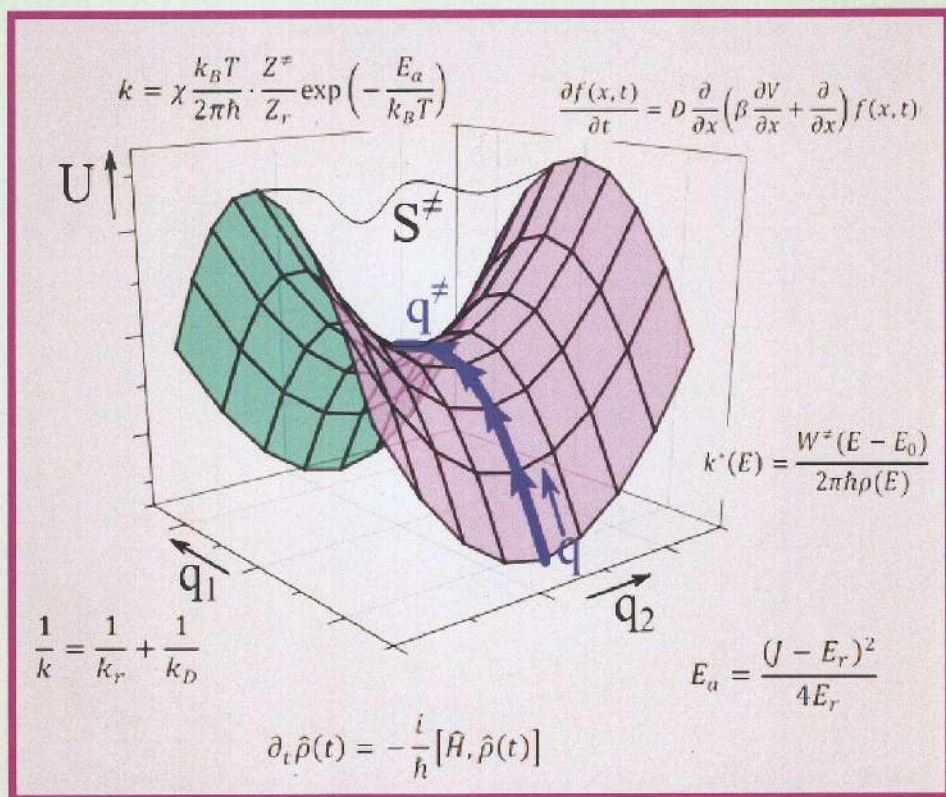


**А. Б. Докторов, К. Л. Иванов**

## ОСНОВЫ ТЕОРИИ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ РЕАКЦИЙ

Учебное пособие



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ  
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Физический факультет

Кафедра химической и биологической физики

А. Б. Докторов, К. Л. Иванов

# **ОСНОВЫ ТЕОРИИ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ РЕАКЦИЙ**

Учебное пособие

Новосибирск  
2017

УДК 544.4  
ББК 22.36 + 24.54  
Д63

Рецензент:  
д-р физ.-мат. наук, проф. *С. А. Дзюба*

Издание подготовлено в рамках реализации Программы развития государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Новосибирский государственный университет» на 2009–2018 годы.

**Докторов, А. Б.**  
**Д63** Основы теории элементарных реакций: учеб. пособие / А. Б. Докторов, К. Л. Иванов; Новосиб. гос. ун-т. – Новосибирск : ИПЦ НГУ, 2017. – 212 с.

ISBN 978-5-4437-0689-4

Учебное пособие посвящено изложению теории реакций в газовой фазе и в конденсированных средах. Приводится квантово-статистическое рассмотрение, излагаются основы описания газофазных реакций. Излагаются теория элементарного акта химических реакций в конденсированных средах и теория диффузионно-контролируемых реакций. Рассматриваются квантовые эффекты при протекании химических реакций.

Пособие рассчитано на аспирантов, магистрантов и студентов физического факультета НГУ, специализирующихся в области химической физики.

Печатается по решению кафедры химической и биологической физики.

УДК 544.4  
ББК 22.36 + 24.54

ISBN 978-5-4437-0689-4

© Новосибирский государственный  
университет, 2017  
© А. Б. Докторов, К. Л. Иванов, 2017

## Оглавление

Предисловие.....	7
Глава 1. Справочные материалы .....	8
Введение.....	8
1.1.    Краткое введение в квантовую механику.....	8
А. Волновая функция, операторы.....	8
Б. Бра и кет обозначения .....	9
В. Уравнение Шрёдингера .....	10
Г. Операторы орбитального момента и спина.....	12
Д. Квазиклассическое приближение .....	14
1.2. Краткое введение в статическую физику.....	16
А. Распределение Максвелла .....	16
Б. Каноническое распределение Гиббса .....	17
В. Примеры.....	18
1.3.    Введение в формальную химическую кинетику.....	19
А. Скорость реакции, константа скорости реакции, кинетический закон действия масс .....	20
Б. Метод квазистационарных концентраций.....	21
1.4.    Полезные математические формулы .....	21
Глава 2. Описание квантовых систем.....	24
Введение.....	24
2.1.    Основы квантово-статистического описания.....	24
А. Матрица плотности.....	24
Б. Свойства матрицы плотности. Чистые и смешанные состояния, примеры.....	26
В. Эволюция матрицы плотности: уравнение Лиувилля – фон Неймана .....	28
Г. Координатное представление матрицы плотности.....	33
2.2.    Квантово-классическое рассмотрение.....	34
А. Преобразование Вигнера – Вейля, функции Вигнера.....	34
Б. Квантово-классическое и полуклассическое описание.....	38

<b>2.3. Квантовая теория релаксации</b>	40
А. Процессы релаксации. Теория Редфилда	40
Б. $T_1$ - и $T_2$ -релаксация в двухуровневой системе	47
В. Эффект Оверхаузера	50
<b>2.4. Адиабатическое приближение</b>	52
А. Разделение движения быстрой и медленной подсистем; базисные функции адиабатического приближения	53
Б. Критерий применимости адиабатического приближения; вероятность неадиабатических переходов	55
В. Предиссоциация, столкновения второго рода	60
Г. Неадиабатические переходы при прохождении через квазипересечение уровней; адиабатические термы; задача Ландау – Зенера	61
<b>Глава 3. Теория реакций в газовой фазе</b>	66
Введение	66
<b>3.1. Полуклассическая теория столкновений</b>	67
А. Описание столкновения двух частиц	67
Б. Сечения и константы скорости реакций	68
В. Критерий бинарности и равновесности	72
Г. Простейшие модели химических реакций	73
Д. Элементы квантовой теории рассеяния. Кинетический принцип детального баланса	74
Е. Метод переходного комплекса	78
<b>3.2. Термическая релаксация</b>	79
А. Неравновесные и квазиравновесные реакции	79
Б. Модель слабых и сильных столкновений	82
В. Ступенчатое возбуждение	86
Г. Т-Т и Т-Р обмен; Т-V обмен; V-V обмен	87
Д. Межмолекулярный и внутримолекулярный перенос энергии электронного возбуждения	92
<b>3.3. Мономолекулярные и бимолекулярные реакции</b>	93

А. Активация и дезактивация молекул. Схема Линдемана.....	94
Б. Теория Хиншельвуда и Касселя.....	98
В. Теория РРKM.....	102
Г. Термический распад двухатомных молекул .....	105
Д. Бимолекулярные реакции: реакции рекомбинации и присоединения.....	106
Е. Бимолекулярные реакции: обменные реакции .....	108
<b>Глава 4. Теория реакций в конденсированных средах.....</b>	<b>114</b>
<b>Введение.....</b>	<b>114</b>
<b>4.1. Теория переходного состояния.....</b>	<b>117</b>
А. Теория переходного состояния, напоминание и примеры.....	117
Б. Теория переходного состояния для неадиабатических переходов .....	121
В. Теория переходного состояния с учетом туннелирования.....	122
<b>4.2. Стохастические уравнения движения .....</b>	<b>124</b>
А. Случайные блуждания и диффузия .....	124
Б. Случайные процессы.....	130
В. Уравнение Ланжевена, взаимодействие системы с термическим резервуаром, флуктуационно-диссипативная теорема .....	132
Г. Уравнение Фоккера – Планка. Уравнение Смолуховского .....	135
Д. Функция Грина для уравнения диффузии.....	137
<b>4.3. Теория элементарного акта .....</b>	<b>142</b>
А. Элементарный акт переноса энергии .....	142
Б. Сольватация .....	144
В. Диэлектрическая релаксация в рамках модели Дебая .....	146
Г. Неадиабатический перенос электрона, теория Маркуса.....	148
Д. Адиабатический перенос электрона, теория Крамерса .....	152
Е. Перенос протона.....	154
<b>4.4. Теория реакций, зависящих от подвижности реагентов.....</b>	<b>155</b>
А. Статические реакции .....	155

Б. Необратимые реакции $A + B \rightarrow C$ изолированных пар реагентов (геминальные реакции) .....	158
В. Объемные необратимые псевдомономолекулярные реакции $A + B \rightarrow C + B$ . Реакции $A + B \rightarrow C + B$ неизолированных пар реагентов .....	161
Г. Контактные и дистанционные и реакции .....	166
Д. Кинетические схемы протекания контактных реакций .....	171
<b>4.5. Примеры химических процессов в конденсированной фазе</b> .....	174
А. Стерически затрудненные реакции .....	174
Б. Ферментативная кинетика, реакция Михаэлиса – Ментен .....	175
В. Автоколебательные реакции .....	176
<b>Глава 5. Элементы квантовой кинетики</b> .....	179
Введение .....	179
<b>5.1. Фемтохимия, когерентный контроль химических процессов</b> .....	179
<b>5.2. Спектроскопия одиночных молекул</b> .....	185
<b>5.3. Спиновая химия</b> .....	190
А. Магнитные эффекты в химических реакциях .....	190
Б. Химически индуцированная спиновая поляризация .....	197
<b>Список литературы</b> .....	203
<b>Предметный указатель</b> .....	204
<b>Приложения</b> .....	207
1. Уравнение для матрицы плотности в квантово-классическом случае .....	207
2. Вывод формулы Ландау – Зенера .....	208
3. Вывод формулы для энергии реорганизации .....	210

## Предисловие

Написание данного учебного пособия стимулировано курсом «Основы теории элементарных реакций», который на протяжении многих лет читается на кафедре химической и биологической физики физического факультета НГУ. В данной книге излагается основное содержание курса, кроме того, добавлен ряд разделов, посвященных прогрессу в актуальных областях современной химической физики и химической кинетики. При этом мы умышленно дистанцируемся от рассмотрения общих вопросов строения вещества и общих химических вопросов (таких как валентность, реакционная способность соединений и т. д.) и уделяем основное внимание обсуждению химической кинетики.

В книге подробно рассматриваются основы описания квантовых систем, вводится формализм матрицы плотности и функций Вигнера. Излагаются квантовая теория релаксации в приближении Редфилда и основы адиабатического приближения квантовой механики. Рассмотрены современные подходы для описания кинетики реакций в газовой фазе и в конденсированных средах. Наконец, обсуждаются квантовые эффекты в химической кинетике.

Мы надеемся, что эта книга будет полезной не только студентам и аспирантам при подготовке к контрольным работам и экзаменам, но и широкому кругу специалистов в области химической физики для расширения кругозора.

Материал данного курса разбит на четыре главы, посвященные основам описания квантовых систем, теории реакций в газовой фазе, теории реакций в конденсированных средах и квантовой кинетике. Кроме того, в книгу добавлена вводная часть, в которой в качестве напоминания приводятся полезные формулы из других курсов. Каждый раздел имеет двойную нумерацию и содержит номер главы и раздела (например, номер 3.2 означает второй раздел третьей главы), а также содержит отдельные части, обозначенные буквами А, Б, В и т. д. В конце ряда частей формулируются дополнительные вопросы и задачи по соответствующей теме. В конце глав добавлены примечания с полезными ссылками. Наконец, в конце книги приводятся математические приложения.

Докторов Александр Борисович  
Иванов Константин Львович



# Глава 1. Справочные материалы

## Введение

В данной главе мы напомним читателю ряд результатов из других разделов физики, математики и химической кинетики, которые пригодятся нам при изложении материала данного курса. В частности, мы кратко изложим основы квантовой механики, статической физики и формальной химической кинетики, а также приведем ряд полезных математических формул. Фактически данные разделы содержат справочную информацию – перед авторами не стоит задача подробного изложения соответствующего материала.

## 1.1. Краткое введение в квантовую механику

### *А. Волновая функция, операторы*

Напомним, что в квантовой механике, в отличие от классической механики, возможно только вероятностное описание физических систем. Такое описание осуществляется на языке волновой функции  $\psi(\mathbf{r}, t)$ , зависящей от пространственных координат  $\mathbf{r}$  и времени  $t$  и являющейся комплексной величиной. При этом плотность вероятности  $dW$  обнаружения системы в точке с координатой  $\mathbf{r}$  определяется квадратом модуля волновой функции, т. е. величиной  $|\psi(\mathbf{r}, t)|^2$ . Нормировка волновой функции определяется нормировкой вероятности:  $\int_V dW = \int_V |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d\mathbf{r} = 1$ . Для системы  $N$  частиц волновая функция вводится как функция  $N$  координат, т. е.  $\psi = \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t)$ .

В рамках квантовой механики каждой наблюдаемой физической величине  $A$  соответствует оператор  $\hat{A}$ , действующий на волновую функцию (ниже все операторы обозначаются при помощи диакритического знака «шляпки»). Все такие операторы являются эрмитовыми, и каждый оператор имеет набор собственных функций  $\varphi_i$  и собственных значений  $A_i$ :

$$\hat{A}\varphi_i = A_i\varphi_i. \quad (1.1)$$

Величины  $\varphi_i$  и  $A_i$  формируют «спектр» оператора, при этом функции  $\varphi_i$  и  $\varphi_j$  ортогональны и нормированы (т. е. ортонормированы), т. е.  $\int_V \varphi_i^* \varphi_j d\mathbf{r} = \delta_{ij}$  ( $\delta_{ij}$  – символ Кронекера). Если волновая функция системы равна  $\psi = \sum_i c_i \varphi_i$ , то измерение величины  $A$  будет давать результат  $A_i$  с вероятностью  $p_i = |c_i|^2$ , среднее значение  $A$  равно

$$\langle A \rangle = \int_V \psi^* \hat{A} \psi d\mathbf{r} = \sum_i p_i A_i. \quad (1.2)$$

Таким образом, функции  $\varphi_i$  формируют полный ортонормированный базис состояний, для которых определено скалярное произведение, т. е. функции  $\varphi_i$  формируют базис гильбертового пространства; волновая функция вида  $\psi = \sum_i c_i \varphi_i$  является вектором в данном пространстве. Оператор  $\hat{A}$  также можно определить на произвольном наборе базисных функций  $\varphi'_i$ , например на базисе собственных функций другого оператора  $\hat{B}$ . В таком случае оператору  $\hat{A}$  можно сопоставить матрицу с элементами  $A_{ij} = \int_V (\varphi'_i)^* \hat{A} \varphi'_j d\mathbf{r}$ . Для любой физической величины данная матрица является эрмитовой, т. е.  $A_{ij} = A_{ji}^*$  (астериск обозначает комплексно сопряженную величину).

Таким образом, каждому оператору можно сопоставить эрмитову матрицу. Пользуясь данным представлением, несложно понять, какие физические величины невозможно определить одновременно – это величины, матрицы которых не коммутируют, т. е.  $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \neq 0$ . Например, ввиду наличия коммутационного соотношения  $[x, p_x] = i\hbar$  невозможно одновременно измерить координату частицы  $x$  и  $x$ -компоненту ее импульса  $p_x$  (соотношение неопределенностей Гейзенберга). Для нахождения спектра произвольной матрицы  $\hat{A}$  нужно а) решить характеристическое уравнение для определения  $A_i$  и затем б) найти  $\varphi_i$  из уравнения (1.1).

Матрицы операторов можно определять в любом ортонормированном базисе состояний; при переходе от одного базиса к другому набор базисных функций меняется следующим образом:

$$\varphi'_i = \sum_j S_{ij} \varphi_j = \{\hat{S}\varphi\}_i, \quad (1.3)$$

а матрица оператора преобразуется следующим образом:

$$\hat{A}' = \hat{S}^{-1} \hat{A} \hat{S}. \quad (1.4)$$

Матрица преобразования  $\hat{S}$  является унитарной, т. е.  $\hat{S}^\dagger \hat{S} = \hat{S} \hat{S}^\dagger = \hat{E}$  (крест обозначает эрмитово сопряжение, а  $\hat{E}$  – единичная матрица), и может быть записана в виде  $\hat{S} = \exp\{i\hat{R}\}$ , где  $\hat{R}$  – эрмитова матрица.

### **Б. Бра и кет обозначения**

Для обозначения волновых функций, записи скалярных произведений и вычисления средних значений операторов удобно пользоваться «бра и

кет» обозначениями, предложенными Дираком. Согласно данной системе обозначений волновой функции следует сопоставить кет-вектор

$$\psi = |\psi\rangle, \quad \psi = \sum_i c_i \varphi_i \Rightarrow |\psi\rangle = \sum_i c_i |\varphi_i\rangle. \quad (1.5)$$

Для каждого кет-вектора определяется бра-вектор как эрмитово сопряженный вектор:

$$\langle\psi| = |\psi\rangle^\dagger, \quad \psi = \sum_i c_i \varphi_i \Rightarrow \langle\psi| = \sum_i c_i^* \langle\varphi_i|. \quad (1.6)$$

Если представить волновую функцию системы в виде вектора в гильбертовом пространстве, то для бра- и кет-векторов можно записать

$$|\psi\rangle = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \dots \\ c_n \end{pmatrix}, \quad \langle\psi| = (c_1^*, c_2^*, \dots, c_n^*), \quad (1.7)$$

т. е. кет-вектор – это вектор столбец, а бра-вектор – вектор-строка с комплексно сопряженными элементами. Наконец, для скалярного произведения двух функций справедлива следующая запись (бра-вектор умножается на кет-вектор):

$$(\psi \cdot \psi') = \int_V \psi^* \psi' d\mathbf{r} = \langle\psi|\psi'\rangle = \langle\psi'|\psi\rangle^*, \quad (1.8)$$

тогда как оператор записывается в виде

$$\hat{A} = \sum_{ij} A_{ij} |\varphi_i\rangle \langle\varphi_j|. \quad (1.9)$$

Например,  $\hat{\mathcal{P}}_i = |\varphi_i\rangle \langle\varphi_i|$  – проектор на  $i$ -е состояние, тогда как  $\sum_i \hat{\mathcal{P}}_i = \hat{E}$  – единичный оператор.

### ***В. Уравнение Шрёдингера***

Для вычисления зависимости физических наблюдаемых величин от времени нам необходимо знать волновую функцию в каждый момент времени. Как известно, поведение квантовых систем описывается уравнением Шрёдингера для волновой функции  $|\psi\rangle$

$$i\hbar \partial_t |\psi\rangle = \hat{H} |\psi\rangle, \quad (1.10)$$

где  $\hat{H}$  – гамильтониан системы. В случае не зависящего от времени гамильтониана  $\hat{H}$  можно найти решения с постоянной энергией (собственные состояния системы):

$$\hat{H}|\varphi_i\rangle = E_i|\varphi_i\rangle. \quad (1.11)$$

Тогда для получения решения для  $|\psi\rangle$  в произвольный момент времени  $t$  разложим начальную волновую функцию по состояниям  $|\varphi_i\rangle$

$$|\psi(0)\rangle = \sum_i c_i(0)|\varphi_i\rangle. \quad (1.12)$$

Решение для волновой функции в произвольный момент времени принимает вид

$$|\psi(t)\rangle = \sum_i c_i(t)|\varphi_i\rangle = \sum_i c_i(0)e^{-iE_it/\hbar}|\varphi_i\rangle. \quad (1.13)$$

Зная  $|\psi(t)\rangle$ , можно вычислить среднее значение любой физической величины

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \langle \psi(t) | \hat{A} | \psi(t) \rangle = \sum_{i,j} c_i^*(t) c_j(t) A_{ij} \\ &= \sum_{i,j} \exp(i\omega_{ij}t) c_i^*(0) c_j(0) A_{ij}, \end{aligned} \quad (1.14)$$

где  $\omega_{ij} = (E_i - E_j)/\hbar$ .

Решение уравнения (1.10) можно записать и в операторном виде:

$$|\psi(t)\rangle = \exp\left[-\frac{i\hat{H}t}{\hbar}\right]|\psi(0)\rangle. \quad (1.15)$$

В случае, когда гамильтониан зависит от времени, решение уравнения Шрёдингера значительно усложняется (равно как и расчет оператора эволюции  $\exp\left[-\frac{i\hat{H}t}{\hbar}\right]$ ), если  $[\hat{H}(t_1), \hat{H}(t_2)] \neq 0$  (т. е. гамильтониан, вычисленный в определенный момент времени, не коммутирует с гамильтонианом, вычисленным в другой момент времени). Простой способ расчета возможен только в случае  $[\hat{H}(t_1), \hat{H}(t_2)] = 0$ . В этой ситуации постоянным собственным состояниям гамильтониана  $|\varphi_i\rangle$  соответствуют зависящие от времени энергии  $E_i(t)$ . Для волновой функции получаем

$$|\psi(t)\rangle = \sum_i c_i(t)|\varphi_i\rangle = \sum_i c_i(0) \exp\left[-\frac{i}{\hbar} \int_0^t E_i(t') dt'\right] |\varphi_i\rangle. \quad (1.16)$$

### Г. Операторы орбитального момента и спина

При решении задач квантовой механики часто приходится иметь дело с оператором  $\hat{\mathbf{L}}$  орбитального момента, т. е. момента импульса. Данный оператор определяется следующим образом:

$$\hat{\mathbf{J}} = [\mathbf{r} \times \hat{\mathbf{p}}] = -i\hbar[\mathbf{r} \times \nabla] = \hbar\hat{\mathbf{L}}, \quad (1.17)$$

где оператор  $\hat{\mathbf{L}}$  является безразмерным. При определении «спектра» данного оператора нужно принять во внимание, что три его компоненты,  $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$ , не коммутируют друг с другом, т. е. имеют разный набор собственных состояний. Поэтому определяют собственные состояния операторов  $\hat{\mathbf{L}}^2$  и одной из трех компонент  $\hat{\mathbf{L}}$ , как правило,  $\hat{L}_z$ . Данные собственные состояния принято обозначать  $|L, M\rangle$ , где  $L$  – величина момента (являющаяся целым числом, т. е. 0, 1, 2, ...), а проекция момента  $M$  меняется в пределах от  $-L$  до  $L$  с шагом 1. Операторы  $\hat{\mathbf{L}}^2$  и  $\hat{L}_z$  действуют на данные функции следующим образом:

$$\hat{\mathbf{L}}^2|L, M\rangle = L(L+1)|L, M\rangle, \quad \hat{L}_z|L, M\rangle = M|L, M\rangle. \quad (1.18)$$

Кроме оператора  $\hat{\mathbf{L}}$ , характеризующего момент импульса частиц при орбитальном движении, частицам также приписывают собственный момент количества движения, называемый спином. Оператор спина  $\hat{\mathbf{S}}$  вводится по аналогии с  $\hat{\mathbf{L}}$  за тем исключением, что спин может быть и полуцелым, т. е. равным  $\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}$  и т. д. При этом возможные проекции по-прежнему принимают значения от  $-S$  до  $S$  с шагом 1, число возможных  $z$ -проекций, т. е. возможных состояний  $|S, S_z\rangle$ , равно  $(2S+1)$ .

Для простейшего случая частицы со спином  $\frac{1}{2}$  компоненты оператора  $\hat{\mathbf{S}}$  удобно выразить через матрицы Паули:

$$\hat{\mathbf{S}} = \frac{1}{2}\hat{\boldsymbol{\sigma}}; \quad \hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}; \quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}; \quad \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (1.19)$$

Матрицы Паули обладают следующими математическими свойствами:

$$\hat{\sigma}_i\hat{\sigma}_j + \hat{\sigma}_j\hat{\sigma}_i = 2\delta_{ij}, \quad [\hat{\sigma}_i, \hat{\sigma}_j] = 2i\varepsilon_{ijk}\hat{\sigma}_k, \quad \hat{\sigma}_i^2 = \hat{E}, \quad \text{Tr}\{\hat{\sigma}_i\} = 0, \quad (1.20)$$

где  $\varepsilon_{ijk}$  – тензор Леви – Чивита.

Через матрицы Паули также можно выразить оператор поворота на угол  $\varphi$  вокруг направления  $\mathbf{n}$ :

$$\hat{R}_{\mathbf{n}}(\varphi) = \exp[-i\varphi(\mathbf{n} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}})/2] = \cos\frac{\varphi}{2} - i(\mathbf{n} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}})\sin\frac{\varphi}{2}. \quad (1.21)$$

Например, оператор поворота вокруг оси  $z$  записывается следующим образом:

$$\hat{R}_z(\varphi) = \exp[-i\varphi\hat{S}_z]. \quad (1.22)$$

Наличие спина у частицы приводит к появлению у нее магнитного момента, равного

$$\hat{\mu} = g\beta\hbar\hat{\mathbf{S}} = \gamma\hbar\hat{\mathbf{S}}, \quad (1.23)$$

где  $g$  –  $g$ -фактор частицы,  $\beta$  – магнетон (для электронного спина – магнетон Бора, для ядра – соответствующий ядерный магнетон),  $\gamma = g\beta$  – гиромагнитное отношение. Во внешнем магнитном поле  $B_0$ , для определенности направленном вдоль оси  $z$ , гамильтониан частицы равен

$$\hat{H} = -\hat{\mu}_z B_0 = -\gamma\hbar B_0 \hat{S}_z. \quad (1.24)$$

В данном случае вырождение состояний  $|S, S_z\rangle$  снимается, и их энергии равны

$$E = -\hbar\gamma B_0 S_z. \quad (1.25)$$

Рассмотрим в качестве конкретного примера двухуровневую систему, а именно частицу со спином  $\frac{1}{2}$  во внешнем магнитном поле напряженности  $B_0$ , направленном вдоль оси  $z$ . Такая система имеет два невырожденных собственных состояния

$$|1\rangle = \left|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle \equiv |\alpha\rangle, \quad |2\rangle = \left|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle \equiv |\beta\rangle \quad (1.26)$$

с энергиями  $E_1 = \frac{\hbar|\gamma|B_0}{2} = \frac{\hbar\omega_0}{2}$ ,  $E_2 = -\frac{\hbar|\gamma|B_0}{2} = -\frac{\hbar\omega_0}{2}$  (здесь мы считаем, что  $\gamma < 0$ ). Общий вид волновой функции (удовлетворяющей условию нормировки) двухуровневой системы имеет вид

$$|\psi\rangle = \cos\frac{\theta}{2}|1\rangle + \sin\frac{\theta}{2}e^{i\delta}|2\rangle. \quad (1.27)$$

Применительно к двухуровневой системе определим вектор спиновой поляризации и вычислим его среднее значение:

$$\mathbf{P} = \langle \boldsymbol{\sigma} \rangle, \quad (1.28)$$

т. е. компоненты данного вектора выражаются через матрицы Паули  $\sigma_i$ . Вычисления дают следующий результат

$$P_x = \sin\theta \cos\delta, \quad P_y = \sin\theta \sin\delta, \quad P_z = \cos\theta. \quad (1.29)$$

Таким образом, спин полностью поляризован, так как  $|\mathbf{P}| = 1$ , вдоль направления с полярным углом  $\theta$  и азимутальным углом  $\delta$ . Например, если спин приготовить в состоянии суперпозиции собственных состояний

$$|\psi(0)\rangle = \frac{|\alpha\rangle + |\beta\rangle}{\sqrt{2}}, \quad (1.30)$$

то начальный момент времени  $P_x = 1, P_y = P_z = 0$ . Однако волновая функция меняется во времени, осциллируя между состояниями  $\frac{|\alpha\rangle \pm |\beta\rangle}{\sqrt{2}}$  с частотой  $\omega_0$ . В результате имеем

$$P_x(t) = \cos(\omega_0 t), \quad P_y(t) = \sin(\omega_0 t), \quad P_z(t) = 0. \quad (1.31)$$

Таким образом, вектор спиновой поляризации прецессирует вокруг направления внешнего магнитного поля, рис. 1.1.

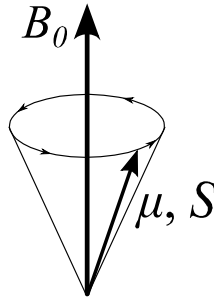


Рис. 1.1. Прецессия магнитного момента: магнитный момент  $\mu$  и вектор спина  $S$  совершают движение в конусе вокруг вектора поля  $B_0$ , направление прецессии указано стрелками

#### ***Д. Квазиклассическое приближение***

Во многих случаях для описания состояния квантовых систем можно считать, что соответствующие ей длины волн де Бройля  $\lambda$  существенно меньше характерных пространственных размеров системы  $L$ . Данный предел соответствует квазиклассическому случаю; описание квантовой системы в этой ситуации можно проводить в рамках метода ВКБ (Вентцеля – Крамерса – Бриллюэна). Несколько иначе данное приближение можно сформулировать следующим образом: в квазиклассическом случае классическое действие велико, а именно  $\int p(x)dx \gg \hbar$ . Переход к квазиклассическому пределу аналогичен переходу к пределу геометрической оптики в волновой оптике. В рамках данного приближения можно определить классический импульс

$$p(x) = \sqrt{2m(E - U(x))}, \quad (1.32)$$

где  $m$  – масса частицы,  $E$  – полная энергия,  $U(x)$  – потенциальная энергия (результат приводится для случая одномерного движения). Далее, в

классически доступной области волновая функция записывается следующим образом:

$$\psi(x) = \frac{C_1}{\sqrt{p(x)}} \exp \left[ \frac{i}{\hbar} \int p(x) dx \right] + \frac{C_2}{\sqrt{p(x)}} \exp \left[ -\frac{i}{\hbar} \int p(x) dx \right], \quad (1.33)$$

а в классически недоступной области – в виде

$$\begin{aligned} \psi(x) = \frac{C_1}{\sqrt{|p(x)|}} \exp \left[ \frac{i}{\hbar} \int |p(x)| dx \right] \\ + \frac{C_2}{\sqrt{|p(x)|}} \exp \left[ -\frac{i}{\hbar} \int |p(x)| dx \right]. \end{aligned} \quad (1.34)$$

Таким образом, даже в классически недоступной области получаем  $\psi(x) \neq 0$ . Таким образом, метод ВКБ позволяет описывать истинно квантовые эффекты, например туннелирование. При этом отметим, что в классической точке поворота (в точках, где в классическом случае частица остановилась бы, а затем начала двигаться в обратном направлении) приближение ВКБ, строго говоря, нарушается. В рамках квазиклассического приближения можно получить следующий результат для вероятности туннелирования:

$$P_t = \exp \left[ -\frac{2}{\hbar} \int_a^b |p(x)| dx \right] = \exp \left[ -\frac{2}{\hbar} \int_a^b \sqrt{2m(U(x) - E)} dx \right]. \quad (1.35)$$

Здесь для подбарьерного движения  $U(x) \geq E$ , положения  $a$  и  $b$  соответствуют классическим точкам поворота.

Можно показать, что в рамках квазиклассического приближения для финитного движения выполняется соотношение (правило квантования Бора – Зоммерфельда)

$$\frac{1}{2\pi\hbar} \oint p(x) dx = n + \frac{1}{2}, \quad (1.36)$$

где  $n$  – целое число. Данный результат можно интерпретировать следующим образом. Фазовая площадь, т. е. контурный интеграл в (1.36), линейно растет с ростом числа состояний  $n$ , так что на каждое состояние приходится «клетка» площади  $2\pi\hbar$  в фазовом пространстве. Таким образом, число состояний в фазовой ячейке  $\Delta p \cdot \Delta x$  равно

$$\Delta N = \frac{\Delta p \cdot \Delta x}{2\pi\hbar}. \quad (1.37)$$

Кроме того, в рамках приближения ВКБ на каждом участке спектра уровни энергии являются эквидистантными, т. е.  $(E_{n+1} - E_n) = \hbar\omega$  (где  $\omega$



– частота периодического движения в классическом случае). Для  $s$ -мерного движения результат (1.37) можно обобщить следующим образом:

$$\Delta N = \frac{d\mathbf{p} \cdot d\mathbf{q}}{(2\pi\hbar)^s} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^s} \prod_{j=1}^s dp_j \cdot dq_j. \quad (1.38)$$

Здесь  $\{p_j, q_j\}$  – импульс и координата для  $j$ -й степени свободы.

## 1.2. Краткое введение в статическую физику

В данной части мы кратко приведем основные сведения из курса статистической физики, которые пригодятся при изложении основного материала курса. Напомним, что статистическое описание физических систем допустимо для систем, состоящих из большого числа отдельных микроскопических частиц – атомов и молекул. В этом случае возможно статистическое описание на языке функций распределения. Ниже приводятся примеры таких функций распределения, описывающих распределение по скоростям для частиц в газовой фазе (распределение Максвелла) и распределение макроскопической системы частиц, находящейся в тепловом равновесии с окружающей средой (распределение Больцмана или распределение Гиббса).

### *А. Распределение Максвелла*

В газовой фазе имеет место хаотическое движение частиц, которое характеризуется распределением по их скоростям. Данное распределение – распределение Максвелла для вектора скорости  $\mathbf{v}$  – имеет вид

$$dW(\mathbf{v}) = dW(v_x) \cdot dW(v_y) \cdot dW(v_z), \quad (1.39)$$

где функция распределения для каждой компоненты скорости записывается следующим образом:

$$dW(v_i) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp \left[ -\frac{mv_i^2}{2k_B T} \right] dv_i. \quad (1.40)$$

Здесь  $m$  – масса частиц,  $k_B = 1,38 \times 10^{-16}$  эрг/К – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура. При описании относительного движения частиц (характеризуемого вектором относительной скорости  $\mathbf{u}$ ) массу  $m$  следует заменить приведенной массой  $\mu$ . Распределение по абсолютной величине вектора скорости описывается следующей функцией:

$$dW(v) = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left[ -\frac{mv^2}{2k_B T} \right] v^2 dv. \quad (1.41)$$

Знание распределения по скоростям позволяет вычислить среднюю (по абсолютной величине) скорость молекул  $\bar{v}$  или среднюю по абсолютной величине проекцию скорости  $|\bar{v}_i|$ :

$$\begin{aligned} \bar{v} &= \int_0^\infty v dW(v) = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}; \\ |\bar{v}_i| &= 2 \int_0^\infty v_i dW(v_i) = \sqrt{\frac{2k_B T}{\pi m}}. \end{aligned} \quad (1.42)$$

Средняя частота соударений в газе есть

$$\nu = \sigma n \bar{u}, \quad (1.43)$$

где  $\bar{u}$  – средняя (по абсолютной величине) относительная скорость молекул, которая отличается от  $\bar{v}$  (1.42) заменой массы  $m$  на приведенную массу  $\mu$  двух сталкивающихся молекул. Средняя длина свободного пробега частиц в газовой фазе есть

$$\lambda = \frac{\bar{v}}{\nu}. \quad (1.44)$$

Здесь  $\sigma$  – газокинетическое сечение,  $n$  – пространственная плотность молекул.

Наконец, определим распределение по скоростям и энергиям частиц в потоке

$$dW_j(v) = \frac{v}{\bar{v}} dW(v); \quad dW_j(E) = \frac{1}{(k_B T)^2} E \exp \left[ -\frac{E}{k_B T} \right] dE. \quad (1.45)$$

Результаты данной части будут использоваться при построении теории реакций в газовой фазе.

### ***Б. Каноническое распределение Гиббса***

При описании состояния реакционных систем кроме распределения Максвелла нам также потребуется каноническое распределение Гиббса, соответствующее распределению частиц по состояниям. Иногда в литературе такое распределение называют распределением Больцмана.

Согласно этому распределению вероятность найти частицу в  $i$ -м состоянии с энергией  $E_i$  и кратностью вырождения  $g_i$  равна

$$p_i = \frac{1}{Z} g_i \exp \left[ -\frac{E_i}{k_B T} \right]. \quad (1.46)$$

Для непрерывного распределения по энергиям  $p_i$  и  $g_i$  следует заменить на функции  $\chi_0(E)$  (распределение по энергиям) и  $\rho(E)$  (плотность состояний):

$$\chi_0(E) = \frac{1}{Z} \rho(E) \exp \left[ -\frac{E}{k_B T} \right]. \quad (1.47)$$

Здесь  $Z$  – статистическая сумма (статсумма), равная

$$Z = \sum_i g_i \exp \left[ -\frac{E_i}{k_B T} \right] \quad \text{либо} \quad Z = \int \rho(E) \exp \left[ -\frac{E}{k_B T} \right] dE. \quad (1.48)$$

Ввиду функциональной зависимости статсуммы от параметров системы, в частности от температуры,  $Z$  является не просто нормировочным коэффициентом для функций распределения, но и содержит информацию о системе. Например, расчет статсумм необходим для вычисления констант скорости методом теории переходного состояния.

## ***В. Примеры***

В качестве примеров применения результатов предыдущей части рассмотрим вычисление статистических сумм для поступательного, колебательного и вращательного движения молекул.

Статсумма для одномерного поступательного движения равна

$$Z_t = \sqrt{2\pi m k_B T} \propto \sqrt{m}. \quad (1.49)$$

В случае линейного квантового ротатора уровни энергии системы даются выражением

$$E_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) = B J(J+1); \quad J = 0, 1, 2, \dots \quad (1.50)$$

При этом фактор вырождения  $J$ -го состояния равен  $g_J = (2J+1)$ . Вращательная статсумма равна

$$Z_r = \frac{k_B T}{B}. \quad (1.51)$$

Здесь  $I$  – момент инерции ротатора,  $B = \hbar^2/2I$  – вращательная постоянная.

Для квантового осциллятора уровни энергии равны (фактор вырождения каждого уровня равен 1):

$$E_v = \hbar\omega_0 v; \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad (1.52)$$

В ряде случаев необходимо добавить к энергии слагаемое  $E_Z = \frac{\hbar\omega_0}{2}$  – энергию нулевых колебаний. Колебательная статсумма равна

$$Z_v = \sum_{v=0}^{\infty} q^v = \frac{1}{1-q}; \quad q = \exp\left[-\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}\right]. \quad (1.53)$$

Таким образом, получаем

$$p_v = (1-q)q^v; \quad \bar{v} = \sum_{v=0}^{\infty} v p_v = \frac{q}{1-q}. \quad (1.54)$$

Здесь  $\bar{v}$  – среднее число заполнения состояний.

Отметим наличие своеобразной «иерархии» для энергии различных степеней свободы. Колебательная энергия по порядку величины равна  $\sqrt{\frac{m}{M}} E_{el}$ , где  $m$  и  $M$  – массы электрона и ядер,  $E_{el}$  – электронная энергия, по порядку величины равная  $10^{-11}$  эрг. Данное выражение дает  $E_v$  порядка  $10^{-13} - 10^{-14}$  эрг. Вращательную энергию можно оценить как  $E_r \sim \frac{m}{M} E_{el}$ , что дает  $10^{-15} - 10^{-16}$  эрг. Таким образом, получаем

$$E_r : E_v : E_{el} \sim \frac{m}{M} : \sqrt{\frac{m}{M}} : 1. \quad (1.55)$$

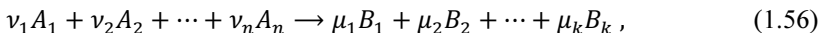
В силу данного соотношения различные степени свободы «вымораживаются» при разной температуре.

### 1.3. Введение в формальную химическую кинетику

В данной части мы кратко изложим базовые понятия химической кинетики, которые пригодятся при формулировании представлений о теории элементарных реакций.

### ***А. Скорость реакции, константа скорости реакции, кинетический закон действия масс***

Скорость реакции характеризует скорость изменения реагентов и продуктов химической реакции во времени. Рассмотрим реакцию



в которой происходит превращение реагентов  $A_i$  ( $i = 1, \dots, n$ ) в продукты  $B_j$  ( $j = 1, \dots, k$ ), здесь целые числа  $\nu_i, \mu_j$  – стехиометрические коэффициенты. Для изменения числа частиц  $A_i$  справедливо соотношение

$$\Delta N_{A_1} : \Delta N_{A_2} : \dots : \Delta N_{A_n} = \nu_1 : \nu_2 : \dots : \nu_n. \quad (1.57)$$

Аналогичное соотношение имеет место и для частиц  $B_j$ . Из них следует, что

$$\frac{\Delta N_{A_i}}{\nu_i} = \dots = \frac{\Delta N_{A_n}}{\nu_n} = -\frac{\Delta N_{B_1}}{\mu_1} = \dots = -\frac{\Delta N_{B_k}}{\mu_k}. \quad (1.58)$$

Таким образом, скорость изменения числа молекул можно описать одной величиной

$$W = -\frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{1}{V} \cdot \frac{dN_{A_i}}{dt} = \frac{1}{\mu_j} \cdot \frac{1}{V} \cdot \frac{dN_{B_j}}{dt} = -\frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{d[A_i]}{dt} = \frac{1}{\mu_j} \cdot \frac{d[B_j]}{dt}, \quad (1.59)$$

которую называют скоростью реакции. Здесь  $V$  – объем системы, концентрации частиц  $X$  в химической кинетике принято обозначать  $[X]$ .

В рамках формальной химической кинетики считается, что справедлив кинетический закон действия масс, тогда для элементарной реакции (1.56) скорость реакции равна

$$W = k[A_1]^{\nu_1}[A_2]^{\nu_2} \dots [A_n]^{\nu_n}. \quad (1.60)$$

Коэффициент  $k$ , не зависящий от концентрации реагентов, называют константой скорости. При этом константа скорости зависит от температуры, в большинстве случаев справедлив закон Аррениуса:

$$k = A \exp \left[ -\frac{E_a}{k_B T} \right], \quad (1.61)$$

где  $E_a$  – энергия активации, а  $A$  – предэкспоненциальный множитель (предэкспонент).

## Б. Метод квазистационарных концентраций

Для решения многих задач нам потребуется полезный метод – метод квазистационарных концентраций. Данный метод применяется при описании кинетики реакций с участием короткоживущих промежуточных частиц. Например, для реакции  $A + B \rightarrow C$ , протекающий через короткоживущий промежуточный комплекс  $\{A \dots B\}$



можно считать, что для комплекса  $\{A \dots B\}$  во все моменты времени выполняется приближение «квазистационарных» концентраций:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} [A \dots B] &= k_1 [A][B] - (k_{-1} + k_2) [A \dots B] \approx 0 \\ \Rightarrow [A \dots B] &\approx \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} [A][B], \end{aligned} \quad (1.63)$$

т. е. при соотношении скоростей  $(k_{-1} + k_2) \gg k_1 (\max([A], [B]))$  концентрация комплекса  $\{A \dots B\}$  быстро подстраивается под изменение концентрации реагентов А и В. Таким образом, в каждый момент времени можно вычислить квазистационарную концентрацию комплекса  $\{A \dots B\}$  из алгебраического (теперь уже не дифференциального!) уравнения (1.63) и использовать ее для вычисления эффективной константы скорости процесса  $A + B \rightarrow C$ :

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = -\frac{d[C]}{dt} = -k[A][B], \quad k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2}. \quad (1.64)$$

В других случаях данный метод применяется аналогичным образом при наличии короткоживущего интермедиата реакции.

Более подробно про данный метод и его обоснование можно узнать в стандартных курсах по химической кинетике.

## 1.4. Полезные математические формулы

Для решения ряда задач нам потребуется использование преобразования Лапласа. Преобразование Лапласа от функции  $f(t)$ , зависящей от переменной  $t \in [0, \infty]$ , является следующей функцией (при условии сходимости интеграла):

$$\tilde{f}(s) = \mathcal{L}\{f\} = \int_0^{\infty} f(t) e^{-st} dt. \quad (1.65)$$

Здесь и далее тильда обозначает преобразование Лапласа,  $s$  — лапласовская переменная. Преобразование Лапласа обладает рядом полезных свойств: оно линейно, кроме того, оно позволяет свести операции интегрирования, дифференцирования, вычисления свертки к простым алгебраическим операциям. Приведем формулы, описывающие данные свойства:

$$\begin{aligned} \mathcal{L}\left\{\frac{df}{dt}\right\} &= s\tilde{f}(s) - f(0); & \mathcal{L}\left\{\int_0^t f(t') dt'\right\} &= \frac{\tilde{f}(s)}{s}; \\ \mathcal{L}\{f(t) * g(t)\} &= \mathcal{L}\left\{\int_0^t f(t-t')g(t') dt'\right\} = \mathcal{L}\{f(t)\} \cdot \mathcal{L}\{g(t)\}. \end{aligned} \quad (1.66)$$

По известной функции  $\tilde{f}(s)$  можно вычислить оригинал:

$$f(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} \tilde{f}(s) e^{st} ds. \quad (1.67)$$

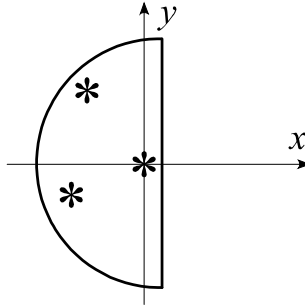


Рис. 1.2. Контур интегрирования в комплексной плоскости при вычислении обратного преобразования Лапласа. Звездочками схематично обозначены особые точки функции  $\tilde{f}(s)$

Контур интегрирования выбирается таким образом, чтобы прямая  $\sigma + iy$  ( $y$  меняется в пределах от  $-\infty$  до  $\infty$ ) проходила правее всех особых точек функции  $\tilde{f}(s)$ , рис. 1.2. Интеграл (1.67) равен сумме вкладов от всех особых точек функции  $\tilde{f}(s)$ , которые равны соответствующим вычетам:

$$f(t) = \sum_k \text{Res}_k \{ \tilde{f}(s) e^{st} \}. \quad (1.68)$$

Здесь  $\text{Res}_k$  обозначает вычет от  $k$ -й особой точки. Напомним, что для полюса  $n$ -го порядка в точке  $z = a$  функции комплексного переменного  $F(z)$  вычет равен

$$\text{Res}_a F(z) = \frac{1}{(n-1)!} \lim_{z \rightarrow a} \left( \frac{d^{(n-1)}}{dz^{(n-1)}} \{ (z-a)^n F(z) \} \right). \quad (1.69)$$

Кроме преобразования Лапласа также кратко обсудим преобразование Фурье. Преобразование Фурье от функции  $f(t)$ , зависящей от переменной  $t \in [-\infty, \infty]$ , является следующей функцией (при условии сходимости интеграла):

$$\check{f}(\omega) = \mathcal{F}\{f\} = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{-i\omega t} dt. \quad (1.70)$$

Преобразование Фурье (здесь и далее обозначается диакритическим знаком «перевернутой шляпки») также обладает рядом полезных свойств, аналогичных таковым для преобразования Лапласа, см. (1.66). Оригинал  $f(t)$  может быть вычислен для известной функции  $\check{f}(\omega)$  при помощи обратного преобразования Фурье:

$$f(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \check{f}(\omega) e^{i\omega t} d\omega. \quad (1.71)$$

Отметим что ширины функций  $f(t)$  и  $\check{f}(\omega)$  связаны соотношением неопределенностей

$$\Delta t \cdot \Delta \omega \sim 2\pi. \quad (1.72)$$

Наконец, приведем определение гамма-функции Эйлера:

$$\Gamma(z) = \int_0^{\infty} t^{z-1} e^{-t} dt. \quad (1.73)$$

Отметим, что для данной функции справедливо рекуррентное соотношение

$$\Gamma(z+1) = z\Gamma(z). \quad (1.74)$$

Поскольку  $\Gamma(0) = 1$  и  $\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}$ , получаем для натурального числа  $n$

$$\Gamma(n) = (n-1)!, \quad \Gamma\left(n + \frac{1}{2}\right) = \frac{(2n)!}{4^n n!} \sqrt{\pi} = \frac{(2n-1)!!}{2^n} \sqrt{\pi}. \quad (1.75)$$

Приведенные в данной части соотношения будут полезными для вывода ряда основных соотношений и решения задач в рамках данного курса.



