommen.

Benutzen wir nun den klassischen Grenzfall, um diese Erwartungswerte zu errechnen, dann erhalten wir

$$\langle O(t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dp \, dq \, \varrho_{K1}(p, q) O(p, q, t), \quad (28)$$

wobei $\varrho_{K1}(p, q)$ der normalisierte Boltzmannsche Gewichtungsfaktor und Z die Zustandssumme ist:

$$\varrho_{K1} = \frac{1}{Z} \exp \{ -H_i(p, q) \}, \quad (29)$$

$$Z = \int dp \, dq \exp \{ -\beta H_i(p, q) \}. \quad (30)$$

Die Korrelationsfunktion $\mathcal{L}(t)$ darf als Gl. (31) geschrieben werden:

$$\mathcal{L}(t) = \langle \prod_k \exp \{ i t (\tilde{H}_{jk} - \tilde{H}_{ik}) / \hbar \} \rangle. \quad (31)$$

Der Hamilton-Operator des Endzustandes H_{fk} ist

$$\tilde{H}_{fk} = \frac{\hbar \omega_2}{2} [\tilde{P}_k^2 + (\tilde{Q}_k + \Delta \zeta_2)^2]; \quad (32)$$

hier ist $\Delta \zeta_2$ die Verschiebung der dimensionslosen Normalkoordinaten des Solvats. Weiter finden wir

$$\mathcal{L}(t) = \exp \left\{ -\frac{\omega_2 (\Delta \zeta_2)^2 t^2}{2 \hbar} + \frac{i t}{2} \omega_2 (\Delta \zeta_2)^2 \right\}. \quad (33)$$

In gleicher Weise erhalten wir den Erwartungswert des in Gl. (24) auftretenden Operators. Hierbei benutzen wir die Tatsache, daß sich die Frequenz zwischen dem Anfangs- und dem Endzustand durch die Veränderung der Kraftkonstante der molekularen Schwingungen ebenfalls ändert¹⁴. Deshalb können wir

$$\tilde{H}_{ij} = \frac{1}{2} \hbar \omega_1 [\tilde{p}_j^2 + (1 + \xi_j) (\tilde{q}_j + \Delta \zeta_1)^2] \quad (34)$$

in die Gleichung

$$\mathcal{M}(t) = \langle \prod_j \exp \{ i t (\tilde{H}_{fj} - \tilde{H}_{ij}) / \hbar \} \rangle \quad (35)$$

einsetzen, wobei¹⁹

$$\xi_j = 2 \Delta \omega_1 / \omega_1 + (\Delta \omega_1 / \omega_1)^2. \quad (36)$$

Das Resultat dieses Verfahrens ist

$$\mathcal{M}(t) = (1 - i t \xi_1 / \hbar \beta)^{-1/2} \exp \left\{ -\frac{\omega_1 (1 + \xi_1)^2 (\Delta \zeta_1)^2 t^2}{2 \hbar (1 - i t \xi_1 / \hbar \beta)} + i \frac{\omega_1 t}{2} (1 + \xi_1) (\Delta \zeta_1)^2 \right\}. \quad (37)$$

In dieser Form ist die Gl. (37) für weitere Rechnungen nicht sehr praktisch. Darum vernachlässigen wir die Glieder höherer Ordnung in t für $n \geq 3$, in der Potenzreihe für $(1 - i t \xi_1 / \hbar \beta)^{-1}$ im Argument der Exponentialfunktion. Dadurch erhalten wir

$$\begin{aligned} \mathcal{M}(t) = & \left(1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{[1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (2n-1)]^n}{n!} (\xi_1 / 2 \hbar \beta)^n (i t) \right) \\ & \cdot \exp \left(\frac{\omega_1 (1 + \xi_1)^2 (\Delta \zeta_1)^2 t^2}{2 \hbar} + \frac{i t}{2} \omega_1 (1 + \xi_1) (\Delta \zeta_1)^2 \right), \\ & t < \hbar \beta / \xi_1. \end{aligned} \quad (38)$$