## Глава 2. Описание квантовых систем

### Введение

Помимо описания квантовых систем в терминах волновой функции, приведенного в разделе 1.1, нам потребуется более общее описание, позволяющее, в частности, проводить усреднение по ансамблю. Как показано ниже, попытки проведения усреднения по ансамблю в терминах волновой функции приводят к противоречиям. Кроме того, типичной ситуацией в химических системах является случай, в котором система может быть разделена на две подсистемы. В этой ситуации, даже если определена волновая функция всей системы, волновая функция каждой из подсистем не всегда может быть определена. Наконец, определенные трудности вызывает описание релаксации, т. е. прихода к равновесию, квантовых систем.

Для преодоления указанных трудностей в квантовой физике переходят от описания в терминах волновой функции к описанию в терминах матрицы плотности. Применение матрицы плотности позволяет решить проблемы, связанные с усреднением по ансамблю, с описанием состояния отдельных подсистем полной квантовой системы и с рассмотрением процессов релаксации.

Кроме изложения формализма матрицы плотности в данной главе рассмотрен переход к квантово-классическому приближению, т. е. описана ситуация, когда система состоит из классической и квантовой подсистем; обсуждается формализм функций Вигнера.

### 2.1. Основы квантово-статистического описания

#### *А. Матрица плотности*

На первый взгляд, знания волновой функции вполне достаточно для решения любых практических задач. Однако существуют физические ситуации, в которых волновая функция не может быть определена. Рассмотрим два простых примера:

– возьмем  $N_1$  спинов  $1/2$ , приготовленных в состоянии  $|\alpha\rangle$ , и  $N_2$  спинов  $1/2$ , приготовленных в состоянии  $|\beta\rangle$ . Чему равна волновая функция такой системы? Проблема заключается в том, что вектор поляризации системы направлен по оси  $Z$ , но его проекция равна  $(N_1 - N_2)/(N_1 + N_2) < 1$ . Это противоречит результату о том, что  $|\mathbf{P}| = 1$ , см. уравнение (1.29);

– возьмем пару спинов, приготовленных в синглетном состоянии, т. е.  $|\psi\rangle = |\psi_S\rangle = \frac{|\alpha\beta\rangle - |\beta\alpha\rangle}{\sqrt{2}}$ . Чему равна волновая функция отдельного спина?

Проблема снова заключается в том, что для каждого из пары спинов  $P = 0$  ввиду симметрии задачи (отсутствие выделенного направления), т. е. возникает противоречие с приведенным выше результатом  $|\mathbf{P}| = 1$ .

Ответ на данные кажущиеся парадоксы заключается в том, что в обоих случаях волновую функцию невозможно определить. Действительно, мы имеем  $|\mathbf{P}| = 1$  *только* в случае, когда у системы существует волновая функция! В физике говорят, что такая система находится в *чистом состоянии*. В случае статистической смеси чистых состояний (т. е. для *смешанных состояний*) задание волновой функции, вообще говоря, невозможно. Аналогичная ситуация имеет место для системы, состоящей из двух подсистем: даже если волновая функция всей системы может быть корректно определена, это не означает, что определена волновая функция для каждой из подсистем. В частности, синглетное состояние обладает свойством квантовой «запутанности», которая часто обсуждается в квантовой информатике, квантовой телепортации.

Несмотря на невозможность определить волновую функцию, мы по-прежнему можем вычислить среднее значения различных величин даже в случае смешанных состояний. Действительно, рассмотрим систему из  $N_1$  частиц с волновой функцией  $|\psi_1\rangle$  и  $N_2$  частиц с волновой функцией  $|\psi_2\rangle$ . Для вычисления  $\langle A \rangle$  вычислим среднее значение данного оператора для каждой из подсистем и проведем усреднение по подсистемам:

$$\langle A \rangle = w_1 \langle \psi_1 | \hat{A} | \psi_1 \rangle + w_2 \langle \psi_2 | \hat{A} | \psi_2 \rangle,$$

$$\text{где } w_1 = \frac{N_1}{N_1 + N_2}, w_2 = \frac{N_2}{N_1 + N_2}. \quad (2.1)$$

Данное среднее значение можно переписать в виде

$$\langle A \rangle = \text{Tr}\{\hat{A}\hat{\rho}\}, \quad (2.2)$$

где мы определили *матрицу плотности* (иногда употребляют термины *оператор плотности* либо *статистический оператор*):

$$\hat{\rho} = w_1 |\psi_1\rangle\langle\psi_1| + w_2 |\psi_2\rangle\langle\psi_2|. \quad (2.3)$$

В более общем виде можно записать

$$\hat{\rho} = \overline{|\psi\rangle\langle\psi|}. \quad (2.4)$$

Верхняя черта означает усреднение по ансамблю.

Таким образом, усреднение по ансамблю приводит к появлению матрицы плотности, зная которую можно вычислить среднее значение *любой* физической величины. Выражение для среднего значения также можно записать явным образом:

$$\langle A \rangle = \sum_{i,j} \overline{c_i^* c_j} A_{ij} = \sum_{i,j} \rho_{ji} A_{ij} = \text{Tr}\{\hat{\rho} \hat{A}\}. \quad (2.5)$$

Таким образом, мы можем определить элементы матрицы плотности

$$\hat{\rho} = \sum_{i,j} \rho_{ij} |i\rangle \langle j|, \quad \text{где} \quad \rho_{ij} = \overline{c_i c_j^*}. \quad (2.6)$$

Отметим, что проведение усреднение по ансамблю в терминах волновой функции *невозможно* – это связано с тем, что физический смысл имеет не волновая функция, а ее квадрат модуля, т. е. вероятность. Проведение усреднения вероятностей и приводит к появлению такого объекта, как матрица плотности.

### ***Б. Свойства матрицы плотности. Чистые и смешанные состояния, примеры***

Рассмотрим физический смысл элементов матрицы плотности. Диагональные элементы являются «населенностями» соответствующих состояний: действительно, например, элемент  $\rho_{ii} = |\overline{c_i}|^2$  равен полной вероятности (усредненной по ансамблю) найти систему в состоянии  $|i\rangle$ . Соответственно, след матрицы плотности равен 1. Недиagonalные элементы матрицы плотности называют когерентностями (либо фазовыми элементами) – причина этого станет ясна из рассмотрения временной эволюции квантовых систем.

Матрица плотности является эрмитовым оператором, т. е.  $\rho_{ji} = \rho_{ij}^*$ . Число независимых параметров, необходимых для задания матрицы плотности  $N$ -уровневой системы, равно  $(N^2 - 1)$ . Кроме того, матрица плотности является положительно определенной, т. е. верны следующие соотношения:  $\rho_{ii} \geq 0$ ,  $\rho_{ii} \rho_{jj} \geq |\rho_{ij}|^2$ .

Рассмотрим подробнее критерий «чистоты» состояния квантовой системы. Чистое состояние – это состояние, в котором может быть определена волновая функция, поэтому

$$\hat{\rho} = |\psi\rangle \langle \psi| \Rightarrow \hat{\rho}^2 = |\psi\rangle \langle \psi| \psi \langle \psi| = |\psi\rangle \langle \psi| = \hat{\rho}. \quad (2.7)$$

Таким образом, для чистого состояния квадрат матрицы плотности совпадает с ней самой. Данное соотношение также можно вывести, производя умножение матриц явным образом:

$$\{\hat{\rho}^2\}_{ij} = \sum_k \rho_{ik} \rho_{kj} = \sum_k c_i c_k^* c_k c_j^* = c_i c_j^* \sum_k |c_k|^2 = \rho_{ij}. \quad (2.8)$$

Согласно этому критерию, например, состояние, описываемое матрицей плотности (2.3), не может быть чистым состоянием, когда  $w_1, w_2 \neq 0$ .

Теперь вернемся к примеру частицы со спином  $\frac{1}{2}$ . Запишем матрицу плотности для ансамбля таких частиц:

$$\hat{\rho} = \begin{pmatrix} \rho_{\alpha\alpha} & \rho_{\alpha\beta} \\ \rho_{\beta\alpha} & \rho_{\beta\beta} \end{pmatrix} \quad (2.9)$$

и вычислим компоненты вектора поляризации спиновой системы как  $P_i = \text{Tr}\{\hat{\sigma}_i \hat{\rho}\}$ :

$$P_x = 2\Re\{\rho_{\alpha\beta}\}, \quad P_y = -2\Im\{\rho_{\alpha\beta}\}, \quad P_z = \rho_{\alpha\alpha} - \rho_{\beta\beta}. \quad (2.10)$$

Тогда матрицу плотности можно записать в виде

$$\hat{\rho} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 + P_z & P_x - iP_y \\ P_x + iP_y & 1 - P_z \end{pmatrix} = \frac{1}{2} [\hat{E} + (\mathbf{P} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}})]. \quad (2.11)$$

Таким образом, мы можем выразить матрицу плотности двухуровневой системы через матрицы Паули и однозначным образом сопоставить матрице  $\hat{\rho}$  вектор в трехмерном пространстве – вектор поляризации  $\mathbf{P}$ . Например, для спиновой системы, находящейся в термодинамическом равновесии, можно получить

$$\begin{aligned} \frac{\rho_{\alpha\alpha}}{\rho_{\beta\beta}} &= \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \Rightarrow \\ P_z &= P_{eq} = \tanh\left(\frac{\Delta E}{2k_B T}\right) = \tanh\left(\frac{\hbar\gamma B_0}{2k_B T}\right). \end{aligned} \quad (2.12)$$

При этом поперечные компоненты вектора поляризации равны нулю. Таким образом, для системы, находящейся в термическом равновесии,  $|\mathbf{P}| = |P_{eq}| \leq 1$ ; т. е. описание такой системы должно проводиться в терминах матрицы плотности, а не волновой функции.

Теперь обсудим пример с синглетным состоянием пары спинов. Матрица плотности пары спинов равна  $\hat{\rho}_S = |\psi_S\rangle\langle\psi_S|$ ; для вычисления матрицы плотности спина 1 возьмем частичный след по второй частице:

$$\begin{aligned} \hat{\rho}^{(1)} &= \frac{1}{2} \text{Tr}_2\{|\alpha\beta\rangle\langle\alpha\beta| - |\alpha\beta\rangle\langle\beta\alpha| - |\beta\alpha\rangle\langle\alpha\beta| + |\beta\alpha\rangle\langle\beta\alpha|\} \\ &= \frac{1}{2} \{|\alpha\rangle\langle\alpha| + |\beta\rangle\langle\beta|\}. \end{aligned} \quad (2.13)$$

Разумеется,  $\hat{\rho}^2 \neq \hat{\rho}$ , а также  $\mathbf{P} = 0$ , т. е. в данном случае невозможно задать волновую функцию для каждой подсистемы – волновая функция определена только для системы в целом. Что касается квантовых систем, состоящих из отдельных подсистем, проблема невозможности задания волновой функции для каждой подсистемы является общей. Например, даже если при  $t = 0$  волновая функция системы факторизуется, т. е.  $|\psi\rangle = |\psi_1\rangle|\psi_2\rangle$ , то это не означает, что факторизация имеет место в произвольный момент времени: если две подсистемы взаимодействуют, свойство факторизации уже не выполняется. Для произвольной системы, состоящей из двух подсистем, элементы матрицы плотности имеют вид

$$\rho_{ij} = \rho_{i_1 i_2, j_1 j_2}. \quad (2.14)$$

Здесь индексы  $\{i_1, j_1\}$  относятся к состояниям первой подсистемы, а индексы  $\{i_2, j_2\}$  – к состояниям второй подсистемы. Для получения матрицы плотности, например, первой подсистемы необходимо провести усреднение по состояниям второй подсистемы следующим образом:

$$\hat{\rho}^{(1)} = \text{Tr}_2\{\hat{\rho}\} \Rightarrow \rho_{i_1 j_1}^{(1)} = \sum_{k_2} \rho_{i_1 k_2, j_1 k_2}. \quad (2.15)$$

Для частного случая синглетного состояния двух спинов данный результат эквивалентен уравнению (2.13). Матрицу плотности второй подсистемы можно вычислить аналогичным образом.

### Дополнительные вопросы

[1] Поясните, почему для определения матрицы плотности  $N$ -уровневой системы нужно определить  $(N^2 - 1)$  параметров. Покажите, что для пары спинов  $1/2$  матрицу плотности можно разложить по следующему набору спиновых операторов:  $\{\hat{E}, \hat{S}_{1i}, \hat{S}_{2j}, \hat{S}_{1i}\hat{S}_{2j}\}$ . Здесь  $\hat{S}_{1i}, \hat{S}_{2j}$  – компоненты спиновых операторов первого и второго спина.

[2] Определите значение температуры, при котором величина поляризации  $P_{eq}$  ансамбля электронных спинов в поле 3 Тесла равна  $\frac{1}{2}$ . Чему равна поляризация для ансамбля протонов в поле 10 Тесла при температуре 300 К? Значения  $g$ -факторов электрона и протона равны 2,0023 и 5,586 соответственно.

### В. Эволюция матрицы плотности: уравнение Лиувилля – фон Неймана

Мы уже убедились, что зная матрицу плотности, можно вычислить среднее значение любого оператора. Однако для решения практических задач следует выяснить, каким образом можно вычислить матрицу плотности в различные моменты времени. Пользуясь соотношениями

$$\hat{\rho}(t) = |\psi(t)\rangle\langle\psi(t)|, \quad (2.16)$$

$$\partial_t |\psi(t)\rangle = -\frac{i}{\hbar} \hat{H} |\psi(t)\rangle, \quad \partial_t \langle\psi(t)| = \frac{i}{\hbar} \langle\psi(t)| \hat{H},$$

получаем следующее уравнение для эволюции матрицы плотности во времени:

$$\begin{aligned} \partial_t \hat{\rho}(t) &= \left\{ \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle \right\} \langle\psi(t)| + |\psi(t)\rangle \left\{ \frac{\partial}{\partial t} \langle\psi(t)| \right\} \\ &= -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}(t)]. \end{aligned} \quad (2.17)$$

Данное уравнение носит имя *уравнения Лиувилля – фон Неймана*. Оно сохраняет свой вид после усреднения по ансамблю (при условии, что

гамильтониан  $\hat{H}$  одинаковый для всех молекул ансамбля). При не зависящем от времени  $\hat{H}$  оно имеет простое общее решение:

$$\hat{\rho}(t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right)\hat{\rho}(0)\exp\left(\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right). \quad (2.18)$$

Для зависящего от времени гамильтониана решение может оказаться достаточно сложным, в особенности в случае, когда гамильтониан, вычисленный в разные моменты времени, не коммутирует сам с собой, т. е. когда  $[\hat{H}(t_1), \hat{H}(t_2)] \neq 0$ .

Отметим, что уравнение Лиувилля – фон Неймана напоминает выражение для производной от оператора в гейзенберговском представлении, в нашей записи отличается только знак перед коммутатором. Однако следует иметь в виду, что уравнение Лиувилля – фон Неймана записано в шрёдингеровском представлении: в гейзенберговском представлении матрица плотности (равно как и волновая функция) не меняется во времени.

Рассмотрим решение уравнения Лиувилля – фон Неймана в случае, когда матрица плотности записана в собственном базисе гамильтониана, т. е. при  $H_{ij} = E_i\delta_{ij}$ :

$$\partial_t \rho_{ii} = 0, \quad \partial_t \rho_{ij} = -\frac{i}{\hbar}(E_i - E_j)\rho_{ij} = -i\omega_{ij}\rho_{ij}. \quad (2.19)$$

Таким образом, населенности собственных состояний (диагональные элементы матрицы плотности) не меняются во времени, а недиагональные элементы осциллируют, т. е. меняются во времени по закону

$$\rho_{ij}(t) = e^{-i\omega_{ij}t}\rho_{ij}(0). \quad (2.20)$$

Если частоты  $\omega_{ij}$  зависят от времени, но базис собственных состояний не меняется, то выражение (2.20) нужно модифицировать следующим образом:  $\rho_{ij}(t) = \exp\left[-i\int_0^t \omega_{ij}(t')dt'\right]\rho_{ij}(0)$ .

Появление недиагональных элементов матрицы плотности обусловлено приготовлением системы в когерентном состоянии. Если матрица плотности диагональна, система представляет собой некогерентную суперпозицию базисных состояний. Именно с этим связано название недиагональных элементов матрицы плотности – когерентностей. Если вычислить, как меняется во времени среднее значение некоторого оператора  $\hat{A}$ , несложно получить

$$\langle A \rangle(t) = \sum_{i,j} A_{ij}\rho_{ji}(t) = \sum_{i,j} A_{ij}\rho_{ji}(0)\exp(i\omega_{ij}t), \quad (2.21)$$

т. е. временная эволюция содержит осцилляции (квантовые биения), обусловленные поведением когерентностей в системе. Данные

когерентности возникают, если система готовится в состоянии «когерентной суперпозиции» собственных состояний.

Для обсуждения эволюции матрицы плотности вернемся к примеру спина  $\frac{1}{2}$  во внешнем магнитном поле, которое мы направим произвольно. Рассмотрим эволюцию данной системы во времени, при этом выведем результаты не для  $\hat{\rho}$ , а для вектора поляризации  $\mathbf{P}$ , что не приводит к потере общности описания (для спина  $\frac{1}{2}$ ). Прежде чем выводить уравнения, представим гамильтониан системы в виде

$$\hat{H} = \frac{1}{2} [\hat{E} \text{Tr}\{\hat{H}\} + (\mathbf{H} \cdot \hat{\sigma})], \quad \text{где} \quad \mathbf{H} = \text{Tr}\{\hat{H}\hat{\sigma}\}. \quad (2.22)$$

Здесь мы сопоставляем гамильтониану вектор в трехмерном пространстве – вектор эффективного поля. Член, содержащий единичный оператор, в дальнейшем можно отбросить. Матрицу плотности также можно записать аналогичным способом и сопоставить ей вектор эффективного спина  $\mathbf{P}$ , см. (2.11). И в выражении для гамильтониана, и в выражении (2.11) для матрицы плотности при рассмотрении эволюции системы единичный оператор можно отбросить. Подставим данные выражения в уравнение Лиувилля – фон Неймана:

$$2\partial_t \rho = \partial_t (\mathbf{P} \cdot \hat{\sigma}) = -\frac{i}{2\hbar} [(\mathbf{H} \cdot \hat{\sigma}), (\mathbf{P} \cdot \hat{\sigma})]. \quad (2.23)$$

Далее, распишем коммутатор, пользуясь свойством матриц Паули  $[\hat{\sigma}_i, \hat{\sigma}_j] = 2i\epsilon_{ijk}\hat{\sigma}_k$ :

$$\begin{aligned} [(\mathbf{H} \cdot \hat{\sigma}), (\mathbf{P} \cdot \hat{\sigma})] &= \sum_{i,j} H_i P_j [\hat{\sigma}_i, \hat{\sigma}_j] = 2i \sum_{i,j,k} H_i P_j \epsilon_{ijk} \hat{\sigma}_k \\ &= 2i [(\mathbf{H} \times \mathbf{P}) \cdot \hat{\sigma}] \end{aligned} \quad (2.24)$$

и подставим результат в уравнение Лиувилля – фон Неймана:

$$(\partial_t \mathbf{P} \cdot \hat{\sigma}) = \frac{1}{\hbar} [(\mathbf{H} \times \mathbf{P}) \cdot \hat{\sigma}] \Rightarrow \partial_t \mathbf{P} = \frac{1}{\hbar} [\mathbf{H} \times \mathbf{P}]. \quad (2.25)$$

Таким образом, вектор поляризации совершает прецессию вокруг вектора поля – данный результат находится в полном соответствии с классическими уравнениями Блоха. Частота прецессии равна  $\omega_{pr} = |\mathbf{H}|/\hbar$ . Разумеется, для получения уравнений Блоха в их классическом варианте нам требуется учесть релаксацию спинов. Эффекты релаксации будут рассмотрены в других разделах данного курса.

Отметим, что полностью аналогичный характер эволюции имеет место для *любой* другой двухуровневой квантовой системы. Равно как и спин  $\frac{1}{2}$ , любая двухуровневая системы может быть охарактеризована вектором «поляризации» в 3-мерном пространстве, а ее гамильтониану может быть сопоставлен 3-компонентный вектор «эффективного поля». Дальнейшие рассуждения позволяют очевидным образом заключить, что эволюция

вектора поляризации представляет собой прецессию вокруг направления поля.

Наконец, рассмотрим поведение спиновой системы, помещенной во внешнее магнитное поле, под действием поперечного переменного поля. Будем считать, что магнитное поле равно

$$\mathbf{B} = \mathbf{i}B_1 \cos(\omega t) + \mathbf{j}B_1 \sin(\omega t) + \mathbf{k}B_0, \quad (2.26)$$

т. е. поперечное поле имеет круговую поляризацию. Тогда гамильтониан системы имеет вид

$$\hat{H}(t) = \hbar\gamma(B_0\hat{S}_z + B_1e^{-i\omega t\hat{S}_z}\hat{S}_xe^{i\omega t\hat{S}_z}). \quad (2.27)$$

Такая запись для зависящей от времени части гамильтониана правомерна, так как  $\hat{R}_z(\varphi) = e^{-i\varphi\hat{S}_z}$  – оператор поворота вокруг оси  $z$  на угол  $\varphi$ , в данном случае равный  $\omega t$ , см. уравнение (1.22). В данном случае мы «поворачиваем» оператор  $\hat{S}_x$  и получаем  $\hat{S}_x \rightarrow e^{-i\varphi\hat{S}_z}\hat{S}_xe^{i\varphi\hat{S}_z}$ . Далее, чтобы не писать  $\hbar$ , положим  $\hbar \equiv 1$ , т. е. будем работать в частотных единицах. Тогда  $(\omega_0 = \gamma B_0, \omega_1 = \gamma B_1)$

$$\hat{H}(t) = \omega_0\hat{S}_z + \omega_1e^{-i\omega t\hat{S}_z}\hat{S}_xe^{i\omega t\hat{S}_z}. \quad (2.28)$$

Уравнение Лиувилля – фон Неймана имеет вид

$$\begin{aligned} \partial_t \hat{\rho} = & -i\omega_0(\hat{S}_z\hat{\rho} - \hat{\rho}\hat{S}_z) \\ & - i\omega_1(e^{-i\omega t\hat{S}_z}\hat{S}_xe^{i\omega t\hat{S}_z}\hat{\rho} - \hat{\rho}e^{-i\omega t\hat{S}_z}\hat{S}_xe^{i\omega t\hat{S}_z}). \end{aligned} \quad (2.29)$$

Запишем матрицу плотности в виде (т. е. фактически определим матрицу плотности во вращающейся системе отсчета,  $\hat{\tilde{\rho}}$ )

$$\hat{\rho} = e^{-i\omega t\hat{S}_z}\hat{\tilde{\rho}}e^{i\omega t\hat{S}_z} \quad (2.30)$$

и подставим данную конструкцию в уравнение Лиувилля – фон Неймана:

$$\begin{aligned} \partial_t \hat{\rho} = & -i\omega(\hat{S}_z\hat{\rho} - \hat{\rho}\hat{S}_z) + e^{-i\omega t\hat{S}_z}\{\partial_t \hat{\tilde{\rho}}\}e^{i\omega t\hat{S}_z} \\ = & -i\omega_0(\hat{S}_z\hat{\rho} - \hat{\rho}\hat{S}_z) \\ & - i\omega_1(e^{-i\omega t\hat{S}_z}\hat{S}_xe^{i\omega t\hat{S}_z}\hat{\rho} - \hat{\rho}e^{-i\omega t\hat{S}_z}\hat{S}_xe^{i\omega t\hat{S}_z}). \end{aligned} \quad (2.31)$$

Умножим полученное уравнение слева на  $e^{i\omega t\hat{S}_z}$  и справа на  $e^{-i\omega t\hat{S}_z}$ , т. е. выведем уравнение для  $\hat{\tilde{\rho}}$ :

$$\begin{aligned} \partial_t \hat{\tilde{\rho}} = & -i(\omega_0 - \omega)(\hat{S}_z\hat{\tilde{\rho}} - \hat{\tilde{\rho}}\hat{S}_z) - i\omega_1(\hat{S}_x\hat{\tilde{\rho}} - \hat{\tilde{\rho}}\hat{S}_x) \\ = & -\frac{i}{\hbar}[\hat{H}_{eff}, \hat{\tilde{\rho}}]. \end{aligned} \quad (2.32)$$



Здесь эффективный гамильтониан  $\hat{H}_{eff}$  во вращающейся системе отсчета уже не зависит от времени:

$$\hat{H}_{eff} = \hbar(\omega_0 - \omega)\hat{S}_z + \hbar\omega_1\hat{S}_x. \quad (2.33)$$

Отметим, что переход в неинерциальную вращающуюся систему отсчета приводит к переопределению величины взаимодействия спина с магнитным полем: величина  $\omega_0$  переопределяется как  $(\omega_0 - \omega)$ . Характер движения вектора поляризации нетрудно установить – это прецессия вектора поляризации вокруг вектора поля  $\mathbf{B}_{eff} = B_1\mathbf{i} + (B_0 - \frac{\omega}{\gamma})\mathbf{k}$  (рис. 2.1.). Таким образом, характер движения во вращающейся системе отсчета имеет достаточно простой вид (в отличие от движения лабораторной системы отсчета).

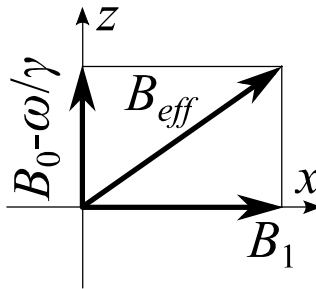


Рис. 2.1. Эффективное поле во вращающейся системе отсчета

Таким образом, зная матрицу плотности, можно вычислить среднее значение любого оператора и решить целый ряд задач, рассмотрение которых в терминах волновой функции невозможно. В последующих разделах мы рассмотрим применение формализма матрицы плотности для рассмотрения явлений релаксации.

#### Дополнительные вопросы

[1] Рассмотрим систему, состоящую из двух подсистем, и предположим, что при  $t = 0$  матрица плотности системы представляется в виде прямого произведения матриц плотности отдельных подсистем:  $\rho(0) = \rho_1(0) \otimes \rho_2(0)$ . Покажите, что при наличии взаимодействия  $\hat{V}$  между подсистемами в произвольный момент времени соотношение  $\rho(t) = \rho_1(t) \otimes \rho_2(t)$  уже не выполняется.

[2] При переходе во вращающуюся систему мы рассматривали переменное электромагнитное поле с круговой поляризацией. Каких эффектов следует ожидать при рассмотрении линейно поляризованного поля? В каких случаях такие эффекты существенны?

## Г. Координатное представление матрицы плотности

Кроме матричного представления существует также координатное представление оператора плотности. Рассмотрим систему, состоящую из двух подсистем с координатами  $q$  и  $Q$ , состояние которой характеризуется волновой функцией  $\psi(q, Q, t)$ . В данном случае матрица плотности – функция координат  $q, q'$ , которая определяется следующим образом:

$$\rho(q, q'; t) = \int \psi(q, Q, t) \psi^*(q', Q, t) dQ. \quad (2.34)$$

При известной матрице плотности можно вычислить среднее значение любого оператора для подсистемы  $q$ , действительно:

$$\langle f_q \rangle = \int \psi^*(q, Q, t) \hat{f}_q \psi(q, Q, t) dq dQ = \int \hat{f}_q \rho(q, q'; t) |_{q'=q} dq. \quad (2.35)$$

Как и ранее, матрица плотности эрмитова, т. е.  $\rho^*(q, q'; t) = \rho(q', q; t)$ , ее «диагональные элементы» дают плотность вероятность того, что координата подсистемы равна  $q$ :

$$\rho(q, q; t) = \int |\psi(q, Q, t)|^2 dQ. \quad (2.36)$$

Уравнение для матрицы плотности несложно получить, полагая, что подсистемы не взаимодействуют друг с другом, т. е.

$$\hat{H}_{q,Q} = \hat{H}_q + \hat{H}_Q, \quad (2.37)$$

и используя свойство эрмитовости гамильтониана

$$\langle \psi(q', Q, t) | \hat{H}_q | \psi(q, Q, t) \rangle = \langle \psi(q, Q, t) | \hat{H}_q | \psi(q', Q, t) \rangle^*. \quad (2.38)$$

В результате получаем следующее уравнение для матрицы плотности:

$$\partial_t \rho(q, q'; t) = -\frac{i}{\hbar} \{ \hat{H}_q - \hat{H}_{q'}^* \} \rho(q, q'; t). \quad (2.39)$$

Данное уравнение аналогично матричному уравнению Лиувилля – фон Неймана (2.17).

Оператор плотности  $\rho(q, q'; t)$  можно привести к матричному виду, который обсуждался выше. Для этого достаточно разложить волновую функцию по базисным функциям некоторого полного ортонормированного набора волновых функций  $|\varphi_i(q)\rangle$ . Тогда справедливо представление

$$\rho(q, q'; t) = \sum_{i,j} \rho_{ij}(t) \varphi_i(q) \varphi_j^*(q'), \quad (2.40)$$

где

$$\rho_{ij}(t) = \int \int \varphi_i^*(q) \rho(q, q'; t) \varphi_j(q') dq dq'. \quad (2.41)$$

Таким образом, мы приходим к описанному выше матричному представлению оператора плотности.

Наконец, можно пользоваться смешанным представлением для матрицы плотности. Пусть система состоит из двух подсистем с координатами  $x$  и  $q$ . Для такой системы можно ввести координатное представление матрицы плотности  $\rho(x, q; x', q'; t)$ . Вводя базисные функции  $|\varphi_i(x)\rangle$  состояний для подсистемы  $x$ , можно определить матрицу плотности, зависящую от координат  $\{q, q'\}$ :

$$\rho_{ij}(q, q'; t) = \int \int \varphi_i^*(q) \rho(x, q; x', q'; t) \varphi_j(q') dx dx'. \quad (2.42)$$

Матрица плотности всей системы выражается через данную величину следующим образом:

$$\rho(x, q; x', q'; t) = \sum_{i,j} \rho_{ij}(q, q'; t) \varphi_i(x) \varphi_j^*(x'). \quad (2.43)$$

Уравнение для величины (2.42) принимает вид

$$\begin{aligned} & \partial_t \rho_{ij}(q, q'; t) \\ &= -\frac{i}{\hbar} \sum_k \left\{ \{\hat{H}_q\}_{ik} \rho_{kj}(q, q'; t) - \{\hat{H}_{q'}\}_{jk} \rho_{ik}(q, q'; t) \right\}, \end{aligned} \quad (2.44)$$

где

$$\{\hat{H}_q\}_{ik} = \int \varphi_i^*(x) \hat{H}_{x,q} \varphi_j(x) dx. \quad (2.45)$$

Представление матрицы плотности выбирается в зависимости от исследуемой физической ситуации.

## 2.2. Квантово-классическое рассмотрение

При рассмотрении реакционных систем во многих случаях нам потребуется описывать системы, содержащие как квантовые, так и классические степени свободы. Для этого необходимо разработать методы *квантово-классического* и *полуклассического* рассмотрения систем, имеющих как квантовые степени свободы  $q$ , так и классические степени свободы  $Q$ . В данном разделе мы сформулируем такое описание на языке матрицы плотности, а также изложим метод описания квантовых систем при помощи *функций Вигнера*.

### А. Преобразование Вигнера – Вейля, функции Вигнера

Согласно законам квантовой механики, среднее значение любого оператора дается формулой (1.2), тогда как в классической механике среднее значение определяется интегралом от  $A(x, p)$  по фазовому пространству с соответствующей функцией распределения  $P(x, p)$ , которая зависит как от координат частиц  $x$ , так и от их импульсов  $p$ . Чтобы перейти от одного способа описания к другому, формально

сопоставим оператору  $\hat{A}$  функцию  $A(x, p)$  при помощи следующего преобразования – *преобразования Вейля*:

$$A(x, p) = \int \exp \left[ -\frac{ipy}{\hbar} \right] \langle \psi \left( x + \frac{y}{2} \right) | \hat{A} | \psi \left( x - \frac{y}{2} \right) \rangle dy. \quad (2.46)$$

Данное преобразование лежит в основе перехода от квантового описания к классическому и позволяет перейти от квантово-механических операторов к функциям, определенным в фазовом пространстве. Отметим, что для пары операторов верно следующее соотношение:

$$\text{Tr}\{\hat{A}\hat{B}\} = \frac{1}{2\pi\hbar} \int \int A(x, p)B(x, p)dx dp. \quad (2.47)$$

Данным соотношением можно пользоваться для вычисления среднего значения  $\langle A \rangle$ , если положить  $\hat{B} = \hat{\rho}$  (напомним, что во всех практических расчетах нам необходимо уметь вычислять именно средние значения физических величин). Таким образом, нам требуется определить преобразование Вейля от матрицы плотности. Для чистого состояния можно записать

$$\begin{aligned} \hat{\rho} &= |\psi\rangle\langle\psi| \Rightarrow W(x, p) = \frac{\rho(x, p)}{2\pi\hbar} \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int \exp \left[ -\frac{ipy}{\hbar} \right] \psi \left( x + \frac{y}{2} \right) \psi^* \left( x - \frac{y}{2} \right) dy. \end{aligned} \quad (2.48)$$

Тогда для среднего значения  $\langle A \rangle$  можно записать

$$\langle A \rangle = \int \int W(x, p)A(x, p)dx dp. \quad (2.49)$$

Таким образом, функция  $W(x, p)$  – *функция Вигнера* – позволяет вычислить среднее значение любой физической величины. Данная функция определена в фазовом пространстве  $\{x, p\}$  и очевидным образом связана с исходной волновой функцией:

$$\begin{aligned} \int W(x, p)dp &= \psi^*(x)\psi(x) = |\psi(x)|^2, \\ \int W(x, p)dx &= \varphi^*(p)\varphi(p) = |\varphi(p)|^2. \end{aligned} \quad (2.50)$$

Здесь  $\varphi(p) = \int \exp \left[ -\frac{ixp}{\hbar} \right] \psi(x)dx / \sqrt{2\pi\hbar}$  – волновая функция в  $p$ -пространстве; при выводе первого соотношения (2.50) мы учли, что  $\int \exp \left[ -\frac{ipx}{\hbar} \right] dp = 2\pi\hbar\delta(x)$ .

Кратко рассмотрим свойства функций Вигнера.

Как следует из определения (2.48), функция Вигнера может принимать только действительные значения, при этом допустимы отрицательные значения  $W(x, p) < 0$ . Очевидно, для функции Вигнера справедливо условие нормировки:

$$\int \int W(x, p) dx dp = \text{Tr}\{\hat{\rho}\} = 1; \quad (2.51)$$

при этом для чистого состояния получаем, что значение  $W(x, p)$  ограничено:

$$-\frac{1}{\pi\hbar} \leq W(x, p) \leq \frac{1}{\pi\hbar}. \quad (2.52)$$

В классическом пределе,  $\hbar \rightarrow 0$ , данное ограничение снимается. Отметим, что применение функций Вигнера позволяет произвести усреднение по ансамблю. Действительно, если матрица плотности дается выражением (2.3), то для функции Вигнера получаем

$$W(x, p) = w_1 W_1(x, p) + w_2 W_2(x, p); \quad W_i(x, p) = \frac{\rho_i(x, p)}{2\pi\hbar}. \quad (2.53)$$

Временная эволюция функций Вигнера, как следует из уравнения Шрёдингера для гамильтониана вида

$$\hat{H} = \hat{T} + U = -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{\partial^2}{\partial x^2} + U(x), \quad (2.54)$$

подчиняется следующему уравнению:

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \left( \frac{\partial W}{\partial t} \right)_T + \left( \frac{\partial W}{\partial t} \right)_U. \quad (2.55)$$

Здесь вклады в эволюцию за счет кинетической энергии,  $T$ , и потенциальной энергии,  $U$ , имеют вид

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial W}{\partial t} \right)_T &= -\frac{p}{m} \cdot \frac{\partial W}{\partial x}, & \left( \frac{\partial W}{\partial t} \right)_U \\ &= \sum_{s=0}^{\infty} (-\hbar)^{2s} \frac{1}{(2s+1)!} \left( \frac{1}{2} \right)^{2s} \frac{\partial^{2s+1} U(x)}{\partial x^{2s+1}} \left( \frac{\partial}{\partial p} \right)^{2s+1} W(x, p). \end{aligned} \quad (2.56)$$

Если все производные потенциальной энергии выше второго порядка равны нулю (что справедливо для свободной частицы, постоянной силы и гармонического осциллятора), уравнение, описывающее эволюцию функции Вигнера, принимает форму уравнения Лиувилля:

$$\frac{\partial W}{\partial t} = -\frac{p}{m} \frac{\partial W}{\partial x} + \frac{\partial U}{\partial x} \cdot \frac{\partial W}{\partial p}. \quad (2.57)$$

Использование функций Вигнера, аналога функции распределения в фазовом пространстве, допускает переход от квантово-механического описания к классическому. Данный вопрос, достаточно сложный и специфический, здесь обсуждаться не будет.

Для иллюстрации применения функций Вигнера рассмотрим конкретный пример – гармонический осциллятор. В данном случае для двух нижних состояний для волновых функций можно записать

$$\begin{aligned} \psi_0(x) &= \frac{1}{\pi^{1/4} \sqrt{a}} \exp \left[ -\frac{x^2}{2a^2} \right], \\ \psi_1(x) &= \frac{1}{\pi^{1/4}} \sqrt{\frac{2}{a}} \frac{x}{a} \exp \left[ -\frac{x^2}{2a^2} \right], \end{aligned} \quad (2.58)$$

где  $a^2 = \hbar/m\omega$ . Соответствующие функции Вигнера равны

$$\begin{aligned} W_0(x, p) &= \frac{1}{\pi \hbar} \exp \left[ -\frac{x^2}{a^2} - \frac{a^2 p^2}{\hbar^2} \right], \\ W_1(x, p) &= \frac{1}{\pi \hbar} \left[ 2 \frac{x^2}{a^2} + 2 \left( \frac{ap}{\hbar} \right)^2 - 1 \right] \exp \left[ -\frac{x^2}{a^2} - \frac{a^2 p^2}{\hbar^2} \right]. \end{aligned} \quad (2.59)$$

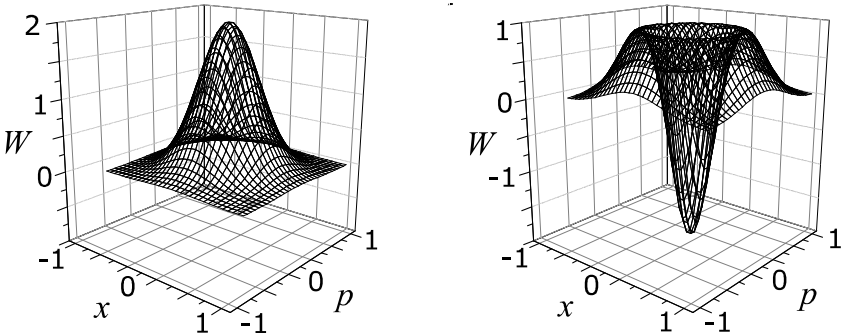


Рис. 2.2. Вид функций Вигнера  $W_0(x, p)$  (левый рисунок) и  $W_1(x, p)$  (правый рисунок) для гармонического осциллятора. Функции Вигнера построены в единицах  $2\pi\hbar$ , координата и импульс построены в безразмерных единицах

Вид данных функций приведен на рис. 2.2. Если вычислить энергию основного состояния

$$E = \int \int dx dp W_0(x, p) \left[ \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2} \right] = \frac{\hbar\omega}{2}, \quad (2.60)$$

мы получаем очевидный результат, что энергия системы равна энергии нулевых колебаний. При этом, однако, функция Вигнера принимает ненулевые значения не на эллипсе в фазовом пространстве, соответствующем энергии  $\hbar\omega/2$  (как следовало бы ожидать в классическом случае). Это объясняется квантовым поведением системы.

### Дополнительные вопросы

[1] Пользуясь формализмом функций Вигнера, покажите, что для гармонического осциллятора, находящегося в основном состоянии, величина  $\delta E^2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$  равна нулю. Поясните физический смысл соотношения  $\delta E^2 = 0$ .

[2] Получите выражение для зависящей от времени функции Вигнера  $W_0(x, p)$  гармонического осциллятора, считая, что его движение является классическим и описывается уравнениями  $x_0 = x \cos(\omega t) - \frac{p}{m\omega} \sin(\omega t)$ ,  $p_0 = p \cos(\omega t) + m\omega x \sin(\omega t)$ .

### Б. Квантово-классическое и полуклассическое описание

Теперь рассмотрим случай, когда имеются две подсистемы, одну из которых мы будем рассматривать квантово-механическим образом, а для другой перейдем к описанию в фазовом пространстве. Для этого в уравнении (2.44) выполним преобразование Вейля только для подсистемы  $q$ , сохранив матричное представление для подсистемы  $x$ . Тогда матрица плотности  $\rho(p, q, t)$  будет параметрически зависеть от  $\{p, q\}$ , сохраняя операторную (матричную) форму для переменных  $x$ . После этого сделаем предельный переход к классическому случаю, положив  $\hbar \rightarrow 0$ , и получим (см. Приложение 1)

$$\frac{\partial \hat{\rho}(p, q, t)}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}(p, q), \hat{\rho}] - \frac{1}{2} \{\hat{H}, \hat{\rho}\}_p + \frac{1}{2} \{\hat{\rho}, \hat{H}\}_p, \quad (2.61)$$

где

$$\{\hat{A}, \hat{B}\}_p = \frac{\partial \hat{A}}{\partial p} \cdot \frac{\partial \hat{B}}{\partial q} - \frac{\partial \hat{A}}{\partial q} \cdot \frac{\partial \hat{B}}{\partial p} \quad (2.62)$$

– скобки Пуассона. Таким образом, система совершает квантово-механическое движение, задаваемое первым членом в правой части уравнения (2.61), и классическое движение, описываемое вторым и

третьим членами в правой части уравнения (2.61). Поясним структуру данного уравнения на следующем примере. Рассмотрим двухуровневую квантовую подсистему и будем считать, что гамильтониан системы, параметрически зависящий от  $p$  и  $q$ , имеет следующие элементы:

$$H_{11} = U_1(q) + \frac{p^2}{2m}, \quad H_{22} = U_2(q) + \frac{p^2}{2m}, \quad H_{12} = H_{21} = V(q). \quad (2.63)$$

Для простоты будем считать  $V(q) = V = \text{const}$  действительным, тогда исходное уравнение дает следующие уравнения для элементов матриц плотности:

$$\begin{cases} \frac{\partial \rho_{11}}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} V(\rho_{12} - \rho_{21}) - \left\{ U_1(q) + \frac{p^2}{2m}, \rho_{11} \right\}_p \\ \frac{\partial \rho_{22}}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} V(\rho_{21} - \rho_{12}) - \left\{ U_2(q) + \frac{p^2}{2m}, \rho_{22} \right\}_p \\ \frac{\partial \rho_{12}}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} (U_1(q) - U_2(q)) \rho_{12} + \frac{i}{\hbar} V(\rho_{11} - \rho_{22}) \\ \quad - \left\{ \frac{U_1(q) + U_2(q)}{2} + \frac{p^2}{2m}, \rho_{12} \right\}_p. \end{cases} \quad (2.64)$$

Следовательно, диагональные матричные элементы «совершают движение» в потенциалах  $U_1(q)$  и  $U_2(q)$ , а недиагональные – в полусумме этих потенциалов.

Далее, рассмотрим случай, когда гамильтониан системы имеет вид

$$\hat{H}(q(t)) = \hat{H}_0 + \hat{V}(q(t)). \quad (2.65)$$

Такой вид гамильтониана, параметрически зависящего от координаты  $q(t)$ , соответствует движению подсистемы  $q$  вдоль определенной классической траектории, поэтому данное приближение носит название *полуклассического приближения*. Для получения уравнения для матрицы плотности в полуклассическом приближении можно воспользоваться уравнением (2.64) и пренебречь кинетической энергией. В результате для матрицы плотности  $\hat{\sigma}$  «внутренней» подсистемы получаем следующее уравнение:

$$\frac{\partial \hat{\sigma}}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}(q(t)), \hat{\sigma}]. \quad (2.66)$$

Для двухуровневой системы получаем



$$\begin{cases} \frac{\partial \sigma_{11}}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} (V_{12}(q(t))\sigma_{21} - V_{21}(q(t))\sigma_{12}) \\ \frac{\partial \sigma_{22}}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} (V_{12}(q(t))\sigma_{21} - V_{21}(q(t))\sigma_{12}) \\ \frac{\partial \sigma_{12}}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} (U_1(q(t)) - U_2(q(t)))\sigma_{12} \\ \quad - \frac{i}{\hbar} V_{12}(q(t))(\sigma_{22} - \sigma_{11}). \end{cases} \quad (2.67)$$

Данное уравнение справедливо, если траектория классического движения по координате  $q$ , описываемая скобками Пуассона в уравнении (2.64), совпадает для обоих квантовых состояний. Это справедливо, если энергия движения по классической координате значительно превышает изменение энергии при переходах между квантовыми состояниями. В этом случае в уравнении (2.64) следует опустить члены со скобками Пуассона, содержащими недиагональные элементы гамильтониана. Кроме того, в полученных при этом уравнениях (2.67) следует положить  $U_1 = U_2 = U$ . Пользуясь данными предположениями, мы действительно получаем уравнение (2.67).

#### Дополнительные вопросы

[1] Установите связь между  $\rho_{ik}(p, q, t)$  и  $\sigma_{ik}(t)$  и докажите справедливость системы уравнений (2.67).

[2] Поясните, почему для матрицы плотности системы с квантовыми степенями свободы, совершающей классические случайные блуждания, справедливо уравнение (стохастическое уравнение Лиувилля)

$$\frac{\partial \rho(q, t)}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}(q, t), \rho(q, t)] + \hat{\mathcal{L}}_q \rho(q, t).$$

Здесь  $\hat{\mathcal{L}}_q$  – оператор, описывающий случайные блуждания по координате  $q$  (см. раздел 4.2).

## 2.3. Квантовая теория релаксации

### А. Процессы релаксации. Теория Редфилда

Процессы релаксации – это процессы перехода системы (классической либо квантовой) к термодинамическому равновесию. В квантовом случае описание релаксации должно проводиться в терминах матрицы плотности, так как, например, равновесное состояние ансамбля частиц не является чистым квантовым состоянием. При этом, очевидно, решение уравнения Лиувилля – фон Неймана с постоянным гамильтонианом не позволяет описать релаксационные процессы: как видно из уравнения (2.20), в этой

ситуации населенности состояний не зависят от времени, а когерентности содержат незатухающие во времени осцилляции. Как будет показано ниже, релаксация квантовых систем обусловлена *флуктуирующими во времени взаимодействиями*. Соответственно, в данном разделе мы будем представлять гамильтониан в виде двух вкладов – постоянного во времени вклада и случайным образом флуктуирующего вклада. Данные флуктуации вызваны хаотичным тепловым движением молекул в среде – такое движение приводит к тому, что величина взаимодействий случайным образом меняется во времени.

Говоря о флуктуациях некоторой случайной величины  $f(t)$ , рис. 2.3, мы всегда будем считать, что среднее по времени (обозначается верхней чертой) от данной величины равно нулю:

$$\overline{f(t)} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T f(t) dt = 0. \quad (2.68)$$

При этом характеристики шума будем задавать, определяя *функцию автокорреляции*. Данная функция определяется следующим образом:

$$g(\tau) = \overline{f(t)f(t+\tau)} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T f(t)f(t+\tau) dt \neq 0. \quad (2.69)$$

Здесь мы считаем шум стационарным, т. е. среднее  $\overline{f(t)f(t+\tau)}$  зависит только от  $\tau$ , но не от  $t$ . Функция  $g(\tau)$ , очевидно, не равна нулю при  $\tau = 0$ , но с ростом  $\tau$  спадает до нуля – это соответствует потере корреляции между последовательными реализациями шума. Характерное значение  $\tau$ , при котором происходит спад функции автокорреляции называют временем корреляции  $\tau_c$ , см. ниже. При  $\tau > \tau_c$  шум «забывает» о своей реализации в предыдущие моменты времени. Далее, мы всегда будем считать шум стационарным. Отметим, что в формулах (2.68) и (2.69) усреднение по времени можно заменить усреднением по ансамблю, т. е. по различным реализациям шума для различных молекул.

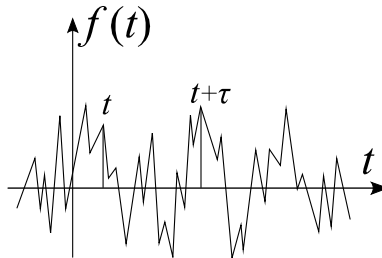


Рис. 2.3. Зависимость от времени случайной функции  $f(t)$ ; обозначены моменты времени  $t$  и  $t + \tau$

Рассмотрим поведение квантовой системы (например, спиновой) в присутствии флуктуирующих взаимодействий (вследствие молекулярного движения). Для этого запишем уравнение Лиувилля – фон Неймана для матрицы плотности:

$$\frac{d\hat{\rho}}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\hat{\rho}, \hat{H}_0 + \hat{H}_1(t)]. \quad (2.70)$$

Здесь  $\hat{H}_0$  – средний гамильтониан системы (не зависит от времени), а  $\hat{H}_1(t)$  – гамильтониан, отвечающий флуктуациям, причем

$$\overline{\hat{H}_1(t)} = 0. \quad (2.71)$$

В противном случае ненулевое среднее значение  $\hat{H}_1(t)$  можно отнести к постоянному гамильтониану  $\hat{H}_0$ . Кроме того, вклад  $\hat{H}_1$  следует считать много меньшим  $\hat{H}_0$  при всех временах, чтобы можно было пользоваться теорией возмущений. Как правило, гамильтониан флуктуаций можно записать в виде

$$\hat{H}_1(t) = \sum_q f_q(t) \hat{A}_q. \quad (2.72)$$

Здесь  $f_q(t)$  – функция времени, не зависящая от квантовых переменных, а  $\hat{A}_q$  – не зависящий от времени оператор. Для функций  $f_q(t)$  следует считать, что их среднее (по времени) значение равно нулю,  $\overline{f_q(t)} = 0$ , но при этом в нуль не обращается функция автокорреляции:  $\overline{f_q(t)f_q(t+\tau)} = g_q(\tau) \neq 0$ . Такие флуктуации приводят к релаксации энергии в системе. Рассмотрим, как данный эффект проявляется для квантовых систем.

Далее, для краткости будем записывать гамильтониан и энергию в частотных единицах, т. е. положим  $\hbar \equiv 1$ . Отметим, что при  $\hat{H}_1(t) = 0$  уравнение Лиувилля – фон Неймана легко решается:

$$\hat{\rho}(t) = \exp(-i\hat{H}_0 t) \hat{\rho}_0 \exp(i\hat{H}_0 t). \quad (2.73)$$

По аналогии с данным выражением запишем

$$\hat{\rho}(t) = \exp(-i\hat{H}_0 t) \hat{\rho}^*(t) \exp(i\hat{H}_0 t). \quad (2.74)$$

Матрица  $\hat{\rho}^*$  зависит от времени, однако во времени изменяется медленно. Для новой матрицы плотности можно получить следующее уравнение:

$$\frac{d\hat{\rho}^*}{dt} = i[\hat{\rho}^*, \hat{H}_1^*(t)], \quad \hat{H}_1^*(t) = \exp(-i\hat{H}_0 t) \hat{H}_1^*(t) \exp(i\hat{H}_0 t). \quad (2.75)$$

Новые величины  $\hat{\rho}^*$  и  $\hat{H}_1^*$  являются матрицей плотности и гамильтонианом в *представлении взаимодействия*. Если использовать собственный базис гамильтониана  $\hat{H}_0$ , то между оператором в исходном представлении и в представлении взаимодействия имеется следующая связь:

$$\begin{aligned}\langle n|\hat{\rho}^*|m\rangle &= \exp[i(E_n - E_m)t] \langle n|\hat{\rho}|m\rangle \\ \langle n|\hat{H}_1^*|m\rangle &= \exp[i(E_n - E_m)t] \langle n|\hat{H}_1|m\rangle.\end{aligned}\quad (2.76)$$

Пользуясь тем, что уравнения в представлении взаимодействия несколько проще, чем в исходном представлении, получим выражение для  $\hat{\rho}^*(t)$ :

$$\begin{aligned}\hat{\rho}^*(t) &= \hat{\rho}^*(0) + i \int_0^t [\hat{\rho}^*(t'), \hat{H}_1^*(t')] dt' \\ &\approx \hat{\rho}^*(0) + i \int_0^t [\hat{\rho}^*(0), \hat{H}_1^*(t')] dt'.\end{aligned}\quad (2.77)$$

Для получения последнего выражения мы считали  $\hat{\rho}^*(t) \approx \hat{\rho}^*(0)$ , т. е. что матрица плотности медленно меняется со временем.

Точность решения можно улучшить при помощи итерирования, получив следующую итерацию решения:

$$\begin{aligned}\hat{\rho}^*(t) &\approx \hat{\rho}^*(0) + i \int_0^t dt' [\hat{\rho}^*(0), \hat{H}_1^*(t')] dt' \\ &\quad + i^2 \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' [[\hat{\rho}^*(0), \hat{H}_1^*(t'')], \hat{H}_1^*(t')].\end{aligned}\quad (2.78)$$

Наконец, продифференцируем данное выражение:

$$\frac{d\hat{\rho}^*(t)}{dt} = i[\hat{\rho}^*(0), \hat{H}_1^*(t)] - \int_0^t dt' [[\hat{\rho}^*(0), \hat{H}_1^*(t')], \hat{H}_1^*(t)]. \quad (2.79)$$

Для получения уравнений *теории Редфилда* из данного уравнения требуется расписать двойной коммутатор и провести усреднение по ансамблю. Для первого члена в правой части такое усреднение дает  $[\hat{\rho}^*(0), \hat{H}_1^*(t)] = 0$ , для упрощения второго члена нам потребуется провести дополнительные выкладки. Данное рассмотрение удобно проводить в собственном базисе основного гамильтониана, тогда уравнение для  $\{ij\}$ -го элемента матрицы плотности принимает вид

$$\begin{aligned}\frac{d\hat{\rho}_{ij}^*}{dt} &= - \int_0^t \{ \hat{\rho}^*(0) \hat{H}_1^*(t') \hat{H}_1^*(t) - \hat{H}_1^*(t') \hat{\rho}^*(0) \hat{H}_1^*(t) \\ &\quad - \hat{H}_1^*(t) \hat{\rho}^*(0) \hat{H}_1^*(t') \\ &\quad + \hat{H}_1^*(t') \hat{H}_1^*(t) \hat{\rho}^*(0) \}_{ij} dt'.\end{aligned}\quad (2.80)$$

Заменим переменную интегрирования на  $\tau = t - t'$ , воспользуемся выражением для  $\hat{H}_1^*(t)$  и распишем произведения матриц:

$$\begin{aligned}
& \frac{d\rho_{ij}^*}{dt} \\
&= \sum_{mn} \int_0^t \left\{ \langle i | \hat{H}_1(t-\tau) | m \rangle \langle n | \hat{H}_1(t) | j \rangle \right. \\
&\quad \times \rho_{mn}^*(0) e^{i(E_m - E_i)\tau} e^{i(E_i - E_m + E_n - E_j)t} \\
&\quad + \langle i | \hat{H}_1(t) | m \rangle \langle n | \hat{H}_1(t-\tau) | j \rangle \\
&\quad \times \rho_{mn}^*(0) e^{i(E_j - E_n)\tau} e^{i(E_i - E_m + E_n - E_j)t} \\
&\quad - \langle m | \hat{H}_1(t-\tau) | n \rangle \langle n | \hat{H}_1(t) | j \rangle \rho_{im}^*(0) e^{i(E_n - E_m)\tau} e^{i(E_m - E_j)t} \\
&\quad \left. - \langle i | \hat{H}_1(t-\tau) | m \rangle \langle m | \hat{H}_1(t) | n \rangle \rho_{nj}^*(0) e^{i(E_m - E_i)\tau} e^{i(E_i - E_n)t} \right\} d\tau.
\end{aligned} \tag{2.81}$$

Таким образом, нам нужно усреднять комбинации матричных элементов вида

$$\int_0^t \langle i | \hat{H}_1(t-\tau) | m \rangle \langle n | \hat{H}_1(t) | j \rangle e^{-i(E_i - E_m)\tau} e^{i(E_i - E_m + E_n - E_j)t} d\tau. \tag{2.82}$$

При проведении вычислений будем считать, что среднее

$$G_{im,jn} = \overline{\langle i | \hat{H}_1(t-\tau) | m \rangle \langle n | \hat{H}_1(t) | j \rangle} \tag{2.83}$$

не зависит от времени  $t$  и не равно нулю только в узком интервале времен  $\tau < \tau_c$  — приближение *коротких времен корреляции*. В рамках данного предположения также можно положить предел интегрирования равным бесконечности. Выражения для среднего можно преобразовать к виду

$$G_{im,jn} = \sum_{q,q'} \langle i | \hat{A}_q | m \rangle \langle n | \hat{A}_{q'} | j \rangle \overline{f_q(t) f_{q'}(t+\tau)}. \tag{2.84}$$

Определим спектральную плотность корреляций

$$L_{qq'}(\omega) = \int_0^\infty \overline{f_q(t) f_{q'}(t+\tau)} e^{-i\omega\tau} d\tau, \tag{2.85}$$

а также следующую величину:

$$\begin{aligned}
J_{ij,mn}(\omega) &= \int_{-\infty}^\infty \overline{\langle i | \hat{H}_1(t-\tau) | j \rangle \langle n | \hat{H}_1(t) | m \rangle} e^{-i\omega\tau} \\
&= 2 \sum_{qq'} \langle i | \hat{A}_q | j \rangle \langle n | \hat{A}_{q'} | m \rangle L_{qq'}(\omega).
\end{aligned} \tag{2.86}$$

Тогда уравнение (2.81) для  $\rho_{ij}^*$  можно записать в виде

$$\frac{d\rho_{ij}^*}{dt} = \sum_{mn} R_{ij,mn} \exp[i(E_i - E_j - E_m + E_n)t] \rho_{mn}^*(0), \tag{2.87}$$

где

$$R_{ij,mn} = \frac{1}{2} \left[ J_{im,jn}(E_j - E_n) + J_{im,jn}(E_i - E_m) - \delta_{jn} \sum_l J_{lm,li}(E_l - E_m) - \delta_{im} \sum_l J_{lj,ln}(E_l - E_n) \right]. \quad (2.88)$$

Прежде чем обсуждать структуру тензора  $R_{ij,mn}$ , проведем еще ряд преобразований с уравнением для матрицы плотности.

Во-первых, обратим внимание на то, что уравнение связывает  $\frac{d\rho_{ij}^*}{dt}$  в момент времени  $t > \tau_c$  с  $\rho_{mn}^*$  в начальный момент времени. Это первый член в разложении в ряд – остальными членами ряда мы пренебрегли. Чтобы такое приближение было оправдано, т. е. чтобы ряд хорошо сходил, нужно, чтобы значение  $\rho_{mn}^*$  в некоторый момент времени  $t$  мало отличалось от  $\rho_{mn}^*(0)$ . Кроме того, мы провели упрощение интегрального члена с двойным коммутатором – такое упрощение оправдано на временах  $t \gg \tau_c$ . Таким образом, получаем условие  $\rho_{mn}^*(0) \approx \rho_{mn}^*(t)$  при  $t \gg \tau_c$ , откуда следует, что

$$\frac{1}{R_{ij,mn}} \gg t. \quad (2.89)$$

Данное условие эквивалентно тому, что за время порядка времени корреляции  $\tau_c$  матрица плотности мало меняется за счет релаксационных эффектов:  $T_1, T_2 \gg \tau_c$ . Если данное условие выполняется, то коэффициенты  $R_{ij,mn}$  дают скорость изменения матричных элементов  $\rho_{ij}^*$ , т. е. скорости релаксации. Поэтому для получения замкнутого уравнения для матрицы плотности  $\hat{\rho}^*$  можно воспользоваться заменой  $\rho_{mn}^*(t) \approx \rho_{mn}^*(0)$ . При этом решение данного уравнения при временах меньше  $\tau_c$  формально возможно, но физического смысла не имеет (в силу сделанных предположений «заглянуть» внутрь интервала  $t < \tau_c$  невозможно).

Во-вторых, можно вернуться из представления взаимодействия в исходное представление и получить из (2.87)

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_{ij}(t)}{dt} &= -i[\hat{H}_0, \rho(t)]_{ij} + \sum_{mn} R_{ij,mn} \rho_{mn}(t) \\ &= -i(E_i - E_j) \rho_{ij} + \sum_{mn} R_{ij,mn} \rho_{mn}(t). \end{aligned} \quad (2.90)$$

Конструкцию, содержащую  $R_{ij,mn}$ , часто записывают в следующем виде:

$$\sum_{mn} R_{ij,mn} \rho_{mn}(t) = \{\hat{\hat{R}}\rho\}_{ij}. \quad (2.91)$$

Согласно данной записи,  $\hat{\hat{R}}$  является *супероператором*, т. е. оператором в пространстве операторов. В данном представлении матрица плотности (оператор гильбертова пространства) размерности  $n \times n$  представляется в виде вектора-столбца длины  $n^2$ , тогда в новом пространстве (лиувиллево пространство) релаксационный супероператор  $\hat{\hat{R}}$  является матрицей размерности  $n^2 \times n^2$ . Аналогичным образом можно переписать и член, содержащий коммутатор с гамильтонианом  $\hat{H}_0$ :  $i[\hat{H}_0, \rho(t)] = i\hat{\hat{H}}_0 \hat{\rho}(t)$ . Тогда уравнение теории Редфилда имеет вид матричного уравнения для вектора  $\hat{\rho}(t)$ :

$$\frac{d\hat{\rho}}{dt} = -i\hat{\hat{H}}_0 \hat{\rho} + \hat{\hat{R}} \hat{\rho}, \quad (2.92)$$

которое решается стандартным способом (единственной технической проблемой становится увеличение размерности операторов в лиувилевом пространстве по сравнению с гильбертовым пространством). При этом элементы вида

$$R_{ii,jj} = W_{j \rightarrow i} = J_{ij,ij}(E_i - E_j), \quad i \neq j \quad (2.93)$$

определяют скорости релаксационных переходов  $i \rightarrow j$  между состояниями  $i$  и  $j$  (релаксация населенностей), а элементы

$$R_{ij,ij} = \frac{1}{2} \left[ 2J_{ii,jj}(0) - \sum_l J_{li,li}(E_l - E_i) - \sum_l J_{lj,lj}(E_l - E_j) \right] \quad (2.94)$$

определяют скорости релаксации когерентности между данными состояниями (фазовая релаксация).

Наконец, обратим внимание на еще один момент: решение уравнения (2.92) на больших временах соответствует равенству населенностей всех состояний, так как  $R_{ii,jj} = R_{jj,ii}$ . Разумеется, данное условие приводит к противоречиям в случае конечной температуры образца, так как населенности состояний описываются распределением Больцмана, т. е. имеется конечная разность населенностей состояний с разной энергией. Для снятия данного противоречия можно модифицировать уравнение (2.92) двумя способами. В первом варианте модификации теории производится переопределение  $\hat{\hat{R}} \hat{\rho}$  с использованием равновесной матрицы плотности:

$$\hat{\hat{R}} \hat{\rho} \Rightarrow \hat{\hat{R}}(\hat{\rho} - \hat{\rho}^{eq}); \quad \hat{\rho}^{eq} = \exp \left[ -\frac{\hat{H}_0}{k_B T} \right]. \quad (2.95)$$

Во втором варианте необходимо изменить элементы  $R_{ii,jj}$  и  $R_{jj,ii}$ , сохраняя их сумму, но требуя, чтобы данные элементы относились как больцманновские факторы соответствующих состояний:

$$\frac{R_{ii,jj}}{R_{jj,ii}} = \frac{W_{j \rightarrow i}}{W_{i \rightarrow j}} = \exp \left[ -\frac{E_i - E_j}{k_B T} \right]. \quad (2.96)$$

В обоих случаях обеспечивается правильное стационарное решение уравнений Редфилда:  $\hat{\rho}(t \rightarrow \infty) = \hat{\rho}^{eq}$ .

### Дополнительные вопросы

[1] Поясните, почему при определении средних значений  $\overline{f(t)}$  и  $g(\tau)$  усреднение по времени эквивалентно усреднению по ансамблю.

[2] Покажите, что в случае «предельного сужения», когда  $|E_i - E_j| \tau_c \ll 1$  для любых  $i, j$ , уравнение Редфилда для матрицы плотности в представлении взаимодействия принимает вид

$$\frac{d\hat{\rho}^*}{dt} = -\tau_c \sum_q [\hat{A}_q, [\hat{A}_q, \hat{\rho}^*]].$$

Для простоты считайте, что время корреляции одинаково для всех  $q$  и что для  $q \neq q'$  флуктуации не коррелированы.

### Б. $T_1$ - и $T_2$ -релаксация в двухуровневой системе

Рассмотрим простейший пример – спин  $1/2$  во внешнем магнитном поле  $B_0$ , взаимодействующий с флуктуирующими локальными полями  $\mathbf{B}(t)$ . В случае спина  $1/2$  имеются два типа релаксации: релаксация продольной спиновой поляризации (либо спиновой намагниченности) и поперечной поляризации. Релаксация первого типа носит название  $T_1$ -релаксации, а релаксация второго типа –  $T_2$ -релаксации.

Происхождение  $T_1$ -релаксации обычно объясняют следующим образом. При наличии поперечных компонент случайного магнитного поля меняется направление вектора магнитного поля, вокруг которого прецессируют спины. Изменение оси прецессии весьма невелико, так как  $|\mathbf{B}(t)| \ll B_0$ . Тем не менее, спины начинают прецессировать вокруг другой оси, которая не совпадает с осью  $z$ . Кроме того, направление оси прецессии постоянно меняется ввиду флуктуаций поля  $\mathbf{B}(t)$ . Таким образом, спины совершают движение вокруг переменной оси прецессии – в конце концов вектор спиновой намагниченности проходит весь диапазон возможных ориентаций. При этом важно, что такое движение не является полностью изотропным – распределение ориентаций спинов таково, что на больших временах оно обеспечивает равновесное значение спиновой поляризации равное  $P_{eq}$ , см. уравнение (2.12). Отметим, что характерное время, за которое вектор спиновой намагниченности проходит все возможные ориентации существенно больше периода прецессии в поле  $B_0$ , т. е.  $T_1 \ll 1/\omega_0$ .



$T_1$ -релаксация всегда сопровождается  $T_2$ -релаксацией. В то же время есть дополнительный вклад в  $T_2$ -релаксацию, обусловленный флуктуациями продольной компоненты поля  $\mathbf{B}(t)$ . Действительно, при флуктуациях компоненты поля  $B_z(t)$  случайным образом меняется частота прецессии спинов, что приводит к необратимой дефазировке поперечной намагниченности для ансамбля спинов.

Для количественного описания релаксации спина  $\frac{1}{2}$  воспользуемся теорией Редфилда, считая, что релаксация обусловлена флуктуацией локальных магнитных полей. Тогда для зависящего от времени гамильтониана можно записать

$$\hat{H}_1(t) = \hbar\gamma(B_x(t)\hat{S}_x + B_y(t)\hat{S}_y + B_z(t)\hat{S}_z). \quad (2.97)$$

Будем считать, что поля вдоль трех направлений меняются случайно, для простоты положим, что они имеют одинаковые амплитуды и времена корреляции, кроме того, будем считать, что разные компоненты поля флуктуируют независимо. Вычислим интересующие нас элементы релаксационной матрицы:

$$\begin{aligned} R_{\alpha\alpha,\beta\beta} &= R_{\beta\beta,\alpha\alpha} = -R_{\alpha\alpha,\alpha\alpha} = -R_{\beta\beta,\beta\beta} = \frac{R_1}{2} \\ &= J_{\alpha\beta,\alpha\beta}(\omega_0) = \frac{1}{2}\gamma^2(\langle B_x^2 + B_y^2 \rangle)L(\omega_0), \end{aligned} \quad (2.98)$$

$$\begin{aligned} R_{\alpha\beta,\alpha\beta} &= R_{\beta\alpha,\beta\alpha} = -R_2 \\ &= -J_{\alpha\beta,\alpha\beta}(\omega_0) + J_{\alpha\alpha,\beta\beta}(0) - \frac{1}{2}J_{\alpha\alpha,\alpha\alpha}(0) - \frac{1}{2}J_{\beta\beta,\beta\beta}(0) \\ &= -\frac{1}{2}\gamma^2(\langle B_x^2 + B_y^2 \rangle)L(\omega_0) - \gamma^2\langle B_z^2 \rangle L(0). \end{aligned} \quad (2.99)$$

Подставим данные выражения в уравнения для элементов матрицы плотности:

$$\begin{cases} \frac{d\rho_{\alpha\alpha}}{dt} = -\frac{R_1}{2}(\rho_{\alpha\alpha} - p_{\alpha}^{eq}) + \frac{R_1}{2}(\rho_{\beta\beta} - p_{\beta}^{eq}) \\ \frac{d\rho_{\beta\beta}}{dt} = \frac{R_1}{2}(\rho_{\alpha\alpha} - p_{\alpha}^{eq}) - \frac{R_1}{2}(\rho_{\beta\beta} - p_{\beta}^{eq}) \\ \frac{d\rho_{\alpha\beta}}{dt} = -i\omega_0\rho_{\alpha\beta} - R_2\rho_{\alpha\beta} \\ \frac{d\rho_{\beta\alpha}}{dt} = i\omega_0\rho_{\beta\alpha} - R_2\rho_{\beta\alpha} \end{cases} \quad (2.100)$$

Далее удобно перейти к описанию в терминах вектора поляризации, вернее, вектора спиновой намагниченности  $\mathbf{P} = \langle \boldsymbol{\sigma} \rangle$ . Уравнения для элементов матрицы плотности можно переписать в виде

$$\begin{cases} \frac{dP_z}{dt} = -R_1(P_z - P_z^{eq}) \\ \frac{dP_x}{dt} = -\omega_0 P_y - R_2 P_x \\ \frac{dP_y}{dt} = \omega_0 P_x - R_2 P_y \end{cases} \quad (2.101)$$

Данную систему уравнений также можно записывать для вектора спиновой намагниченности  $\mathbf{M}$ , так как имеет место соотношение пропорциональности  $\mathbf{M} \propto \mathbf{P}$ . Таким образом, мы получили уравнения Блоха, следовательно константы  $R_1$  и  $R_2$  дают времена продольной  $T_1 = 1/R_1$  и поперечной  $T_2 = 1/R_2$  релаксации.

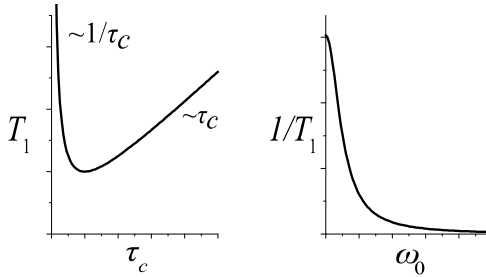


Рис. 2.4. Зависимость времени  $T_1$ -релаксации от  $\tau_c$  и  $\omega_0$

Рассмотрим зависимость времен релаксации от параметров задачи. При этом будем считать, что функция автокорреляции – экспоненциальная функция, спадающая за время  $\tau_c$ :

$$g(t) = \exp\left(-\frac{|t|}{\tau_c}\right) \Rightarrow L(\omega) = \frac{\tau_c}{1 + (\omega\tau_c)^2}. \quad (2.102)$$

Для времени продольной релаксации можно записать

$$\frac{1}{T_1} = \gamma^2(\langle B_x^2 + B_y^2 \rangle) L(\omega_0) = \gamma^2(\langle B_x^2 + B_y^2 \rangle) \cdot \frac{\tau_c}{1 + (\omega_0\tau_c)^2}. \quad (2.103)$$

Таким образом, продольная релаксация действительно обусловлена флуктуациями поперечных компонент магнитного поля (так как переходы между состояниями могут вызывать операторы  $\hat{S}_x$  и  $\hat{S}_y$ , а не  $\hat{S}_z$ ). Интересный вид приобретает зависимость  $T_1$  от времени корреляции, обусловленная частотной зависимостью спектральной мощности шума  $L(\omega)$  на частоте перехода: данная зависимость имеет максимум при  $\omega_0\tau_c = 1$ . При коротких временах корреляции (предел быстрых движений,  $\omega_0\tau_c \ll 1$ ) получаем  $L(\omega) \approx L(0) = \tau_c$ , следовательно  $T_1 \propto 1/\tau_c$ . В противоположном случае (медленные движения) получаем  $T_1 \propto \tau_c$ , кроме того,  $T_1 \propto \omega_0^2$ , т. е. релаксационные переходы «запираются» при наличии большого расщепления уровней. Зависимость времени  $T_1$ -

релаксации от параметров  $\tau_c$  и  $\omega_0$  приведена на рис. 2.4. Отметим, что результат теории Редфилда согласуется с результатом, следующим из золотого правила Ферми:

$$W_{i \rightarrow j} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle i | \hat{V} | j \rangle|^2 \rho(E_f), \quad (2.104)$$

где  $\langle i | \hat{V} | j \rangle$  – матричный элемент взаимодействия между состояниями, а  $\rho(E_f)$  – плотность конечных состояний, т. е. спектральная плотность шума на частоте перехода. Как известно из теоремы Винера – Хинчина, данная спектральная плотность действительно дается преобразованием Фурье от функции автокорреляции.

Для времени поперечной релаксации можно получить

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{2} \gamma^2 (\langle B_x^2 \rangle + \langle B_y^2 \rangle) L(\omega_0) + \gamma^2 \langle B_z^2 \rangle L(0) = \frac{1}{2T_1} + \gamma^2 \langle B_z^2 \rangle \tau_c. \quad (2.105)$$

Первый вклад обусловлен флуктуациями поперечных компонент поля – *неадиабатический* вклад (связан с переходами между уровнями), равный  $1/2T_1$ . Второй вклад, определяемый флуктуациями продольной компоненты магнитного поля, – *адиабатический*, так как он появляется, даже когда переходы между уровнями отсутствуют.

### Дополнительные вопросы

[1] Поясните, почему в рассмотренном примере релаксации двухуровневой системы всегда  $T_1 \geq T_2$ . Почему в общем случае наименьшим возможным значением  $T_1$  является  $T_2/2$ ? В каком случае возможно такое значение  $T_1$ ?

[2] Объясните немонотонную зависимость  $T_1$  от времени корреляции.

[3] Докажите теорему Винера – Хинчина.

## В. Эффект Оверхаузера

В целом исследования релаксации являются мощным инструментом исследования молекулярной подвижности. Кроме того, отметим еще один пример применения релаксационных эффектов – *эффект Оверхаузера*. Эффект Оверхаузера заключается в увеличении поляризации ядер, взаимодействующих с электронным спином, в присутствии резонансной накачки переходов электронного спина. В данном случае можно получить следующие уравнения для  $z$ -намагниченностей спинов двух типов – уравнения Соломона

$$\begin{cases} \frac{dI_z}{dt} = -(w_0 + 2w_1 + w_2)(I_z - I_0) + (w_2 - w_0)(S_z - S_0) \\ \frac{dS_z}{dt} = -(w_0 + 2w_1 + w_2)(S_z - S_0) + (w_2 - w_0)(I_z - I_0). \end{cases} \quad (2.106)$$

Здесь  $S_0$  и  $I_0$  – равновесные значения спиновой поляризации для электронов и ядер соответственно, скорости переходов обозначены на рис. 2.5. В данном уравнении мы рассматриваем продольную релаксацию электронных спинов упрощенным образом, учитывая ее неявным образом при определении величины  $(S_z - S_0)$ . Дело в том, что при отсутствии накачки ЭПР переходов электронная релаксация является самым быстрым процессом в системе. При насыщении ЭПР переходов данный канал релаксации «выключается» и электроны релаксируют посредством кросс-релаксационных переходов, затрагивая ядерные спины. В результате спиновая поляризация электронов переносится на ядерные спины.

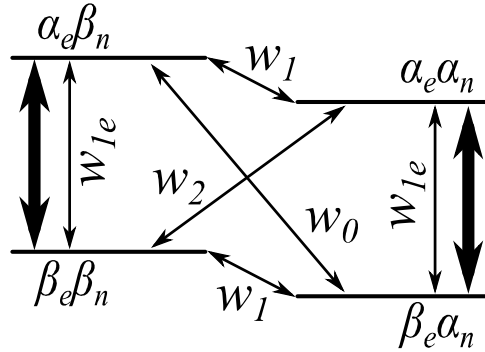


Рис. 2.5. Состояния системы двух спинов (электрон и ядро, обозначены индексами  $e$  и  $n$ ) и релаксационные переходы. Здесь  $w_1$  и  $w_{1e}$  – «одноквантовые» ядерные и электронные переходы соответственно (переходы с переворотом проекции одного спина);  $w_0$  и  $w_2$  – «нульквантовые» и «двухквантовые» кросс-релаксационные переходы (переходы с переворотом обоих спинов); жирные линии обозначают накачку переходов электронных спиновых переходов

Определим стационарное усиление ЯМР сигнала как  $\varepsilon = I_z/I_0$  и получим

$$\varepsilon = 1 + \frac{w_2 - w_0}{w_0 + 2w_1 + w_2} \cdot \frac{S_z - S_0}{S_0} \cdot \frac{S_0}{I_0}. \quad (2.107)$$

Данную формулу можно записать в следующем виде:

$$\varepsilon = 1 + \frac{\sigma}{R_1} \cdot s \cdot \frac{S_0}{I_0}, \quad (2.108)$$

где величина

$$\sigma = w_2 - w_0$$

есть скорость кросс-релаксации, величина

$$R_1 = w_0 + 2w_1 + w_2$$

есть скорость  $T_1$ -релаксации, а

$$s = \frac{S_z - S_0}{S_0}$$

есть фактор насыщения, равный отклонению электронной спиновой намагниченности от равновесного значения.

В высокотемпературном приближении из (2.12) получаем, что отношение  $S_0/I_0 = \gamma_s/\gamma_I$  – большая величина для всех ядер (по меньшей мере  $\approx 660$ , когда ядра – протоны). Именно это обстоятельство и обуславливает эффект Оверхаузера, т. е. увеличение поляризации ядерных спинов. Знак эффекта Оверхаузера и величина эффекта зависят от значений всех трех параметров  $\sigma, R_1, s$ , которые, в свою очередь, зависят от времен корреляции движений, внешнего магнитного поля и т. д. Величина  $\sigma/R_1$  и ее знак различаются для кросс-релаксации за счет изотропного СТВ либо диполь-дипольного взаимодействия спинов. Например, для коротких времен корреляции знак эффекта Оверхаузера «+» для случая изотропного СТВ и «-» для случая диполь-дипольного СТВ.

В заключение отметим, что *ядерный эффект Оверхаузера*, приводящий к переносу поляризации (спиновой намагниченности) в ЯМР, является важным инструментом в различных исследованиях, в частности в био-ЯМР.

#### Дополнительные вопросы

[1] Пользуясь качественными соображениями, поясните, почему знак эффекта Оверхаузера разный в случаях  $w_0 > w_2$  и  $w_0 < w_2$ .

[2] Известно, что эффективность передачи поляризации посредством ядерного эффекта Оверхаузера пропорциональна  $1/r^6$ , где  $r$  – расстояние между спинами. Объясните происхождение такой зависимости. Как зависит эффективность ядерного эффекта Оверхаузера от магнитных моментов ядер?

## 2.4. Адиабатическое приближение

Для построения теории реакций требуется рассмотрения временной эволюции молекулярных систем. Для этого необходимо решить зависящее от времени уравнение Шрёдингера (либо уравнение Лиувилля – фон Неймана). В наиболее общем случае получение такого решения весьма проблематично. Поэтому требуется развитие приближений, основанных на упрощающих предположениях. В рамках данного курса мы будем широко использовать *адиабатическое приближение*, основанное на разделении системы на «быструю» и «медленную» подсистемы. Такое разделение оправданно, например, при рассмотрении системы, состоящей из электронов и ядер: легкие и быстрые электроны, как правило, успевают

подстраиваться под медленное движение тяжелых ядер. Разделение системы на быструю и медленную подсистемы имеет большое значение в квантовой химии (приближение Борна – Оппенгеймера) и при рассмотрении химических реакций, например реакций переноса электрона.

### ***А. Разделение движения быстрой и медленной подсистем; базисные функции адиабатического приближения***

Рассмотрим квантовую систему с гамильтонианом

$$\hat{H} = \hat{T}_q + \hat{T}_Q + \hat{V}_{q,Q} = \hat{T}_q + \hat{T}_Q + \hat{V}_q(Q). \quad (2.109)$$

Здесь координаты  $q$  относятся к «быстрой» подсистеме, а  $Q$  – к «медленной» подсистеме. Кинетическая энергия отдельных подсистем обозначена  $\hat{T}_q$  и  $\hat{T}_Q$ ;  $\hat{V}_q(Q)$  – потенциальная энергия. Волновая функция быстрой подсистемы,  $\varphi_\mu(q, Q)$ , находится в предположении, что медленная система неподвижна. Функции  $\varphi_\mu(q, Q)$  параметрически зависят от  $Q$ , т. е. меняются в зависимости от положения частиц в медленной подсистеме. Стационарное уравнение Шрёдингера для функций  $\varphi_\mu(q, Q)$  имеет вид

$$(\hat{T}_q + \hat{V}_q(Q)) \varphi_\mu(q, Q) = U_\mu(Q) \varphi_\mu(q, Q). \quad (2.110)$$

Здесь  $U_\mu(Q)$  – поверхность потенциальной энергии, называемая также адиабатическим термом (либо адиабатическим потенциалом). Далее, для нахождения полной волновой функции считаем, что при движении медленной подсистемы быстрая подсистема безынерционно следует за ней, тогда полная волновая функция может быть записана в виде

$$\psi_{\mu\varepsilon}(q, Q) = \varphi_\mu(q, Q) \chi_{\mu\varepsilon}(Q). \quad (2.111)$$

Уравнение Шрёдингера для функции  $\chi_{\mu\varepsilon}(Q)$  можно записать в виде

$$(\hat{T}_Q + U_\mu(Q) + \Delta U_\mu(Q)) \chi_{\mu\varepsilon}(Q) = E_{\mu\varepsilon} \chi_{\mu\varepsilon}(Q). \quad (2.112)$$

Происхождение члена  $\Delta U_\mu(Q)$  будет пояснено ниже. В полуклассическом приближении можно считать, что медленная подсистема классически движется по терму  $U_\mu(Q)$  по траектории  $Q(t)$ . Тогда выражение для  $\psi_{\mu\varepsilon}(q, Q)$  существенно упрощается:

$$\begin{aligned} \Phi_\mu &= \varphi_\mu(q, Q(t)) \chi_\mu(t) \\ &= \varphi_\mu(q, Q(t)) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_0^t U_\mu(Q(\tau)) d\tau\right). \end{aligned} \quad (2.113)$$

Отметим, что при определении базисных волновых функций  $\psi_{\mu\epsilon}(q, Q)$  имеется некоторая свобода, связанная с тем, что в уравнении для  $\varphi_{\mu}(q, Q)$  в качестве потенциальной энергии можно включить не полную потенциальную энергию  $\hat{V}_q(Q)$ , а только ее часть. Таким образом, уравнение для  $\varphi_{\mu}(q, Q)$  имеет вид

$$\left(\hat{T}_q + \hat{V}_q'(Q)\right)\varphi_{\mu}(q, Q) = U_{\mu}(Q)\varphi_{\mu}(q, Q), \quad (2.114)$$

где  $\hat{V}_q'(Q) = \hat{V}_q(Q) - \Delta\hat{V}_q(Q)$ .

Примеры различных случаев выбора  $\Delta\hat{V}_q(Q)$  рассмотрены ниже.

Теперь выведем уравнение Шрёдингера для функций  $\chi_{\mu\epsilon}(Q)$ . Данное уравнение необходимо вывести отдельно ввиду того, что оператор  $\hat{T}_Q$  действует на функции  $\varphi_{\mu}$  из-за их параметрической зависимости от координат  $Q$ . Для получения уравнения для волновой функции тяжелой подсистемы воспользуемся *вариационным принципом* квантовой механики и запишем

$$\delta \left\{ \int dq \int dQ \varphi_{\mu}^*(q, Q) \chi_{\mu\epsilon}^*(Q) [\hat{H}_{q,Q} - E_{\mu\epsilon}] \varphi_{\mu}(q, Q) \chi_{\mu\epsilon}(Q) \right\} = 0. \quad (2.115)$$

Здесь мы будем варьировать функцию  $\chi_{\mu\epsilon}^*(Q)$  (для получения искомого уравнения с равным успехом можно варьировать и функцию  $\chi_{\mu\epsilon}(Q)$ ). Для получения уравнения Шрёдингера для функции  $\chi_{\mu\epsilon}(Q)$  проведем в (2.115) интегрирование по «лишним» координатам  $q$ ; при этом примем во внимание, что оператор кинетической энергии  $\hat{T}_Q$  действует на обе функции  $\varphi_{\mu}(q, Q)$  и  $\chi_{\mu\epsilon}(Q)$ :

$$\hat{T}_Q = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_{Q_i}^2; \quad \nabla_Q^2 \chi = \chi \nabla_Q^2 \varphi + 2 \nabla_Q \varphi \nabla_Q \chi + \varphi \nabla_Q^2 \chi. \quad (2.116)$$

Тогда исходное уравнение (2.115) преобразуется к виду

$$\left\{ \int dq \varphi_{\mu}^*(q, Q) [\hat{H}_{q,Q} - E_{\mu\epsilon}] \varphi_{\mu}(q, Q) \right\} \chi_{\mu\epsilon}(Q) = 0. \quad (2.117)$$

При интегрировании по  $q$  (т. е. при усреднении по состояниям быстрой подсистемы) примем во внимание, что

$$\int dq \varphi_{\mu}^*(q, Q) \nabla_Q \varphi_{\mu}(q, Q) = 0, \quad (2.118)$$

$$\int dq \varphi_{\mu}^*(q, Q) [\hat{T}_q + \hat{V}_q'(Q)] \varphi_{\mu}(q, Q) = U_{\mu}(Q),$$

и получим

$$\left(\hat{T}_Q + U_{\mu}(Q) + \Delta U_{\mu}(Q)\right) \chi_{\mu\epsilon}(Q) = E_{\mu\epsilon} \chi_{\mu\epsilon}(Q). \quad (2.119)$$

Полученная добавка к потенциальной энергии подсистемы  $Q$  равна

$$\Delta U_{\mu}(Q) = \langle \varphi_{\mu}(q, Q) | \Delta V_q(Q) | \varphi_{\mu}(q, Q) \rangle + \langle \varphi_{\mu}(q, Q) | \hat{T}_Q | \varphi_{\mu}(q, Q) \rangle. \quad (2.120)$$

Таким образом, в уравнении Шрёдингера (2.119) для  $\chi_{\mu\epsilon}(Q)$  мы учли параметрическую зависимость функции  $\varphi_{\mu}$  от координат  $Q$ , что привело к появлению дополнительного вклада в потенциальную энергию медленной подсистемы.

Различные варианты выбора базисных функций соответствуют различным вариантам выбора части потенциала  $\Delta V_q(Q)$ . Рассмотрим два варианта:

(1) Адиабатическое приближение, т. е.  $\Delta V_q(Q) = 0$ . В данном случае мы находим  $U_{\mu}(Q)$  из решения уравнения Шрёдингера для функции  $\varphi_{\mu}$ , а добавка к потенциальной энергии для медленной подсистемы,  $\Delta U_{\mu}(Q)$ , дается матричным элементом оператора  $\hat{T}_Q$  по функциям  $\varphi_{\mu}$ .

(2) Грубое адиабатическое приближение. В данном случае считают, гамильтониан быстрой подсистемы рассматривается при фиксированной координате  $Q = Q_0$ . Тогда имеем

$$\varphi_{\mu}(q) \equiv \varphi_{\mu}(q, Q_0) \Rightarrow \psi_{\mu\epsilon} = \varphi_{\mu}(q) \chi_{\mu\epsilon}(Q). \quad (2.121)$$

В данном случае матричный элемент оператора  $\hat{T}_Q$  по функциям  $\varphi_{\mu}$  равен нулю. Таким образом, добавка к потенциальной энергии медленной подсистемы дается матричными элементами оператора  $\Delta \hat{V}_q(Q) = \hat{V}_q(Q) - \hat{V}_q(Q_0)$ .

### Дополнительные вопросы

[1] Объясните, почему справедливо соотношение  $\int dq \varphi_{\mu}^*(q, Q) \nabla_Q \varphi_{\mu}(q, Q) = 0$ , см. первое соотношение в (2.118).

[2] Покажите, что поправки за пределами адиабатического приближения (в случае молекул такое приближение называют приближением Борна – Оппенгеймера) к энергии атома равны  $\sim \left(\frac{m}{M}\right)^{3/2}$ , а к волновой функции равны  $\sim \left(\frac{m}{M}\right)^{3/4}$  (здесь  $m$  – масса электронов, а  $M$  – приведенная масса ядер).

### ***Б. Критерий применимости адиабатического приближения; вероятность неадиабатических переходов***

Теперь определим, при каких условиях справедливо адиабатическое приближение. Для этого запишем уравнение Шрёдингера для  $k$ -го состояния системы:



$$\hat{H}_{q,Q}\psi_k(q,Q) = (\hat{T}_q + \hat{T}_Q + V_{q,Q})\psi_k(q,Q) = E_k\psi_k(q,Q). \quad (2.122)$$

Функции  $\psi_k$  являются истинными собственными функциями полного гамильтониана, полученными без использования каких-либо приближений. Далее, выразим  $\psi_k$ , явным образом разделяя систему на быструю и медленную подсистемы:

$$\psi_k(q,Q) = \sum_{\mu,\varepsilon} C_{\mu\varepsilon}^k \varphi_\mu(q,Q) \chi_{\mu\varepsilon}(Q) = \sum_{\mu} \varphi_\mu(q,Q) \tilde{\chi}_{\mu k}(Q), \quad (2.123)$$

где  $\tilde{\chi}_{\mu k}(Q) = \sum_{\varepsilon} C_{\mu\varepsilon}^k \chi_{\mu\varepsilon}(Q).$

Далее, запишем уравнение Шрёдингера для функции  $\varphi_\mu$  (см. выше):

$$(\hat{T}_q + \hat{V}_q')\varphi_\mu(q,Q) = U_\mu(Q)\varphi_\mu(q,Q), \quad (2.124)$$

подставим  $\varphi_\mu(q,Q)$  в уравнение (2.122) для полной волновой функции  $\psi_k$  и выполним интегрирование по  $q$ :

$$(\hat{T}_Q - E_k + U_\mu + \hat{C}_{\mu\mu})\tilde{\chi}_{\mu k}(Q) + \sum_{v \neq \mu} \hat{C}_{\mu v} \tilde{\chi}_{v k}(Q) = 0. \quad (2.125)$$

Здесь мы определили оператор *неадиабатической связи*:

$$\begin{aligned} \hat{C}_{\mu\nu} = & \langle \varphi_\mu(q,Q) | \hat{T}_Q | \varphi_\nu(q,Q) \rangle \\ & - \sum_i \frac{\hbar^2}{M_i} \langle \varphi_\mu(q,Q) | \nabla_{Q_i} | \varphi_\nu(q,Q) \rangle \nabla_{Q_i} \\ & + \langle \varphi_\mu(q,Q) | \Delta \hat{V}_q | \varphi_\nu(q,Q) \rangle. \end{aligned} \quad (2.126)$$

Отметим, что диагональные элементы данного оператора совпадают с  $\Delta U_\mu(Q)$ . Вид элементов  $\hat{C}_{\mu\nu}$  зависит от выбора базиса волновых функций  $\varphi_\mu$ . В базисе адиабатического приближения в выражении для  $\hat{C}_{\mu\nu}$  исчезает последний член; при выборе базиса грубого адиабатического приближения, напротив, последний член остается, но равен нулю первые два члена, включающие  $\hat{T}_Q$  и  $\nabla_{Q_i}$ .

Адиабатическое приближение заключается в пренебрежении недиагональными элементами  $\hat{C}_{\mu\nu}$ :

$$\hat{C}_{\mu\nu} \rightarrow 0 \quad \text{при} \quad \mu \neq \nu. \quad (2.127)$$

Проведем оценку соответствующих энергий. Например, оценим выражение

$$\frac{\hbar^2}{M_i} \langle \varphi | \nabla_{Q_i} | \varphi' \rangle \nabla_{Q_i} \chi, \quad (2.128)$$

считая что

$$\langle \varphi | \nabla_Q | \varphi' \rangle \sim \frac{1}{R_0}, \quad \nabla_Q \chi \sim \frac{P}{\hbar}. \quad (2.129)$$

Здесь  $R_0$  – характерный масштаб относительного движения ядер;  $P$  – импульс ядер. В результате получаем следующую оценку:

$$\frac{\hbar^2}{M_i} \langle \varphi | \nabla_Q | \varphi' \rangle \nabla_Q \chi \sim \frac{\hbar P}{R_0 M} \sim \frac{\hbar}{R_0} v \sim \frac{\hbar}{\tau}. \quad (2.130)$$

Здесь  $v$  – скорость движения ядер,  $\tau$  – величина порядка периода колебаний ядер. Адиабатичность системы можно охарактеризовать параметром  $\xi$  – *параметром Мессии*:

$$\xi = \omega_{\mu\nu} \tau = \frac{|U_\mu - U_\nu|}{\hbar} \tau. \quad (2.131)$$

Если  $\xi \gg 1$ , описание системы в рамках адиабатического приближения правомерно, в противном случае адиабатичность в системе нарушается.