Setzen wir die Resultate (33) und (38) in Gl. (29) ein, so erhalten wir das Endresultat

$$\begin{aligned} k_{tr} = & \frac{C^2}{\hbar^2} \sqrt{\pi} \left((\beta / E_u^{(2)})^{1/2} + \frac{2 \beta}{\xi_1} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{[1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (2n-1)]}{n!} \right. \\ & \cdot \left. \left(\frac{\xi_1^2}{4 E_u^{(2)}} \right)^{(n+1)/2} H_n[E_u^{(1)} (\beta / E_u^{(2)})^{1/2}] \right) \exp \left(-\frac{\beta [\Delta \varepsilon + E_u^{(1)}]^2}{4 E_u^{(2)}} \right). \end{aligned} \quad (39)$$

Die H_n in dieser Gleichung sind die Hermite-Polynome, $E_u^{(1)}$ und $E_u^{(2)}$ sind die zwei Komponenten der Umgebungsenergie. Insbesondere ist

$$E_u^{(l)} = \frac{1}{2} \hbar \omega_1 (1 + \xi_1)^l (\Delta \zeta_1)^2 + \frac{1}{2} \hbar \omega_2 (\Delta \zeta_2)^2, \quad l = 1, 2. \quad (40)$$

Diese Umgebungsenergie können wir durch die ursprünglichen Wechselwirkungsglieder ausdrücken:

$$E_u^{(l)} = \frac{1}{8 \hbar} \sum_{j,k} \left((1 + \xi_1)^l \frac{\cos^2 \theta_f}{\omega_{1i}} \left(K_{jf} - \sec \Phi K_{ji} - \frac{A_1}{\omega_{1f}} K_{jf} - \frac{\sin \theta_i \tan \Phi}{\cos \theta_f} K_{ji} \right)^2 \right)$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{\cos^2 \theta_f}{\omega_{2i}} \left(L_{kf} - \sec \Phi L_{ki} - \frac{A_2}{\omega_{2f}} L_{kf} - \frac{\sin \theta_i \tan \Phi}{\cos \theta_f} L_{ki} \right)^2 \\
& + \frac{\sin^2 \theta_f}{\omega_{1i}} (1 + \xi_1)^l \left(L_{kf} - \sec \Phi K_{ji} - \frac{A_1}{\omega_{1f}} L_{kf} - \frac{\cos \theta_i}{\sin \theta_f} \tan \Phi L_{ki} \right)^2 \\
& + \frac{\sin^2 \theta_f}{\omega_{2i}} \left(K_{jf} - \sec \Phi K_{ji} - \frac{A_2}{\omega_{2f}} K_{jf} + \frac{\cos \theta_i}{\sin \theta_f} \tan \Phi K_{ji} \right)^2 \\
& - \frac{\sin 2 \theta_f}{\omega_{1i}} (1 + \xi_1)^l \left(K_{jf} - \sec \Phi K_{ji} - \frac{A_1}{\omega_{1f}} K_{jf} - \frac{\sin \theta_i}{\cos \theta_f} \tan \Phi K_{ji} \right) \\
& \cdot \left(L_{kf} - \sec \Phi L_{ki} - \frac{A_1}{\omega_{1f}} L_{kf} - \frac{\sin \theta_i}{\cos \theta_f} \tan \Phi L_{ki} \right) \\
& + \frac{\sin 2 \theta_f}{\omega_{2i}} \left(L_{kf} - \sec \Phi L_{ki} - \frac{A_2}{\omega_{2f}} L_{kf} + \frac{\cos \theta_i}{\sin \theta_f} \tan \Phi L_{ki} \right) \left(K_{jf} - \sec \Phi K_{ji} - \frac{A_2}{\omega_{2f}} K_{jf} + \frac{\cos \theta_i}{\sin \theta_f} \tan \Phi K_{ji} \right),
\end{aligned} \quad (41)$$

wobei

$$\theta_f = \theta_i + \Phi, \quad \omega_f = \omega_i + A. \quad (42)$$

Dies erlaubt uns die Nachpolarisationsenergie des dielektrischen Kontinuums und die Verschiebungsenergie der Schwingungen der inneren Hüllen zu bestimmen. Diese werden im nächsten Abschnitt behandelt.