Рассмотрим подробнее условие неадиабатичности в случае, когда движение по координате  $Q$  медленной подсистемы можно считать классическим (полуклассическое приближение). В данном случае полная волновая функция явно зависит только от  $q$  и времени, уравнение Шрёдингера для нее имеет вид

$$\begin{aligned} i\hbar \partial_t \Phi(q, t) &= \hat{H}_q(Q(t)) \Phi(q, t) = \{\hat{T}_q + \hat{V}_q(Q(t))\} \Phi(q, t) \\ &= \{\hat{T}_q + \hat{V}'_q(Q(t)) + \Delta \hat{V}(q, Q(t))\} \Phi(q, t). \end{aligned} \quad (2.132)$$

Будем искать волновую функцию в виде

$$\Phi(q, t) = \sum_{\mu} a_{\mu}(t) \Phi_{\mu}(q, t), \quad (2.133)$$

где  $\Phi_{\mu}(q, t)$  является полуклассической волновой функцией нулевого приближения, которую можно записать в виде, см. уравнение (1.16):

$$\begin{aligned} \Phi_{\mu}(q, t) &= \varphi_{\mu}(q, Q(t)) \\ &\times \exp \left[ -\frac{i}{\hbar} \int_0^t d\tau \{U_{\mu}(Q(\tau)) + C_{\mu\mu}(Q(\tau))\} \right]. \end{aligned} \quad (2.134)$$

Подставим данное выражение в уравнение Шрёдингера для  $\Phi(q, t)$ , умножим полученное уравнение на  $\Phi_{\mu}(q, t)$  и проведем интегрирование по координатам  $q$ . В результате для коэффициента  $a_{\mu}(t)$  можно записать

$$i\hbar \partial_t a_{\mu}(t) = \sum_{\nu \neq \mu} C_{\mu\nu}(t) a_{\nu}(t) \exp \left[ -\frac{i}{\hbar} \int_0^t \Delta U_{\nu\mu}(Q(\tau)) d\tau \right], \quad (2.135)$$

где  $\Delta U_{\nu\mu} = (U_{\nu} + C_{\nu\nu} - U_{\mu} - C_{\mu\mu})$ . Разумеется, в рамках полуклассического приближения вид оператора связи (2.126) меняется (по сравнению с приведенным выше выражением) и принимает вид

$$C_{\mu\nu}(t) = \int dq \varphi_{\mu}^*(q, Q(t)) \{-i\hbar \partial_t + \Delta \hat{V}_q(q, Q(t))\} \varphi_{\nu}(q, Q(t)). \quad (2.136)$$

Таким образом, мы видим, что в рамках полуклассического приближения является правомерной замена  $(\hat{T}_Q - E) \rightarrow -i\hbar\partial_t$ .

Проведем оценку  $C_{\mu\nu}(t)$  на конкретном примере. Будем считать, что  $\Delta\hat{V}_q = 0$ , а также обозначим  $\Delta U_{\mu\nu}(Q_0) = |U_\mu + C_{\mu\mu} - U_\nu - C_{\nu\nu}|$  – разность энергий адиабатических термов в некоторой точке  $Q = Q_0$ ,  $l$  – характерный масштаб изменения функции  $\varphi_\mu(Q)$ ,  $v$  – скорость движения медленной подсистемы. Пусть при  $t = t_0$  система находится в состоянии  $\mu$ :

$$a_\mu(t_0) = 1, \quad a_\nu(t_0) = 0 \quad (v \neq \mu). \quad (2.137)$$

Тогда получаем

$$a_\nu(t) \approx \int_{t_0}^t dt' \frac{C_{\nu\mu}(t')}{i\hbar} \exp \left[ -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^{t'} d\tau \Delta U_{\mu\nu}(Q(\tau)) \right]. \quad (2.138)$$

Здесь

$$\frac{C_{\nu\mu}}{i\hbar} = \frac{1}{i\hbar} \langle \varphi_\nu | -i\hbar\partial_t | \varphi_\mu \rangle = -\langle \varphi_\nu | \partial_t \varphi_\mu \rangle \sim \frac{v}{l} \langle \varphi_\nu | \varphi_\nu \rangle = \frac{v}{l}.$$

Считая, что

$$\int_{t_0}^t d\tau \Delta U_{\mu\nu}(Q(\tau)) \approx \Delta U_{\mu\nu}(Q_0)(t - t_0), \quad (2.139)$$

можно получить оценку амплитуды вероятности неадиабатического перехода:

$$|a_\nu(t)| \sim \frac{\hbar v}{l |\Delta U_{\mu\nu}|} \ll 1. \quad (2.140)$$

Таким образом, мы получаем оценку, аналогичную (2.131). Адиабатичность имеет место, когда  $a_\nu(t) \ll 1$  либо, что эквивалентно, когда  $\xi \gg 1$ .

Вероятность слабых неадиабатических переходов можно рассчитать по формуле («золотое правило» квантовой механики)

$$w_{\mu\varepsilon, \nu\varepsilon'} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{\mu\varepsilon, \nu\varepsilon'}|^2, \quad (2.141)$$

где матричный элемент возмущения равен

$$V_{\mu\varepsilon, \nu\varepsilon'} = \langle \chi_{\mu\varepsilon} | \hat{C}_{\mu\nu} | \chi_{\nu\varepsilon'} \rangle. \quad (2.142)$$

Во многих случаях правомерно считать, что  $\hat{C}_{\mu\nu}$  слабо зависит от координаты  $Q$ , и подставлять значение данного матричного элемента при  $Q = Q_0$ , т. е. в положении максимального перекрывания волновых функций  $\chi_{\mu\varepsilon}$  и  $\chi_{\nu\varepsilon'}$ . Тогда для матричного элемента получаем

$$V_{\mu\varepsilon, \nu\varepsilon'} \approx C_{\mu\nu}(Q_0) J_{\mu\varepsilon, \nu\varepsilon'}, \quad (2.143)$$

где  $J_{\mu\varepsilon,\nu\varepsilon'} = \langle \chi_{\mu\varepsilon} | \chi_{\nu\varepsilon'} \rangle = \int dQ \chi_{\mu\varepsilon}^*(Q) \chi_{\nu\varepsilon'}(Q)$  – интеграл перекрывания Франка – Кондона. Используемое нами приближение и в самом деле равносильно *принципу Франка – Кондона*. Действительно, мы считаем, что переход  $\mu \rightarrow \nu$  происходит настолько быстро, что волновая функция медленной подсистемы не успевает измениться. Это равносильно тому, что полная волновая функция испытывает следующую трансформацию:

$$\varphi_\mu(q, Q) \chi_{\mu\varepsilon}(Q) \rightarrow \varphi_\nu(q, Q) \chi_{\mu\varepsilon}(Q), \quad (2.144)$$

т. е. изменяется только состояние быстрой подсистемы. Новая волновая функция, однако, не является собственной волновой функцией для  $\nu$ -го терма, поэтому ее нужно разложить по новым собственным волновым функциям:

$$\chi_{\mu\varepsilon}(Q) = \sum_{\varepsilon'} J_{\mu\varepsilon,\nu\varepsilon'} \chi_{\nu\varepsilon'}(Q). \quad (2.145)$$

Для вероятности перехода в рамках полуклассического рассмотрения также можно воспользоваться золотым правилом квантовой механики:

$$w_{\mu\nu} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{\mu\nu}|^2. \quad (2.146)$$

При этом, интегрируя уравнение (2.138) для  $a_\nu(t)$ , получаем

$$V_{\mu\nu} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} dt C_{\mu\nu}(t) \exp \left[ -\frac{i}{\hbar} \int_0^t d\tau \Delta U_{\nu\mu}(Q(\tau)) \right]. \quad (2.147)$$

### Дополнительные вопросы

[1] Поясните, почему в выражении для элементов оператора  $\hat{C}_{\mu\nu}$  можно полагать матричный элемент  $\langle \varphi_\mu(q, Q) | \nabla_{Q_i} | \varphi_\nu(q, Q) \rangle$  равным нулю только при  $\mu = \nu$ .

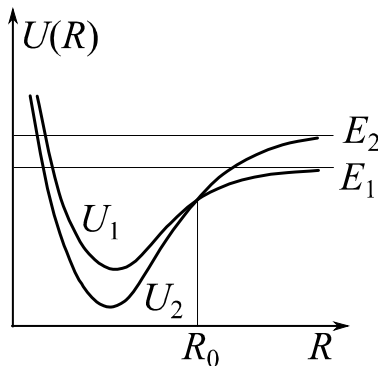


Рис. 2.6. Пересечение адиабатических термов  $U_1$  и  $U_2$ . Положение пересечения уровней  $R = R_0$ ; при  $R \rightarrow \infty$  энергии состояний равны  $E_1 < E_2$

## В. Предиссоциация, столкновения второго рода

Перейдем к примерам процессов, происходящих при нарушении адиабатичности. Для этого рассмотрим молекулу (для простоты – двухатомную), термы которой,  $U_1(R)$  и  $U_2(R)$ , изображены на рис. 2.6. В данном случае имеется пересечение термов при межатомном расстоянии  $R = R_0$ . Если существует возмущение, имеющее ненулевой матричный элемент  $V_{12}$ , вблизи точки пересечения термов возможны переходы между ними.

За счет таких переходов становятся возможными следующие процессы:

(1) пусть в момент времени  $t = 0$  система находится на терме  $U_2(R)$  и имеет энергию, равную  $E_1$ , которая соответствует некоторому колебательному состоянию, но в то же время попадает в область непрерывного спектра для терма  $U_1(R)$ . В данном случае за счет переходов между термами при прохождении точки пересечения при  $R = R_0$  система попадает на терм  $U_1(R)$  и переходит в область непрерывного спектра. Таким образом, происходит самопроизвольный распад молекулы – *предиссоциация*. В результате состояние  $|2\rangle$  становится квазистационарным и имеет конечное время жизни;

(2) аналогичным образом переходы в точке пересечения термов делают возможными *столкновения второго рода*. В данном случае система имеет энергию  $E_2 > U_1(R), U_2(R)$  (т. е. энергия соответствует области непрерывного спектра для обоих термов). За счет переходов между термами система переходит в возбужденное состояние, поэтому атомы расходятся с уменьшенной кинетической энергией, величина, на которую уменьшается кинетическая энергия, равна  $U_2(R \rightarrow \infty) - U_1(R \rightarrow \infty)$ .

Оценим вероятность переходов между термами. Для этого выделим поправку к энергии (возмущение), которая отвечает переходам между термами, представив потенциалы в следующем виде:

$$U_i(R) \approx U_i(R_0) + (R - R_0) \frac{\partial U_i}{\partial R} \Big|_{R=R_0} = E_0 - F_i(R - R_0). \quad (2.148)$$

Для простоты будем считать элементы оператора связи не зависящими от расстояния:  $C_{12}(R) = C_{21}(R) = V$ . Также (приближенно) будем полагать, что система проходит пересечение уровней с постоянной скоростью  $v$ , т. е.  $(R - R_0) = vt$ . Данные предположения позволяют получить из уравнения (2.147) выражение для матричного элемента возмущения:

$$\begin{aligned} V_{21} = C_{21}J_{21} &= \frac{V}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(\frac{i}{\hbar}(F_1 - F_2) \frac{vt^2}{2}\right) dt \\ &= \frac{V}{\sqrt{2v\Delta F}} \cdot \{1 + i \cdot \operatorname{sgn}(F_1 - F_2)\}. \end{aligned} \quad (2.149)$$

Пользуясь золотым правилом квантовой механики, найдем вероятность неадиабатического перехода при однократном прохождении точки пересечения термов:

$$w_{21} = \frac{2\pi V^2}{\hbar v \Delta F}, \quad \Delta F = |F_1 - F_2|. \quad (2.150)$$

Данный результат – *формула Ландау* – справедлив в пределе малых значений  $w_{21}$ . Пользуясь данным выражением, можно оценить вероятность распада в единицу времени,  $W_{12}$ : для этого умножим  $w_{12}$  на  $\omega/\pi$  – частоту прохождения точки пересечения при колебаниях молекулы:

$$W_{21} = \frac{2V^2 \omega}{\hbar v \Delta F}. \quad (2.151)$$

Здесь  $\omega$  – частота колебаний.

В случае сильной неадиабатической связи, т. е. когда приближение  $w_{21} \ll 1$  уже не выполняется, выражение для  $w_{12}$  требует уточнения:

$$w_{21} = 1 - \exp\left(-\frac{2\pi V^2}{\hbar v \Delta F}\right). \quad (2.152)$$

Данную формулу называют *формулой Зенера*, ее вывод приведен в Приложении 2. Когда показатель экспоненты мал, данная формула переходит в формулу Ландау (2.150). В противоположном случае вероятность стремится к единице, т. е. каждое прохождение через пересечение термов приводит к переходу между ними.

Остановимся подробнее на рассмотрении общего случая. Для этого установим поведение термов вблизи точки их пересечения и рассмотрим поведение системы при различной скорости прохождения через пересечение термов.

### ***Г. Неадиабатические переходы при прохождении через квазипересечение уровней; адиабатические термы; задача Ландау – Зенера***

Рассмотрим подробнее поведение адиабатических термов вблизи их точки пересечения и установим эффективность неадиабатических переходов между ними.

Для решения задачи сначала представим гамильтониан системы в окрестности точки  $R = R_0$  в следующем виде:

$$\hat{H}(R) \approx \hat{H}(R)_0 + \delta R \frac{\partial \hat{H}}{\partial R} \Big|_{R=R_0} = \hat{H}_0 + \hat{V} \quad (2.153)$$

и найдем уровни энергии и собственные состояния системы, для простоты ограничившись случаем двухуровневой системы. Обозначим собственные состояния гамильтониана  $\hat{H}_0$  (энергии системы) как  $E_1^0 = U_1(R)$ ,  $E_2^0 = U_2(R)$ , а соответствующие собственные волновые функции – как

$|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle$ . Решение задачи на собственные значения полного гамильтониана

$$\begin{vmatrix} E - E_1^0 - V_{11} & -V_{12} \\ -V_{12}^* & E - E_2^0 - V_{22} \end{vmatrix} = 0 \quad (2.154)$$

дает следующий результат:

$$E_{1,2} = \frac{1}{2}(E_1^0 + E_2^0 + V_{11} + V_{22}) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(E_1^0 - E_2^0 + V_{11} - V_{22})^2 + 4|V_{12}|^2}. \quad (2.155)$$

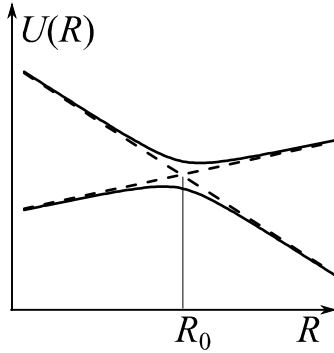


Рис. 2.7. Диабатические (пунктир) и адиабатические (сплошная линия) термы

Из (2.155) видно, что получение двух одинаковых решений возможно, только если

$$\delta E = E_1^0 - E_2^0 + V_{11} - V_{22} = 0 \quad \text{и} \quad V_{12} = 0, \quad (2.156)$$

т. е. когда оба неотрицательных слагаемых под корнем равны нулю. В противном случае, например, если  $V_{12} \neq 0$ , всегда имеется *два* разных решения – вырождение уровней становится невозможным, рис. 2.7. В данном случае говорят о *квазипересечении* уровней (либо антипересечении уровней). Пользуясь выражением для собственных значений энергии, можно получить собственные состояния системы:

$$\begin{aligned} |\psi_1\rangle &= \cos \theta |\varphi_1\rangle + \sin \theta |\varphi_2\rangle, \\ |\psi_2\rangle &= -\sin \theta |\varphi_1\rangle + \cos \theta |\varphi_2\rangle, \end{aligned} \quad (2.157)$$

где  $\tan(2\theta) = 2V_{12}/\delta E$  (здесь для простоты мы считаем  $V_{12}$  действительным). Таким образом, при  $\delta E = 0$  собственные функции существенно отличаются от  $|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle$  и являются их суперпозицией:  $|\psi_{1,2}\rangle = (|\varphi_1\rangle \pm |\varphi_2\rangle)/\sqrt{2}$ , так как «угол смешивания» состояний становится равным  $\theta = \pi/4$ . При этом вдали от пересечения, т. е. при  $|\delta E| \gg |V_{12}|$ , наличие недиагонального элемента у оператора  $\hat{V}$  не

оказывает существенного влияния на поведение системы: ее энергии равны  $H_{11}(R) = U_1(R) + V_{11}(R)$  и  $H_{22}(R) = U_2(R) + V_{22}(R)$ , а собственные функции совпадают с  $\varphi_1, \varphi_2$ . Отметим, что можно выбрать гамильтониан  $\hat{H}_0$  так, что  $V_{11} = V_{22} = 0$ . Термы  $H_{11}(R)$  и  $H_{22}(R)$  называют *adiaбатическими термами*, функции  $|\varphi_1\rangle$  и  $|\varphi_2\rangle$  носят название состояний диабатического базиса. Термы полного оператора энергии, т. е. гамильтониана  $\hat{H}(R)$ , учитывающего наличие возмущения  $\hat{V}$ , называют *adiaбатическими термами*, а  $|\psi_1\rangle$  и  $|\psi_2\rangle$  – волновые функции адиабатического базиса.

Описанное поведение уровней энергии и собственных состояний может оказывать существенное влияние на ее поведение, например при прохождении через область квазипересечения термов (именно «область квазипересечения», а не точку пересечения).

Из качественных соображений нетрудно понять, что при быстром прохождении через квазипересечение уровней *adiaбатическое* состояние системы остается неизменным – при быстром изменении гамильтониана возмущение  $V_{12}$  «не успевает» каким-либо образом повлиять на ее поведение. При медленном прохождении неизменным оказывается уже *adiaбатическое* состояние системы, что приводит к переходам между состояниями  $|\varphi_1\rangle \leftrightarrow |\varphi_2\rangle$ , причем вероятность переходов за одно прохождение квазипересечения уровней равна 1. В общем случае вероятности переходов могут быть определены численно, но для случая прохождения квазипересечения уровней с  $-\infty$  до  $+\infty$  с постоянной скоростью имеется точное решение задачи. Данное решение дается формулой Зенера (2.152), которая, как мы теперь понимаем, приведена для вероятности перехода между *adiaбатическими* термами. Вероятность перехода между *adiaбатическими* термами равна

$$w_{21}^a = 1 - w_{21} = \exp\left(-\frac{2\pi|V_{12}^2|}{\hbar v \Delta F}\right). \quad (2.158)$$

Таким образом, при быстром прохождении, т. е.  $\frac{2\pi|V_{12}^2|}{\hbar v \Delta F} \rightarrow 0$ , получаем  $w_{21}^a \rightarrow 1$ , т. е. система с вероятностью 1 меняет свое адиабатическое состояние; это эквивалентно тому, что ее диабатическое состояние остается неизменным. В противоположном случае медленного прохождения  $\frac{2\pi|V_{12}^2|}{\hbar v \Delta F} \rightarrow \infty$  и  $w_{21}^a \rightarrow 0$ , т. е. система не меняет своего адиабатического состояния и остается на начальном адиабатическом терме. Это соответствует утверждению *adiaбатической теоремы* квантовой механики (М. Борн, В. А. Фок): «Физическая система остается в своем мгновенном собственном состоянии, если возмущение действует достаточно медленно и если это состояние отделено энергетической щелью от остального спектра гамильтониана». Отметим, что параметру



$$\frac{|V_{12}|}{\hbar} \tau_c = \frac{|V_{12}|}{\hbar} \cdot \frac{\Delta R}{v} = \frac{|V_{12}|}{\hbar} \cdot \frac{\Delta E}{v \Delta F} \propto \frac{|V_{12}|^2}{\hbar v \Delta F} \quad (2.159)$$

можно придать смысл параметра Мессии  $\xi$ , см. (2.131), здесь мы подставили  $\Delta E \sim |V_{12}|$ . Здесь  $\tau_c$  – эффективное время прохождения области квазипересечения уровней, т. е. области, внутри которой расстояние между диабатическими термами меньше или порядка возмущения  $|V_{12}|$ . В дальнейшем мы не раз воспользуемся результатами рассмотрения поведения двухуровневой системы в окрестности квазипересечения уровней энергии.

### Дополнительные вопросы

- [1] Определите уровни энергии частицы со спином  $\frac{1}{2}$ , находящейся во внешнем магнитном поле  $B_0$ , направленном вдоль оси  $z$ . Покажите, что пересечение уровней при  $B_0 = 0$  превращается в квазипересечение уровней при наличии поперечного поля  $B'$ , для определенности направленного вдоль оси  $x$ .
- [2] Покажите, что вырождение уровней энергии системы возможно только при  $B_0 = 0$  и  $B' = 0$ , т. е. когда равны нулю все компоненты поля. Каковы собственные состояния системы при  $B_0 = 0$  и  $B' \neq 0$ ?
- [3] Поясните, почему данный случай полностью эквивалентен рассмотренной задаче о пересечении термов двухуровневой системы.

### Примечания

Подробнее о *методах статистического описания* квантовых систем можно узнать в следующих обзорных статьях:

- [1] *Fano U.* Description of States in Quantum mechanics by Density matrix and Operator Techniques // Review of Modern Physics. 1957. Vol. 29. P. 74.
- [2] *Case W. B.* Wigner functions and Weyl transforms for pedestrians // American Journal of Physics. 2008. Vol. 76. P. 937.

О применении *метода функций Вигнера* для интерпретации классических экспериментов Штерна – Герлаха и Раби можно прочитать в работе:

- [3] *Utz M., Levitt M. H., Cooper N., Ulbricht H.* Visualisation of quantum evolution in the Stern–Gerlach and Rabi experiments // Physical Chemistry Chemical Physics. 2015, Vol. 17. P. 3867.

Применение *описания импульсных ЯМР экспериментов* в терминах матрицы плотности и операторного формализма подробно излагается в обзоре:

- [4] *Sørensen O. W., Eich G. W., Levitt M. H., Bodenhausen G., Ernst R. R.* Product Operator Formalism for the Description of NMR Pulse Experiments // Progress in NMR Spectroscopy. 1983. Vol. 16. P. 163.

Теоретические основы и принципы *динамической поляризации ядер* по механизму Оверхаузера подробно обсуждаются в обзоре:

[5] *Hausser K. H., Stehlik D.* Dynamic Nuclear Polarization in Liquids // *Advances in Magnetic Resonance*. 1968. Vol. 3. P. 79.

О применении *квазипересечений уровней* можно прочитать в ряде обзоров. Например, перенос ядерной спиновой поляризации в квазипересечениях уровней обсуждается в обзоре:

[6] *Ivanov K. L., Pravdivtsev A. N., Yurkovskaya A. V., Vieth H.-M., Kaptein R.* The role of level anti-crossings in nuclear spin hyperpolarization // *Progress in NMR Spectroscopy*. 2014. Vol. 81. P. 1.

## Глава 3. Теория реакций в газовой фазе

### Введение

Данная глава посвящена газофазным реакциям. В газовой фазе реакции протекают при столкновениях частиц, совершающих тепловое движение. Описание кинетики реакций в газовой фазе основано на расчете *сечений* соответствующих процессов; в наиболее общей ситуации для вычисления скорости реакций требуется применение *квантовой теории многоканального рассеяния*.

Отметим, что трудности при описании газофазных реакций связаны с относительно медленной (по сравнению со случаем реакций в конденсированных средах) *релаксацией* реакционной системы к равновесию. Это обстоятельство оказывает существенное влияние на протекание реакций. Например, при медленной релаксации высокореакционные состояния быстро обедняются химической реакцией и эффективная скорость реакции определяется скоростью релаксации системы, а не только ее реакционной способностью. По этой причине скорость газофазных реакций часто существенно зависит от концентрации *буферного газа* – газа, добавленного в реакционную смесь, но не участвующего в реакции. Роль буферного газа в данном случае заключается в ускорении релаксации за счет столкновений реагентов с молекулами буферного газа. В данной главе будут подробно рассмотрены процессы релаксации поступательной, колебательной и вращательной энергии при столкновениях молекул в газовой фазе.

В данной главе мы сначала рассмотрим связь между константой скорости и сечением соответствующего процесса, при этом для расчета сечений мы приведем как основные положения полуклассической теории рассеяния, так и элементы квантовой теории многоканального рассеяния. Далее, мы перейдем к описанию процессов релаксации, более подробно останавливаясь на релаксации в модели сильных и слабых столкновений. Кроме того, мы рассмотрим релаксацию по различным степеням свободы, обусловленную столкновениями частиц в газовой фазе. Данное описание позволит перейти к описанию мономолекулярных реакций, в частности к расчету зависимости константы скорости от давления буферного газа: такое рассмотрение будет проведено в рамках схемы Линдемана и более сложных теорий – теории Хиншельвуда и Касселя; также будут изложены основные положения более строгой теории РРКМ. Теории Касселя и РРКМ позволяют учесть зависимость реакционной способности от энергии молекулы. Наконец, будет проведено рассмотрение бимолекулярных реакций и приведены примеры расчета сечений и констант скорости ряда бимолекулярных процессов в газовой фазе.

### 3.1. Полуклассическая теория столкновений

#### А. Описание столкновения двух частиц

Прежде чем перейти к построению теории реакций в газовой фазе, напомним основные методы описания столкновений частиц в газовой фазе. При описании парных столкновений частиц А и В, как известно, можно рассматривать по отдельности движение центра масс системы и относительное движение, которое, в свою очередь, сводится к описанию движения материальной точки с массой, равной приведенной массе  $\mu$ , в центральном поле. Описание такого столкновения будем проводить в *системе столкновения* – системе координат, покоящейся в системе центра масс, ось  $z$  которой параллельна вектору относительной скорости (на  $-\infty$ , т. е. до столкновения), а рассеивающий центр находится в начале координат.

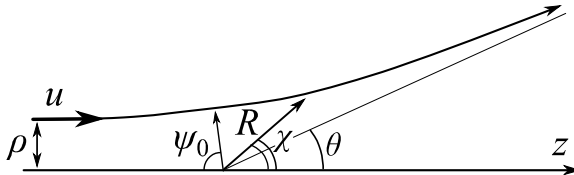


Рис. 3.1. Рассеяние в системе столкновения

Для задания траектории частицы, будем использовать сферические координаты  $R, \chi, \varphi$ , рис. 3.1. Здесь  $R_0$  – минимальное расстояние между частицами, при данном расстоянии значение угла  $\psi = \pi - \chi$  обозначим как  $\psi_0$ , а  $\theta$  – угол рассеяния, т. е. значение угла  $\chi$  при  $z \rightarrow \infty$ .

В силу законов сохранения энергии и момента импульса траекторию рассеивающейся частицы можно определить следующими величинами:

$$M = -\mu R^2 \partial_t \chi - \text{момент импульса,} \quad (3.1)$$

$$E = \frac{\mu (\partial_t R)^2}{2} + U_{eff}(R) - \text{полная энергия системы.}$$

Потенциал  $U_{eff}(R)$  содержит два вклада, отвечающих потенциальной энергии и «центробежному потенциалу»:

$$U_{eff}(R) = U(R) + \frac{M^2}{2\mu R^2} = U(R) + \frac{\mu R^2 (\partial_t \chi)^2}{2}. \quad (3.2)$$

Пользуясь результатами, известными из курса классической механики, можно получить связь между  $\psi$  и  $R$ , т. е. получить траекторию частицы при заданных значениях  $M$  и  $E$ . Для рассеивающихся частиц получаем

$$\chi(R) = \pi - \psi(R), \quad (3.3)$$

что дает следующий результат для угла рассеяния:

$$\theta = \lim_{R \rightarrow \infty} \chi(R) = |\pi - 2\psi_0|. \quad (3.4)$$

В ряде случаев для задания траектории вместо пары параметров  $M$  и  $E$  удобнее задавать  $E$  и  $\rho$  – прицельный параметр. Тогда

$$M = \mu r u, \quad E = \frac{\mu u^2}{2}, \quad (3.5)$$

где  $u$  – скорость налетающих на рассеивающий центр частиц на  $-\infty$  (относительная скорость сталкивающихся частиц). Также для определения траектории вместо пары параметров  $M$  и  $E$  можно задавать пару параметров  $\rho$  и  $u$ . При заданном  $\rho$  можно определить значение  $\theta$ , т. е. получить связь между прицельным параметром и углом рассеяния. Рассмотрим простой пример: упругое столкновение жестких сфер радиусов  $R_A$  и  $R_B$ . Обозначая  $R_0 = R_A + R_B$ , запишем для потенциала:

$$U(R) = \begin{cases} \infty, & R \leq R_0 \\ 0, & R > R_0 \end{cases}. \quad (3.6)$$

Получаем

$$\theta(\rho) = \pi - 2 \arcsin \frac{\rho}{R_0}, \quad \rho(\theta) = R_0 \cos \frac{\theta}{2}. \quad (3.7)$$

Это соотношение дает искомую связь  $\theta$  и  $\rho$ .

#### Дополнительные вопросы

[1] Поясните, как определить классическую траекторию движения частицы в центральном поле при заданных значениях пары параметров  $M$  и  $E$ .

### Б. Сечения и константы скорости реакций

Для вычисления константы скорости сначала решим следующую задачу. Рассмотрим однородный пучок рассеиваемых частиц с плотностью  $n_0$  на единицу поверхности в единицу времени и вычислим число актов рассеяния в единицу времени. Для этого зададим вероятность реализации при рассеянии некоторого конечного состояния системы  $f$  при заданном начальном состоянии  $i$ :

$$P_{if}(\rho, u) = P_{if}(\rho, E) \equiv P(\rho, E, \gamma_i, \gamma_f). \quad (3.8)$$

здесь  $\gamma_i, \gamma_f$  – соответствующие квантовые числа. Формула учитывает, что, вообще говоря, величина  $P_{if}$  зависит как от параметров  $\rho, E$  (либо  $\rho, u$ ), так и от квантовых чисел  $\gamma_i, \gamma_f$ . Теперь, определив  $P_{if}$ , определим сечение процесса  $i \rightarrow f$ , что далее позволит нам вычислить соответствующую константу скорости. Число частиц, рассеянных в состоянии  $f$  в единицу времени в диапазоне углов  $d\Omega$ , можно выразить следующим образом:

$$dN_{if} = d\sigma_{if}n_0 \Rightarrow N_{if} = \sigma_{if}n_0. \quad (3.9)$$

Здесь мы определили следующие величины:

$$\begin{aligned} d\sigma_{if} &= P_{if}(\rho, E) \rho d\rho d\varphi \equiv q_{if} d\Omega \quad (d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi) \\ \sigma_{if} &= \int d\sigma_{if} = \int P_{if}(\rho, E) \rho d\rho d\varphi = \int q_{if} d\Omega. \end{aligned} \quad (3.10)$$

Величину  $q_{if}$  называют *дифференциальным сечением* рассеяния, а  $\sigma_{if}$  – *полным сечением* рассеяния для процесса  $i \rightarrow f$ . Таким образом, формула (3.9) утверждает, что частота событий  $N_{if}$  прямо пропорциональна плотности потока падающих частиц  $n_0$ . При этом коэффициент пропорциональности равен полному сечению соответствующего процесса.

Пользуясь данными определениями, получим связь между  $q_{if}$  и  $P_{if}$

$$\begin{aligned} P_{if}(\rho, E) \rho d\rho d\varphi &\equiv q_{if} \sin \theta d\theta d\varphi \Rightarrow q_{if} \\ &= P_{if}(\rho, E) \frac{\rho(\theta)}{\sin \theta} \cdot \frac{\partial \rho(\theta)}{\partial \theta}. \end{aligned} \quad (3.11)$$

Если функция  $\rho(\theta)$  неоднозначна (т. е. одному значению  $\rho$  может соответствовать несколько значений  $\theta$ ), необходимо вычислить  $q_{if}$  для всех однозначных ветвей функции  $\rho(\theta)$  и провести суммирование по данным ветвям.

Для получения общих результатов для констант скорости реакций в газовой фазе нам необходимо принять во внимание, что а) вероятность  $P_{if}$  зависит от кинетической энергии сталкивающихся частиц, т. е. от их относительной скорости, и б) данная энергия (скорость) характеризуется статистическим распределением. Поэтому для вычисления эффективного сечения процесса  $i \rightarrow f$  и эффективной константы скорости нам потребуется проводить усреднение по скоростям, т. е. по ансамблю. Для этого мы воспользуемся результатами раздела 1.2.

Теперь вернемся к вычислению скорости процесса  $i \rightarrow f$  с участием частиц А и В. Будем считать, что падающий поток состоит из частиц В с объемной плотностью  $n_B$  и скоростью  $u$ ; тогда  $n_0 = un_B$ . Если объемная плотность рассеивающих частиц А равна  $n_A$ , то скорость процесса при заданном значении  $u$  равна

$$dn_{if} = q_{if}(u, \theta, \varphi) u d\Omega \cdot n_A n_B. \quad (3.12)$$

Таким образом, мы свели задачу к предыдущей, сравните (3.9) и (3.12). Для полной скорости процесса получаем

$$n_{if} = \sigma_{if}(u) u \cdot n_A n_B \equiv k_{if}(u) \cdot n_A n_B. \quad (3.13)$$

Здесь  $k_{if}(u)$  – *константа скорости* процесса при фиксированном значении  $u$ . Для получения константы скорости проводим усреднение по скоростям:

$$\begin{aligned}
k_{if} &= \int k_{if}(u) dW(u) = \int \sigma_{if}(u) u dW(u) \\
&= \bar{u} \int \sigma_{if}(u) dW_j(u) \equiv \bar{u} \sigma_{eff}^{if}.
\end{aligned}
\tag{3.14}$$

Величина  $\bar{u} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}}$  – средняя относительная скорость частиц – получается из уравнения (1.42) заменой массы  $m$  на приведенную массу  $\mu$ . Отметим, что значение эффективного сечения  $\sigma_{eff}^{if}$  получается усреднением  $\sigma_{if}(u)$  по распределению  $dW_j(u)$  по скоростям в потоке, а не по исходному распределению Максвелла  $dW(u)$ .

Таким образом, скорость процесса описывается *кинетическим законом действия масс* (1.60), а константа скорости выражается через среднюю скорость движения частиц в газе и эффективное сечение соответствующего процесса. Для вычисления полной константы скорости необходимо провести усреднение по начальным состояниям и суммирование по конечным состояниям:

$$k = \bar{u} \sum_{i,f} \chi_i \sigma_{eff}^{if} \equiv \bar{u} \sigma_{eff}, \quad \sigma_{eff} = \sum_{i,f} \chi_i \sigma_{eff}^{if}. \tag{3.15}$$

Здесь  $\chi_i$  – вероятность реализации (статвес)  $i$ -го состояния.

Таким образом, скорость реакции  $A + B \rightarrow \text{Продукты}$  дается кинетическим законом действия масс, а задача о вычислении константы скорости свелась к вычислению *эффективного сечения*  $\sigma_{eff}$  соответствующего процесса. Сама константа скорости равна произведению  $\sigma_{eff}$  и  $\bar{u}$ .

Рассмотрим ряд примеров расчета сечений. Например, для столкновения жестких шаров получаем

$$q(u, \theta) = \frac{1}{4} R_0^2 \Rightarrow \sigma = \frac{1}{4} R_0^2 \int d\Omega = \pi R_0^2. \tag{3.16}$$

Кроме того, рассмотрим рассеяние на связывающем потенциале, рис. 3.2.

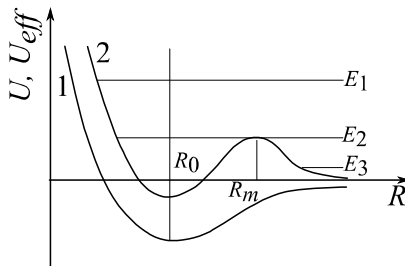


Рис. 3.2. Потенциальная энергия  $U(R)$  взаимодействия двух атомов (1) и их эффективная потенциальная энергия  $U_{eff}(R)$  (2)

Для решения задачи заметим, что прицельный параметр

$$\rho = \frac{M}{\sqrt{2\mu E}} \quad (3.17)$$

уменьшается с ростом энергии  $E$  при фиксированном значении  $M$ . При  $E < E_2$ , т. е. при больших прицельных параметрах, расстояние  $R_{min}$  максимального сближения лежит правее центробежного барьера и соответствует области притяжения потенциала  $U(R)$ . При  $E > E_2$  частицы проникают во внутреннюю область с последующим отражением. В пренебрежении отталкиванием в потенциале  $U(R)$  (т. е.  $U(R) \propto -R^{-n} \rightarrow \infty$ ,  $n > 2$ ) при  $R \rightarrow 0$  движение происходит по спиральной («закручивающейся») траектории «падения» на центр. При учете отталкивания траектория с некоторого момента начинает «раскручиваться», приводя в конце концов к разлету атомов. Полное сечение, отвечающее спиральным траекториям, называется *сечением захвата*.

Для нахождения сечения захвата как функции  $E$  запишем, согласно (3.2),

$$U_{eff}(R, \rho, E) = U(R) + E \frac{\rho^2}{R^2}. \quad (3.18)$$

Величина прицельного параметра  $\rho = \rho_c$ , соответствующая «захвату», определяется условиями касания (см. рис. 3.2):

$$U_{eff}(R_m, \rho_c, E) = E, \quad \frac{dU_{eff}}{dR} \Big|_{R=R_m} = 0 \quad (3.19)$$

и дает искомое сечение

$$\sigma_c(E) = \pi \rho_c^2(E). \quad (3.20)$$

Если выбрать дальнодействующую часть потенциала в виде  $U(R) = -\alpha/R^{-n}$ , то

$$\sigma_c(E) = \pi n(n-2)^{\frac{2-n}{n}} \left(\frac{\alpha}{2E}\right)^{\frac{2}{n}} \quad (n \geq 2), \quad (3.21)$$

и после усреднения по энергиям, согласно (3.14), получаем

$$\sigma_{eff}(E) = \pi n(n-2)^{\frac{2-n}{n}} \Gamma\left(2\frac{n-1}{n}\right) \left(\frac{\alpha}{2k_B T}\right)^{\frac{2}{n}} \quad (n \geq 2), \quad (3.22)$$

где  $\Gamma(x)$  – гамма-функция Эйлера, см. уравнение (1.73).

Если при некотором значении  $R = R_0$  имеется либо жесткая сфера, либо сфера, соприкосновение с которой обеспечивает реакцию, то при наличии потенциала притяжения  $U(R)$  возникает вопрос о сечении попадания в эту сферу. Оно находится из уравнений

$$\sigma_0(E) = \pi \rho_0^2(E), \quad U_{eff}(R_0, \rho_0, E) = U(R_0) + E \frac{\rho_0^2}{R_0^2} = E \quad (3.23)$$



и равно

$$\sigma_0(E) = \pi R_0^2 \left\{ 1 + \frac{|U(R_0)|}{E} \right\}. \quad (3.24)$$

Соответственно, после усреднения по энергиям имеем

$$\sigma_{0,eff}(E) = \pi R_0^2 \left\{ 1 + \frac{|U(R_0)|}{k_B T} \right\}. \quad (3.25)$$

Добавка за счет потенциала притяжения  $U(R) = -\alpha/R^{-6}$  к сечению  $\sigma = \pi R_0^2$  рассеяния жесткой сферой носит название поправки Сезерленда.

### Дополнительные вопросы

[1] Определите сечение падения частиц на центр поля для потенциала  $U(r) = -\alpha/r^n$  ( $n \geq 2$ ).

### В. Критерий бинарности и равновесности

При выводе выражения для константы скорости мы неявным образом предполагали, что столкновения частиц являются парными (бинарными), т. е. вклад тройных столкновений (и столкновений большего числа частиц) незначителен. Данное рассмотрение справедливо, когда время столкновения  $\tau_c$  было мало по сравнению с временем свободного пробега  $\tau_f$ . Проведем оценку обоих времен:

$$\tau_c = \frac{R_{eff}}{\bar{u}} \quad (\sigma_{eff} = \pi R_{eff}^2), \quad \tau_f = \frac{1}{v} = \frac{1}{n\sigma_{eff}\bar{u}}. \quad (3.26)$$

Здесь  $R_{eff}$  – эффективный радиус рассеяния. Считая, что  $\tau_c \ll \tau_f$ , получаем следующий критерий бинарности:

$$\eta = \frac{4\pi}{3} n R_{eff}^3 \ll 1, \quad (3.27)$$

т. е. параметр плотности должен быть мал. Данный критерий эквивалентен малости  $R_{eff}$  по сравнению с длиной свободного пробега  $\lambda$ . Действительно,

$$\lambda = \frac{\bar{v}}{v} = \frac{\bar{v}}{n\sigma_{eff}\bar{u}} \sim \frac{1}{n\sigma_{eff}} \Rightarrow R_{eff} \ll \lambda. \quad (3.28)$$

Здесь  $\bar{v}$  – средняя по абсолютной величине скорость рассматриваемой частицы, см. (1.42). При наличии разных сортов реагентов критерий бинарности должен выполняться для каждого сорта частиц.

Кроме бинарного приближения при усреднении по энергиям мы использовали предположение о том, что распределения  $\chi_i$  и  $dW(u)$  является равновесным. Для этого требуется, чтобы реагенты приходили в равновесное состояние между столкновениями. Данное предположение

может выполняться, например, за счет столкновений с молекулами инертного буферного газа. Критерий *равновесности* имеет вид

$$T_{rel} \ll \tau_f. \quad (3.29)$$

Здесь  $T_{rel}$  – характерное время релаксации. Ниже мы увидим, что данное предположение выполняется не всегда, вследствие чего становится актуальным учет конечной скорости релаксации реагирующих частиц.

### Г. Простейшие модели химических реакций

Рассмотрим ряд примеров моделей газофазных реакций.

**Модель линии центров.** Данная модель предполагает, что реакция происходит при столкновении частиц в случае, если кинетическая энергия их относительного движения достаточно велика и превосходит некоторое пороговое значение  $E_0$ . При этом с  $E_0$  следует сравнивать не полную кинетическую энергию, а ее «нормальную» составляющую, равную  $\mu u_{\perp}^2/2$ , где  $u_{\perp} = u \cos \theta$  – нормальная к поверхности сферы компонента скорости (здесь  $\theta$  – угол между направлениями  $\mathbf{u}$  и  $\mathbf{R}$ ). Следовательно, нужная нам часть кинетической энергии равна

$$E_{\perp} = \frac{\mu u^2}{2} \cos^2 \theta = E \left( 1 - \frac{\rho^2}{R_0^2} \right) \quad (\rho \leq R_0). \quad (3.30)$$

Тогда при условии  $E_{\perp} \geq E_0$  для сечения можно записать

$$\sigma(E) = \begin{cases} \pi R_0^2 \left( 1 - \frac{E_0}{E} \right), & E \geq E_0 \\ 0, & E < E_0. \end{cases} \quad (3.31)$$

Далее, интегрируя по энергетическому распределению, вычислим эффективное сечение и константу скорости:

$$\begin{aligned} \sigma_{eff} &= \pi R_0^2 \int_{E_0}^{\infty} (E - E_0) \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \frac{dE}{(k_B T)^2} \\ &= \pi R_0^2 \exp\left(-\frac{E_0}{k_B T}\right) \end{aligned} \quad (3.32)$$

$$k = \pi R_0^2 \bar{u} \exp\left(-\frac{E_0}{k_B T}\right) = \pi R_0^2 \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} \exp\left(-\frac{E_0}{k_B T}\right).$$

**Ступенчатая модель.** Данная модель предполагает, что

$$P_{if} = \begin{cases} p(u), & \rho \leq R_0 \\ 0, & \rho > R_0, \end{cases} \quad p(u) = \begin{cases} p_0, & u \geq u_0 \\ 0, & u < u_0. \end{cases} \quad (3.33)$$

Для данной модели можно получить

$$k = \pi R_0^2 p_0 \bar{u} \left( 1 + \frac{E_0}{k_B T} \right) \exp \left( -\frac{E_0}{k_B T} \right), \quad \text{где} \quad E_0 = \frac{\mu u_0^2}{2}. \quad (3.34)$$

Отметим, что в рамках обеих моделей в выражении для константы скорости содержится множитель  $\exp \left( -\frac{E_0}{k_B T} \right)$ . Таким образом, величине  $E_0$  можно придать смысл эффективной энергии активации. При этом предэкспонент также зависит от температуры по закону  $\sqrt{T}$  либо  $1/\sqrt{T}$ , т. е. слабее, чем экспоненциальный множитель.

#### ***Д. Элементы квантовой теории рассеяния. Кинетический принцип детального баланса***

При построении полуклассической теории столкновений мы фактически предполагали, что механическое рассеяние (т. е. классическое движение) не зависит от изменения внутренних квантовых состояний  $i \rightarrow f$ . Однако вследствие химической реакции «падающие» и «разлетающиеся» частицы, вообще говоря, являются разными частицами. Поэтому применение полуклассической теории к описанию реакций носит скорее модельный характер. Последовательное рассмотрение можно провести лишь в рамках квантовой многоканальной теории неупругого рассеяния.

Рассмотрим систему, состоящую из  $N$  частиц. Возможные группировки частиц в два и более стабильных фрагмента называют *каналами* реакции. Каналы реакции, которые мы будем нумеровать индексом  $\alpha$ , соответствуют группировкам  $N$  частиц в  $n_\alpha$  фрагментов ( $2 \leq n_\alpha \leq N$ ). Договоримся, что «нулевой» канал ( $\alpha = 0$ ) соответствует несвязанному состоянию всех частиц. Каналы могут отличаться как разбиением частиц по группам, так и внутренним состоянием фрагментов при одной и той же группировке. Все каналы при одинаковом разбиении – каналы группировки или каналы реакции.

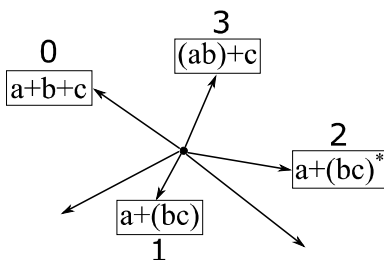


Рис. 3.3. Каналы реакции для рассматриваемого примера

Протекание процесса столкновения по определенному каналу – открытие канала – возможно лишь при достижении определенной энергии, называемой пороговой энергией или *порогом* канала. Для  $\alpha = 0$  порог принимается равным нулю. В качестве иллюстрации рассмотрим модель из трех частиц  $\{a, b, c\}$ , возможные каналы и пороги которой  $W_1 < W_2 < W_3 < 0$  приведены на рис. 3.3 и указаны в таблице 1.

Таблица 1

**Каналы и пороги реакций**

$\alpha$	0	1	2	3
Канал	$a + b + c$	$a + (bc)$	$a + (bc)^*$	$(ab) + c$
Порог	$0 \leq E$	$E_{(bc)} = W_1 \leq E$	$E_{(bc)^*} = W_2 \leq E$	$E_{(ab)} = W_3 \leq E$

Здесь символ «\*» обозначает возбужденное состояние. Заметим, что в перечень каналов не включаются связанные состояния всех частиц, поскольку они не относятся к состояниям рассеяния. Включение этого канала в рассмотрение не вызывает принципиальных трудностей. Оно становится необходимым при учете взаимодействий с окружающими буферными частицами. Энергия такого состояния лежит ниже нижнего порога каналов  $E < E_{(bc)} = W_1$ .

Пусть изначально система находится в канале 1. Тогда возможны следующие процессы:

$$a + (bc) \rightarrow \begin{cases} a + b + c, & (\alpha = 0, \text{ распад}) \\ a + (bc), & (\alpha = 1, \text{ упругое рассеяние}) \\ a + (bc)^*, & (\alpha = 2, \text{ возбуждение}) \\ (ab) + c, & (\alpha = 3, \text{ перестройка}). \end{cases} \quad (3.35)$$

Эффективность данных процессов зависит от энергии:

- 1) при  $W_1 \leq E \leq W_2$  возможен только процесс упругого рассеяния;
- 2) при  $W_2 \leq E \leq W_3$  становится возможным процесс возбуждения частицы  $(bc)$ ; существуют два открытых канала, приводящие к четырем возможным процессам (при учете обратных реакций);
- 3) при  $W_3 \leq E < 0$  дополнительно «открывается» канал перестройки; существует три открытых канала и девять возможных процессов;
- 4) при  $0 \leq E$  открывается канал распада, существуют четыре открытых канала и шестнадцать возможных процессов.

Вообще говоря, процесс рассеяния  $\mathbf{p}, \alpha \rightarrow \mathbf{p}', \alpha'$  из двухфрагментарного канала  $\alpha$  с импульсом относительного движения  $\mathbf{p}$  в двухфрагментарный канал  $\alpha'$  с относительным импульсом  $\mathbf{p}'$  характеризуется амплитудой рассеяния  $f(\mathbf{p}', \alpha' \leftarrow \mathbf{p}, \alpha)$  при условии сохранения полной энергии:

$$\frac{(p')^2}{2\mu'} + W_{\alpha'} = \frac{p^2}{2\mu} + W_{\alpha}, \quad (3.36)$$

где  $\mu$  и  $\mu'$  – приведенные массы двух фрагментов в исходном и конечном каналах соответственно (строго говоря, в результате молекулярной

перестройки приведенная масса системы меняется). Из амплитуды рассеяния можно определить дифференциальное сечение рассеяния:

$$q(\mathbf{p}', \alpha' \leftarrow \mathbf{p}, \alpha) = \frac{p'}{p} |f(\mathbf{p}', \alpha' \leftarrow \mathbf{p}, \alpha)|^2. \quad (3.37)$$

Для получения полного сечения рассеяния необходимо провести интегрирование по углам, проще всего такое интегрирование проводится по углам ориентации вектора  $\mathbf{p}'$  относительно вектора  $\mathbf{p}$ . При наличии вырождения состояний в каналах реакции необходимо провести усреднение по данным состояниям:

$$\begin{aligned} \sigma_{\alpha\alpha'}(p) &= \sum_{i,f} \chi_i \int q(\mathbf{p}', \alpha' \leftarrow \mathbf{p}, \alpha) d\Omega \\ &= \frac{1}{g_\alpha} \sum_{i,f} \int q(\mathbf{p}', \alpha' \leftarrow \mathbf{p}, \alpha) d\Omega, \end{aligned} \quad (3.38)$$

где  $g_\alpha$  – степень вырождения исходного состояния.

Соотношение (3.38) позволяет вывести *кинетический принцип детального баланса*. Для вывода воспользуемся квантово-механическим принципом инвариантности относительно обращения времени. Из данного принципа следует, что амплитуды рассеяния для прямого и обратного процессов связаны соотношением

$$\begin{aligned} f(\mathbf{p}', S_1^{\alpha'}, S_2^{\alpha'}, \alpha' \leftarrow \mathbf{p}, S_1^\alpha, S_2^\alpha, \alpha) \\ = f(-\mathbf{p}, -S_1^\alpha, -S_2^\alpha, \alpha \leftarrow -\mathbf{p}', -S_1^{\alpha'}, -S_2^{\alpha'}, \alpha') \end{aligned} \quad (3.39)$$

Здесь  $S_i^\alpha$  – проекция спина  $i$ -го фрагмента на некоторую ось квантования. Таким образом, обращение времени меняет знаки векторов  $\mathbf{p}, \mathbf{p}'$  и проекции спина, но не меняет их абсолютных значений. Пользуясь связью между сечением и амплитудой рассеяния, можно записать

$$g_\alpha \cdot p^2 \cdot \sigma_{\alpha\alpha'}(p) = g_{\alpha'} \cdot (p')^2 \cdot \sigma_{\alpha'\alpha}(p'). \quad (3.40)$$

Теперь, пользуясь данным соотношением, получим выражение для констант скорости прямого и обратного процессов, а также связь между ними:

$$\begin{aligned} k_{\alpha\alpha'} &= \bar{u} \int E \sigma_{\alpha\alpha'}(p) \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \frac{dE}{(k_B T)^2} \\ &= \frac{g_{\alpha'}}{g_\alpha} \cdot \left(\frac{\mu'}{\mu}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{\Delta E_{\alpha\alpha'}}{k_B T}\right) \bar{u}' \\ &\quad \times \int E' \sigma_{\alpha'\alpha}(p') \exp\left(-\frac{E'}{k_B T}\right) \frac{dE'}{(k_B T)^2}. \end{aligned} \quad (3.41)$$

Выражая интеграл через константу скорости обратного процесса, получаем

$$\frac{k_{\alpha\alpha'}}{k_{\alpha'\alpha}} = \frac{g_{\alpha'}}{g_{\alpha}} \cdot \left(\frac{\mu'}{\mu}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{\Delta E_{\alpha\alpha'}}{k_B T}\right), \quad \Delta E_{\alpha\alpha'} = W_{\alpha'} - W_{\alpha}. \quad (3.42)$$

Наконец, проводя усреднение по начальным состояниям и суммирование по конечным состояниям для обоих каналов реакции, можно получить соотношение для полных констант скорости:

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = K_{eq} = \frac{Z_{pr}}{Z_r} \exp\left(\frac{Q_0}{k_B T}\right). \quad (3.43)$$

Здесь  $Z_{pr}$ ,  $Z_r$  – статсуммы для продуктов реакции и исходных веществ,  $Q_0$  – тепловой эффект реакции,  $K_{eq}$  – константа равновесия. В данном выражении возникает отношение поступательных статсумм, пропорциональных  $\mu^{3/2}$ . Можно показать, что соотношение (3.43) является более общим и выполняется также при усреднении по другим степеням свободы. Это означает, что отношение констант скорости прямой и обратной реакции (характеризующих кинетику протекания реакции) равно известному выражению для константы равновесия реакции (определяемой равновесной термодинамикой). Таким образом, кинетический принцип детального баланса, являющийся следствием инвариантности относительно обращения времени, позволяет связать кинетические и равновесные свойства системы реагирующих частиц. Отношение равновесных концентраций частиц, определяемое константами  $K_{eq}$ , является следствием данного принципа.

#### Дополнительные вопросы

[1] Поясните, почему из соотношения (3.43) для констант скорости прямого и обратного процесса следует аналогичное соотношение для равновесных концентраций продуктов и реагентов.

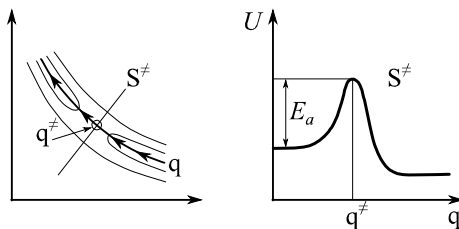


Рис. 3.4. Левый рисунок: поверхность потенциальной энергии, схематически изображены изолинии на поверхности, здесь  $q$  – координата реакции,  $S^{\#}$  – критическая поверхность,  $q^{\#}$  – критическая координата. Правый рисунок: зависимость энергии от координаты реакции, здесь  $E_a$  – энергия активации

## Е. Метод переходного комплекса

Для расчета констант скорости часто применяется *теория переходного состояния* (ТПС), также иногда называемая *методом переходного комплекса*. Подробное изложение данной теории будет приведено в разделе 4.1 при обсуждении реакций в конденсированных средах. Здесь мы ограничимся только краткими сведениями о ТПС.

В рамках ТПС делаются следующие предположения:

1) существует адиабатическая поверхность потенциальной энергии (ППЭ)  $U(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N)$ , которая определяет динамику движения ядер в ходе реакции;

2) фазовое пространство делится критической поверхностью  $S^\ddagger$  на области, отвечающие исходным веществам и продуктам реакции, рис. 3.4. При этом считается, что реакция произошла, если изображающая точка пересекла эту поверхность. Следовательно, скорость реакции определяется потоком изображающих точек через поверхность  $S^\ddagger$ ;

3) функция распределения по координатам и импульсам считается равновесной на всей ППЭ.

В рамках ТПС можно получить следующее выражения для константы скорости:

$$k = \chi \frac{k_B T}{2\pi\hbar} \cdot \frac{Z^\ddagger}{Z_r} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right). \quad (3.44)$$

Здесь  $Z^\ddagger$  – статсумма «переходного состояния»,  $E_a$  – энергия активации,  $\chi \leq 1$  – трансмиссионный коэффициент, выражающийся через вероятность реакции  $P(E_r)$  для данного состояния реагентов:

$$\chi = \int_0^\infty P(E_r) \exp\left(-\frac{E_r}{k_B T}\right) \frac{dE_r}{k_B T}. \quad (3.45)$$

Коэффициент  $\chi$  учитывает то обстоятельство, что при достижении координаты  $q = q^\ddagger$  вероятность перехода через критическую поверхность  $S^\ddagger$  в долину продуктов может быть меньше 1. Вывод формулы (3.44) и подробное обсуждение ТПС приводится в разделе 4.1.

Отметим, что одним из предположений ТПС является предположение о том, что функция распределения для реагирующей системы считается равновесной на всей поверхности потенциальной энергии. Разумеется, данное предположение выполняется не всегда – для его выполнения требуется достаточно быстрая релаксация системы. В следующем разделе мы обсудим механизмы релаксации в газовой фазе. Трудности при описании газозависимых реакций связаны, в частности, с тем, что распределение реакционной системы по энергии *существенно отличается* от равновесного распределения. Таким образом, при расчете констант скорости требуется усреднение по распределению  $dW(E)$ ,

которое учитывает отклонения от равновесия. По той же причине константы скорости газофазных реакций существенно зависят, например, от давления буферного газа – столкновения с молекулами буферного газа стремятся привести распределение  $dW(E)$  к равновесному распределению. Изложение методов учета распределения реакционной системы по энергии будет приведен в разделе 3.3.

### Дополнительные вопросы

[1] Приведите примеры безактивационных реакций.

[2] В каком случае величина трансмиссионного коэффициента может превышать 1?

[3] В каких случаях может нарушаться предположение о реакции из равновесного теплового состояния химической системы?

## 3.2. Термическая релаксация

### А. Неравновесные и квазиравновесные реакции

В предыдущем разделе мы описывали «квазиравновесные» реакции, т. е. считали, что реагенты находятся в термическом равновесии. Данное приближение не всегда работает, в частности, оно не выполняется, когда реакция обедняет высокоэнергетические состояния системы. Поэтому для развития общего подхода для описания кинетики реакций требуется учет изменения населенностей состояний как вследствие реакции, так и вследствие релаксации.

Для описания химических реакций запишем следующие уравнения для концентрации  $i$ -го состояния:

$$\frac{da_i}{dt} = \left(\frac{da_i}{dt}\right)_{rel} + \left(\frac{da_i}{dt}\right)_r, \quad \sum_i \left(\frac{da_i}{dt}\right)_{rel} = 0. \quad (3.46)$$

Здесь первый член соответствует изменению населенности вследствие релаксации, а второй – вследствие химических реакций (мы учитываем, что в ходе релаксации полная населенность остается неизменной). Если пренебречь обратными реакциями, то для мономолекулярной реакции

$$\left(\frac{da_i}{dt}\right)_r = -k_i a_i, \quad (3.47)$$

а для бимолекулярной реакции

$$\left(\frac{da_i}{dt}\right)_r = - \sum_{j,\alpha} k_{ij,\alpha}^{AB} (u_{ij}) a_i(t) b_j(t). \quad (3.48)$$

Здесь  $b_j$  – концентрация молекул В в состоянии  $j$ ,  $u_{ij}$  – относительная скорость движения реагентов А (в состоянии  $i$ ) и В (в состоянии  $j$ ),  $\alpha$  –



квантовые состояния в каналах продуктов (как мы уже убедились, константа скорости бимолекулярной реакции зависит от  $u_{ij}$ ). При этом полные концентрации реагентов в каждый момент времени даются суммированием концентраций отдельных состояний:  $[A]_t = \sum_i a_i(t)$ ,  $[B]_t = \sum_j b_j(t)$ .

В простейшей ситуации, когда скорость реакции не зависит от внутреннего состояния либо когда релаксация протекает существенно быстрее реакции, мы имеем

$$\left(\frac{da_i}{dt}\right)_{rel} \gg \left(\frac{da_i}{dt}\right)_r. \quad (3.49)$$

Тогда кинетические уравнения существенно упрощаются:

$$a_i(t) = a_i^0(t) = \chi_0(E_i^A)[A], \quad b_i(t) = b_i^0(t) = \chi_0(E_i^B)[B]. \quad (3.50)$$

Здесь коэффициенты, см. уравнение (1.46), равные

$$\chi_0(E_i) = \frac{1}{Z} g_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right), \quad (3.51)$$

соответствуют равновесному распределению населенностей, где  $g_i$  – кратность вырождения состояния,  $Z$  – статсумма для соответствующего реагента. В данном случае во время протекания реакции распределение по энергии – равновесное.

Рассмотрим, как проходит обмен энергией при столкновениях частиц; при этом для простоты пренебрежем членом, описывающим протекание химических реакций. Кроме того, обозначим за  $K_{ij,kl}^{AM}$  скорость перехода из состояния  $ij$  в состояние  $kl$  за счет столкновений молекул  $A$  с молекулами  $M$  (молекулы буферного газа). Из принципа детального баланса можно получить связь между константами скорости прямого и обратного процесса:

$$E_i^A + E_j^M = E_k^A + E_l^M, \quad g_i^A g_j^M K_{ij,kl}^{AM} = g_k^A g_l^M K_{kl,ij}^{AM}. \quad (3.52)$$

и записать уравнение для концентраций  $a_i(t)$ :

$$\frac{da_i(t)}{dt} = - \sum_{j,k,l} K_{ij,kl}^{AM} a_i(t) m_j + \sum_{j,k,l} K_{kl,ij}^{AM} a_k(t) m_l. \quad (3.53)$$

Стационарное решение данной системы уравнений дает равновесное распределение по энергиям, при этом решение уравнений для фиксированного момента времени  $t$  достаточно сложно. Для упрощения решения полученной системы уравнений будем считать, что молекулы буферного газа всегда находятся в равновесном состоянии. Тогда  $m_j(t) = m_j^0 = \chi_0(E_j^M)[M]$ , что позволяет провести дальнейшие упрощения:

$$\frac{da_i(t)}{dt} = -[M] \left\{ \sum_k K_{ik}(T) a_i(t) - \sum_k K_{ki}(T) a_k(t) \right\}, \quad (3.54)$$

где  $K_{ik} = \sum_{j,l} K_{ij,kl}^{AM} \chi_0(E_j^M).$

При этом для новых констант можно записать

$$\chi_0(E_i^A) K_{ik}(T) = \chi_0(E_k^A) K_{ki}(T). \quad (3.55)$$

Таким образом, за счет усреднения по состояниям частиц М мы перешли от 4-индексных обозначения для констант скорости к 2-индексным.

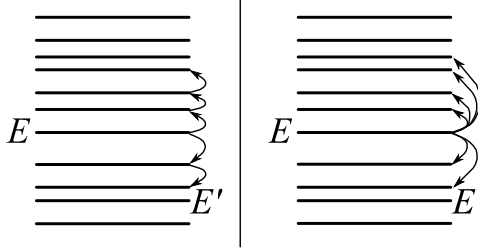


Рис. 3.5. Модель слабых столкновений (слева, переходы  $E \rightarrow E'$  идут только в ближайшие состояния) и модель сильных столкновений (справа, переходы  $E \rightarrow E'$  во все возможные состояния)

Дальнейшие упрощения можно произвести, считая энергетический спектр непрерывным. Тогда от дискретного набора величин  $a_i$  можно перейти к непрерывной функции энергии  $a(E)$ . Для функции  $a(E)$  полученные кинетические уравнения можно переписать в виде

$$\begin{aligned} \frac{\partial a(E, t)}{\partial t} = & -[M] \int K(E, E') a(E', t) dE' \\ & + [M] \int K(E', E) a(E, t) dE', \end{aligned} \quad (3.56)$$

где функция  $K(E, E')$  обладает свойством  $\chi_0(E) K(E, E') = \chi_0(E') K(E', E)$  (которое следует из принципа детального баланса). В свою очередь, равновесное распределение имеет вид  $\chi_0(E) = \frac{1}{Z} \rho(E) \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)$ , где  $\rho(E)$  – плотность состояний (см. выражение (1.47)). Если ввести новую переменную

$$a^\dagger(E, t) = a(E, t) / \chi_0(E), \quad (3.57)$$

то исходная система уравнений принимает более простой вид

$$\frac{\partial a^\dagger(E, t)}{\partial t} = [M] \int K(E, E') \{a^\dagger(E', t) - a^\dagger(E, t)\} dE'. \quad (3.58)$$

Прежде чем переходить к описанию процессов релаксации, которое приводится в следующей части, определим следующие величины:

– константа скорости переходов  $E \rightarrow E'$ :

$$Z_0(E) = \int K(E, E') dE'. \quad (3.59)$$

Вообще говоря, данная константа скорости зависит от энергии начального состояния  $E$ ;

– средний квадрат изменения энергии за счет переходов из состояния с энергией  $E$ :

$$\langle \Delta E^2 \rangle = \frac{1}{Z_0(E)} \int (E - E')^2 K(E, E') dE'. \quad (3.60)$$

Данная величина также является функцией  $E$ . Для получения величины размерности квадрата энергии интеграл в (3.60) нужно разделить на  $Z_0(E)$ ;

– средний квадрат переданной энергии:

$$\langle \Delta E^2 \rangle_0 = \int \langle \Delta E^2 \rangle \chi_0(E) dE. \quad (3.61)$$

Данная величина получается усреднением  $\langle \Delta E^2 \rangle$ , определенной соотношением (3.60), по энергии начального состояния.

### **Б. Модель слабых и сильных столкновений**

Рассмотрение общего случая, т. е. произвольного вида функции  $K(E, E')$ , достаточно затруднительно. Для проведения расчетов рассмотрим два предельных случая – модели «сильных» и «слабых» столкновений, Рис. 3.5. Как мы увидим ниже, в газовой фазе могут иметь место оба случая в зависимости от того, какие степени свободы участвуют в обмене энергиями.

В модели *слабых столкновений* считается, что энергия после столкновения  $E'$  существенно зависит от энергии до столкновения  $E$  и мало от нее отличается. В данном случае функция  $K(E, E')$  является узкой (по сравнению с  $k_B T$ ). Для упрощения уравнений для величин  $a^\dagger(E, t)$  можно разложить  $a^\dagger(E', t)$  в подынтегральном выражении в ряд Тейлора в точке  $E' = E$  до второго порядка. Тогда имеем

$$a^\dagger(E', t) - a^\dagger(E, t) \approx (E' - E) \frac{\partial a^\dagger}{\partial E} + \frac{(E' - E)^2}{2} \frac{\partial^2 a^\dagger}{\partial E^2}. \quad (3.62)$$

После преобразования подынтегрального выражения и интегрирования (при интегрировании считаем, что функция  $K(E, E')$  является «узкой») можно получить следующее уравнение для  $a(E, t)$ :

$$\partial_t a(E, t) = Z_0[M] \frac{\partial}{\partial E} \left\{ \frac{\langle \Delta E^2 \rangle}{2} \rho(E) \left[ \frac{\partial}{\partial E} \left( \frac{a(E, t)}{\rho(E)} \right) + \frac{a(E, t)}{\rho(E) k_B T} \right] \right\}. \quad (3.63)$$

Данное уравнение приводится без вывода, который является относительно громоздким. Фактически оно аналогично уравнению Фоккера – Планка, которое будет обсуждаться в разделе 4.2. Соотношение (3.63) описывает диффузию в энергетическом пространстве. Для получения эффективного времени релаксации системы необходимо перейти от описания в терминах населенностей состояний  $a(E, t)$  к уравнению для некоторой макроскопической величины. В качестве такой физической величины естественно выбрать энергию системы. Средняя энергия может быть определена следующим образом:

$$\bar{E}(t) = \int E a(E, t) dE = \int E a^\dagger(E, t) \chi_0(E) dE. \quad (3.64)$$

Для получения уравнения, описывающего релаксацию средней энергии в системе, будем действовать следующим образом. Подставим определение (3.64) в уравнение Фоккера – Планка (3.63) для  $a(E, t)$  и проведем интегрирование по частям, считая, что значение подынтегральной функции равно нулю для обоих пределов интегрирования. В результате получим следующее уравнение для  $\bar{E}(t)$ :

$$\frac{d\bar{E}(t)}{dt} = -Z_0[M] \int \frac{\langle \Delta E^2 \rangle}{2} \rho(E) \left[ \frac{\partial}{\partial E} \left( \frac{a(E, t)}{\rho(E)} \right) + \frac{a(E, t)}{\rho(E) k_B T} \right]. \quad (3.65)$$

Интегрирование данного уравнения по-прежнему проблематично, более того, пока мы не пришли к замкнутому уравнению для  $\bar{E}(t)$ . Чтобы получить такое уравнение, будем считать, что в каждый момент времени для системы можно определить температуру  $T'(t)$ , которая зависит от времени. Тогда для распределения населенностей можно приближенно записать

$$a(E, t) \approx \frac{[A]_0}{Z'} \rho(E) \exp\left(-\frac{E}{k_B T'(t)}\right), \quad (3.66)$$

$$\text{где } Z' = \int \rho(E) \exp\left(-\frac{E}{k_B T'(t)}\right) dE.$$

Здесь  $[A]_0$  – не зависящая от времени концентрация частиц А. Также будем считать, что температура в системе меняется медленно и ее относительное изменение невелико, так что можно приближенно записать

$$\bar{E}(t) \approx E_0 + \left( \frac{dE_0}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \right) \left( \frac{1}{T'(t)} - \frac{1}{T} \right), \quad (3.67)$$

где  $E_0$  – равновесная тепловая энергия системы. Здесь громоздкое выражение для производной можно записать в несколько более простом виде, считая, что  $dE_0/dT = C[A_0]$  (где  $C$  – теплоемкость), и подставляя

$d\left(\frac{1}{T}\right) = -\frac{dT}{T^2}$ . Далее, подставим упрощенную функцию распределения с температурой  $T'(t)$  в выражение для  $d\bar{E}(t)/dt$ :

$$\frac{d\bar{E}(t)}{dt} = \frac{Z_0[M]}{2} [A]_0 \langle E^2 \rangle_0 \left( \frac{1}{k_B T'(t)} - \frac{1}{k_B T} \right). \quad (3.68)$$

Таким образом, сопоставляя два выражения для  $\bar{E}(t)$ , для производной энергии по времени можно записать

$$\frac{d\bar{E}(t)}{dt} = -\frac{1}{\tau} (\bar{E}(t) - E_0), \quad \text{где } \frac{1}{\tau} = \frac{1}{2} Z_0[M] \frac{\langle E^2 \rangle_0}{C k_B T^2}. \quad (3.69)$$

Очевидно, что  $\tau$  имеет смысл времени релаксации энергии в системе. Как следует из данного уравнения, релаксация энергии идет по экспоненциальному закону.

В модели *сильных столкновений* считается, что после столкновения с молекулами буферного газа в рассматриваемой системе восстанавливается равновесное распределение. Тогда можно записать

$$K(E, E') = Z_0(E) \chi_0(E'), \quad (3.70)$$

т. е. скорость перехода в состояние с энергией  $E'$  дается исключительно его весом, равным плотности вероятности  $\chi_0(E')$  для равновесного распределения.

Часто считают, что функция  $Z_0(E)$  (т. е. константа скорости переходов) не зависит от энергии и равна постоянной величине  $Z_0$ . Несложно убедиться, что в рамках такого предположения приведенное выражение (3.70) для  $K(E, E')$  удовлетворяет принципу детального баланса:  $K(E, E') \chi_0(E) = K(E', E) \chi_0(E')$ . Далее, для упрощения описания мы всегда будем считать, что  $Z_0(E) = Z_0 = \text{const}$ .

Теперь рассмотрим, как преобразуются исходные уравнения для населенностей состояний. Сначала пренебрежем химической реакцией, т. е. концентрация частиц является постоянной,  $[A]_t = [A]_0$ , и рассмотрим только релаксацию населенностей в результате столкновений:

$$\begin{aligned} \partial_t a(E, t) &= -Z_0[M] (a(E, t) - \chi_0(E) [A]_t) \\ &= -Z_0[M] (a(E, t) - \chi_0(E) [A]_0). \end{aligned} \quad (3.71)$$

Здесь удобно перейти от населенности к функции распределения

$$\chi(E, t) = \frac{a(E, t)}{[A]_0}, \quad (3.72)$$

для которой можно записать

$$\partial_t \chi(E, t) = -Z_0[M] (\chi(E, t) - \chi_0(E)). \quad (3.73)$$

Таким образом, функция  $\chi(E, t)$  за счет столкновений приходит к равновесному значению  $\chi_0(E)$  со скоростью  $Z_0[M]$ . Данный результат

находится в полном соответствии с исходным предположением о том, что уже одно столкновение приводит распределение к равновесному.

Поскольку нас в первую очередь интересует влияние процессов релаксации на протекание химических реакций, добавим в уравнение (3.71) для  $a(E, t)$  член, учитывающий мономолекулярную реакцию:

$$\partial_t a(E, t) = -k(E)a(E, t) - Z_0[M](a(E, t) - \chi_0(E)[A]_t), \quad (3.74)$$

где  $k(E)$  – зависящая от энергии константа скорости реакции мономолекулярного распада частиц А. Для решения данной системы уравнений удобно воспользоваться преобразованием Лапласа. Поскольку реакция стартует из равновесного распределения, можно считать, что  $a(E, 0) = \chi_0(E)[A]_0$ . Запишем уравнение для Лаплас-образов  $\tilde{a}(E, s)$  и  $[\tilde{A}]_s$ :

$$\begin{aligned} \{s + k(E) + Z_0[M]\}\tilde{a}(E, s) &= \chi_0(E) \{[A]_0 + Z_0[M][\tilde{A}]_s\} \\ s[\tilde{A}]_s &= [A]_0 - \int k(E)\tilde{a}(E, s)dE. \end{aligned} \quad (3.75)$$

Для полной концентрации частиц можно записать следующее выражение:

$$[\tilde{A}]_s = \frac{[A]_0}{s + \int k(E)\tilde{\chi}(E, s)dE}, \quad (3.76)$$

где

$$\tilde{\chi}(E, s) = \frac{\chi_0(E)}{s + k(E) + Z_0[M]} \left( \int \frac{\chi_0(E)dE}{s + k(E) + Z_0[M]} \right)^{-1}. \quad (3.77)$$

Несколько громоздкому выражению (3.76) для  $[\tilde{A}]_s$  можно придать ясный физический смысл: в каждый момент времени система реагирует со скоростью, которая дается интегралом от  $k(E)$  по зависящему от времени распределению по энергиям  $\chi(E, t) \neq \chi_0(E)$ . На временах, существенно превышающих обратную частоту столкновений  $Z_0[M]$ , распределение по энергиям  $\chi(E, t)$  приходит к стационарному распределению:

$$\chi(E, t) \approx \chi(E) = \frac{\chi_0(E)}{k(E) + Z_0[M]} \left( \int \frac{\chi_0(E)dE}{k(E) + Z_0[M]} \right)^{-1}. \quad (3.78)$$

Данный вид распределения описывает следующую ситуацию: реакция стремится обеднить высокореакционные состояния, тогда как столкновительная релаксация пытается вернуть систему в равновесное состояние. Если пренебречь зависимостью  $\chi(E)$  от времени, вычисление обратного преобразования Лапласа от  $[\tilde{A}]_s$  дает следующий результат:

$$[A]_t = [A]_0 \exp(-kt), \quad k = \int k(E)\chi(E)dE. \quad (3.79)$$

Таким образом, для вычисления константы скорости нужно усреднить  $k(E)$  по распределению  $\chi(E)$ . Данное распределение отличается от

равновесного распределения  $\chi_0(E)$ , поскольку реакция с разной скоростью обедняет состояния с разной энергией  $E$  (тем быстрее, чем больше величина  $k(E)$ ). В общем случае даже «сильные» столкновения «не успевают» привести распределение к равновесному: распределение  $\chi(E)$  приходит к  $\chi_0(E)$  только в пределе *высоких давлений*, т. е. когда  $Z_0[M] \gg k(E)$ . Разумеется, упрощенное выражение для  $[A]_t$  и константы скорости справедливо только на временах  $t \gg 1/Z_0[M]$ .

### Дополнительные вопросы

[1] Поясните, почему рассмотрение случая слабых столкновений аналогично рассмотрению диффузии в энергетическом пространстве.

[2] В каком случае результат для константы скорости в модели сильных столкновений переходит в результат ТПС?

### В. Ступенчатое возбуждение

При столкновении двух молекул их взаимодействие в хорошем приближении существенно лишь во временном интервале столкновения  $0 \leq t \leq \tau_c$ . Поэтому можно считать, что это взаимодействие имеет «ступенчатый» характер:

$$V(t) = \begin{cases} V_0 \approx \text{const}, & 0 \leq t \leq \tau_c \\ 0, & t < 0, \quad t > \tau_c. \end{cases} \quad (3.80)$$

Если выполнить преобразование Фурье от функции  $V(t)$ , в Фурье-образе главным образом будут присутствовать гармоники в интервале частот  $\Delta\omega \sim 2\pi/\tau_c$ . Таким образом, если в молекуле возможны переходы с частотой  $\omega_0 = 2\pi\nu_0$ , то они индуцируются столкновениями при условии

$$\Delta\omega \sim \frac{2\pi}{\tau_c} > \omega_0 \Rightarrow \nu_0 \tau_c < 1. \quad (3.81)$$

Данное условие эквивалентно нарушению условия адиабатичности, которое обсуждалось ранее (см. выражение (2.131)). Например, колебательные степени свободы могут возбуждаться при условии

$$\frac{R_0}{u} \cdot \frac{E_v}{\hbar} < 1, \quad (3.82)$$

что дает для скорости движения молекул  $u > 10^5$  см/сек. Здесь мы считали, что  $R_0 \sim 1$  Å и колебательная энергия  $E_v$  примерно равна  $10^{-14}$  эрг. Для вращательных степеней свободы получаем

$$\frac{R_0}{u} \cdot \frac{\hbar}{MR_0^2} < 1. \quad (3.83)$$

Данная формула дает скорость движения молекул  $u > 10^3$  см/сек. Напомним, что согласно (1.55) имеется «иерархия» взаимодействий, согласно которой колебательная энергия примерно на два порядка превосходит вращательную энергию. Таким образом, переходы между

колебательными уровнями энергии могут происходить уже при комнатной температуре, а вращательные переходы эффективны даже при относительно низких температурах (поскольку при комнатной температуре  $\bar{u} \sim 10^5$  см/сек).

Далее, рассмотрим несколько подробнее конкретные модели передачи поступательной энергии поступательным (*T-T обмен*), вращательным (*T-R обмен*) и колебательным (*T-V обмен*) степеням свободы, а также обмена колебательной энергией (*V-V обмен*).

### ***T-T и T-R обмен; T-V обмен; V-V обмен***

**T-T и T-R обмен.** Сначала рассмотрим наиболее простой случай T-T обмена. Релаксация функции распределения по скоростям – поступательная релаксация – является, вообще говоря, наиболее быстрым релаксационным процессом, если при каждом столкновении энергия молекулы изменяется на величину порядка самой энергии. Скорости частиц после столкновения определяются скоростями до столкновения и углом рассеяния  $\theta$  в системе центра масс. Например, при столкновении двух сферических частиц A и B массы  $M_A$  и  $M_B$  в случае, когда одна из частиц (для определенности, частица B) до столкновения неподвижна, можно получить следующее выражения для изменения энергии после столкновения:

$$\Delta E_B = -\Delta E_A = \frac{2M_A M_B}{(M_A + M_B)^2} (1 - \cos \theta) E_A. \quad (3.84)$$

Таким образом, переданная энергия прямо пропорциональна начальной энергии частицы до столкновения. Тогда для скорости изменения энергии  $E_A$  можно записать

$$\partial_t E_A = -K_E [B] E_A. \quad (3.85)$$

Здесь мы ввели «константу скорости», которую находим обычным способом, см. уравнение (3.14):

$$K_E = v_A \frac{2M_A M_B}{(M_A + M_B)^2} \int (1 - \cos \theta) q(\theta) d\Omega. \quad (3.86)$$

Здесь  $q(\theta)$  – дифференциальное сечение рассеяния. Для модели упругих столкновений жестких шаров, подставляя  $q(\theta) = R_0^2/4$  (см. уравнение (3.16)), получим

$$K_E = 2\pi R_0^2 v_A \frac{M_A M_B}{(M_A + M_B)^2}. \quad (3.87)$$

Таким образом, передача энергии идет фактически с частотой столкновений и наиболее эффективна при  $M_A \approx M_B$ .



Что касается превращения поступательной энергии во вращательную и обратно, то его простейшей моделью может служить передача энергии при столкновении жесткого шара А с двухатомной гантелью В (рис. 3.6). Величина переданной энергии зависит от относительного положения всех частиц в момент соударения. Однако ясно, что при соизмеримых массах значительная доля кинетической энергии может превращаться во вращательную энергию и наоборот, поскольку в момент контакта шаров превращение энергии характеризуется теми же закономерностями, которые определяют Т-Т обмен при столкновении этих шаров.

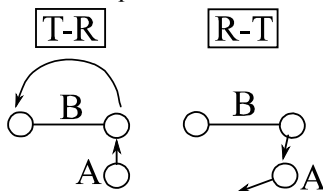


Рис. 3.6. Простейшие модели Т-Р и Р-Т-обменов. Здесь происходит обмен поступательной энергией молекулы А и вращательной энергией молекулы В, имеющей форму гантели

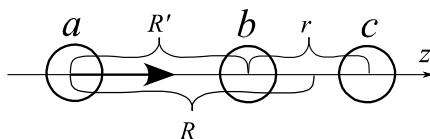


Рис. 3.7. Модель Т-В обмена для частицы  $a$ , сталкивающейся с молекулой  $bc$ , имеющей форму гантели. Здесь  $R'$  – расстояние между частицами  $a$  и  $b$ ,  $R$  – расстояние от частицы  $a$  до центра масс молекулы  $bc$ ,  $r$  – расстояние между частицами  $b$  и  $c$ ,  $r_0$  – равновесное значение  $r$ ; все три частицы лежат на оси  $z$

**Т-В обмен.** Для оценки эффективности обмена энергии в данном случае будем пользоваться результатом (2.138) для вероятности неадиабатических переходов в полуклассическом случае. Для этого нам потребуется а) записать выражение для оператора возмущения и б) определить классическую траекторию движения. Поскольку значения параметров, как правило, точно неизвестны, теория является полуэмпирической. Поэтому для упрощения постановки задачи можно рассматривать простую одномерную модель столкновения частицы  $a$  с молекулой  $bc$  (рис. 3.7). Будем считать, что при столкновении частица  $a$  взаимодействует только с ближайшим фрагментом  $b$ , а взаимодействие является короткодействующим (обменным):

$$V(R, r) = V_0 \exp(-\alpha R') \\ = B \exp \left\{ -\alpha \left[ R - \frac{M_c}{M_b + M_c} (r - r_0) \right] \right\}, \quad (3.88)$$

где параметр  $B$  определен следующим образом:

$$B = V_0 \exp \left\{ \alpha \frac{M_c}{M_b + M_c} r_0 \right\}. \quad (3.89)$$

Будем считать колебания малыми и представим потенциал в виде

$$V(R, r) = V(R) + xV'(R), \quad (3.90)$$

где  $x = (r - r_0)$  – отклонение от равновесия для молекулы  $bc$ , а потенциалы определены как

$$V(R) = B \exp(-\alpha R), \quad V'(R) = \alpha \frac{M_c}{M_b + M_c} V(R). \quad (3.91)$$

Первая часть потенциала в (3.90) (основной вклад в энергию) даст нам траекторию движения, а вторая (возмущение) – вероятность переходов. Далее, будем считать, что имеется поступательное относительное движение частиц  $a$  и  $bc$  в потенциале  $V(R)$  и определим траекторию данного движения  $R(t)$  из уравнения

$$\dot{R}(t) = \pm u \sqrt{1 - \frac{2B}{\mu u^2} \exp(-\alpha R(t))}. \quad (3.92)$$

Здесь  $u$  – относительная начальная скорость и  $\mu$  – приведенная масса системы двух частиц  $a$  и  $bc$ . Уравнение движения удобнее переписать для величины  $X(t) = \exp(-\alpha R(t))$ :

$$\dot{X}(t) = \mp \alpha u X(t) \sqrt{1 - \frac{2B}{\mu u^2} X(t)}. \quad (3.93)$$

Решение данного уравнения имеет вид

$$X(t) = \frac{\mu u^2}{2B} \cdot \frac{1}{\cosh^2 \left( \frac{\alpha u t}{2} \right)}. \quad (3.94)$$

Вероятность переходов  $v \rightarrow v'$  можно оценить по формуле

$$P_{vv'} = \left| x_{vv'} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{V'(R(t))}{\hbar} \exp \left[ \frac{i}{\hbar} (E_v - E_{v'}) t \right] dt \right|^2. \quad (3.95)$$

Матричные элементы оператора  $x_{vv'}$  для гармонического осциллятора известны из курса квантовой механики:

$$x_{v, v+1} = x_{v+1, v} = \sqrt{v+1} \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu_{bc}\omega_0}}, \quad E_{v+1} - E_v = \hbar\omega_0. \quad (3.96)$$

Здесь  $\omega_0$  – частота колебаний, а  $\mu_{bc}$  – приведенная масса для колебательного движения (т. е. приведенная масса молекулы  $bc$ ). Подставляя значение интеграла

$$\int_0^\infty \frac{\cos \omega_0 t}{\cosh^2\left(\frac{\alpha u t}{2}\right)} dt = \frac{2\pi\omega_0}{\alpha^2 u^2 \sinh\left(\frac{\pi\omega_0}{\alpha u}\right)}, \quad (3.97)$$

получаем

$$P_{\nu, \nu+1} = P_{\nu+1, \nu} = (\nu + 1)P_{1,0};$$

$$P_{1,0} = \frac{2\pi^2 \omega_0 \mu^2}{\hbar \mu_{bc} \alpha^2} \left( \frac{M_c}{M_b + M_c} \right)^2 \frac{1}{\sinh^2\left(\frac{\pi\omega_0}{\alpha u}\right)}. \quad (3.98)$$

Мы видим, что результат зависит от скорости относительного движения частиц. Для получения эффективной вероятности, усредненной по ансамблю, следует усреднить результат (3.98) по распределению по скоростям, т. е. по распределению Максвелла. В данном случае, как следует из геометрии задачи (см. рис. 3.7), усреднять нужно по одномерному распределению Максвелла вида (1.40) (но для относительной скорости). Усреднение дает следующий результат:

$$\langle P_{1,0} \rangle = \frac{8\pi^2 \omega_0 \mu^2}{\hbar \mu_{bc} \alpha^2} \left( \frac{M_c}{M_b + M_c} \right)^2 \exp\left(-\frac{3}{2} \cdot \left( \frac{4\pi^2 \omega_0^2 \mu}{\alpha^2 k_B T} \right)^{\frac{1}{3}}\right) \quad (3.99)$$

$$\sim \exp(-\text{const} \cdot T^{-1/3}).$$

Видим, что имеется весьма характерная зависимость от температуры. Что касается численных значений данной вероятности, то для столкновений атомов Н с тяжелой молекулой с частотой колебаний, равной  $\omega_0 \sim 10^{14} \text{ с}^{-1}$ , получим  $\langle P_{1,0} \rangle \sim 10^{-2}$ , т. е. восстановление колебательного равновесия происходит приблизительно за 100 столкновений.

Равенство (3.98) вероятностей прямых  $\nu \rightarrow \nu + 1$  и обратных  $\nu + 1 \rightarrow \nu$  колебательных переходов связано с резонансным характером теории, пренебрегающей влиянием колебательных переходов на траекторию поступательного движения. Если принять во внимание такое влияние, то, согласно принципу детального равновесия, имеем

$$\langle P_{\nu, \nu+1} \rangle = \langle P_{\nu+1, \nu} \rangle q = (\nu + 1) \langle P_{1,0} \rangle q, \quad q = \exp\left(-\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}\right). \quad (3.100)$$

В ситуации, когда  $\hbar\omega_0$  существенно меньше тепловой энергии, работает приближение слабых столкновений: действительно, за одно столкновение передается энергия  $\hbar\omega_0$  и ширина функции  $K(E, E')$  становится много меньше  $k_B T$ . Поэтому можно воспользоваться общей формулой (3.69), описывающей релаксацию энергии в системе. Для вычисления времени релаксации нам потребуется конкретизировать величину  $\langle \Delta E^2 \rangle_0$  и теплоемкость системы. С учетом того, что равновесная функция распределения для гармонического осциллятора дается формулой (1.54), получим

$$\langle \Delta E^2 \rangle_0 = (\hbar \omega_0)^2 \langle P_{1,0} \rangle \{ \bar{\nu} + (\bar{\nu} + 1)q \}, \quad (3.101)$$

где  $\bar{\nu} = q/(1 - q)$  – среднее число фотонов, см. (1.54). Поскольку теплоемкость  $C = \hbar \frac{d}{dT} \omega_0 \bar{\nu}(T)$ , можно получить формулу Ландау – Теллера:

$$\frac{\bar{E}(t) - E_0}{\bar{E}(0) - E_0} = \exp\left(-\frac{t}{\tau_V}\right), \quad (3.102)$$

где согласно полученным ранее формулам для модели слабых столкновений скорость релаксации равна

$$\frac{1}{\tau_V} = \frac{Z_0[A]}{2} \cdot \frac{\langle \Delta E^2 \rangle_0}{k_B T^2 C} = Z_0[A] \langle P_{1,0} \rangle \left(1 - \exp\left(-\frac{\hbar \omega_0}{k_B T}\right)\right). \quad (3.103)$$

Формула Ландау – Теллера согласуется с экспериментальными данными для многих двухатомных и многоатомных молекул и воспроизводит характерную зависимость скорости Т-V-обмена от температуры.

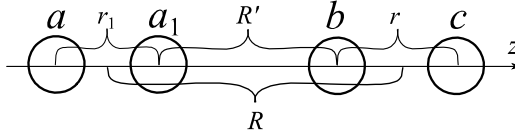


Рис. 3.8. V-V обмен при линейном столкновении двух осцилляторов. Здесь  $R'$  – расстояние между фрагментами  $a_1$  и  $b$ ,  $R$  – расстояние между центрами масс осцилляторов  $\{aa_1\}$  и  $\{bc\}$ ,  $r_1$  – расстояние между фрагментами  $a$  и  $a_1$ ,  $r_2$  – расстояние между фрагментами  $b$  и  $c$

**V-V обмен.** В данном случае (рис. 3.8.) можно действовать аналогично предыдущему случаю и рассмотреть одномерную модель столкновения двух осцилляторов. Сначала рассмотрим потенциальную энергию и представим ее в виде суммы различных вкладов:

$$V(R, r_1, r_2) = V(R) + x_1 V'_1(R) + x_2 V'_2(R) + x_1 x_2 V''(R). \quad (3.104)$$

Здесь  $x_1 = r_1 - r_1^0$ ,  $x_2 = r_2 - r_2^0$  – отклонения от положений равновесия молекул 1  $\{aa_1\}$  и 2  $\{bc\}$ ,  $R$  – расстояние между их центрами масс. Основной вклад в энергию имеет то же вид, что и ранее:

$$V(R) = B \exp(-\alpha R),$$

$$B = V_0 \exp\left(\alpha \frac{M_a}{M_a + M_{a_1}} r_1^0 + \alpha \frac{M_c}{M_b + M_c} r_2^0\right), \quad (3.105)$$

а вклады в возмущение равны

$$V'_1(R) = \alpha \frac{M_a}{M_a + M_{a_1}} V(R), \quad (3.106)$$

$$V_2'(R) = \alpha \frac{M_c}{M_b + M_c} V(R),$$

$$V'(R) = \alpha^2 \frac{M_a}{M_a + M_{a_1}} \cdot \frac{M_c}{M_b + M_c} V(R).$$

Очевидно, что  $V_1'(R)$  и  $V_2'(R)$ , имеющие ту же структуру, что и ранее (см. формулы (3.90) и (3.91)), соответствуют Т-V обмену двух типов (объединенная молекула с осциллятором), а вклад  $V'(R)$ , отличный по своей структуре, отвечает исследуемому V-V обмену. При рассмотрении движения в потенциале  $V(R)$  можно пользоваться формулами для Т-V обмена, учитывая, что переопределена величина  $B$  и приведенная масса равна  $\mu = \frac{(M_a + M_{a_1})(M_b + M_c)}{M_a + M_{a_1} + M_b + M_c}$ . Разумеется, V-V обмен формально является вкладом следующего порядка малости по сравнению с Т-V обменом. Тем не менее, данный механизм может конкурировать с Т-V обменом при наличии квазирезонансных переходов. Например, при одновременных переходах  $\nu_1 \rightarrow \nu_1 \pm 1, \nu_2 \rightarrow \nu_2 \mp 1$  энергия изменяется на величину  $\Delta E = \pm \hbar \Delta \omega = \pm \hbar(\omega_1 - \omega_2)$ , которая может быть значительно меньше  $\hbar \omega_1$  и  $\hbar \omega_2$ . Обычно характерные значения вероятности переходов  $P_{\nu_1, \nu_1+1}^{\nu_2, \nu_2-1}$  (для нижних уровней) составляют порядка  $10^{-4}$ .

Рассмотрев основные закономерности обмена энергией разного типа, мы можем перейти к учету влияния релаксации на протекание химических реакций в газовой фазе. Из результатов данного раздела видно, что релаксация протекает различным образом в зависимости от того, какие степени свободы участвуют в обмене энергиями. Для Т-Т, Т-Р и Р-Т-обмена фактически работает приближение сильных столкновений, тогда как для Т-V и V-V-обмена при  $\hbar \omega_0 \ll k_B T$  реализуется приближение слабых столкновений (ввиду правил отбора для оператора возмущения энергия при единичном акте обмена энергией может меняться только на фиксированную величину).

#### Дополнительные вопросы

[1] В каких случаях для Т-Т-обмена может иметь место ситуация слабых столкновений?

### *Д. Межмолекулярный и внутримолекулярный перенос энергии электронного возбуждения*

В процессе термической релаксации важную роль играют резонансный перенос энергии электронного возбуждения от донора D к акцептору A и переходы между внутренними уровнями молекул (электронными, колебательными).

Избыток энергии электронного возбуждения донора возбуждает колебательные состояния акцептора. Если энергия возбуждения донора меньше, чем у акцептора, перенос может происходить с колебательно возбужденных состояний донора. Перенос происходит благодаря кулоновскому взаимодействию, которое на больших расстояниях соответствует электрическому диполь-дипольному взаимодействию, а в области перекрытия волновых функций D и A – обменному взаимодействию. В первом случае механизм передачи называется резонансным, во втором – обменным. Реализация того или иного механизма определяется правилами спинового отбора. Как правило, теоретически этот процесс рассматривается как переход в двухуровневой системе с  $|\psi_1\rangle = |\varphi_1^D\rangle \cdot |\varphi_0^A\rangle$  и  $|\psi_2\rangle = |\varphi_0^D\rangle \cdot |\varphi_1^A\rangle$  с матричным элементом перехода:

$$V = \int \psi_1^*(q_A, q_D) \hat{V}(q_A, q_D, Q_{AD}) \psi_2(q_A, q_D) dq_D dq_A \\ = \int [\varphi_1^D(q_D) \varphi_0^A(q_A)]^* \hat{V}(q_A, q_D, Q_{AD}) \varphi_0^D(q_D) \varphi_1^A(q_A) dq_D dq_A, \quad (3.107)$$

где  $q_A$  и  $q_D$  – «внутренние» координаты A и D, а  $Q_{AD}$  – координаты, характеризующие их относительное расположение.

Внутримолекулярный перенос энергии между колебательными состояниями, являющимися суперпозицией нормальных колебаний, возможен даже в гармоническом приближении. Вследствие ангармоничности возможны переходы и между нормальными колебаниями.