Diskussion

Der gesamten Reaktionsgeschwindigkeitskonstante entspricht eine Aktivierungsenergie

$$E_a = [A\varepsilon + E_u^{(1)}]^2 / 4 E_u^{(2)} + W(R_K). \quad (43)$$

Die Geschwindigkeitskonstante selbst kann als

$$\begin{aligned}
k &= \frac{V\pi}{\hbar} D(R_0) C^2 \left((\beta/E_u^{(2)})^{1/2} \right. \\
& \quad \left. + (2\beta/\xi_1) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{[1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (2n-1)]}{n!} \right. \\
& \quad \left. \cdot \left(\frac{\xi_1^2}{4 E_u^{(2)}} \right)^{(n+1)/2} H_n[E_u^{(1)} (\beta/E_u^{(2)})^{1/2}] \exp \{-\beta E_a\} \right)
\end{aligned} \quad (44)$$

geschrieben werden. Diese Form ist ein brauchbarer Endausdruck für weitere Anwendungen erst nach einigen Vereinfachungen, weil die Aktivierungsenergie zu kompliziert ist. Diese Komplikation entsteht durch die Anzahl von Wechselwirkungskomponenten, die die Schwingungen der molekularen Hüllen und des dielektrischen Kontinuums vermischen. Was wir erreichen wollen, ist ein Ausdruck für die Aktivierungsenergie, der die Energiebeiträge von jedem Teilsystem zusammen mit der Wechselwirkungsenergie zwischen Teilsystemen darstellt.

Als einen einfachen Fall nehmen wir an, daß alle Wechselwirkungen zwischen den molekularen

Schwingungen und dem dielektrischen Kontinuum verschwinden. Die Umgebungsenergie läßt sich dann als

$$E_u^{(l)} = \frac{1}{8\hbar} \sum_j \omega_j^{-1} (1 + \xi_j)^l \left(\Delta K_j - \frac{A_j}{\omega_{jf}} K_{jf} \right)^2 + E_s \quad (45)$$

schreiben, wobei

$$\Delta K_j = K_{jf} - K_{ji} \quad (46)$$

E_s , die Born-Nachpolarisationsenergie, ist von

$$E_s = \frac{1}{8\hbar} \sum_k \omega_s^{-1} (L_{kf} - L_{ki})^2 = \frac{2\pi}{\Xi} \int d^3R (D_f - D_i). \quad (47)$$

gegeben. Hierin ist

$$\Xi^{-1} = 1/\varepsilon_\infty - 1/\varepsilon_0, \quad (49)$$

wobei ε_∞ , ε_0 die dielektrischen Konstanten sind und D die elektrische Feldkomponente ist. Die Betrachtungen in diesem einfachen Fall veranlassen uns, die Umgebungsenergie $E_u^{(l)}$ im allgemeinen als

$$E_u^{(l)} = E_m^{(l)} + E_s + E_w \quad (50)$$

zu schreiben mit

$$E_m^{(l)} = \frac{1}{8\hbar} \sum_j \omega_j^{-1} (1 + \xi_j)^l [\Delta K_j - (A_j/\omega_{jf}) K_{jf}]^2. \quad (51)$$

Hierbei ist die Komponente E_w eine Wechselwirkungsenergie, die nicht unbedingt als ein kleiner Parameter betrachtet werden darf. Insbesondere im Falle starker Wechselwirkungen zwischen Teilsystem kann E_w von gleicher Größe sein wie die anderen Energiekomponenten $E_m^{(l)}$ und E_s .