Электронно-колебательные (вибронные) переходы в приближении (2.143) определяются интегралами перекрытия Франка – Кондона  $J_{v\varepsilon; \mu\varepsilon'}$  и матричными элементами дипольного момента молекулы  $V_{dip}$  в базисе электронных адиабатических функций

$$V_{v\varepsilon; \mu\varepsilon'} \approx \left\{ \int \varphi_v^*(q) V_{dip}(q) \varphi_\mu(q) dq \right\} J_{v\varepsilon; \mu\varepsilon'}. \quad (3.108)$$

### 3.3. Мономолекулярные и бимолекулярные реакции

Как было упомянуто выше, одной из проблем при описании газофазных реакций является необходимость одновременного учета и релаксации, и химической реакции. Проявлением влияния релаксации на протекание газофазных реакций является зависимость константы скорости от давления буферного газа. Ввиду наличия такой зависимости последовательная теория должна принимать во внимание процессы релаксации. Для того чтобы пояснить происхождение зависимости константы скорости от давления буферного газа, в данном разделе мы рассмотрим основные закономерности протекания мономолекулярных

реакций. Сначала мы изложим относительно простую *схему Линдемана*, а затем перейдем к изложению более последовательных моделей. Последняя часть раздела посвящена бимолекулярным реакциям в газовой фазе.

### ***А. Активация и дезактивация молекул. Схема Линдемана***

Применим развитые выше представления для описания мономолекулярных реакций, т. е. химических превращений, связанных с изменением строения одной частицы, таких, например, как мономолекулярный распад:



Основой для их рассмотрения, как известно из курса химической кинетики, служат представления Линдемана. Согласно данным представлениям, сначала происходит *активация* молекул А за счет столкновений с молекулами М буферного газа. В результате исходная молекула становится «активной», т. е. приобретает энергию, превышающую некоторое значение  $E_0$ , достаточное для протекания реакции. Соответствующий этому процесс описывается схемой



Таким образом, несмотря на то что реакция (3.109) формально является мономолекулярной, она имеет дополнительную бимолекулярную стадию (3.110) – в результате этого константа скорости может зависеть от концентрации молекул М.

В простейшем случае считается, что константа скорости  $k_1$  не зависит от энергии  $E_0$  и ее величину можно рассчитать по теории столкновений. Кроме активации, столкновения с молекулами буферного газа вызывают также дезактивацию возбужденных молекул (обратный (3.110) процесс):



Наконец, считается, что реакция из возбужденного состояния происходит не мгновенно, а со скоростью  $k_3$ :



В рамках данных предположений определим эффективную скорость реакции  $A \rightarrow B + C$ . Для простоты применим приближение квазистационарных концентраций для  $A^*$ . Запишем кинетические уравнения для концентраций:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[M][A] + k_2[M][A^*]; \quad (3.113)$$

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1[M][A] - k_2[M][A^*] - k_3[A^*] \approx 0.$$

Решая алгебраическое уравнение на концентрацию  $A^*$ , получаем

$$[A^*] \approx \frac{k_1[M][A]}{k_2[M] + k_3} \Rightarrow \frac{d[A]}{dt} = -k[A], \quad k = \frac{\frac{k_1 k_3}{k_2}}{1 + \frac{k_3}{k_2[M]}}. \quad (3.114)$$

Из общей формулы можно получить предельные значения константы скорости для низкого и высокого давления буферного газа. В пределе низких давлений имеем  $k_3 \gg k_2[M]$  и константа скорости равна

$$k_0 = k_1[M]. \quad (3.115)$$

В данном случае активация и дезактивация протекают медленно, а распад – быстро, поэтому скорость реакции равна скорости активации молекул  $A$ . В случае высоких давлений имеем  $k_3 \ll k_2[M]$  и константа скорости равна

$$k_\infty = \frac{k_1}{k_2} k_3. \quad (3.116)$$

Такое значение константы скорости можно пояснить следующим образом. В случае высокого давления буферного газа для процессов активации (3.110) и (3.111) быстро устанавливается равновесие, так что  $[A^*] \approx \frac{k_1}{k_2} [A]$ , а затем молекулы  $A^*$  претерпевают более медленный распад со скоростью  $k_3$ . Эффективная константа скорости в данном случае равна произведению доли активных молекул и константы скорости  $k_3$ . Считая, что  $k_2 = Z_0$  и определяя время жизни возбужденной молекулы как  $\tau^* = 1/k_3$ , получаем

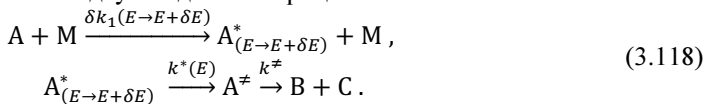
$$\frac{k_0}{k_\infty} = \frac{k_2}{k_3} [M] = Z_0 [M] \tau^* = \lambda \Rightarrow \frac{k}{k_\infty} = \frac{\lambda}{1 + \lambda}. \quad (3.117)$$

Таким образом, схема Линдемана действительно предсказывает зависящую от  $[M]$  константу скорости:  $k$  растет пропорционально  $\lambda$  при низких давлениях и выходит на насыщение при  $\lambda \rightarrow \infty$ . Количественно схема Линдемана предсказывает падение константы скорости в 2 раза от предельного значения при уменьшении параметра  $\lambda$  в пределах  $\lambda = \infty$  до  $\lambda = 1$ , в то время как эксперимент демонстрирует гораздо более значительное падение, тем более резкое, чем больше степеней свободы имеет молекула. Таким образом, рассмотренный подход нуждается в модификации.

**Модификация подхода.** Важным шагом в развитии теории газозависимых реакций является предположение Хиншельвуда о том, что требуемая для активации энергия частично заимствуется от внутренних, в основном колебательных, степеней свободы реагирующей молекулы. Кроме того, поскольку для осуществления распада необходима



концентрация энергии активной молекулы  $A^*$  на определенных степенях свободы, вводится понятие *активированной* молекулы, отвечающей состоянию активированного комплекса  $A^\ddagger$ , в соответствии с его определением в рамках теории переходного состояния. Именно концентрация энергии на определенных степенях свободы и обуславливает зависимость константы скорости от числа степеней свободы. Реакция может происходить, когда энергия на определенной степени свободы (соответствующей координате реакции) превышает значение энергии активации. Задачей теории в данном случае становится расчет зависимости константы скорости реакции от полной энергии; такая зависимость должна учитывать распределение энергии по степеням свободы молекулы  $A^*$  и активированного комплекса  $A^\ddagger$ . Реакция рассматривается как двухстадийный процесс:



Разумеется, как и ранее, мы считаем, что также имеет место процесс дезактивации, скорость которого равна  $k_2[M]$  и не зависит от энергии. Пользуясь основным результатом в рамках схемы Линдемана, для константы скорости реакции можно записать

$$k = \int_{E_0}^{\infty} \frac{k^*(E) \delta k_1(E \rightarrow E + \delta E) / k_2}{1 + k^*(E) / k_2[M]} dE. \quad (3.119)$$

Здесь мы фактически усредняем результат (3.114) для константы скорости и проводим усреднение по энергиям, при этом интегрирование ведется по энергиям, превосходящим пороговую энергию  $E_0$ .

Выражение для параметров данной модели, т. е. для  $k^*(E)$  и  $\delta k_1$ , нам пока не известно — его требуется найти, привлекая дополнительные соображения. Для определения неизвестных параметров мы можем воспользоваться результатами (3.78) и (3.79) для константы скорости в рамках теории сильных столкновений: константа скорости дается усреднением  $k(E)$  по неравновесному распределению  $\chi(E)$ . Если определить зависящую от энергии константу скорости следующим образом:

$$k(E) = \begin{cases} k^*(E), & E \geq E_0 \\ 0, & E < E_0 \end{cases}, \quad (3.120)$$

то полная константа скорости дается интегралом

$$\begin{aligned} k &= \int_{E_0}^{\infty} k^*(E) \chi(E) dE, \\ \chi(E) &= \frac{\chi_0(E)}{k^*(E) + Z_0[M]} \left( \int \frac{\chi_0(E) dE}{k^*(E) + Z_0[M]} \right)^{-1}. \end{aligned} \quad (3.121)$$

Если  $E_0 \gg k_B T$ , то  $\chi(E)$  можно упростить к виду

$$\chi(E) \approx \frac{Z_0[M]\chi_0(E)}{k^*(E) + Z_0[M]}. \quad (3.122)$$

Отметим, что данный результат для  $\chi(E)$  можно вывести из стационарного решения уравнения (3.74) для населенностей  $a(E, t)$ . Действительно, подставим в уравнение для населенностей  $a(E, t) \approx \chi(E, t)[A]_t$  и будем считать  $[A]_t \approx \text{const}$ . Тогда имеем следующее уравнение для  $\chi(E, t)$ :

$$\partial_t \chi(E, t) = -k(E)\chi(E, t) - Z_0[M](\chi(E, t) - \chi_0(E)). \quad (3.123)$$

В данном уравнении следует положить  $\partial_t \chi(E, t) \approx 0$ , что дает результат (3.122) для стационарного распределения по энергиям.

Распишем выражение (3.121) для константы скорости, пользуясь результатом (3.122):

$$\begin{aligned} k &= \int_{E_0}^{\infty} \frac{k^*(E)Z_0[M]}{k^*(E) + Z_0[M]} \chi_0(E) dE \\ &= \int_{E_0}^{\infty} \frac{k^*(E)Z_0[M]}{k^*(E) + Z_0[M]} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \frac{\rho(E) dE}{Z}. \end{aligned} \quad (3.124)$$

Таким образом, мы получаем тот же результат, что и в подходе Хиншельвуда (3.119), если положить  $\delta k_1/k_2 = \chi_0(E) dE$ . Таким образом, мы получили связь между параметрами  $\delta k_1$  и  $k_2$ , но вид функции  $k^*(E)$  нам пока не известен.

Пользуясь результатом (3.122) для  $\chi(E)$  и общей формулой (3.124) для константы скорости, вычислим константы  $k_0$  и  $k_{\infty}$ . В пределе малых давлений константа скорости равна

$$k_0 = Z_0[M] \int_{E_0}^{\infty} \chi_0(E) dE = Z_0[M] \int_{E_0}^{\infty} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \frac{\rho(E) dE}{Z}. \quad (3.125)$$

Таким образом, в полном соответствии с приближением сильных столкновений результат определяется частотой столкновений и долей активных молекул с энергией  $E \geq E_0$ . В пределе высоких давлений имеем

$$k_{\infty} = \int_{E_0}^{\infty} k^*(E) \chi_0(E) dE = \int_{E_0}^{\infty} k^*(E) \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \frac{\rho(E) dE}{Z}. \quad (3.126)$$

Данный результат означает, что в системе быстро устанавливается равновесие, поэтому константа скорости дается усреднением по равновесному распределению по энергиям  $\chi_0(E)$ . Из физических соображений ясно, что выражение (3.126) для константы скорости  $k_{\infty}$  должно совпадать с результатом ТПС (напомним, одно из предположений ТПС – равновесность энергетического распределения), поэтому

$$k_{\infty} = k^{\ddagger} = \frac{k_B T}{2\pi\hbar} \cdot \frac{Z^{\ddagger}}{Z} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \\ = \int_{E_a}^{\infty} W^{\ddagger}(E - E_a) \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \frac{dE}{2\pi\hbar Z}. \quad (3.127)$$

Последнее выражение в (3.127) было получено интегрированием по частям общей формулы для статсуммы  $Z^{\ddagger}$ . Здесь  $W^{\ddagger}(E - E_a)$  – полное число состояний переходного комплекса, обладающих энергией в диапазоне от 0 до  $(E - E_a)$ ; считается, что энергия активации равна  $E_0$ . Приравнявая подынтегральные выражения в (3.126) и (3.127), получаем

$$k^*(E) = \frac{W^{\ddagger}(E - E_0)}{2\pi\hbar\rho(E)}, \quad (3.128)$$

что дает нам искомую функцию  $k^*(E)$  и позволяет вычислить полную константу скорости по формуле (3.121). Выражение (3.128) позволяет связать  $k^*(E)$  с плотностью состояний для молекулы  $A^*$  и активированного комплекса  $A^{\ddagger}$ .

Таким образом, мы смогли обнаружить соответствие между результатами различных подходов и получили связь между их параметрами, т. е. получили выражения для  $k^*(E)$  и  $\delta k_1$ . Зная вид функции  $k^*(E)$ , мы можем проводить расчеты полной константы скорости в зависимости от концентрации молекул буферного газа. При таких расчетах нам понадобится определить плотность состояний для активной и активированной молекулы, что является, по существу, задачей статистической физики.

Получим результаты для константы скорости в рамках различных подходов в порядке возрастания их сложности.

### Дополнительные вопросы

[1] Как следует модифицировать формулу (3.128) для  $k^*(E)$  для дискретного набора уровней энергии системы?

## Б. Теория Хиншельвуда и Касселя

В простом варианте статистических теорий предполагается, что характеристики энергетического спектра определяются без учета ангармоничности, ответственной за равновесное распределение по степеням свободы.

Простейшей, следовательно, не очень последовательной статистической теорией, является теория Хиншельвуда, где принимается

$$k^*(E) = \nu = \text{const} \quad (E \geq E_0). \quad (3.129)$$

Как следует из (3.124), для такого вида  $k^*(E)$  зависимость константы скорости, т. е.  $k/k_{\infty}$  от параметра  $\lambda$  та же, что и для схемы Линдемана, но

можно рассчитать саму константу скорости. Для проведения такого расчета нам нужно определить функцию  $\rho(E)$  и провести интегрирование по энергиям. Таким образом, теория Хиншельвуда не позволяет уточнить схему Линдемана для зависимости  $k/k_\infty$  от параметра  $\lambda$ , но дает более точное выражения для константы  $k_\infty$ .

Что касается плотности состояний  $\rho(E)$ , то в рамках теории Хиншельвуда она вычисляется для системы из  $n$  осцилляторов, природа которых не уточняется. Для такой модели плотность состояний можно рассчитать, если учесть, что в приведенных координатах  $p = \sqrt{\mu_i/2}\dot{x}_i$  и  $q_i = \sqrt{k_i/2}x_i$  ( $\mu_i$  и  $k_i$  – масса и константа упругости  $i$ -го осциллятора) энергия  $n$  осцилляторов есть

$$E = \sum_{i=1}^n \left( \frac{\mu_i}{2} \dot{x}_i^2 + \frac{k_i}{2} x_i^2 \right) = \sum_{i=1}^n (p_i^2 + q_i^2), \quad (3.130)$$

т. е. поверхность постоянной энергии – это  $2^n$ -мерная сфера. Плотность состояний  $\rho(E)$  для системы осцилляторов можно рассчитать, пользуясь квазиклассическим приближением. Тогда число состояний  $\rho(E)dE$  в интервале  $(E, E + dE)$  пропорционально фазовому объему, т. е. объему в  $\{p, q\}$ -пространстве приведенных координат, заключенному между двумя сферами с радиусами  $\sqrt{E + dE}$  и  $\sqrt{E}$ . Искомая плотность состояний равна

$$\rho(E) = \frac{\Delta V_q}{hdE} = \left( (n-1)! \hbar^n \prod_{i=1}^n \omega_i \right)^{-1} E^{n-1}, \quad (3.131)$$

$$\omega_i = \sqrt{\frac{k_i}{\mu_i}} = 2\pi\nu_i.$$

Подставим данные результаты в выражение (3.124) для константы скорости:

$$k = \frac{Z_0[M]\nu}{Z_0[M] + \nu} \left( \sum_{s=1}^n \frac{1}{(s-1)!} \left( \frac{E_0}{k_B T} \right)^{s-1} \right) \exp \left( -\frac{E_0}{k_B T} \right). \quad (3.132)$$

Для отношения констант  $k/k_\infty$  можно записать

$$\frac{k}{k_\infty} = \frac{Z_0[M]}{Z_0[M] + \nu} = \frac{\lambda}{1 + \lambda}, \quad \lambda = Z_0[M]\tau^*, \quad \tau^* = \frac{1}{\nu}. \quad (3.133)$$

Зависимость от  $\lambda$  совпадает с результатом для схемы Линдемана, но теория Хиншельвуда позволяет рассчитать величину  $k_\infty$ :

$$k_\infty = \nu \left( \sum_{s=1}^n \frac{1}{(s-1)!} \left( \frac{E_0}{k_B T} \right)^{s-1} \right) \exp \left( -\frac{E_0}{k_B T} \right). \quad (3.134)$$

Строго говоря, зависимость от температуры, соответствующая простой формуле Аррениуса, получается только при  $n = 1$ .

Более последовательная теория Касселя строго учитывает зависимость  $k^*(E)$ , см. (3.128). Данная теория также сформулирована в терминах квазиклассического приближения для  $n$  осцилляторов. Используем то же выражение для  $\rho(E)$ , что и в теории Хиншельвуда. Тогда для распределения по энергиям в активированном комплексе получим

$$W^\#(E - E_0) = \int_0^{E-E_0} \rho^\#(E') dE' \quad (3.135)$$

$$= \left( (n-1)! \hbar^{n-1} \prod_{i=1}^{n-1} \omega_i^\# \right)^{-1} (E - E_0)^{n-1}.$$

Здесь  $\rho^\#(E')$  – плотность состояний для переходного комплекса. Мы будем считать, что в переходном комплексе имеется  $(n-1)$  осцилляторов с частотами  $\omega_i^\#$ , т. е. переходный комплекс имеет на одну степень свободы меньше, чем исходная молекула. Для константы скорости получаем

$$k^*(E) = v^\# \left(1 - \frac{E_0}{E}\right)^{n-1}, \quad v^\# = \frac{\omega_1 \cdot \omega_2 \cdot \dots \cdot \omega_n}{2\pi \omega_1^\# \cdot \omega_2^\# \cdot \dots \cdot \omega_{n-1}^\#}. \quad (3.136)$$

Зависимость константы скорости от энергии приводится на рис. 3.9: константа растет с ростом энергии и убывает с ростом числа колебательных степеней свободы  $n$ . Такая зависимость от  $n$  обусловлена тем, что с ростом числа колебательных мод падает вероятность обнаружить молекулу с энергией выше пороговой энергии  $E_0$  на нужной степени свободы.

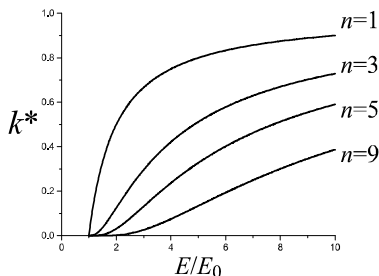


Рис. 3.9. Зависимость  $k^*(E)$  в рамках теории Касселя для различного числа осцилляторов

Кроме того, вычислим константы  $k_0$  и  $k_\infty$ :

$$k_0 \approx Z_0[M] \frac{\left(\frac{E_0}{k_B T}\right)^{n-1}}{(n-1)!} \exp\left(-\frac{E_0}{k_B T}\right) (E_0 \gg nkT), \quad (3.137)$$

$$k_{\infty} = v^* \exp\left(-\frac{E_0}{k_B T}\right)$$

и определим величину  $\lambda$  для модели Касселя:

$$\lambda = Z_0[M]\tau^* = \frac{k_0}{k_{\infty}} = \frac{Z_0[M]}{v^*(n-1)!} \left(\frac{E_0}{k_B T}\right)^{n-1}. \quad (3.138)$$

Выражение для константы скорости (3.124) можно переписать в виде функции от параметра  $\lambda$ :

$$\frac{k}{k_{\infty}} = I_{n-1}(\lambda) = \int_0^{\infty} \frac{x^{n-1} \exp(-x)}{(n-1)!} \left\{1 + \frac{x^{n-1}}{\lambda(n-1)!}\right\}^{-1} dx. \quad (3.139)$$

Функция  $I_{n-1}(\lambda)$ , называемая интегралом Слейтера, табулирована. При  $n = 3$  (трехатомная молекула) падение константы скорости в 2 раза происходит при  $\lambda \approx 3,33$ , а при  $n = 6$  (четыреатомная молекула) – при  $\lambda \approx 46$ . Таким образом, теория Касселя предсказывает более резкую зависимость от давления по сравнению со схемой Линдемана.

Классическую теорию Касселя также можно обобщить для квантового случая. Для проведения такого обобщения будем считать, что система состоит из  $n$  одинаковых осцилляторов с частотой  $\nu = \omega/2\pi$  и для простоты положим, что энергии  $E$  и  $E_0$  кратны величине  $\hbar\omega$ :  $E = m\hbar\omega$ ,  $E_0 = m_0\hbar\omega$  ( $m > m_0$ ). Для константы скорости по аналогии с (3.128) и (3.136) запишем

$$k^* = \nu \frac{P(m, n_q \geq m_0)}{P(m)}. \quad (3.140)$$

Здесь  $P(m)$  – число способов, которым можно разместить  $m$  квантов по  $n$  осцилляторам, а  $P(m, n_q \geq m_0)$  – число способов, которым эти кванты можно разместить так, чтобы на одной из степеней свободы (соответствующей координате реакции) было  $n_q \geq m_0$  квантов. Таким образом, задача сводится к задаче из области комбинаторики. Получаем

$$P(m) = \frac{(m+n-1)!}{m!(n-1)!}, \quad P(m, n_q \geq m_0) = \frac{(m-m_0+n-1)!}{(m-m_0)!(n-1)!}. \quad (3.141)$$

Для константы скорости можно записать

$$k^* = \nu \frac{(m-m_0+n-1)! m!}{(m-m_0)!(m+n-1)!}. \quad (3.142)$$

Если перейти к классическому пределу, полагая  $m, m_0, (m-m_0) \gg n$  и проведя замену  $\nu \rightarrow \nu^*$ , можно получить результат классической теории Касселя (3.136).

### Дополнительные вопросы

[1] Получите выражения для  $k^*(E)$  в рамках динамической теории Слейтера. Данная модель предполагает, что реакция происходит, когда выбранная приведенная координата  $q$  достигает величины  $q_0$ . Считайте,

что система состоит из  $n$  гармонических осцилляторов с частотами  $\omega_i$ . Ответ выразите через параметры  $E_0 = q_0^2/\alpha^2$  и  $\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\sum \alpha_i^2 \omega_i^2/\alpha^2}$ , где  $\alpha^2 = \sum \alpha_i^2$ ,  $\alpha_i$  – коэффициенты разложения движения по координате  $q$  по нормальным координатам.

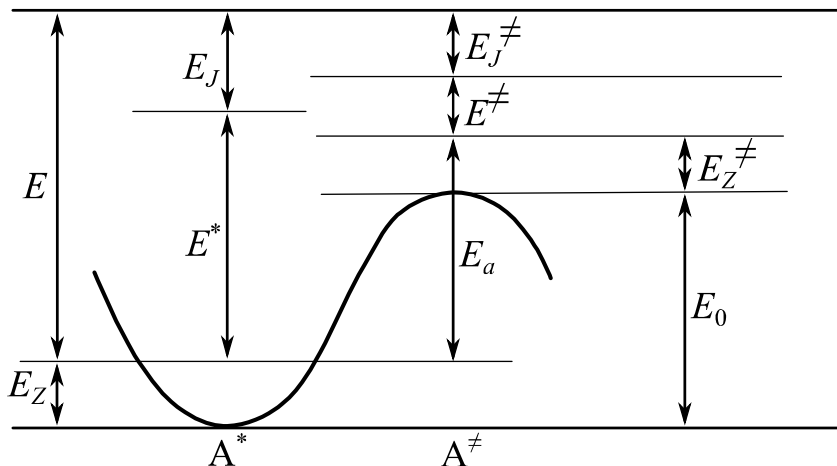


Рис. 3.10. Энергетическая диаграмма активной  $A^*$  и активированной  $A^\ddagger$  молекул

## В. Теория РРКМ

Теория РРКМ, названная по именам ее создателей (Райс – Рамспергер – Кассель – Маркус), является более сложной статистической теорией, основанной, как и предыдущие, на общих формулах для константы скорости. В теории РРКМ принимаются во внимание квантовые свойства молекул, но по-прежнему не рассматриваются туннельные эффекты, что позволяет сохранить в неизменном виде понятие пороговой энергии для активных молекул.

Поскольку в статистических теориях при определении энергетических характеристик пренебрегают частью взаимодействий, то вводят разделение степеней свободы на активные, неактивные и адиабатические. К неактивным относят степени свободы, не входящие, при указанном пренебрежении, в уравнение критической поверхности. Может также оказаться, что система, кроме полной энергии, обладает другими полными интегралами движения  $J$ . Тогда можно исключить часть переменных из гамильтониана, получив эффективный гамильтониан  $\hat{H}_J$ . Эти исключенные координаты называются *адиабатическими*.

При построении энергетической диаграммы активной  $A^*$  и активированной  $A^\ddagger$  молекул (рис 3.10) заметим, что при заданном  $J$  минимальное значение полной энергии отлично от нуля. Эти минимумы  $E_J$  и  $E_J^\ddagger$  для активной и активированной молекул в общем случае не совпадают. Вводя отсчитываемые от нуля энергии  $E^*$  и  $E^\ddagger$  активной и активированной молекул, имеем

$$E = E^* + E_J, \quad E - E_a = E^\ddagger + E_J^\ddagger, \quad (3.143)$$

где  $E_a = (E_0 + E_Z^\ddagger - E_Z)$  – энергия активации, вычисленная с учетом энергий нулевых колебаний,  $E_Z^\ddagger$  и  $E_Z$ , молекул  $A^*$  и  $A^\ddagger$ .

В общем определении для микроскопической скорости  $k^*(E)$  фигурирует полное число состояний  $W^\ddagger(E)$  активированной молекулы и плотность состояний  $\rho(E)$  активной молекулы. Отвлекаясь от конкретной молекулярной системы, имеем следующую связь между полным числом состояний  $W(E)$  и плотностью состояний  $\rho(E)$  с энергией  $E$  для любой системы:

$$W(E) = \int_0^E \rho(E') dE', \quad \rho(E) = \frac{dW(E)}{dE}. \quad (3.144)$$

Обозначая  $\beta = 1/k_B T$ , рассмотрим статистическую сумму этой системы:

$$\begin{aligned} Z = Z(\beta) &= \int_0^\infty \rho(E) \exp(-\beta E) dE \\ &= \int_0^\infty W(E) \beta \exp(-\beta E) dE. \end{aligned} \quad (3.145)$$

Для получения последнего соотношения мы провели интегрирование по частям. Данное соотношение позволяет установить, что величина  $Z(\beta)/\beta$  является Лаплас-образом функции  $W(E)$ . Следовательно, по формуле обращения преобразования Лапласа получаем:

$$\begin{aligned} W(E) &= \frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} \frac{Z(\beta)}{\beta} \exp(\beta E) d\beta \\ &= \text{Res}_{\beta \rightarrow 0} \left( \frac{Z(\beta)}{\beta} \exp(\beta E) \right). \end{aligned} \quad (3.146)$$

Здесь  $\text{Res}_{\beta \rightarrow 0}$  соответствует вычету функции, параметр  $\sigma$  выбирается так, чтобы все особые точки подынтегрального выражения лежали слева от прямой интегрирования, см. рис. 1.2. Выбирая замкнутый контур интегрирования (так как  $\exp(\beta E)$  затухает в левой полуплоскости,  $\Re(\beta) < 0$ ), заключаем, что искомый интеграл равен сумме вычетов в особых точках. Из всех вычетов подынтегральной функции следует учесть лишь вычет в точке  $\beta = 0$ . Вычеты в других точках, удаленных от действительной оси, будут давать осциллирующие слагаемые, исчезающие при усреднении по небольшому интервалу энергии. Заметим,



что при учете  $\Delta E_j = E_j^\# - E_j \neq 0$  имеем  $E^\# = E^* - (E_a + \Delta E_j)$ ; поэтому связанные с этим учетом изменения состоят в замене энергии активации  $E_a$  на  $(E_a + \Delta E_j)$  во всех формулах, а также умножении выражения на  $\exp(-E_j/k_B T)$ . Полученное выражение следует просуммировать по всем значениям  $j$  с целью получения полной константы скорости мономолекулярной реакции.

Проиллюстрируем на конкретном примере, как работает теория РРКМ. Для этого снова рассмотрим систему из  $n$  независимых квантовых гармонических осцилляторов. Отсчитывая энергию от уровня энергии нулевых колебаний, получим выражение для статсуммы:

$$Z(\beta) = \prod_{k=1}^n \sum_{l=0}^{\infty} \exp(-\beta l \hbar \omega_k) = \prod_{k=1}^n \frac{1}{1 - \exp(-\beta \hbar \omega_k)}. \quad (3.147)$$

Таким образом, функция  $Z(\beta)$  имеет в нуле полюс  $n$ -го порядка, а функция  $Z(\beta)/\beta$  – полюс  $(n+1)$ -го порядка. В результате вычисления вычета можно получить выражение для  $W(E)$  в виде суммы по степеням  $(E + E_Z)$ . Если ограничиться членами с наибольшей степенью (что соответствует полуклассическому приближению), можно получить выражения для  $W(E)$

$$W(E) \approx \left( n! \hbar^n \prod_{k=1}^n \omega_k \right)^{-1} (E + E_Z)^n \quad (3.148)$$

и  $\rho(E)$

$$\rho(E) \approx \left( (n-1)! \hbar^n \prod_{k=1}^n \omega_k \right)^{-1} (E + E_Z)^{n-1}. \quad (3.149)$$

Если учесть  $(n-1)$  осциллятор в активированном комплексе, можно получить

$$W^\#(E - E_a) \approx \left( (n-1)! \hbar^{n-1} \prod_{k=1}^{n-1} \omega_k^\# \right)^{-1} (E - E_a + E_Z^\#)^{n-1}. \quad (3.150)$$

Тогда константа скорости  $k^*(E)$  равна

$$k^*(E) = v^\# \left( 1 - \frac{E_a - E_Z^\# + E_Z}{E + E_Z} \right)^{n-1}. \quad (3.151)$$

Таким образом, теория РРКМ уточняет результат теории Касселя (3.136) за счет более последовательного учета статистических свойств системы, в данном случае проводится учет наличия нулевых колебаний системы.

Расчет константы скорости с использованием данного выражения для  $k^*(E)$  можно провести только численно. Общие формулы теории РРКМ позволяют также рассчитать константу скорости для более сложных

моделей. Фактически в теории РРКМ требуется рассчитать статсумму  $Z(\beta)$ . Алгоритм расчета полной константы скорости при  $\Delta E_J = E_J - E_J^\ddagger \neq 0$  рассмотрен выше (замена  $E_a$  на  $E_a + \Delta E_J$ , умножение константы скорости на  $\exp(-E_J/k_B T)$  и суммирование по всем значениям  $J$ ).

### Дополнительные вопросы

[1] Чем обусловлены не равные нулю  $E_Z^\ddagger$  и  $E_Z$ ? Чем определяется различие в величинах  $E_Z^\ddagger$  и  $E_Z$ ?

## Г. Термический распад двухатомных молекул

Особенность этих реакций заключается в том, что если двухатомная молекула обладает колебательной энергией, большей энергии диссоциации, то она распадается за время порядка одного периода колебаний ( $10^{-13} \div 10^{-14}$  с). Поскольку величина  $Z_0[M]$  обычно не превышает значений  $10^{12} \div 10^{13}$  с $^{-1}$ , распад можно считать мгновенным по сравнению со временем между последовательными столкновениями. Это значит, что реакция является существенно неравновесной и всегда следует закону второго порядка. Кроме того, установлено, что активация происходит ступенчатым образом. Расчет неравновесной функции  $\chi(E)$  сводится тогда к решению стационарного уравнения вида (3.63) при наличии полностью поглощающей стенки при  $E = E_a$ , т. е. при условиях

$$\chi(E_a) = 0, \quad \int_0^\infty \chi(E) dE \approx \int_0^{E_a} \chi(E) dE \approx 1, \quad (3.152)$$

и немедленно дает ( $E \leq E_a$ )

$$\chi(E) = \left[ \int_E^{E_a} \frac{dE}{\langle \Delta E^2 \rangle \chi_0(E)} / \int_0^{E_a} \frac{dE}{\langle \Delta E^2 \rangle \chi_0(E)} \right] \chi_0(E). \quad (3.153)$$

Константа скорости  $k = k_0$  определяется, очевидно, потоком при  $E = E_a$ :

$$k_0 = -Z_0[M] \frac{\langle \Delta E \rangle^2}{2} \rho(E_a) \left( \frac{\partial}{\partial E} \frac{\chi(E)}{\rho(E)} + \frac{\chi(E)}{k_B T \rho(E)} \right) \Big|_{E=E_a}, \quad (3.154)$$

что с использованием (2.3.45) дает

$$k_0 = Z_0[M] / \int_0^{E_a} \frac{2dE}{\langle \Delta E^2 \rangle \chi_0(E)} \approx Z_0[M] \frac{\langle \Delta E \rangle^2}{2k_B T} \chi_0(E_a). \quad (3.155)$$

При получении приближенного значения  $k_0$  использованы предположения  $E_a \gg k_B T$  ( $s$  – полное число степеней свободы,  $s > 1$ ) и что  $\langle \Delta E \rangle^2$  слабо зависит от  $E$  вблизи  $E = E_a$ , так что основная зависимость от  $E$  в подынтегральном выражении в (3.155) определяется множителем  $\exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)$ , входящим в  $\chi_0(E)$ . Такая оценка с учетом колебаний одного осциллятора ( $n = 1$ ) и соотношений (1.47), (3.147) и (3.149) дает

$$k_0 = Z_0[M]g_e g_r \frac{\langle \Delta E \rangle^2}{2k_B T \hbar \omega} \left(1 - \exp\left[-\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right]\right) \exp\left[-\frac{E_{dis}}{k_B T}\right], \quad (3.156)$$

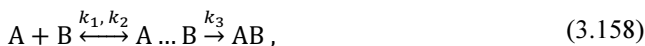
где  $g_e$  – число устойчивых электронных состояний, имеющих одинаковый предел диссоциации,  $g_r$  – множитель, учитывающий в среднем понижение энергии диссоциации вращающейся молекулы ( $g_r > 1$ ),  $E_{dis}$  – энергия диссоциации.

#### Д. Бимолекулярные реакции: реакции рекомбинации и присоединения

Реакции данного типа описываются общей схемой



Поскольку в химическом превращении участвуют две частицы, для образования устойчивой молекулы необходима стабилизация квазимолекулы путем отвода части энергии. Представляя протекание этих реакций схемой



получаем кинетические уравнения

$$\begin{cases} \frac{d}{dt}[A]_t = \frac{d}{dt}[B]_t = -k_1[A]_t[B]_t + k_2[A \dots B]_t \\ \frac{d}{dt}[AB]_t = k_3[A \dots B]_t \\ \frac{d}{dt}[A \dots B]_t = -(k_2 + k_3)[A \dots B]_t + k_1[A]_t[B]_t. \end{cases} \quad (3.159)$$

Применяя метод квазистационарных концентраций для  $[A \dots B]_t$  (т. е. для концентрации «столкновительного» комплекса), получаем

$$\frac{d}{dt}[A \dots B]_t \approx 0 \Rightarrow [A \dots B]_t \approx \frac{k_1}{k_2 + k_3}[A]_t[B]_t. \quad (3.160)$$

Тогда кинетические уравнения принимают вид

$$-\frac{d}{dt}[AB]_t = \frac{d}{dt}[A]_t = \frac{d}{dt}[B]_t = -k[A]_t[B]_t. \quad (3.161)$$

Таким образом, мы получаем кинетическое уравнение бимолекулярной реакции с константой скорости

$$k = \frac{k_1 k_3}{k_2 + k_3}, \quad (3.162)$$

обычно называемой константой скорости стабилизации.

Стабилизация может осуществляться как в результате столкновений с частицами буферного газа М, так и испусканием света. Первый вариант стабилизации называют ударной стабилизацией ( $k_3 \sim 10^{-10}[M]$ ), второй –

радиационной стабилизацией ( $k_3 \sim 10^8 \text{ с}^{-1}$ ). Скорость радиационной стабилизации сравнивается со скоростью ударной при  $[M] \leq 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , т. е. при давлениях порядка 30 мм рт. ст. (если полагать  $T = 300 \text{ K}$ ). Таким образом, вообще говоря, существенны оба механизма стабилизации.

В ситуации, когда колебательная релаксация протекает быстрее реакций рекомбинации  $A + B \rightarrow AB$  и диссоциации  $AB \rightarrow A + B$ , реакцию рекомбинации обычно рассматривают как процесс, обратный мономолекулярному распаду. Тогда, в силу принципа детального баланса (3.43)

$$\frac{k_{rec}}{k_{dis}} = K_{eq} = \frac{Z_{AB}}{Z_{A+B}} \exp\left(\frac{Q_0}{k_B T}\right). \quad (3.163)$$

Таким образом, зависимость  $k_{rec}$  от концентрации  $[M]$  определяется соответствующей концентрационной зависимостью константы скорости  $k_{dis}$ . При больших концентрациях  $[M]$ , когда диссоциация следует первому порядку ( $k_{dis}^\infty = k_\infty = \text{const}$ ), рекомбинация описывается законом второго порядка с константой скорости  $k = k_{rec}^\infty = \text{const}$ . Используя выражение для  $k_\infty$ , соответствующее ТПС для реакции диссоциации (считая, что  $Z^\ddagger = Z_{A...B}$ ,  $Z = Z_{AB}$ ,  $E_0 = E_0^{dis}$ ), получим формулу, соответствующую, разумеется, результату теории переходного комплекса для реакции рекомбинации (здесь мы учитываем, что  $Q_0 = E_0^{dis} - E_0^{rec}$ ):

$$k_{rec}^\infty = \frac{k_B T}{2\pi\hbar} \cdot \frac{Z_{A...B}}{Z_{A+B}} \exp\left(-\frac{E_0^{rec}}{k_B T}\right) = Z_0^* P, \quad (3.164)$$

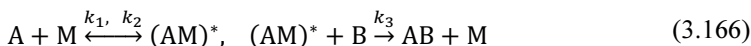
где  $Z_0^*$  – константа частоты столкновений А и В, а  $P$  – стерический фактор, обычно равный  $P \sim 10^{-2} \div 10^{-4}$ .

При низких давлениях, используя соотношение (3.117)  $k_{dis}^0 = k_0 = Z_0[M] \times \tau^* k_\infty$ , с учетом того, что константа равновесия есть  $K_{eq} = k_{rec}^0/k_0 = k_{rec}^\infty/k_\infty$ , найдем

$$k = k_{rec}^0 = Z_0[M] \tau^* \times Z_0^* P = K_{eq}^* Z_0[M]. \quad (3.165)$$

В этом выражении величина  $K_{eq}^* = Z_0^* P \tau^*$  – константа равновесия между А и В, с одной стороны, и комплексом  $A...B$  – с другой (комплекс соответствует активной молекуле  $(AB)^*$ , образованной при парном столкновении А и В). Таким образом, константа пропорциональна среднему времени жизни комплекса  $\tau^*$ , изменяющемуся в широких пределах  $10^{-14} \div 10^{-6} \text{ с}$  с ростом числа степеней свободы. Рассмотренный механизм ударной стабилизации  $A + B \rightarrow (AB)^* + M \rightarrow AB + M$  называют механизмом передачи энергии.

Возможны и другие механизмы. Один из них, носящий название механизма рекомбинации через образование комплекса, протекает по схеме

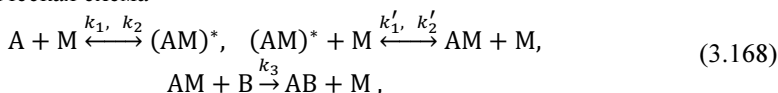


и дает для константы скорости выражение

$$k = \frac{k_1 k_3 [M]}{k_2 + k_3 [B]}, \quad (3.167)$$

зависящее от концентрации реагента В.

В ряде случаев возможен механизм, при котором комплекс  $(AM)^*$  вступает в реакцию, будучи стабилизированным, что способствует увеличению константы скорости. Данному механизму соответствует кинетическая схема



а константа скорости равна (в пренебрежении членом в знаменателе, содержащим  $[M]^2$ )

$$k \approx \frac{k_1 k'_1 k_3 [M]^2}{k_2 k'_2 [M] + (k_2 + k'_1 [M]) k_3 [B]}. \quad (3.169)$$

Один из примеров такого процесса – реакция  $I + I + M \rightarrow I_2 + M$ .

Что касается радиационной стабилизации, то оценку ее вероятности  $p$ , рассчитанной на одно столкновение, можно получить, приняв

$$p = \frac{\tau'}{\tau}, \quad (3.170)$$

где  $\tau' = d/\bar{u} \sim 10^{-8}/10^5 \sim 10^{-13}$  с – среднее время жизни квазимолекул, а  $\tau$  – время излучения кванта электронного возбуждения, составляющее, как правило,  $\sim 10^{-8}$  с, или колебательных квантов ( $\sim 10^{-1} \div 10^{-3}$  с). Для стабилизации электронным излучением  $p \sim 10^{-5}$ , а колебательным движением  $p \sim 10^{-10}$ .

### ***Е. Бимолекулярные реакции: обменные реакции***

Реакции данного типа описываются общей схемой



и с точки зрения числа частиц (атомов, радикалов или насыщенных молекул), участвующих в процессе, разделяются на два класса:

- I.  $a + bc \rightarrow ab + c$  – трехцентровые;
- II.  $ab + cd \rightarrow ac + bd$  – четырехцентровые.

Последовательное описание реакций, как отмечалось, достигается расчетом или заданием дифференциального сечения соответствующего канала рассеяния и функций распределения по состояниям исходных реагентов. В связи с этим заметим, что являющееся наиболее доступным

экспериментальное исследование температурной зависимости константы скорости не является слишком критичным к указанным характеристикам. Однако информацию о них удастся получить с использованием техники молекулярных пучков, позволяющей исследовать угловое распределение продуктов реакции при заданном, достаточно узком начальном распределении исходных реагентов по скоростям и внутренним состояниям и детектировать определенное конечное энергетическое состояние.

Каким бы путем ни задавалось взаимодействие между атомами – неэмпирическими поверхностями потенциальной энергии или некоторыми полуэмпирическими функциями межатомных расстояний, – полуклассическая или квантовая задача расчета сечения требует, вообще говоря, применения численных расчетов. Однако вместе с этим последовательным методом существует и другой подход, основанный на модельных представлениях о механизмах перераспределения атомов при столкновении молекул. Этот подход позволяет получить качественные, а иногда и полуколичественные результаты без сложных вычислений и, таким образом, интерпретировать некоторые бимолекулярные реакции в рамках сравнительно простых моделей.

Эти модели классифицируются по различным типам углового распределения продуктов и по тому, в какой мере энергия нестабильной молекулярной системы, возникающей при столкновении частиц, успевает перераспределиться до того, как реакцию можно считать законченной.

Рассмотрим классификацию трехцентровых обменных реакций.

1. Реакции, протекающие через образование *долгоживущего промежуточного комплекса*, рис. 3.11. Угловое распределение продуктов в системе центра масс симметрично относительно угла рассеяния  $\theta = \pi/2$ , что указывает на стабильность в течение нескольких периодов вращения и колебания атомов в комплексе, так что естественно предполагать статистическое перераспределение энергии.

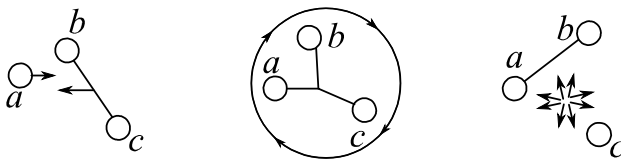


Рис. 3.11. Протекание реакции через долгоживущий комплекс

2. Прямые реакции. Такие реакции обладают сильной ассиметрией относительно угла рассеяния  $\theta = \pi/2$ , так что перераспределение атомов происходит за время, меньшее периода вращения. Вводится дальнейшая детализация, рис. 3.12:

а) если  $ab$  рассеивается в основном в направлении движения  $a$  в системе центра масс, то говорят о *срывных реакциях* и рассеянии вперед;

б) если  $ab$  рассеивается в основном в направлении движения  $bc$  в системе центра масс, то говорят о *рикошетных реакциях* и рассеянии назад.

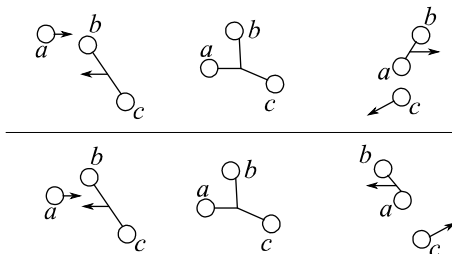


Рис. 3.12. Прямые реакции: срывные (верхний рисунок) и рикошетные (нижний рисунок)

Сечения рикошетных реакций сравнительно невелики ( $\sigma \leq 30 \text{ \AA}^2$ ), а срывных – велики ( $\sigma > 100 \text{ \AA}^2$ ). Истинный механизм любой реакции можно рассматривать как некоторую суперпозицию срывного и рикошетного механизмов, каждый из которых преобладает в своем интервале углов рассеяния. Чистая классификация является приближенной и зависит от величины вклада в полное сечение. К прямым реакциям относятся также реакции, протекающие через короткоживущий комплекс, время которого больше периода колебаний, но меньше периода вращений. По распределению энергий эти комплексы похожи на долгоживущие, но распределение продуктов распада комплексов ассиметрично.

*Сечения обменных реакций.* Наиболее просто рассчитываются сечения реакций, протекающих через долгоживущий комплекс, поскольку элементарный процесс разделяется на две стадии – образование комплекса и распад по всем возможным каналам.

Если реакция протекает без энергии активации, как, например, экзотермические ион-молекулярные реакции, то при достаточно низких энергиях относительно движения за образование комплекса ответственно дальноедействующее притяжение. Для ион-молекулярной пары это есть взаимодействие заряда иона с наведенным дипольным моментом. Поскольку такой диполь всегда ориентирован по полю, взаимодействие сферически симметрично и сечение образования комплекса отождествляется с сечением захвата в потенциале  $U(R) = -\alpha e^2/R^4$ , рассчитываемом по формуле (3.21) для  $n = 4$

$$\sigma_c = 2\pi\sqrt{\alpha e^2/E_T}, \quad (3.172)$$

где  $\alpha$  – поляризуемость нейтральной молекулы,  $E_T$  – кинетическая энергия относительного движения партнеров. Если же нейтральная частица обладает постоянным дипольным моментом, то вычисление  $\sigma_c$  сложно ввиду наличия угловой зависимости взаимодействия. Для нейтральных частиц образование комплекса возможно либо в результате мультипольного электростатического взаимодействия или обменного взаимодействия при заметном перекрывании электронных оболочек, либо при формировании ионной пары, стабилизирующей переходом электрона с одной молекулы на другую.

Если образование комплекса сопряжено с преодолением барьера, то расчет требует детального знания поверхности потенциальной энергии на пути исходных молекул к комплексу.

После образования комплекса вероятность распада рассчитывается по теории мономолекулярного распада активной молекулы. Вероятность распада по каналу  $i$  определяется, таким образом, через микроскопические скорости распада  $k_i^*(E)$ :

$$p_i = \frac{k_i^*(E)}{\sum_j k_j^*(E)}, \quad (3.173)$$

где  $E$  – полная энергия комплекса, так что  $\sigma_i(E_T, E) = \sigma_c(E_T)p_i(E)$ .

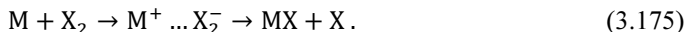
При наличии двух каналов с  $k_1^*(E)$  в направлении реакции и  $k_{-1}^*(E)$  в обратном направлении имеем

$$\sigma_1(E_T, E) = \sigma_c(E_T) \frac{k_1^*(E)}{k_1^*(E) + k_{-1}^*(E)}. \quad (3.174)$$

Для сильно экзотермических реакций ( $E = Q_0$ ) энергия над порогом распада в направлении реакции заметно превышает таковую в обратном, так что  $k_1^*(E) \gg k_{-1}^*(E)$  и  $\sigma_1 \approx \sigma_c$ . Сечение обратной реакции  $\sigma_{-1}$  значительно меньше.