Kürzlich machten Bockris und seine Mitarbeiter⁷ die Feststellung, daß die einfache Levichsche Theo-

rie des Elektronenübergangs, die nur die Einwirkung des dielektrischen Kontinuums auf das Transferelektron in Betracht zieht, nicht mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmt. Bockris und Mitarbeiter⁷ erklären nicht, welche Nachpolarisationsenergie sie in ihrem Vergleich von experimentellen und theoretischen Ergebnissen benutzen. Es kann sein, daß ihre Wahl dieser Energie unrealistisch ist. Im Falle der inneren sphärischen Reaktionen trägt die Reorganisationsenergie wesentlich zu der Aktivierungsenergie bei. In einigen Fällen ist dies schon gezeigt worden²⁰. Es ist zu erwarten, daß die zusätzlichen Komponenten der Aktivierungsenergie, die wir hier gefunden haben, eine wesentliche Verbesserung der Resultate darstellen können.

Vor kurzem untersuchten Kuznetsov und Vorotyntsev²⁰, welche Bedeutung die intramolekularen Schwingungen haben. Sie betrachteten verschiedene Grenzfälle. Insbesondere zeigten sie, daß bei einer starken Bindung der atomischen Zentren der Moleküle, d. h. bei großen Kraftkonstanten, der Grenzwert der Geschwindigkeitskonstante, welcher einer hohen Temperatur entspricht, nicht benutzt werden kann. Wir betrachten dasselbe Problem vom Standpunkt der Theorie für strahlungslose Übergänge in (23). In dieser Arbeit untersuchen wir nur Systeme mit schwach gebundenen Liganden sowie Komplexe, welche sich in einer „breathing mode“ befinden. Diese Fälle kommen häufig bei einfachen Systemen vor, die das Solvat nur schwach gebunden haben und welche zum Zentralion durch Polarisationskräfte verbunden sind. Es sollte gesagt werden, daß in dieser Situation die intramolekularen Schwingungen beträchtlich zu der gesamten Aktivierungsenergie beitragen. Bis jetzt ist der genaue Charakter der Bindung der Liganden zu den Ionen in solchen Komplexen noch unbekannt.

Wir errechneten in diesem Bericht die Form der Geschwindigkeitskonstante für einen speziellen Fall. Ferner zeigten wir, daß diese Konstante durch eine komplizierte Potenzreihe ausgedrückt werden kann. Jedoch kann man in den meisten Fällen alle außer

den ersten Komponenten vernachlässigen, weil die Glieder höherer Ordnung klein und im wesentlichen nicht von Bedeutung sind. Dadurch hat die einfachste Form der Geschwindigkeitskonstante die wohlbekannte Arrhenius-Form.

Das wichtigste Resultat dieser Arbeit ist der Nachweis, daß der Elektronenübergang als ein strahlungsloser molekularer Übergang im Inneren eines Komplexes betrachtet werden darf. Dies bedeutet, daß der Elektronenaustausch sich in einem stabilen Komplex ereignet. Außerdem erlaubt uns dieses Ergebnis, die Theorie von strahlungslosen Übergängen in molekularen Systemen^{16, 19, 21, 22} anzuwenden. Nicht beachtet in dieser Arbeit ist die Frage der Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von der Dynamik der Komplex-Bildung. Diese Frage wird in einem nachfolgenden Bericht behandelt werden.

Unter anderem wirft unsere Arbeit die Frage auf, in welchen Fällen die Temperatur-Abhängigkeit in der einfachen Arrhenius-Form dargestellt werden kann. Vor allem bei tiefen Temperaturen ist dies nicht notwendigerweise der Fall. Wir gelangen zu dieser Überzeugung durch einen Vergleich mit der strahlungslosen Theorie von Jortner²¹, Lin²² und anderen. Was bis jetzt in der allgemeinen Theorie der strahlungslosen Vorgänge nicht in Betracht gezogen wurde, ist die detaillierte Struktur der Umgebung. Viele Fragen hinsichtlich der Art der Wechselwirkungen, die zwischen Teilsystemen stattfinden, müssen beantwortet werden, bevor eine vollständige Kenntnis des molekularen Mechanismus der Elektronenaustauschreaktionen möglich sein wird. Diese Arbeit stellt einen Anfang zur Betrachtung dieser Umgebungseffekte dar. Insbesondere betrachten wir die Debye-Hückel-Behandlung des Einflusses der Ionen in der Lösung auf die Elektronentransfergeschwindigkeitskonstante²³. Wir glauben, daß unsere Theorie einen Anfangspunkt für solch eine vollständigere Theorie darstellt.

Ich bin Frau Dr. Marion Orton für Korrektur und Verbesserung dieses Textes zu Dank verpflichtet.

¹ J. Halpern, Quart. Rev. London **15**, 207 [1961].

² V. G. Levich u. R. R. Dogonadze, Dokl. Akad. Nauk SSSR **133**, 158 [1960]; Engl. Übersetzung, Proc. Acad. Sci. USSR Phys. Chem. Sect. **133**, 591 [1960]; Coll. Czech. Chem. Comm. **26**, 193 [1961].

³ R. A. Marcus, J. Chem. Phys. **26**, 867 [1957]; Disc. Faraday Soc. **29**, 21 [1960]; J. Chem. Phys. **43**, 679 [1965].

⁴ N. S. Hush, Trans. Faraday Soc. **57**, 557 [1961].

⁵ R. R. Dogonadze, A. M. Kuznetsov u. V. G. Levich, Dokl. Akad. Nauk SSSR Phys. Chem. Sect. **188**, 603 [1969].

⁶ R. A. Marcus, Ann. Rev. Phys. Chem. **15**, 155 [1964].

⁷ J. O'M. Bockris, K. L. Mittal u. R. K. Sen, Nature Phys. Sci. **234**, 118 [1971].

⁸ T. Yamamoto, J. Chem. Phys. **33**, 281 [1960].

⁹ P. P. Schmidt, J. Chem. Phys. **56**, 2775 [1972].

¹⁰ H. Taube, H. Myers u. R. C. Rich, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 4118 [1953].

- ¹¹ M. Z. Hoffman u. M. Simic, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 1757 [1972].
- ¹² P. Debye, Trans. Electrochem. Soc. **82**, 265 [1942].
- ¹³ E. W. Montroll, J. Chem. Phys. **14**, 202 [1946].
- ¹⁴ R. Paul, G. N. Fowler u. W. G. Laidlaw, J. Chem. Phys. **48**, 63 [1968].
- ¹⁵ R. S. Mulliken, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 811 [1953].
- ¹⁶ S. Fischer, J. Chem. Phys. **53**, 3195 [1970].
- ¹⁷ K. F. Freed u. J. Jortner, J. Chem. Phys. **52**, 6272 [1970].
- ¹⁸ K. S. Singwi u. M. P. Tosi, Phys. Rev. **147**, 658 [1966].
- ¹⁹ A. Nitzan u. J. Jortner, J. Chem. Phys. **56**, 2079 [1972].
- ²⁰ M. A. Vorotyntsev u. A. M. Kuznetsov, Vestnik Moskovsk. Univ. Ser. fiz. **2**, 146 [1970].
- ²¹ R. Englman u. J. Jortner, Mol. Phys. **18**, 145 [1970]; A. Nitzan u. J. Jortner, J. Chem. Phys. **55**, 1355 [1971].
- ²² S. H. Lin, J. Chem. Phys. **44**, 3759 [1966]; S. H. Lin u. R. Bersohn, J. Chem. Phys. **48**, 2732 [1968]; S. H. Lin, J. Chem. Phys. **53**, 3766 [1970]; J. Chem. Phys. **56**, 2648 [1972].
- ²³ P. P. Schmidt, J. Chem. Soc., Faraday II, **69**, 1104 [1973].
- ²⁴ P. P. Schmidt, J. Chem. Soc., Faraday II, **69**, 1132 [1973].