Переходя к прямым реакциям, мы ограничимся реакциями срыва, которые проще для интерпретации, чем рикошетные. В частности, для реакций срыва обнаружено, что переход атома  $b$  от молекулы  $bc$  к атому  $a$  почти не сопровождается отдачей, т. е. скорость атома  $c$  изменяется мало. Для таких реакций, протекающих по механизму «наблюдатель – срыв» (поскольку частица  $c$  – «наблюдатель», фактически не участвующий в реакции), возможно сравнительно простое рассмотрение углового и энергетического распределения продуктов.

Рассмотрим в качестве примера реакцию





Такие реакции могут протекать между атомом с малой энергией ионизации (например, когда М – атом щелочного металла) и молекулой, обладающей большим сродством к электрону (например, когда Х – галоген). Описание реакции возможно в рамках «модели гарпунирования», заключающейся в следующем: при сближении М и Х<sub>2</sub> на некоторое расстояние R<sub>c</sub> происходит перескок электрона с образованием ионной пары М<sup>+</sup> ... Х<sub>2</sub><sup>-</sup>. Затем ион Х<sub>2</sub><sup>-</sup> диссоциирует в поле М<sup>+</sup>. Расстояние R<sub>c</sub> соответствует квазипересечению начальных ковалентной и ионной поверхностей

$$\frac{e^2}{R_c} = I_M - A_{X_2}, \quad (3.176)$$

где I<sub>M</sub> – потенциал ионизации щелочного металла М, а A<sub>X<sub>2</sub></sub> – электронное сродство Х<sub>2</sub> (выигрыш в энергии при образовании Х<sub>2</sub><sup>-</sup> из Х<sub>2</sub>). Если каждое образование ионной пары ведет к реакции, то сечение равно

$$\sigma = \pi R_c^2. \quad (3.177)$$

Данные примеры показывают, что в ряде случаев сечение реакции, а следовательно, и константа скорости бимолекулярной реакции могут быть рассчитаны достаточно простым образом. В общем случае, однако, для проведения такого расчета требуется дополнительная информация о виде поверхности потенциальной энергии системы, кроме того, расчет константы скорости может быть выполнен лишь численно.

### Дополнительные вопросы

[1] Предложите возможные механизмы образования промежуточного комплекса для нейтральных частиц.

### Примечания

Об истории создания *ТПС*, ее *принципах и приложениях* можно узнать из обзора:

[1] *Truhlar D. G., Hase W. L., Hynes J. T.* Current status of transition-state theory // Journal of Physical Chemistry. 1983, Vol. 87. P. 2664.

[2] *Truhlar D. G., Garrett B. C., Klippenstein S. J.* Current status of transition-state theory // Journal of Physical Chemistry. 1996. Vol. 100, P. 12771.

Об *истории развития* теории мономолекулярных реакций в газовой фазе – от схемы Линдемманна до теории РРКМ – можно узнать из работы:

[3] *Di Giacomo F.* A Short Account of RRKM Theory of Unimolecular Reactions and of Marcus Theory of Electron Transfer in a Historical Perspective // Journal of Chemical Education. 2015. Vol. 92. P. 476.

*Применение теорий мономолекулярных реакций* в газовой фазе и их сравнения можно найти, например, в статьях:

[4] *Golden D. M., Solly R. K., Benson S. W.* A Comparison of RRK and RRKM Theories for Thermal Unimolecular Processes // *Journal of Physical Chemistry*. 1971. Vol. 75. P. 1333.

[5] *Forst W.* Unimolecular Rate Theory Test in Thermal Reactions // *Journal of Physical Chemistry*. 1972. Vol. 76. P. 342.

[6] *Klippenstein S. J., Khundkar L. R., Zewail A. H., Marcus R. A.* Application of unimolecular reaction rate theory for highly flexible transition states to the dissociation of NCNO into NC and NO // *Journal of Chemical Physics*. 1988. Vol. 89. P. 4761.

О принципах и приложениях **метода молекулярных пучков** можно прочесть в работах:

[7] *van de Meerakker S. Y. T., Bethlem H. L., Vanhaecke N., Meijer G.* Manipulation and Control of Molecular Beams // *Chemical Reviews*. 2012. Vol. 112. P. 4828.

[8] *Jankunas J., Osterwalder A.* Cold and Controlled Molecular Beams: Production and Applications // *Annual Review of Physical Chemistry*. 2015. Vol. 66. P. 241.

## Глава 4. Теория реакций в конденсированных средах

### Введение

Переходя к реакциям в конденсированной фазе, мы будем преимущественно рассматривать реакции, протекающие в разбавленных жидких растворах. В отличие от реакций в твердых телах эти реакции в некотором смысле похожи на реакции в газах, хотя и имеют существенные особенности. Основной из них является наличие взаимодействия реагентов с «инертной» окружающей средой. Среда, разумеется, понимается как инертная в том смысле, что ее молекулы не вступают в интересующую нас реакцию, протекающую между реагентами, растворенными в достаточно малых концентрациях в жидкости. Тем не менее, среда оказывает существенное влияние на протекание реакций. Это влияние проявляется двояким образом.

Во-первых, среда оказывает влияние на сам элементарный акт химического превращения сблизившихся на достаточное для протекания реакции расстояние частиц. Она обуславливает, в частности, релаксацию по внутренним степеням свободы реагентов и, в принципе, способна возмущать распределение спиновой плотности, заряда, структуру переходного комплекса, а следовательно, и ППЭ. Одним из ярких проявлений такого взаимодействия является *сольватационный эффект*, т. е. образование достаточно слабо связанного по сравнению с энергетикой реакции комплекса реагентов и молекул окружающей среды. В то же время при рассмотрении реакций в конденсированных средах, как правило, нет необходимости рассматривать релаксацию энергии реагентов (что является, как мы уже убедились, одной из основных проблем при рассмотрении реакций в газовой фазе).

Во-вторых, для целого ряда реакций движение молекул растворителя играет крайне важную роль при протекании реакции. Например, в случае реакций переноса электрона координатой реакции фактически является обобщенная *«координата растворителя»*. В данном случае реакция становится возможной только после переориентации молекул растворителя вокруг молекул донора и акцептора: только после такой перестройки «тяжелого» молекулярного окружения «легкий» электрон переносится с донора на акцептор. Аналогичные эффекты могут иметь место при переносе протона либо одновременного переноса электрона и протона: во всех случаях переносится «легкая» частица и данный перенос возможен после соответствующей перестройки молекулярного окружения.

В-третьих, среда оказывает существенное влияние на характер относительного движения реагентов, превращая его из динамического (подчиняющегося законам обычной классической механики) в

стохастическое, осуществляемое посредством *случайных блужданий* реагентов в «инертной» среде. Одно из ярких проявлений такого влияния – это так называемый *клеточный эффект*. Он заключается в том, что в отличие от газовой фазы, где молекулярные фрагменты быстро разлетаются, в жидкой фазе эти фрагменты не обязательно расходятся и могут привести к повторному образованию химической связи. Это соответствует интуитивному представлению о том, что достаточно плотная, конденсированная среда мешает партнерам разойтись, удерживая их в своеобразной «клетке». Однако этим не исчерпывается физическая основа клеточного эффекта. Установлено, что столкновения – контакты двух выделенных партнеров – происходят сериями. Здесь интересно заметить, что при трехмерной диффузии реагентов, в момент времени  $t = 0$  разделенных расстоянием  $r_0$ , вероятность хотя бы одного диффузионного контакта равна  $p = R/r_0$ , где  $R$  – расстояние наибольшего сближения реагентов (равное сумме их вандерваальсовых радиусов). Таким образом, данная вероятность достаточно медленно спадает с расстоянием: при любом начальном расстоянии между реагентами есть ненулевая вероятность их столкновения. Для двумерной диффузии данная вероятность равна 1 при *любом* начальном расстоянии между частицами. Ввиду наличия повторных контактов реагентов мы будем говорить, что каждая такая серия контактов соответствует *встрече реагентов* в конденсированной среде (рис. 4.1). Клетка, таким образом, обеспечивает существенное увеличение времени встречи по сравнению с продолжительностью столкновения реагентов в газе. Эти встречи чередуются продолжительными блужданиями в течение времени  $\tau_f$  до встречи с другими партнерами.

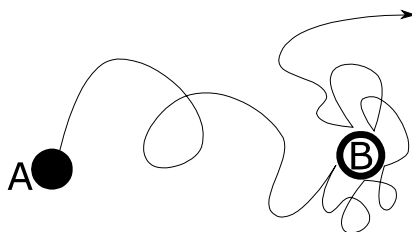


Рис. 4.1. Встреча реагентов А и В в растворе

Таким образом, понятие «клетки» употребляется в двух смыслах. В собственном значении слова «клетку» создают молекулы среды, которые удерживают два реагента в непосредственном контакте. Именно в этом понимании она и была первоначально введена. Такая клетка иногда называется первичной, но она не описывает полностью клеточного эффекта, так как даже если партнеры уйдут во вторую, третью и т. д.

координационные сферы, то в результате блуждания они могут вновь оказаться в непосредственном соприкосновении. Для описания этого явления вводится понятие вторичной, третичной и т. д. клетки для пар реагентов, находящихся во второй, третьей и т. д. координационных сферах соответственно. Заметим, что в таком случае, т. е. когда реакция не требует непосредственного контакта партнеров, эти клетки отличаются от первичной только скоростью протекания реакции. Всех их можно объединить обобщающим термином «клетка» и считать, что пары реагентов находятся в клетке не только в момент их непосредственного контакта, но и в промежутках между ними. В таком обобщенном смысле мы и будем понимать клетку как некоторую область эффективной реакции данной пары реагентов. Именно в этом смысле понятие клетки ассоциируется со встречей реагирующих частиц в конденсированной среде.

К рассмотрению реакций в жидких растворах, таким образом, можно подойти аналогично тому, как мы рассматривали газофазные реакции на основе теории столкновений, принимая однако во внимание следующее: то, что в газе понимается как столкновение, в рассматриваемом случае представляет встречу частиц. Поэтому теорию реакций в жидких растворах логично назвать *теорией встреч*. Ее последовательное построение возможно лишь на основе многоканальной теории рассеяния, принимающей во внимание существенное взаимодействие со средой. Заметим, что это обуславливает существенную модификацию теории столкновений, которая должна строиться на основе матрицы плотности. Последовательный учет взаимодействия реагентов со средой встречает существенные трудности, и построение такой теории к настоящему времени не завершено.

В то же время сильное взаимодействие со средой позволяет существенно упростить теорию. Действительно, среда, вторгаясь в протекание элементарного акта, способна сформировать независимую от подвижности *вероятность элементарного акта*  $W(r)$  для реагентов, находящихся на фиксированном расстоянии  $r$  друг от друга. Использование этой вероятности с учетом, например, диффузионного движения реагентов позволяет рассчитать полную скорость химической реакции. Именно таким образом обычно строится теория реакций в конденсированной фазе. Она разбивается на теорию элементарного акта, имеющую дело с расчетом вероятности элементарного акта, или так называемой реакционной константой, и теорию реакций, зависящих от подвижности реагентов. При этом вероятность  $W(r)$ , рассчитанная с помощью какой-либо теории элементарного акта, является, в сущности, входным параметром для теории реакций, зависящих от подвижности реагентов. В литературе для последней часто используется несколько

неудачное название теории *диффузионно-контролируемых реакций*. Разумеется, такое построение теории является в некотором смысле модельным, использующим ряд упрощенных представлений и феноменологически введенных параметров. В данной главе будут рассмотрены примеры теорий элементарного акта (переноса энергии и электрона), а также рассмотрено влияние подвижности реагентов на протекание химических реакций.

Прежде чем переходить к построению теории реакций в конденсированных средах, мы обсудим ряд вопросов более общего характера и подробно изложим теорию переходного состояния, а также приведем теоретическое описание стохастических процессов в конденсированной среде.

#### 4.1. Теория переходного состояния

##### *А. Теория переходного состояния, напоминание и примеры*

Напомним, что теория переходного состояния, разработанная Эйрингом, Эвансом и Поляни, основана на трех предположениях.

(1) Возможно описание реагирующей системы в рамках адиабатического приближения, т. е. можно определить адиабатическую ППЭ – функцию  $U(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N)$ , параметрически зависящую от координат ядер  $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N$ . При этом движение по ППЭ можно рассматривать как классически, так и квантовомеханически. В общем случае в набор координат ядер входят координаты ядер как реагентов и продуктов реакции, так и молекул растворителя.

(2) Можно ввести так называемую координату реакции  $\mathbf{q}$  – это либо одна из координат  $\mathbf{R}_i$ , либо некоторая обобщенная координата. При этом срез ППЭ вдоль координаты реакции, т. е. зависимость  $U(\mathbf{R}_i)$  (при фиксированных значениях остальных  $(N - 1)$  координат) выглядит, как показано на рис. 4.2. При движении вдоль  $\mathbf{q}$  энергия проходит через максимум при некотором значении координаты реакции, равном  $q^\ddagger$  (см. пояснения ниже).

(3) Наконец, в рамках ТПС предполагается, что распределение реакционной системы по энергиям является равновесным на всей ППЭ. Рассмотрение реакций в газовой фазе говорит о том, что данное предположение выполняется не всегда. Даже в случае «сильных столкновений» данное предположение справедливо только в случае «высоких давлений», т. е. при большой концентрации буферного газа: фактически предельное значение константы скорости  $k_\infty$  соответствует результату ТПС. Несмотря на то что в конденсированных средах

релаксация идет существенно быстрее, третье предположение ТПС также может нарушаться, например в случае «горячей» рекомбинации ион-радикальных пар, образованных в неравновесном состоянии в результате быстрой реакции переноса электрона. Реакции, протекающие из неравновесного состояния, также будут обсуждаться в разделе 4.3 в части, посвященной теории Крамера (случай слабого трения).

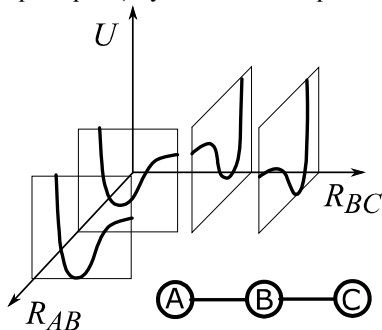


Рис. 4.2. Вид ППЭ для реакции  $A + BC \rightarrow AB + C$

Проиллюстрируем предположения ТПС на конкретном примере химической реакции



в которой молекулярная группировка В переходит С от к А, и рассмотрим вид ППЭ, т. е. зависимость потенциальной энергии  $U = U(R_{AB}, R_{BC})$  от пространственных координат – расстояний  $R_{AB}$  и  $R_{BC}$  между фрагментами АВ и ВС соответственно (для простоты, т. е. для уменьшения степеней свободы, будем считать, что молекула является линейной). Сначала устремим  $R_{AB} \rightarrow \infty$ , тогда

$$U = U_{BC}(R_{BC}) + E_A, \quad \psi = \psi_A \psi_{BC}. \quad (4.2)$$

Здесь  $E_A$  и  $\psi_A$  – энергия и волновая функция свободного фрагмента А;  $U_{BC}(R_{BC})$  и  $\psi_{BC}$  – адиабатический терм и волновая функция фрагмента ВС. Аналогично при  $R_{BC} \rightarrow \infty$

$$U = U_{AB}(R_{AB}) + E_C, \quad \psi = \psi_C \psi_{AB}. \quad (4.3)$$

Как правило, энергетические термы  $U_{AB}(R_{AB})$  и  $U_{BC}(R_{BC})$  являются кривыми с минимумом (при малых расстояниях потенциал отталкивающий, а при больших – притягивающий). Таким образом, если одно из расстояний  $R_{AB}$  либо  $R_{BC}$  велико, то на ППЭ появляются две «долины» – *долина реагентов* ВС и *долина продуктов* АВ. Если начать уменьшать расстояния между атомами, например  $R_{AB}$ , т. е. начать

сближать молекулярные фрагменты, то энергия  $U_{BC}(R_{BC})$  начнет увеличиваться – из-за перекрывания электронных облаков фрагменты будут расталкиваться. При некоторых значениях  $R_{AB}$  и  $R_{BC}$  происходит пересечение термов  $U_{AB}(R_{AB})$  и  $U_{BC}(R_{BC})$ , однако мы знаем, что наличие возмущения превращает такое пересечение уровней в квазипересечение (см. уравнение (2.155)). Таким образом, получаются две ППЭ, из которых мы будем рассматривать только нижнюю (верхняя ППЭ соответствует некоторому возбужденному состоянию системы ABC). Такое упрощение вполне обосновано, если матричный элемент  $V$  взаимодействия между адиабатическими ППЭ велик. Тогда из решения задачи о пересечении уровней (см. уравнение (2.155)) известно, что расстояние между верхней и нижней адиабатическими ППЭ составляет по меньшей мере  $2|V|$ , т. е. имеется значительный зазор между двумя адиабатическими ППЭ. Разумеется, из-за наличия квазипересечения уровней на ППЭ появляется возвышение – при переходе из долины реагентов в долину продуктов необходимо преодолеть энергетический барьер.

Переходы между долинами продуктов и реагентов могут идти по различным путям, однако среди них есть наиболее выгодный по энергии путь. Фактически данный путь соответствует движению через точку перевала между двумя долинами; в окрестности данной точки ППЭ имеет форму седла (см. рис. 3.4 и 4.2). Длину пути вдоль оптимальной траектории обозначим  $q$  и назовем *координатой реакции*. При этом точка перевала соответствует вершине энергетического барьера (с точки зрения движения вдоль координаты реакции). Обозначим за  $q^\ddagger$  значение  $q$  в седловой точке. Высота барьера при движении вдоль  $q$  – энергия активации  $E_a$ ; для обратного процесса энергия активации равна  $E'_a = E_a + Q$ , где  $Q$  – тепловой эффект реакции. Срез ППЭ в точке  $q^\ddagger$ , перпендикулярный  $q$  (т. е. вторая ветвь «седла»), называют *критической поверхностью*  $S^\ddagger$ .

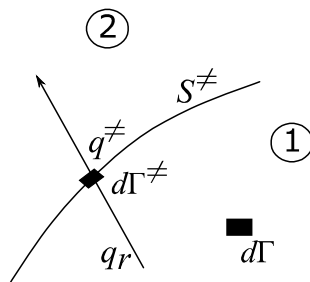


Рис. 4.3. Критическая поверхность  $S^\ddagger$  в фазовом пространстве  $\Gamma$ ,  $q$  – координата реакции. Области 1 и 2 соответствуют реагентам и продуктам



В рамках ТПС скорость реакции дается потоком изображающих точек из долины продуктов в долину реагентов через  $S^\ddagger$ ; данный поток рассчитывается в предположении о том, что на ППЭ распределение по энергиям является равновесным. В данном случае можно воспользоваться методами статистической физики.

Состояния системы, отвечающие изображающим точкам на критической поверхности, называются активированным комплексом. Пусть  $d\Gamma$  – элемент объема в области 1 фазового пространства, соответствующей исходным реагентам,  $d\Gamma^\ddagger$  – элемент фазового объема для критической поверхности,  $q_r$  – координата реакции (рис. 4.3). Рассмотрим распределение изображающих точек в области 1:

$$dN = f(\mathbf{p}, \mathbf{q})d\Gamma, \quad d\Gamma = d\mathbf{p}d\mathbf{q} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^s} \prod_{j=1}^s dp_j dq_j, \quad (4.4)$$

причем координату  $q_r$  отождествим с координатой реакции, все остальные координаты при  $q_r = q_r^\ddagger$  – с критической поверхностью. Здесь  $f(\mathbf{p}, \mathbf{q})$  – равновесная функция распределения по энергиям.

Рассчитаем поток изображающих точек через  $S^\ddagger$  вдоль координаты реакции из области 1 в область 2:

$$\begin{aligned} \frac{dN}{dt} &= f(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \frac{d\Gamma}{dt}, \\ \frac{d\Gamma}{dt} &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^s} \prod_{j \neq r}^s dp_j dq_j dp_r \left( \frac{dq_r}{dt} \right) = d\Gamma^\ddagger \left( \frac{dq_r}{dt} \right) \frac{dp_r}{2\pi\hbar}. \end{aligned} \quad (4.5)$$

Ввиду того, что в системе быстро устанавливается равновесие, производная по времени от функции распределения равна нулю. В результате для константы скорости получаем

$$k = \frac{1}{N} \cdot \frac{dN}{dt} = \frac{1}{2\pi\hbar} \cdot \frac{\int f^\ddagger(\mathbf{p}, \mathbf{q}) d\Gamma^\ddagger(q_r) dE_r}{\int f(\mathbf{p}, \mathbf{q}) d\Gamma}, \quad (4.6)$$

где функции распределения равны

$$f(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \exp\left(-\frac{H(\mathbf{p}, \mathbf{q})}{k_B T}\right), \quad f^\ddagger(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \exp\left(-\frac{H^\ddagger + H_r}{k_B T}\right), \quad (4.7)$$

где  $H(\mathbf{p}, \mathbf{q})$  – гамильтониан системы, а

$$\begin{aligned} H^\ddagger &= H(p_1, \dots, p_{r-1}, p_{r+1}, \dots, p_s, q_1, \dots, q_r^\ddagger, \dots, q_s) - E_a, \\ H_r &= E_r + E_a; \quad dE_r = \left( \frac{dq_r}{dt} \right) dp_r, \end{aligned} \quad (4.8)$$

т. е.  $E_r$  – кинетическая энергия движения по координате реакции в точке перевала, а  $E_a$  – разность минимальных потенциальных энергий активированного комплекса и исходной системы (в области 1). Приписывая дополнительно каждой траектории в точке  $q_r^\ddagger$  – вероятность реакции  $P(E_r)$ , получим для константы скорости

$$k = \chi \frac{k_B T}{2\pi\hbar} \cdot \frac{Z^\ddagger}{Z} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad \chi = \int_0^\infty P(E_r) \exp\left(-\frac{E_r}{k_B T}\right) \frac{dE_r}{k_B T}, \quad (4.9)$$

где  $Z^\ddagger$  и  $Z$  – статические суммы активированного комплекса и исходной системы, а  $\chi$  – трансмиссионный коэффициент или коэффициент прохождения. При квантовой трактовке метода вместо  $E_a$  используют разность энергий с учетом нулевых колебаний, а интегрирование при вычислении  $\chi$  распространяют в отрицательную область с целью учета туннельных эффектов; при этом  $\chi$  может превышать единицу. Точный расчет  $\chi$  для заданной поверхности является динамической задачей теории столкновений и в методе переходного состояния полагают  $\chi \approx 1$ .

Далее, рассмотрим модификации ТПС, позволяющие учесть неадиабатические переходы между термами и туннельные эффекты.

### ***Б. Теория переходного состояния для неадиабатических переходов***

Рассмотренный выше вариант ТПС соответствует движению по нижнему адиабатическому терму системы. В ряде случаев реакции протекают иначе, а именно при относительно малой величине возмущения  $|V|$ . В этой ситуации система движется по терму исходных реагентов и реакция происходит лишь в точке пересечения термов начального и конечного состояния. Вероятность переходов при малых  $V$  мала и описывается формулой Ландау (2.150). Примером такого процесса является рассмотренный ранее процесс преддиссоциации.

Обращаясь к оценке константы скорости такой реакции, мы ограничимся одномерной моделью, хотя она и имеет ряд недостатков, основной из которых – игнорирование взаимодействия координаты реакции с другими степенями свободы активной молекулы. При этом, как и ранее, мы пренебрежем туннельными эффектами. При расчете константы скорости применять тот же метод, что и при расчете константы скорости в газовой фазе в пределе высоких давлений. В данном случае полная константа скорости дается усреднением константы  $k^*(E)$  по распределению  $\chi(E)$ , которое мы будем считать равновесным (данное приближение оправдано ввиду малости вероятности перехода между термами). В этом случае константа скорости  $k^*(E)$  равна скорости переходов между термами в единицу времени:

$$k^*(E) = \frac{2\omega V^2}{\hbar v \Delta F}, \quad (4.10)$$

где  $\omega$  – частота колебаний в активной молекуле. Подставляя  $v = \sqrt{2 \frac{E - E_0}{\mu}}$ , получаем

$$k^*(E) = \frac{\sqrt{2\mu}\omega V^2}{\hbar\Delta F\sqrt{E-E_0}}, \quad E \geq E_0. \quad (4.11)$$

Здесь  $E_0$  – энергия, отвечающая пересечению термов. Тогда для константы скорости реакции, усредненной по распределению  $\chi(E)$ , получим

$$\begin{aligned} k = k_\infty &= \frac{\sqrt{2\mu}\omega V^2}{\hbar\Delta F} \int_{E_0}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{E-E_0}} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \frac{dE}{k_B T} \\ &= \frac{\omega V^2}{\hbar\Delta F} \sqrt{\frac{2\pi\mu}{k_B T}} \exp\left(-\frac{E_0}{k_B T}\right). \end{aligned} \quad (4.12)$$

Данное выражение дает константу скорости реакции, происходящей за счет неадиабатических переходов между пересекающимися термами. Мы видим, что фактически  $E_0$  – энергия активации процесса. При увеличении расщепления  $2V$  полных адиабатических термов имеет место рассмотренная ранее адиабатическая ситуация и следует использовать ТПС в ее стандартном варианте.

#### Дополнительные вопросы

[1] Определите связь между высотой энергетического барьера  $E_a$  для адиабатической реакции и  $E_{na}$  для неадиабатической реакции.

### ***В. Теория переходного состояния с учетом туннелирования***

Наконец, рассмотрим влияние туннельных эффектов на протекание химических реакций. Данные эффекты могут быть весьма существенны при низких температурах, когда доля молекул с энергией больше  $E_0$ , пропорциональная  $\exp(-E_0/k_B T)$ , стремится к нулю. Таким образом, скорость процессов, отвечающих надбарьерным переходам через критическую поверхность, резко падает. В то же время при понижении температуры скорость туннельных процессов не падает до нуля, а стремится к некоторой постоянной величине, которая и определяет значению полной константы скорости при низких температурах. Отметим, что наличие процессов туннелирования также приводит к значительным кинетическим изотопным эффектам.

Для состояния реакционной системы с энергией  $E < E_0$  скорость реакции определяется частотой  $\nu$  ударов о барьер и вероятностью туннелирования  $P(E)$ :

$$k(E) = \nu P(E). \quad (4.13)$$

Величину  $P(E)$  можно рассчитать в рамках квазиклассического приближения (справедливого для достаточно широкого барьера), см. (1.35):

$$P(E) = \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \int_a^b \sqrt{2m(U(q) - E)} dq\right). \quad (4.14)$$

Наиболее простой результат получается для прямоугольного барьера ширины  $L$  и высоты  $E_0$ :

$$P(E) = \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m(E_0 - E)} L\right) = \exp\left(-\frac{2L}{a_0}\right), \quad (4.15)$$

$$a_0 = \frac{\hbar}{\sqrt{2m(E_0 - E)}}.$$

Для более реалистичного случая учтем кривизну энергетического терма в окрестности точки перевала:

$$U(q) = E_0 - \alpha x^2, \quad (4.16)$$

т. е. в окрестности точки перевала функция  $U(q)$  является перевернутой параболой. Параметр  $\alpha$  можно связать с шириной барьера и разностью энергий:

$$\alpha = \frac{4(E_0 - E)}{L^2}. \quad (4.17)$$

В результате интегрирования получаем ту же зависимость, что и ранее, т. е.  $P(E) = \exp(-2L/a)$ , но величина  $a$  отличается от  $a_0$ :

$$a = \frac{4\hbar}{\pi\sqrt{2m(E_0 - E)}}. \quad (4.18)$$

Параметр  $a$  (равно как и  $a_0$ ) характеризует скорость затухания волновой функции на ширине барьера.

Рассмотрим поведение надбарьерного (классического) и подбарьерного (квантового) вкладов в константу скорости. Надбарьерный вклад прямо пропорционален доле молекул, имеющих энергию больше  $E_0$ , который равен  $k_{over} \propto \exp(-E_0/k_B T)$  (если пренебречь надбарьерным отражением). Подбарьерный вклад пропорционален произведению доли молекул  $\Delta n$  с энергией  $E = E_0 - \Delta E$  и вероятности  $P(E)$  туннелирования при данной энергии:

$$k_{under} \propto \Delta n(E) P(E) \propto \exp\left(-\frac{E_0 - \Delta E}{k_B T}\right) \times \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m\Delta E} L\right). \quad (4.19)$$

Для расчета полной константы  $k_{under}$  необходимо проинтегрировать выражение  $P(E)\chi_0(E)$ . При высоких температурах величина  $k_{under}$  всегда много меньше величины  $k_{over}$  ввиду малости вероятности  $P(E)$ . Однако при очень низкой температуре (в данном случае при интегрировании считаем, что  $\chi_0(E) \rightarrow \delta(E)$ ) получаем  $k_{under} = \nu P(E_0)$ , тогда как  $k_{over} \rightarrow 0$ . Таким образом, зависимость константы скорости от температуры существенно отклоняется от зависимости Аррениуса: соотношение

$\ln k \propto -1/T$  выполняется только при достаточно больших температурах, тогда как при  $T \rightarrow 0$  константа скорости стремится к постоянному значению, определяемому туннельными эффектами.

Наконец, обсудим кинетический изотопный эффект в случае туннелирования. При классическом рассмотрении кинетический изотопный эффект возникает из-за изменения величины  $Z^\ddagger/Z$  при замене, например, Н на D или Т (водорода на дейтерий или тритий). Как правило, основной эффект возникает из-за изменения колебательных статсумм (например, при замене Н на D возникает множитель  $\sim\sqrt{2}$ ), а также из-за различной энергии нулевых колебаний. При понижении температуры кинетический изотопный эффект может существенно возрастать из-за сильной зависимости вероятности  $P(E)$  от массы, которая имеет вид

$$P(E) \propto \exp(-C\sqrt{m}), \quad (4.20)$$

где  $C$  – константа, определяемая высотой и шириной барьера. Поэтому кинетический изотопный эффект, например для Н и D, равен

$$\ln \frac{k_H}{k_D} = C\sqrt{m_D} - C\sqrt{m_H}. \quad (4.21)$$

В данном случае величина изотопного эффекта может быть фактически произвольно большой. Обнаружение в экспериментах кинетических изотопных эффектов, превышающих 10 (и более), как правило, указывает на туннельный механизм протекания реакции.

Таким образом, при наличии туннелирования следует ожидать не только необычной температурной зависимости константы скорости, но и значительных изотопных эффектов.

## 4.2. Стохастические уравнения движения

### А. Случайные блуждания и диффузия

Как известно, молекулы растворенных в жидкости реагентов постоянно сталкиваются с молекулами растворителя, при этом для системы с большим числом частиц столкновения носят фактически случайный характер. В результате таких столкновений молекулы постоянно испытывают «толчки» в различных направлениях и начинают двигаться хаотически. Фактически движение представляет собой последовательность прыжков в случайных направлениях: после очередного «толчка» молекула меняет свою скорость, которая остается неизменной до следующего «толчка», снова случайным образом

изменяющего скорость частицы. Движение такого типа называют случайными блужданиями.

При отсутствии внешних сил (приводящих к дрейфу частиц в потенциале) среднее смещение частиц  $\langle \mathbf{r} \rangle$  при случайных блужданиях равно нулю, так как при отсутствии внешних сил в системе отсутствует выделенное направление, вдоль которого должны двигаться молекулы. Однако это не означает, что молекулы перестают смещаться: не равным нулю оказывается средний квадрат смещения  $\langle r^2 \rangle$ . Действительно, будем считать, что молекула движется посредством прыжков длины  $\lambda$ , время между прыжками равно  $\tau$ , направления последовательных прыжков полностью некоррелированы. Тогда положение частицы после  $(n-1)$ -го прыжка,  $\mathbf{r}_{n-1}$ , и после  $n$ -го прыжка,  $\mathbf{r}_n$ , связаны соотношением  $\mathbf{r}_n = \mathbf{r}_{n-1} + \boldsymbol{\lambda}$ , где  $\boldsymbol{\lambda}$  – вектор длины  $\lambda$ , направление которого случайно. После возведения данного соотношения в квадрат получаем

$$r_n^2 = r_{n-1}^2 + 2(\mathbf{r}_{n-1} \cdot \boldsymbol{\lambda}) + \lambda^2. \quad (4.22)$$

Усреднение по ансамблю (т. е. по случайным реализациям  $\boldsymbol{\lambda}$ ) приводит к результату

$$\langle r_n^2 \rangle = \langle r_{n-1}^2 \rangle + \lambda^2. \quad (4.23)$$

Здесь мы считаем, что  $\langle \mathbf{r}_{n-1} \cdot \boldsymbol{\lambda} \rangle = 0$ . Таким образом, каждый прыжок добавляет к  $\langle r^2 \rangle$  по  $\lambda^2$ , тогда после  $n$  прыжков (считаем, что при  $t = 0$  все частицы находились в начале координат, среднее время прыжка равно  $\Delta t$ )

$$\langle r_n^2 \rangle = n\lambda^2 \Rightarrow \langle r^2(t) \rangle = \left( \frac{\lambda^2}{\Delta t} \right) t. \quad (4.24)$$

Таким образом, при случайных блужданиях  $\langle r^2 \rangle$  пропорционально времени (либо числу прыжков). Предельный случай  $\lambda \rightarrow 0$  (длина прыжка стремится к нулю, при этом  $\Delta t \rightarrow 0$ , но  $\left( \frac{\lambda^2}{\Delta t} \right) = D = \text{const}$ ) соответствует континуальной диффузии с коэффициентом  $D$ .

Теперь перейдем от простого качественного описания к количественному описанию и получим уравнения, более последовательным образом описывающие случайные блуждания и диффузию.

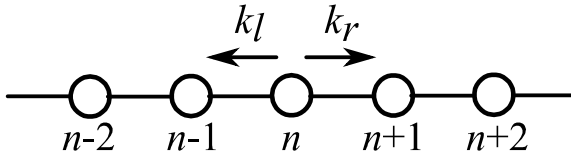


Рис. 4.4. Случайные блуждания по одномерной цепочке

Рассмотрим систему частиц, которые могут двигаться вдоль оси  $x$  посредством случайных прыжков длины  $\Delta x$ . Для простоты будем рассматривать одномерную решетку с расстоянием  $\Delta x$  между узлами (рис. 4.4). За время  $\Delta t$  каждая частица может сместиться влево с вероятностью  $p_l = k_l \Delta t$  и вправо с вероятностью  $p_r = k_r \Delta t$ ; с вероятностью  $(1 - p_l - p_r)$  положение частицы останется неизменным. Здесь  $k_l$  и  $k_r$  – скорости соответствующих процессов, равные друг другу при отсутствии внешних сил (ввиду равноправности обоих направлений) – различие в скоростях соответствует дрейфу в потенциале внешних сил.

Введем вероятность того, что с момента времени  $t$  система находится в  $n$ -м узле решетки, и обозначим ее за  $P(n, t)$ . Для данной вероятности можно записать уравнение

$$P(n, t + \Delta t) = P(n, t)(1 - k_r \Delta t - k_l \Delta t) + k_r \Delta t P(n - 1, t) + k_l \Delta t P(n + 1, t). \quad (4.25)$$

Данное уравнение можно привести к дифференциальному уравнению, полагая, что  $\Delta t \rightarrow 0$ :

$$\frac{\partial P(n, t)}{\partial t} = k_r \{P(n - 1, t) - P(n, t)\} + k_l \{P(n + 1, t) - P(n, t)\}. \quad (4.26)$$

Далее, устремим к нулю также  $\Delta x$  и запишем  $n\Delta x = x$ . Выражения в фигурных скобках разложим в ряд Тейлора до членов порядка  $\Delta x^2$ :

$$\begin{aligned} P(n - 1, t) - P(n, t) &= P(x - \Delta x, t) - P(x, t) \\ &= -\Delta x \frac{\partial P}{\partial x} + \frac{\Delta x^2}{2} \cdot \frac{\partial^2 P}{\partial x^2}, \\ P(n + 1, t) - P(n, t) &= \Delta x \frac{\partial P}{\partial x} + \frac{\Delta x^2}{2} \cdot \frac{\partial^2 P}{\partial x^2}. \end{aligned} \quad (4.27)$$

Теперь перейдем от вероятности  $P(x, t)$  к плотности вероятности (функции распределения)  $f(x, t)$ ; данные величины связаны соотношением  $P(x, t) = f(x, t)\Delta x$ , функция  $f(x, t)$  нормирована:  $\int f(x, t)dx = 1$ . Из исходного уравнения для вероятности можно получить следующее уравнение для функции распределения:

$$\frac{\partial f(x, t)}{\partial t} = -v \frac{\partial f(x, t)}{\partial x} + D \frac{\partial^2 f(x, t)}{\partial x^2}, \quad (4.28)$$

где

$$v = (k_r - k_l)\Delta x, \quad D = (k_r + k_l) \frac{\Delta x^2}{2}. \quad (4.29)$$

В правой части уравнения для  $f(x, t)$  первый член отвечает дрейфу в потенциале, а второй – континуальной диффузии.

Рассмотрим поведение функции  $f(x, t)$ . Сначала положим  $D = 0$ , тогда

$$\frac{\partial f(x, t)}{\partial t} = -v \frac{\partial f(x, t)}{\partial x} \Rightarrow f(x, t) = f(x - vt), \quad (4.30)$$

т. е. любое начальное распределение, задаваемое функцией  $f(x, t = 0)$ , движется со скоростью  $v$ , при этом форма распределения со временем не меняется. Если, напротив,  $v = 0$  в (4.28), то уравнение принимает вид уравнения диффузии:

$$\frac{\partial f(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 f(x, t)}{\partial x^2}. \quad (4.31)$$

Если в начальный момент времени все частицы находились в точке  $x_0$ , т. е.  $f(x, 0) = \delta(x - x_0)$ , то решение в момент времени  $t$  принимает вид

$$f(x, t|x_0, 0) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{(x - x_0)^2}{4Dt}\right). \quad (4.32)$$

Данная функция является функцией Грина для свободной одномерной диффузии в бесконечном пространстве.

Далее, вычислим среднее смещение системы и квадрат среднего смещения системы. Величина  $\langle x \rangle_t$  может быть определена как

$$\langle x \rangle_t = \int x f(x, t) dx. \quad (4.33)$$

Подстановка определения  $\langle x \rangle_t$  в уравнение для  $f(x, t)$  и использование интегрирования по частям дает следующий результат:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle x \rangle_t = -v \int_{-\infty}^{\infty} x \left( \frac{\partial}{\partial x} f \right) dx + D \int_{-\infty}^{\infty} x \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} f \right) dx = v. \quad (4.34)$$

После интегрирования получаем

$$\langle x \rangle_t = vt. \quad (4.35)$$

Данный результат соответствует смещению центра тяжести распределения  $f(x, 0)$  со скоростью  $v$ . Теперь получим уравнение для квадрата среднего смещения системы:

$$\langle x^2 \rangle_t = \int x^2 f(x, t) dx. \quad (4.36)$$

Действуя аналогичным способом (подставляя определение  $\langle x^2 \rangle_t$  в уравнение для  $f(t)$  и интегрируя по частям), получаем

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle x^2 \rangle_t &= -v \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \left( \frac{\partial}{\partial x} f \right) dx + D \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} f \right) dx \\ &= 2v \langle x \rangle_t + 2D. \end{aligned} \quad (4.37)$$

Таким образом,

$$\langle x^2 \rangle_t = v^2 t^2 + 2Dt = \langle x \rangle_t^2 + 2Dt. \quad (4.38)$$

Иначе говоря, средний квадрат смещения прямо пропорционален времени:

$$\langle \delta x^2 \rangle_t = \langle x^2 \rangle_t - \langle x \rangle_t^2 = 2Dt, \quad (4.39)$$



а коэффициент пропорциональности равен  $2D$ . Для трехмерной диффузии в изотропном пространстве получаем (в силу равноправности всех направлений)

$$\langle \delta r^2 \rangle_t = \langle \delta x^2 \rangle_t + \langle \delta y^2 \rangle_t + \langle \delta z^2 \rangle_t = 6Dt. \quad (4.40)$$

Интересно применить полученные в данной части результаты для практического примера. В качестве примера рассчитаем размеры полимерной молекулы, состоящей из  $(N + 1)$  одинаковых мономеров и  $N$  одинаковых звеньев длины  $b$  (рис. 4.5). Для такой молекулы можно определить линейный размер полимера:

$$R^2 = \langle (\mathbf{r}_N - \mathbf{r}_0)^2 \rangle \quad (4.41)$$

и *радиус инерции* полимера (характеристика, связывающая момент инерции системы и ее площадь):

$$R_g^2 = \langle \frac{1}{N+1} \sum_{i=0}^N (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_G)^2 \rangle = \frac{1}{N+1} \sum_{i=0}^N \langle (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_G)^2 \rangle. \quad (4.42)$$

Здесь  $\mathbf{r}_G = \frac{1}{N+1} \sum_{i=0}^N \mathbf{r}_i$  – положение центра масс молекулы. Последнюю формулу можно упростить:

$$R_g^2 = \frac{1}{2(N+1)^2} \sum_{i,j=0}^N \langle (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)^2 \rangle. \quad (4.43)$$

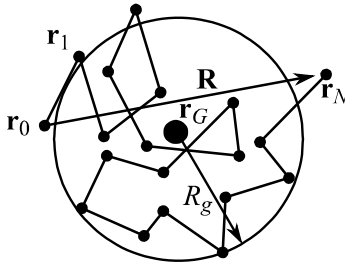


Рис. 4.5. Полимерная молекула из  $N$  звеньев. Здесь  $R$  – размер молекулы,  $\mathbf{r}_G$  – положение центра масс,  $R_g$  – радиус инерции

Теперь рассмотрим простейший случай полимера, конформация которого является «случайным клубком», т. е. координаты  $\mathbf{r}_i$  соответствуют траектории частицы, совершающей случайные блуждания. Очевидно, что для размера молекулы справедливо соотношение  $R^2 = Nb^2$ . Для вычисления  $R_g$  учитываем, что для всех промежуточных реализаций случайных блужданий выполняется соотношение  $\langle (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)^2 \rangle = b^2|i - j|$ . Это позволяет вычислить радиус инерции из формулы (4.43):

$$R_g^2 = \frac{b^2}{(N+1)^2} \sum_{i=0}^N \sum_{j=0}^i (i-j) = \frac{b^2}{(N+1)^2} \sum_{i=0}^N \frac{1}{2} i(i+1) \quad (4.44)$$

$$= b^2 \frac{N(N+2)}{6(N+1)} \xrightarrow{N \gg 1} \frac{1}{6} N b^2.$$

В реальных полимерах данная связь меняется:  $R_g = bN^\nu$ , где  $\nu \approx \frac{3}{5}$ . Отклонение от простой формулы (4.44) объясняется как взаимодействием сегментов полимера, так и тем фактом, что ориентации векторов  $(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_{n-1})$  и  $(\mathbf{r}_{n+1} - \mathbf{r}_n)$  не могут быть полностью некоррелированными ввиду эластичности полимера. Для учета эластичности рассмотрим следующую модель. Определим вектора единичной длины  $\mathbf{u}_i$  и  $\mathbf{u}_j$ , которые направлены вдоль  $i$ -го и  $j$ -го звеньев. Расстояние между звеньями (вдоль цепи полимера) равно  $l = b|i-j|$ . Обычно полагают, что

$$\langle \mathbf{u}_i \cdot \mathbf{u}_j \rangle = \cos^{|i-j|} \theta_b \xrightarrow{\theta_b \ll 1} \left(1 - \frac{\theta_b^2}{2}\right)^{|i-j|}. \quad (4.45)$$

Здесь  $\theta_b \ll 1$  – угол между последовательными звеньями. Теперь, устремляя  $b$  к нулю и считая величину  $L = 2b/\theta_b^2$  постоянной, получим

$$\langle \mathbf{u} \cdot \mathbf{u}' \rangle = \left[ \left(1 - \frac{b}{L}\right)^{\frac{1}{b}} \right]^l \rightarrow \exp\left(-\frac{l}{L}\right). \quad (4.46)$$

Здесь вектора  $\mathbf{u}$  и  $\mathbf{u}'$  – единичные вектора, направленные по касательной к нити полимера в точках, разделенных расстоянием  $l$  вдоль полимерной нити. Если рассматривать полимер не как последовательность звеньев, а как непрерывную эластичную нить, то последнее соотношение преобразуется к виду (здесь  $0 < s < L$  – координата вдоль цепи полимера длины  $L$ )

$$\langle \mathbf{u}(s) \cdot \mathbf{u}(s') \rangle = \exp\left(-\frac{|s-s'|}{L_p}\right). \quad (4.47)$$

Здесь  $L_p$  – *персистентная длина*, т. е. характеристика гибкости полимера.

Пользуясь соотношениями (4.46) и (4.47), можно получить выражения для характеристик полимерной молекулы. Действительно:

$$\mathbf{R} = \int_0^L \mathbf{u}(s) ds \Rightarrow$$

$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle = \int_0^L \int_0^L \langle \mathbf{u}(s) \cdot \mathbf{u}(s') \rangle ds ds' = 2 \int_0^L ds \int_0^s ds' \langle \mathbf{u}(s) \cdot \mathbf{u}(s') \rangle \quad (4.48)$$

$$= 2L_p \left[ L + L_p \left( \exp\left(-\frac{L}{L_p}\right) - 1 \right) \right].$$

В предельных случаях получаем

$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle \xrightarrow{L_p \gg L} L^2 \left[ 1 - \frac{L}{3L_p} + \dots \right], \langle \mathbf{R}^2 \rangle \xrightarrow{L_p \ll L} 2LL_p \left[ 1 - \frac{L_p}{L} + \dots \right]. \quad (4.49)$$

Первый случай соответствует жесткому (либо короткому) полимеру, так что его длина, как и следовало ожидать, совпадает с  $L$ , второй случай описывает гибкий (либо длинный) полимер, поэтому справедливо  $R \propto \sqrt{L}$  (как и для случайного клубка). Пользуясь выражением (4.47), также можно вычислить  $R_g^2$ :

$$R_g^2 = \frac{LL_p}{3} - L_p^2 + 2 \frac{L_p^3}{L} \left\{ 1 + \frac{L_p}{L} \left[ \exp \left( -\frac{L}{L_p} \right) - 1 \right] \right\}. \quad (4.50)$$

Получаем  $R_g = L/2\sqrt{3}$ , и  $R_g = \sqrt{LL_p/3}$  для жесткого и гибкого полимера соответственно.

Таким образом, полученные в данной части формулы, описывающие случайные блуждания, оказываются полезными при расчетах в целом ряде ситуаций. В этом смысле весьма показательным является пример расчета характеристик полимерных молекул.

#### Дополнительные вопросы

[1] Рассмотрите случай полимера, в котором угол между последовательными звеньями равен  $\theta_b$ , т. е.  $\langle (\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_{n-1}) \cdot (\mathbf{r}_{n+1} - \mathbf{r}_n) \rangle = b^2 \cos \theta_b$ , при этом компонента вектора  $\Delta \mathbf{r}_n = (\mathbf{r}_{n+1} - \mathbf{r}_n)$ , направленная перпендикулярно  $\Delta \mathbf{r}_{n-1} = (\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_{n-1})$ , в среднем равна нулю. Для такого полимера вычислите  $\langle \Delta \mathbf{r}_i \cdot \Delta \mathbf{r}_j \rangle$  и  $\langle \mathbf{R}^2 \rangle$ .

### Б. Случайные процессы

Говоря о случайных блужданиях, полезно воспользоваться *теорией случайных процессов*. Выше мы говорили в случайных блужданиях как о последовательности реализаций положений частицы после случайных прыжков. В более общем смысле такую последовательность величин  $x_i = x(t_i)$  можно сопоставить и непрерывной функции  $x(t)$ , принимающей случайные значения. Говоря о значениях такой функции, мы можем говорить как о наборе ее случайных реализаций, так и о соответствующих вероятностях. Например,  $P(x, t)dx$  есть вероятность того, что случайная величина принимает значение в интервале  $[x, x + dx]$  в момент времени  $t$ . Аналогичным образом можно ввести  $P(x_2, t_2; x_1, t_1)dx_1dx_2$  – вероятность того, что случайная величина попадает в интервалы значений  $[x_1, x_1 + dx_1]$  и  $[x_2, x_2 + dx_2]$  в моменты времени  $t_1$  и  $t_2$  соответственно. Для описания реализаций функции  $x(t)$  в моменты времени  $\{t_0, t_1, \dots, t_n\}$  можно ввести функцию  $P(x_n, t_n; \dots; x_0, t_0)$ ; при этом функция более низкого порядка может быть получена из

функций более высокого порядка интегрированием по «лишним» переменным, например

$$P(x_3, t_3; x_1, t_1) = \int dx_2 P(x_3, t_3; x_2, t_2; x_1, t_1). \quad (4.51)$$

Кроме того, определим условные вероятности:

$$\begin{aligned} P(x_1, t_1 | x_0, t_0) &= \frac{P(x_1, t_1; x_0, t_0)}{P(x_0, t_0)}, \\ P(x_4, t_4; x_3, t_3 | x_2, t_2; x_1, t_1) &= \frac{P(x_4, t_4; x_3, t_3; x_2, t_2; x_1, t_1)}{P(x_2, t_2; x_1, t_1)}. \end{aligned} \quad (4.52)$$

Здесь  $P(x_1, t_1 | x_0, t_0)$  дает вероятность реализации  $\{x_1, t_1\}$  для начального состояния  $\{x_0, t_0\}$ ; смысл  $P(x_4, t_4; x_3, t_3 | x_2, t_2; x_1, t_1)$  можно пояснить аналогичным образом. Знание определенных нами функций позволяет вычислить характеристики случайного процесса, например следующую функцию корреляции:

$$C(t_2, t_1) = \langle x(t_1)x(t_2) \rangle = \int dx_2 \int dx_1 x_1 x_2 P(x_2, t_2; x_1, t_1). \quad (4.53)$$

Рассмотрим важный тип случайного процесса – *Марковский случайный процесс*. В данном случае предполагается, что выполняются следующие соотношения (для трех последовательных моментов времени  $t_0 < t_1 < t_2$ ):

$$P(x_2, t_2; x_1, t_1; x_0, t_0) = P(x_2, t_2 | x_1, t_1) P(x_1, t_1; x_0, t_0). \quad (4.54)$$

Данное соотношение полностью эквивалентно соотношению

$$P(x_2, t_2; x_1, t_1 | x_0, t_0) = P(x_2, t_2 | x_1, t_1) P(x_1, t_1 | x_0, t_0). \quad (4.55)$$

Проинтегрировав данное равенство по  $x_1$ , получаем уравнение *Чепмена – Колмогорова* (*Эйнштейна – Смолуховского*)

$$P(x_2, t_2 | x_0, t_0) = \int dx_1 P(x_2, t_2 | x_1, t_1) P(x_1, t_1 | x_0, t_0). \quad (4.56)$$

Из (4.51) и (4.52) также следует важное соотношение – условие стационарности:

$$P(x_1, t_1) = \int P(x_1, t_1 | x_0, t_0) P(x_0, t_0) dx_0. \quad (4.57)$$

Данное условие для стационарных процессов, т. е. при  $P(x_0, t_0) = P(x_0)$ , соответствует сохранению начального распределения при движении. В этом случае вероятность  $P(x_1, t_1 | x_0, t_0)$  является функцией, которая зависит от разности времен  $(t_1 - t_0)$ . Кроме того, для Марковского процесса верно соотношение

$$P(x_n, t_n; \dots; x_0, t_0) = P(x_0, t_0) \prod_{k=1}^n P(x_k, t_k | x_{k-1}, t_{k-1}). \quad (4.58)$$

т. е. многомерная вероятность реализации выражается через произведение двумерных условных вероятностей. Таким образом, получаем, что для Марковского процесса «будущее» процесса не зависит от «прошлых» реализаций при известном «настоящем» (т. е. последней предшествующей реализации). Например, если мы следим за вероятностью «прыжка» из реализации  $\{x_n, t_n\}$  в реализацию  $\{x_{n+1}, t_{n+1}\}$ , то такая вероятность не зависит от реализаций  $\{x_k, t_k\}$  при  $k < n$ . Таким образом, Марковский случайный процесс – это процесс без «памяти». В теории случайных процессов также обсуждаются более сложные ситуации, которые соответствуют иному виду функции  $P(x_n, t_n; \dots; x_0, t_0)$ . В данном курсе такие случаи обсуждаться не будут.

### Дополнительные вопросы

[1] Рассмотрите гауссовский случайный процесс, для которого  $P(x_k, t_k | x_l, t_l) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Delta_{kl}} \exp\left[-\frac{(x_k - x_l)^2}{2\Delta_{kl}^2}\right]$  при  $-\infty < x < \infty$ . В каком случае такой процесс является Марковским? Считая, что для такого Марковского процесса  $\Delta_{kl}$  зависит только от разности времен  $(t_k - t_l)$ , определите функциональный вид зависимости  $\Delta(t)$ .

### ***В. Уравнение Ланжевена, взаимодействие системы с термическим резервуаром, флуктуационно-диссипативная теорема***

Теперь перейдем от рассмотрения общих вопросов, связанных со случайными блужданиями, к получению *стохастических уравнений движения*. Далее такие уравнения понадобятся для построения теории диффузионно-зависимых реакций, а также для решения ряда других проблем (например, при рассмотрении элементарного акта адиабатического переноса электрона).

При построении стохастических уравнений движения мы, как правило, будем описывать систему на языке функций распределения в пространстве (в ряде случаев в фазовом пространстве), зависящих от времени. Тем не менее, в ряде ситуаций также можно пользоваться не функцией распределения, а записывать уравнения непосредственно для самой случайной переменной. При выводе таких уравнений возможно получение их окончательной формы как из первых принципов, так и из полуфеноменологического рассмотрения. По большей части мы будем использовать второй подход.

При использовании уравнений непосредственно для самой случайной величины зачастую проще понять происхождение «случайных блужданий» в системе, а также влияние разного рода флуктуаций на исследуемую систему. Например, при описании случайных блужданий можно ввести *случайную силу*, возникающую из-за взаимодействия с

флуктуирующим молекулярным окружением, и рассмотреть ее влияние на движение частицы. Для описания поведения системы под действием случайной силы мы будем пользоваться подходом Ланжевена.

Запишем уравнение движения (классического) для частицы массы  $m$  в потенциале  $V(x)$  в присутствии трения (коэффициент трения равен  $\gamma$ ):

$$\ddot{x} = -\frac{1}{m} \cdot \frac{\partial V(x)}{\partial x} - \gamma \dot{x}. \quad (4.59)$$

Наличие трения уменьшает энергию частицы. Чтобы убедиться в этом, умножим на  $m\dot{x}$  левую и правую части данного уравнения и получим

$$m\dot{x}\ddot{x} + \dot{x} \frac{\partial V(x)}{\partial x} = \frac{d}{dt} (E_k + E_p) = \dot{E} = -2\gamma E_k. \quad (4.60)$$

Здесь  $E_k, E_p, E$  – кинетическая, потенциальная и полная энергии частицы соответственно. Стационарное решение уравнения для  $\dot{x}(t)$  приводит к тому, что частица расходует всю свою энергию и перестает двигаться. Поэтому для описания случайных блужданий в уравнение нужно добавить член, учитывающий «толчки», испытываемые молекулой за счет взаимодействия с ее окружением. При учете такой дополнительной случайной силы  $R(t)$  уравнение (4.59) принимает вид *уравнения Ланжевена*:

$$\ddot{x} = -\frac{1}{m} \cdot \frac{\partial V(x)}{\partial x} - \gamma \dot{x} + \frac{1}{m} R(t). \quad (4.61)$$

При этом можно считать  $\langle R(t) \rangle = 0$ , т. е. в среднем случайная сила равна нулю (из соображений симметрии), но нулю не равна функция автокорреляции:  $\langle R(t_1)R(t_1 + t) \rangle = cS(t)$ . Для стационарного процесса результат усреднения не зависит от момента старта, в данном случае от  $t_1$ . Здесь  $S(t)$  – функция, быстро затухающая на временах, больше некоторого времени  $\tau_c$  (время корреляции),  $c$  – константа, значение которой будет обсуждаться ниже. Также будем считать, что результат интегрирования функции  $S(t)$  в пределах от 0 до  $\infty$  равен  $\tau_c$ .

Сначала для простоты положим  $V(x) = 0$  и получим замкнутое уравнение для скорости частицы  $v = \dot{x}$ :

$$\dot{v} = -\gamma v + \frac{1}{m} R(t). \quad (4.62)$$

Общее решение этого уравнения имеет вид

$$v(t) = v_0 e^{-\gamma t} + \frac{1}{m} \int_0^t e^{-\gamma(t-t')} R(t') dt'. \quad (4.63)$$

При больших временах имеем  $\langle v \rangle \rightarrow 0$  (среднее смещение частицы равно нулю, так как  $\langle R(t) \rangle = 0$ ). В то же время не равна нулю величина  $\langle v^2 \rangle$

$$\langle v^2 \rangle = \frac{1}{m^2} \int_0^t dt' \int_0^t dt'' e^{-\gamma(t-t')-\gamma(t-t'')} \langle R(t')R(t'') \rangle. \quad (4.64)$$

Для вычисления данного среднего значения произведем замену  $\langle R(t')R(t'') \rangle = cS(t' - t'')$ , а также будем считать, что  $\tau_c \ll 1/\gamma$ , т. е. функция  $S(t)$  быстро затухает (приближение коротких времен корреляции). Тогда в экспоненте  $e^{-\gamma(t-t')-\gamma(t-t'')}$  можно положить  $t' \approx t''$  и получить

$$\langle v^2 \rangle = \frac{c}{m^2} \int_0^t dt' e^{-2\gamma(t-t')} \int_0^t dt'' S(t' - t'') = \frac{c\tau_c}{2m^2\gamma}. \quad (4.65)$$

При получении последнего результата мы берем предел выражения при  $t$ , равном  $\infty$ . Поскольку в термодинамическом равновесии  $\langle v^2 \rangle = k_B T/m$  (на каждую степень свободы приходится энергия  $k_B T/2$ ), получаем

$$c = \frac{2m\gamma k_B T}{\tau_c}. \quad (4.66)$$

Также можно записать

$$\langle R(t_1)R(t_1 + t) \rangle = \frac{2m\gamma k_B T}{\tau_c} S(t) \xrightarrow{\tau_c \rightarrow 0} 2m\gamma k_B T \delta(t). \quad (4.67)$$

Выражение для  $c$  говорит о том, что существует связь между коэффициентом трения  $\gamma$  и случайной силой  $R(t)$ : данные величины не могут изменяться независимо. Дело в том, что и трение, и случайная сила обусловлены одной и той же физической причиной – столкновениями частицы с молекулами среды. Это приводит к указанной связи между ними, т. е. к связи между характеристиками флуктуаций, задаваемые функцией  $R(t)$ , и диссипации энергии в системе, которая дается коэффициентом  $\gamma$ . Данная связь является содержанием флуктуационно-диссипативной теоремы. Данная теорема представляет собой закон общего характера. В силу данного закона, например, существует связь между коэффициентом диффузии частицы  $D$  и вязкостью среды  $\eta$ , выражаемая формулой Стокса – Эйнштейна (здесь  $R$  – радиус частицы):

$$D = \frac{k_B T}{m\gamma} = \frac{k_B T}{6\pi\eta R}. \quad (4.68)$$

Теперь, установив природу случайной силы, перейдем к описанию более сложной ситуации, когда не равен нулю потенциал  $V(x)$ , и получим общее уравнение для функции распределения системы под действием случайной силы и трения.

### Дополнительные вопросы

[1] Поясните, почему частным следствием флуктуационно-диссипативной теоремы является формула Найквиста, описывающая явление теплового шума и дающая связь между средним квадратичным напряжением проводника  $\langle V^2 \rangle$  (при отсутствии тока) и его сопротивлением  $R$ :  $\langle V^2 \rangle = 4Rk_B T \Delta\nu$  (здесь  $\Delta\nu$  – ширина частотного диапазона измерений).

## Г. Уравнение Фоккера – Планка. Уравнение Смолуховского

В данной части при получении уравнений будем проводить описание на языке функции распределения. Кроме того, для простоты мы будем выводить результаты только для случая *сильного трения*, когда можно считать, что  $\dot{v} = \ddot{x} \rightarrow 0$  (имеет место быстрая релаксация скорости частицы) и уравнение Ланжевена (4.61) можно упростить до вида

$$\gamma \frac{dx}{dt} = \frac{1}{m} \left( -\frac{dV(x)}{dx} + R(t) \right). \quad (4.69)$$

Разумеется, в данном приближении мы уже принципиально не можем рассматривать случай динамического движения, описываемого вторым законом Ньютона, т. е. случай  $\gamma \rightarrow 0$ .

При получении уравнения необходимо учитывать, что полная интегральная вероятность сохраняется, т. е. производная  $P$  по времени равна градиенту потока  $\dot{x}P$  (уравнение непрерывности):

$$\frac{\partial f(x, t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} (\dot{x}f(x, t)) = \hat{\Omega}f(x, t). \quad (4.70)$$

Пользуясь уравнением Ланжевена (4.69), можно записать

$$\hat{\Omega} = -\frac{1}{\gamma m} \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left\{ -\frac{dV}{dx} + R(t) \right\}. \quad (4.71)$$

Отметим, что  $\hat{\Omega}$  нужно понимать как оператор, который действует на функцию распределения.

Поскольку оператор  $\hat{\Omega}$  содержит случайную силу, требуется провести усреднение по реализациям случайного процесса. При расчетах, для сокращения обозначений, переопределим время как  $t \rightarrow \tau = t/\gamma m$ . Тогда для  $\rho(\tau) = R(t)$  можно записать (см. (4.67))

$$\langle \rho(\tau) \rangle = 0, \quad \langle \rho(0)\rho(\tau) \rangle = 2k_B T \delta(\tau), \quad (4.72)$$

а уравнение Ланжевена (4.69) принимает вид

$$\frac{dx}{d\tau} = -\frac{dV(x)}{dx} + \rho(\tau). \quad (4.73)$$

Перепишем уравнение (4.70) для вероятности:

$$\frac{\partial f(x, \tau)}{\partial \tau} = \hat{\Omega}(\tau)f(x, \tau), \quad \hat{\Omega}(\tau) = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \frac{dV}{dx} - \rho(\tau) \right\} = \hat{A} + \hat{B}\rho(\tau) \quad (4.74)$$

и запишем его формальное решение:

$$f(x, \tau + \Delta\tau) = f(x, \tau) + \int_{\tau}^{\tau + \Delta\tau} d\tau_1 \hat{\Omega}(\tau_1)f(x, \tau_1). \quad (4.75)$$

Для дальнейшего решения будем итерировать  $f(x, \tau_1)$  под знаком интеграла и в результате получим



$$\begin{aligned}
f(x, \tau + \Delta\tau) - f(x, \tau) &= \left[ \int_{\tau}^{\tau+\Delta\tau} d\tau_1 \hat{\Omega}(\tau_1) \right. \\
&\quad \left. + \int_{\tau}^{\tau+\Delta\tau} d\tau_1 \int_{\tau}^{\tau_1} d\tau_2 \hat{\Omega}(\tau_1) \hat{\Omega}(\tau_2) + \dots \right] f(x, \tau).
\end{aligned} \tag{4.76}$$

Рассмотрим, как ведут себя разные интегральные члены при проведении усреднения. Поскольку  $\langle \rho \rangle = 0$ , первый член превращается в следующее выражение:

$$\hat{A}\Delta\tau = \Delta\tau \cdot \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial V}{\partial x}. \tag{4.77}$$

Второй член дает  $AA\Delta\tau^2$  (пренебрежимо мал ввиду малости  $\Delta\tau$ ),  $AB\langle \rho \rangle = 0$  и  $BB\langle \rho(\tau_1)\rho(\tau_2) \rangle$ . Единственный член порядка  $\Delta\tau$  возникает из произведения  $BB$  и равен

$$\begin{aligned}
&\int_{\tau}^{\tau+\Delta\tau} d\tau_1 \int_{\tau}^{\tau_1} d\tau_2 \langle \rho(\tau_1)\rho(\tau_2) \rangle \frac{\partial^2}{\partial x^2} \\
&= \int_{\tau}^{\tau+\Delta\tau} d\tau_1 k_B T \frac{\partial^2}{\partial x^2} = \Delta\tau \cdot k_B T \frac{\partial^2}{\partial x^2}.
\end{aligned} \tag{4.78}$$

Можно показать, что все остальные интегральные вклады пропорциональны  $\Delta\tau$  в степени 2 и выше, т. е. пренебрежимо малы. Таким образом, мы приходим к уравнению

$$\frac{\partial f(x, \tau)}{\partial \tau} = \left( \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial V}{\partial x} + k_B T \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) f(x, \tau). \tag{4.79}$$

Возвращаясь к исходному определению времени, получаем уравнение, которое называют *уравнением Фоккера – Планка*:

$$\frac{\partial f(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial}{\partial x} \left( \beta \frac{\partial V}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \right) f(x, t); \quad D = \frac{k_B T}{m\gamma} = \frac{1}{\beta m\gamma}. \tag{4.80}$$

Уравнение Фоккера – Планка в пределе сильного трения (именно этот случай и был рассмотрен) носит название *уравнения Смолуховского*. В трехмерном случае уравнение Смолуховского можно записать в виде

$$\frac{\partial f(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -(\mathbf{\nabla} \cdot \mathbf{J}) = \hat{L}_r f(\mathbf{r}, t); \quad \mathbf{J} = -D\{\beta \mathbf{\nabla} V + \mathbf{\nabla}\} f(\mathbf{r}, t), \tag{4.81}$$

т. е. скорость изменения плотности вероятности равна дивергенции от потока вероятности. Полный поток можно представить в виде суммы потоков из-за дрейфа и диффузии:  $\mathbf{J} = \mathbf{J}_F + \mathbf{J}_D$ . Наконец, отметим, что в равновесии поток должен быть равен нулю, поэтому

$$\frac{\partial f}{\partial x} = -\beta \frac{\partial V}{\partial x} f \Rightarrow f = \text{const} \cdot \exp(-\beta V(x)), \tag{4.82}$$

т. е. уравнение Фоккера – Планка правильно описывает равновесное состояние системы.

В случае произвольного трения приближение  $\dot{v} \rightarrow 0$  уже не работает и уравнение для скорости изменения вероятности нужно модифицировать (условие непрерывности в фазовом пространстве)

$$\frac{\partial f(x, v, t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x}(\dot{x}f(x, v, t)) - \frac{\partial}{\partial v}(\dot{v}f(x, v, t)). \quad (4.83)$$

Рассуждения, аналогичные проведенным ранее, позволяют получить общее уравнение Фоккера – Планка (в рамках данного курса вывод уравнения не приводится):

$$\frac{\partial f(x, v, t)}{\partial t} = \left[ -v \frac{\partial}{\partial x} + \frac{1}{m} \cdot \frac{\partial V}{\partial x} \cdot \frac{\partial}{\partial v} + \gamma \frac{\partial}{\partial v} \left( v + \frac{k_B T}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial v} \right) \right] f(x, v, t). \quad (4.84)$$

В данном курсе мы будем пользоваться только уравнением Смолуховского. Общий вид уравнение Фоккера – Планка будет использоваться только для решения задачи Крамерса в пределе слабого трения – данный результат будет приводиться без вывода.

### Дополнительные вопросы

[1] Поясните происхождение последнего члена в правой части уравнения (4.84).

[2] Докажите, что функция распределения в пространстве  $\{x, v\}$  вида  $f(x, v, t) \propto \exp \left[ -\beta \left( \frac{mv^2}{2} + V(x) \right) \right]$  является стационарным решением уравнения (4.84).

### Д. Функция Грина для уравнения диффузии

В дальнейшем нам не раз придется решать уравнение диффузии с различными граничными условиями. В общем случае уравнение для парной функции распределения (например, акцепторов электрона либо энергии вокруг молекулы донора) имеет вид

$$(\partial_t - \hat{L}_r)n(\mathbf{r}, t) = -W(\mathbf{r})n(\mathbf{r}, t). \quad (4.85)$$

Здесь  $W(\mathbf{r})$  – вероятность элементарного акта реакции в точке  $\mathbf{r}$ . Граничное условие имеет вид  $\partial n / \partial r|_{r=R} = 0$  (отражающее граничное условие при расстоянии  $R$  наибольшего сближения реагентов); начальное условие зависит от постановки задачи. Отметим, что в случае реакции, протекающий при непосредственной близости реагентов (приконтактная реакция) реакционный член  $W(\mathbf{r})n(\mathbf{r}, t)$  можно опустить, изменив при этом граничное условие. Действительно, используем контактную идеализацию скорости реакции (справедливую при рассмотрении диффузионно-зависимых приконтактных реакций), т. е. будем считать, что она равна (для трехмерного случая)

$$W(r) = k_r \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = k_r \frac{\delta(r - R)}{4\pi R^2}. \quad (4.86)$$

Далее будем пренебрегать силовым взаимодействием реагентов, тогда  $\hat{L}_r = D\Delta_r = \frac{D}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right)$ . В данном случае  $D$  – коэффициент относительной диффузии частиц, равный сумме их коэффициентов диффузии. Теперь проинтегрируем уравнение (4.85) для  $n(\mathbf{r}, t)$  от  $R$  до  $R + \delta r$  (где  $\delta r \rightarrow 0$ ) и получим

$$4\pi D R^2 \left( \frac{\partial n}{\partial r} \Big|_{R+\delta r} - \frac{\partial n}{\partial r} \Big|_R \right) = 4\pi D R^2 \frac{\partial n}{\partial r} \Big|_{R+\delta r} = k_r n(R, t). \quad (4.87)$$

Здесь мы опустили член с производной по времени, которая не испытывает скачка при  $r \rightarrow R$ . Таким образом, при  $\delta r \rightarrow 0$  уравнение (4.85) и граничное условие можно записать в виде

$$(\partial_t - D\Delta_r)n(\mathbf{r}, t) = 0; \quad \frac{\partial n}{\partial r} \Big|_R = \frac{k_r}{4\pi D R^2} n(R, t), \quad (4.88)$$

т. е. вместо нулевого потока на сферу (отражающее граничное условие) мы получаем ненулевой поток, величина которого определяется значением  $k_r$ . В предельном случае очень большого значения  $k_r$  (по сравнению с *диффузионной константой*  $4\pi R D$ , определяющей частоту встреч реагентов в растворе) граничное условие следует переопределить следующим образом:  $n(R, t) = 0$ . Данное граничное условие соответствует бесконечно быстрой реакции на контакте, так что распределение мгновенно обедняется и диффузия реагентов не успевает его восстанавливать. При этом нулевое значение функции  $n$  на контакте вовсе не означает нулевую скорость реакции. Как мы увидим далее, в этом случае стационарная константа скорости равна  $4\pi R D$  – *диффузионной константе скорости* – в силу того, что любая встреча приводит к реакции.

Уравнение диффузии удобно решать методом *функций Грина*. В данном случае «свободная» функция Грина (без учета реакции) удовлетворяет следующему уравнению:

$$(\partial_t - \hat{L}_r)G(\mathbf{r}|\mathbf{r}_0, t) = \delta(t)\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) = \delta(t - t_0) \frac{\delta(r - r_0)}{4\pi r r_0} \quad (4.89)$$

с отражающим граничным условием при  $r = R$ . Величина  $G(\mathbf{r}|\mathbf{r}_0, t - t_0)$  дает плотность вероятности оказаться в точке  $\mathbf{r}$  в момент времени  $t$  при старте из точки  $\mathbf{r}_0$  в начальный момент времени. Отметим, что данная функция является полным аналогом функции  $P(x_1, t_1|x_0, t_0)$ , определенной в части, посвященной случайным процессам. Здесь целесообразно отметить, что диффузия является Марковским случайным процессом, поэтому для функции Грина выполняется, например, уравнение Чепмена – Колмогорова (4.56). Знание функции Грина

позволяет решать уравнение диффузии для произвольного источника. Действительно, решение уравнения

$$(\partial_t - D\Delta_r)n(\mathbf{r}, t) = \varphi(\mathbf{r}, t); \quad n(\mathbf{r}, 0) = f(\mathbf{r}) \quad (4.90)$$

при произвольных  $\varphi(\mathbf{r}, t)$  и  $f(\mathbf{r})$  можно записать в виде интегральной свертки:

$$n(\mathbf{r}, t) = \int d\mathbf{r}_0 G(\mathbf{r}|\mathbf{r}_0, t)f(\mathbf{r}_0) + \int_0^t d\tau \int d\mathbf{r}_0 G(\mathbf{r}|\mathbf{r}_0, t - \tau)\varphi(\mathbf{r}_0, \tau). \quad (4.91)$$

На первый взгляд, вычисление свертки в данном выражении является весьма сложной задачей. Однако если провести преобразование Лапласа (либо Фурье) данного выражения, то свертка по времени соответствует простому произведению образов. Свертка по координатам также упрощается, если функции  $f(\mathbf{r}, t)$  и  $\varphi(\mathbf{r})$  являются узкими, в предельной ситуации – дельтаобразными (см. ниже).

При решении уравнения для функции Грина пренебрежем силовым взаимодействием, а также воспользуемся преобразованием Лапласа. Тогда уравнение (4.89) для Лаплас-образа функции Грина (*резольвенты*) принимает вид

$$(s - D\Delta_r)\tilde{G}(r|r_0, s) = \frac{\delta(r - r_0)}{4\pi r r_0}. \quad (4.92)$$

Отметим, что в областях пространства (1)  $R < r < r_0$  и (2)  $r > r_0$  уравнение является однородным (рис. 4.6). Для получения общего решения однородного уравнения заметим, что лапласиан от функции  $f$  можно переписать в виде

$$\Delta_r f = \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial^2}{\partial r^2} (rf). \quad (4.93)$$

Если произвести замену  $f(r) = y(r)/r$  искомой функции, то однородное уравнение диффузии для новой функции  $y(r)$  принимает вид

$$\begin{aligned} \frac{s}{D}y = \frac{\partial^2 y}{\partial r^2} \Rightarrow y(r) &= \exp\left[\pm\sqrt{\frac{s}{D}}r\right] \Rightarrow f(r) \\ &= \frac{c_1}{r} \exp\left[\sqrt{\frac{s}{D}}r\right] + \frac{c_2}{r} \exp\left[-\sqrt{\frac{s}{D}}r\right]. \end{aligned} \quad (4.94)$$

Таким образом, в области (1) функция Грина равна

$$\tilde{G}(r|r_0, s) = G_1 = \frac{a_1}{r} \exp\left[\sqrt{\frac{s}{D}}r\right] + \frac{a_2}{r} \exp\left[-\sqrt{\frac{s}{D}}r\right], \quad (4.95)$$

а в области (2) равна (здесь мы отбрасываем решение с растущей экспонентой)

$$\tilde{G}(r|r_0, s) = G_2 = \frac{a_3}{r} \exp \left[ -\sqrt{\frac{s}{D}} r \right]. \quad (4.96)$$

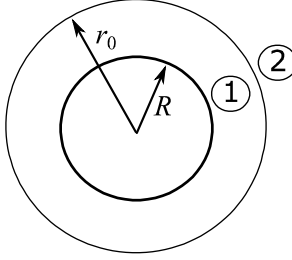


Рис. 4.6. Области пространства, в которых уравнение для функции Грина является однородным

Для нахождения трех неизвестных  $a_1, a_2, a_3$  нам потребуются три условия: (1)  $\partial G_1 / \partial r = 0$  при  $r = R$ ; (2)  $G_1 = G_2$  (непрерывность функции Грина при  $r = r_0$ ); (3)  $\partial G_1 / \partial r - \partial G_2 / \partial r = 1/4\pi D r_0^2$  (скачок производной функции Грина при  $r = r_0$ ). Несколько громоздкие (но в целом очевидные) выкладки дают следующий результат:

$$\tilde{G}(r|r_0, s) = \tilde{G}(r_0|r, s) = \frac{1}{8\pi r r_0 \sqrt{sD}} \times \left[ \exp \left( -\sqrt{\frac{s}{D}} |r - r_0| \right) - \frac{1 - \kappa}{1 + \kappa} \exp \left( -\sqrt{\frac{s}{D}} (r + r_0 - 2R) \right) \right], \quad (4.97)$$

где  $\kappa = \sqrt{sR^2/D} = \sqrt{s\tau_D}$ ; здесь  $\tau_d = R^2/D$  – параметр, дающий характерное время спада функции Грина (время «встречи» реагентов в растворе).

При наличии силового взаимодействия мы должны пользоваться уравнением Смолуховского (4.81), которое также может учесть зависимость коэффициента диффузии от расстояния. При этом уравнение для функции Грина существенно усложняется. Поэтому здесь мы получим функцию Грина только при  $s = 0$  (стационарная функция Грина) для случая  $D = \text{const}$  и для потенциала кулоновского притяжения реагентов, т. е.  $V(r) = -Z_1 Z_2 e^2 / \varepsilon_s r$  (где  $Z_1, Z_2$  – абсолютные величины зарядов реагентов,  $\varepsilon_s$  – диэлектрическая проницаемость среды). Запишем уравнение для функции Грина:

$$\begin{aligned} & D(\nabla \cdot \{\beta \nabla V + \nabla\}) \tilde{G}(\mathbf{r}|\mathbf{r}_0, 0) \\ &= D \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} r^2 \left( \beta \frac{\partial V}{\partial r} + \frac{\partial}{\partial r} \right) \tilde{G}(\mathbf{r}|\mathbf{r}_0, 0) = -\frac{1}{4\pi r r_0} \delta(r - r_0). \end{aligned} \quad (4.98)$$

Выражение для потока также можно записать в несколько ином виде:

$$\frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} r^2 \left( \beta \frac{\partial V}{\partial r} + \frac{\partial}{\partial r} \right) = \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 e^{-\beta V} \frac{\partial}{\partial r} e^{\beta V} \right). \quad (4.99)$$

Введем обозначение  $\beta V(r) = -r_c/r$  (здесь  $r_c = Z_1 Z_2 e^2 \beta / \varepsilon_s = Z_1 Z_2 e^2 / \varepsilon_s k_B T$  – радиус Онзагера) и отметим, что в сферически симметричном случае выражение (4.98) для потока можно переписать в виде

$$\frac{D}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 e^{\frac{r_c}{r}} \frac{\partial}{\partial r} e^{-\frac{r_c}{r}} \right) \tilde{G}(r|r_0, 0) = -\frac{1}{4\pi r r_0} \delta(r - r_0). \quad (4.100)$$

Общее решение такого уравнения можно представить в виде

$$f(r) = c_1 \exp(r_c/r) + c_2. \quad (4.101)$$

Во внутренней области  $R < r < r_0$  (рис. 4.6), из отсутствия потока реагентов на контакте имеем  $\tilde{G}(r|r_0, 0) = G_1 = a_1 \exp(r_c/r)$ , а во внешней области  $r > r_0$  имеем  $\tilde{G}(r|r_0, 0) = G_2 = a_2 \exp(r_c/r) + a_3$ . Условия непрерывности функции Грина и скачка ее производной при  $r = r_0$  дают нам связи между коэффициентами, наконец, при  $r \rightarrow \infty$  функция Грина стремится к нулю, т. е.  $a_1 + a_2 = 0$ . Данные условия позволяют получить следующее выражение:

$$\tilde{G}(r|r_0, 0) = \begin{cases} \frac{1}{4\pi D r_c} (1 - e^{-r_c/r_0}) e^{r_c/r}, & r < r_0 \\ \frac{1}{4\pi D r_c} \left( e^{\frac{r_c}{r}} - 1 \right), & r > r_0. \end{cases} \quad (4.102)$$

В заключение отметим, что при перестановке аргументов  $r$  и  $r_0$  функция Грина изменяется следующим образом:

$$\tilde{G}(r|r_0, s) e^{-\beta V(r_0)} = \tilde{G}(r_0|r, s) e^{-\beta V(r)}. \quad (4.103)$$

Данное соотношение фактически выражает принцип детального баланса, так как экспоненты  $\exp(-\beta V(r_0))$  и  $\exp(-\beta V(r))$  являются равновесными функциями распределения при старте из  $r$  и  $r_0$ . Заметим, что из (4.103) и условия нормировки функции Грина следует (согласно свойствам стационарного Марковского процесса) условие стационарности:

$$\int \tilde{G}(r|r_0, s) e^{-\beta V(r_0)} d\mathbf{r} = \frac{1}{s} e^{-\beta V(r)}. \quad (4.104)$$

Поскольку принцип детального баланса является общим принципом, данное соотношение перестановки справедливо для произвольного потенциала  $V(r)$ .

### Дополнительные вопросы

[1] Поясните, почему при решении уравнения диффузии для пары частиц правомерен переход к относительному движению и движения центра пары. Почему коэффициент относительной диффузии равен сумме коэффициентов диффузии частиц? Чему равен коэффициент диффузии для движения центра пары? Возможно ли аналогичное упрощенное рассмотрения диффузии для трех и более частиц?

⋈ [2] Поясните физический смысл радиуса Онзагера.

### 4.3. Теория элементарного акта

#### *А. Элементарный акт переноса энергии*

Хотя перенос энергии не является в полном смысле реакцией, его можно рассматривать как удобную и простую модель такой реакции, моделирующей ее некоторые важные особенности. Вообще, в дальнейшем под реакцией мы будем понимать изменение исходного состояния реагентов независимо от того, осуществляется молекулярная перестройка исходной системы или нет.

Пусть состояния свободных донора и акцептора характеризуются волновыми функциями  $\varphi_0^D$  и  $\varphi_0^A$  в основном и  $\varphi_1^D$  и  $\varphi_1^A$  в возбужденном состояниях. При рассмотрении переноса энергии электронного возбуждения в газах, как указывалось, исследуется динамический переход между двумя квазирезонансными состояниями  $\psi_1 = \varphi_1^D \varphi_0^A$  и  $\psi_2 = \varphi_0^D \varphi_1^A$  под действием взаимодействия. На больших расстояниях перенос энергии между донором и акцептором обусловлен электрическим диполь-дипольным взаимодействием, а на малых расстояниях (при перекрывании волновых функций донора и акцептора) – обменным взаимодействием. При наличии взаимодействия со средой перенос энергии становится необратимым благодаря диссипативным процессам. Для описания переноса энергии в случае рассматриваемой двухуровневой системы обычно феноменологически вводятся два времени релаксации: «продольное»  $T_1$  и «поперечное»  $T_2$ . Время  $T_1$  продольной релаксации характеризует изменение диагональных элементов матрицы плотности, – населенностей – вследствие излучательных и безызлучательных переходов. Время  $T_2$  описывает релаксацию недиагональных элементов, т. е. время разрушения фазовой когерентности состояний. Поперечная релаксация стремится обратить в ноль фазовые элементы матрицы плотности, в то время как продольная – восстановить равновесную населенность состояний  $\rho_{ii}^{eq}$ .

Введем матрицу плотности в базисе состояний  $|\psi_1\rangle$  и  $|\psi_2\rangle$ . Обозначим времена продольной релаксации донора и акцептора за  $\tau_D$  и  $\tau_A$ , считая, что релаксация обусловлена спонтанным переходом возбужденных молекул в основное состояние. Тогда для элементов матрицы плотности имеем

$$\begin{cases} \dot{\rho}_{11} = \frac{1}{i\hbar} (V_{12}\rho_{21} - V_{21}\rho_{12}) - \frac{1}{\tau_D} \rho_{11} \\ \dot{\rho}_{22} = \frac{1}{i\hbar} (V_{21}\rho_{12} - V_{12}\rho_{21}) - \frac{1}{\tau_A} \rho_{22} \\ \dot{\rho}_{12} = \frac{1}{i\hbar} V_{12}(\rho_{22} - \rho_{11}) - \frac{1}{T_2} \rho_{12} + \frac{\Delta E}{i\hbar} \rho_{12} \\ \dot{\rho}_{21} = \frac{1}{i\hbar} V_{21}(\rho_{11} - \rho_{22}) - \frac{1}{T_2} \rho_{21} - \frac{\Delta E}{i\hbar} \rho_{21} \end{cases} \quad (4.105)$$

Решение данной системы уравнений в общем случае громоздко и полезно рассмотреть несколько частных случаев.

1. Сильное взаимодействие (и  $\Delta E = 0$ ):

$$\Omega = \frac{2|V_{12}|}{\hbar} \gg \frac{1}{\tau_D}, \frac{1}{\tau_A}, \frac{1}{T_2}. \quad (4.106)$$

В этом случае можно полностью пренебречь диссипативными процессами. Разрешая уравнения относительно  $\rho_{11}$  с учетом  $\rho_{11} + \rho_{22} = 1$  (сохранение следа матрицы плотности), получим

$$\ddot{\rho}_{11} + \Omega^2 \rho_{11} = \text{const}, \quad (4.107)$$

т. е. имеют место осцилляции населенностей, соответствующие обычной нутации при слабом взаимодействии со средой. Такие осцилляции подробно обсуждались в разделе 2.1.

2. Наиболее интересный случай  $\tau_A \ll T_2 \ll \tau_D$ ,  $\Omega^{-1}$  соответствует ситуации *необратимого переноса энергии*. В этом случае скорость разрушения фазовой когерентности и дезактивации акцептора столь велики, что можно положить  $\rho_{22} \approx 0$ ,  $\dot{\rho}_{12} = \dot{\rho}_{21} \approx 0$ . Тогда, разрешая систему (4.105) относительно  $\rho_{12}$  и  $\rho_{21}$ , получим

$$\frac{d}{dt} \rho_{11} + \left( \frac{1}{\tau_D} + W \right) \rho_{11} = 0 \Rightarrow \rho_{11}(t) = \exp \left( -\frac{t}{\tau_D} - Wt \right), \quad (4.108)$$

где величина

$$W = \frac{2|V_{12}|^2 T_2 / \hbar^2}{1 + \left( \frac{\Delta E T_2}{\hbar} \right)^2} \quad (4.109)$$

есть скорость реакции или вероятность необратимого переноса энергии в единицу времени.

Величина  $W$  – вероятность элементарного акта переноса энергии с донора на акцептор (вероятности тушения) – зависит от расстояния  $r$  между донором и акцептором из-за зависимости от расстояния матричного элемента взаимодействия. При *обменном* переносе энергии (*механизм Декстера*) имеем для возмущения



$$V(r) = V_0 \exp\left(-\frac{r}{2L}\right) = V_m \exp\left(-\frac{r-R}{2L}\right). \quad (4.110)$$

Тогда для скорости переноса получаем спадающую по экспоненте с ростом  $r$  вероятность элементарного акта:

$$W(r) = W_0 \exp\left(-\frac{r}{L}\right) = W_m \exp\left(-\frac{r-R}{L}\right). \quad (4.111)$$

При *диполь-дипольном* переносе энергии (*механизм Фёрстера*) получаем

$$V(r) = V_m \left(\frac{R}{r}\right)^3 \Rightarrow W(r) = \frac{a}{r^6} = W_m \left(\frac{R}{r}\right)^6. \quad (4.112)$$

В обоих случаях  $V_m$  – значение матричного элемента на минимальном расстоянии  $R$  между донором и акцептором. Также в обоих случаях скорость реакции пропорциональна перекрыванию спектра эмиссии донора и спектра поглощения акцептора; в случае ферстеровского переноса энергии скорость реакции также зависит от относительной ориентации переходных дипольных моментов донора (при эмиссии) и акцептора (при поглощении).

Отметим, что эффективность ферстеровского переноса энергии ( $FRET = \text{Förster Resonant Energy Transfer}$ ) определяется как

$$\eta_{FRET} = \frac{W}{W + 1/\tau_D} = \frac{R_f^6}{R_f^6 + r^6}. \quad (4.113)$$

Здесь  $R_f = (a\tau_D)^{1/6}$  – ферстеровский радиус, т. е. характерное расстояние, при котором эффективность переноса энергии равна  $\frac{1}{2}$ . Измерения величины  $\eta_{FRET}$  позволяют определить расстояния между молекулами донора и акцептора. Данный метод широко применяется в материаловедении, химии полимеров, молекулярной и структурной биологии и т. д. Для исследования FRET используются молекулы с флуоресцентными метками, как эндогенными, так и экзогенными; FRET может быть использован для измерения межмолекулярных расстояний на нанометровой шкале расстояний.

### Дополнительные вопросы

[1] Объясните, почему скорость реакции переноса энергии зависит от перекрывания спектра эмиссии донора и спектра поглощения акцептора.

## Б. Сольватация

Далее перейдем к описанию элементарного акта другого важного процесса – *переноса электрона*. При этом для пояснения ряда идей, используемых при построении теории переноса электрона, сначала рассмотрим другой важный и в то же время более простой процесс –

сольватацию. В обоих случаях происходит существенное перераспределение зарядов, вызывающее последующую перестройку (переориентацию) молекул растворителя. Поэтому во всех случаях необходимо рассматривать конфигурацию растворителя вокруг реагентов и продуктов реакции – на всех схемах помимо реагирующих частиц мы также будем изображать дипольные молекулы растворителя.

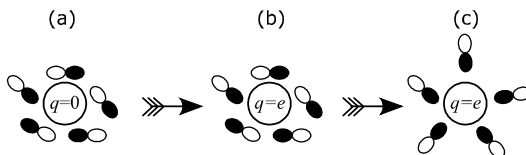


Рис. 4.7. Конфигурация молекул растворителя (изображены в виде «гантелей»): (a) в начальном равновесном состоянии; (b) после внезапного изменения заряда; (c) после установления равновесия в присутствии электрического поля

При описании сольватации рассмотрим следующую ситуацию (рис. 4.7). Пусть в растворе присутствуют нейтральные молекулы, которые внезапно приобретают заряд  $q = +e$ , например в результате фотоионизации. После этого дипольные молекулы растворителя (который считается полярным) стремятся переориентироваться вдоль направления поля. При этом непосредственно после фотоионизации ориентация молекул растворителя не успевает измениться, т. е. их дипольные моменты ориентированы случайным образом (перестройка окружения происходит медленнее фотоионизации). Далее, в процессе (b)→(c) происходит сольватация, т. е. стабилизация заряженной молекулы и установление нового равновесного распределения молекул растворителя. Обозначим как  $E_a, E_b, E_c$  энергии состояний (a,b,c); тогда разность  $(E_b - E_a)$  соответствует вертикальной энергии ионизации, а  $(E_c - E_a)$  – адиабатической энергии ионизации. При этом обе величины могут быть определены экспериментально:  $(E_b - E_a)$  – как частота соответствующей линии в спектре поглощения, а  $(E_c - E_a)$  – из калориметрических измерений. Более того, применение лазерного импульсного фотолиза позволяет наблюдать за процессом сольватации в реальном времени, отслеживая изменения спектра эмиссии иона. Наконец, величина  $(E_b - E_c)$  называется *энергией реорганизации* растворителя.

Вычислим энергию сольватации иона, т. е. работу, которую нужно затратить для помещения иона из вакуума в среду. Для этого мы воспользуемся простейшей моделью Борна и будем считать, что ион является сферой с радиусом  $a$  и зарядом  $e$ ; среду (растворитель) будем считать диэлектрическим континуумом. В среде на расстоянии  $r$  от центра сферы электростатический потенциал равен  $e/\epsilon_s r$ . Работа по изменению

заряда иона от величины  $\lambda e$  до  $(\lambda + d\lambda)e$ , где параметр  $0 < \lambda < 1$ , равна  $dA = (\lambda e/\varepsilon_e a) \cdot (ed\lambda)$ , поэтому полная работа, т. е. интеграл от  $dA$  по параметру  $\lambda$ , равна  $e^2/2\varepsilon_s a$ . Для вычисления энергии сольватации нужно отнять энергию, потраченную на то, чтобы зарядить сферу в вакууме:

$$E_{solv} = -\frac{e^2}{2a} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon_s}\right). \quad (4.114)$$

### Дополнительные вопросы

[1] Выведите формулу Кирквуда для энергии сольватации дипольной молекулы:  $E_{solv} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{\varepsilon_s - 1}{\varepsilon_s + 1/2} \cdot \frac{d}{a^3}$  (здесь  $d$  – электрический дипольный момент молекулы).

## В. Диэлектрическая релаксация в рамках модели Дебая

Теперь рассмотрим подробнее динамику сольватации. При описании этого процесса, т. е. релаксации среды к новому распределению зарядов, мы будем считать среду диэлектрическим континуумом и определим ее диэлектрическую проницаемость  $\varepsilon(\omega)$ . Кроме того, мы применим приближение линейного отклика среды на возмущение.

В случае фотоионизации в момент времени  $t = 0$  скачком меняется распределение зарядов:  $\rho_1(\mathbf{r}) \rightarrow \rho_2(\mathbf{r})$ , при этом, так как  $\text{div} \mathbf{D} = 4\pi\rho(\mathbf{r})$ , также скачком меняется вектор электрической индукции (а не напряженность поля  $\mathbf{E}$ ):  $\mathbf{D}_1(\mathbf{r}) \rightarrow \mathbf{D}_2(\mathbf{r})$ . После этого происходит релаксация поляризации среды, при описании которой будем считать, что существует два вклада в поляризацию: электронная поляризация  $\mathbf{P}_e$  и ядерная поляризация  $\mathbf{P}_n$ . При этом в большинстве случаев можно считать, что электроны быстро подстраиваются под изменение распределения зарядов, тогда как ядерная поляризация релаксирует существенно медленнее. Здесь мы будем полагать, что при фотоионизации изменение  $\mathbf{P}_e$  происходит мгновенно.

При описании диэлектрической релаксации необходимо определить функцию  $\varepsilon(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t')$ , которая дает связь между  $\mathbf{D}(\mathbf{r}, t)$  и  $\mathbf{E}(\mathbf{r}', t')$ . Для простоты будем считать, что  $\varepsilon(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') = \varepsilon(t - t')\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$  (локальный отклик в пространстве), кроме того, будем считать диэлектрическую проницаемость скаляром (вообще говоря,  $\varepsilon$  – это тензор),  $\mathbf{D}$  и  $\mathbf{E}$  также будем считать скалярами (т. е. рассматривать соответствующие компоненты векторов). Тогда связь  $D$  и  $E$  можно записать в виде

$$D(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^t \varepsilon(t - t') E(\mathbf{r}, t') dt'. \quad (4.115)$$

Временное преобразование Фурье данного уравнения дает для соответствующих образов:

$$\tilde{D}(\mathbf{r}, \omega) = \check{\varepsilon}(\omega) \check{E}(\mathbf{r}, \omega); \quad \check{\varepsilon}(\omega) = \int_0^\infty e^{-i\omega t} \varepsilon(t) dt. \quad (4.116)$$

Далее, будем считать, что функция  $\varepsilon(t)$  содержит два вклада:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_e \delta(t + 0) + \varepsilon'(t). \quad (4.117)$$

Здесь первый вклад соответствует быстрой релаксации электронной поляризации (соответственно,  $\varepsilon_e$  – диэлектрическая проницаемость, определяемая электронной поляризацией);  $\varepsilon'(t)$  определяется откликом ядерной поляризации на изменение распределения зарядов. Зависимость  $\varepsilon$  от частоты может быть определена из экспериментов по исследованию диэлектрической релаксации среды. Модель Дебая для диэлектрической релаксации предполагает экспоненциальный спад  $\varepsilon'(t)$  с временем  $\tau_d$ :

$$\varepsilon'(t) = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_e}{\tau_d} \exp\left(-\frac{t}{\tau_d}\right) \Rightarrow \check{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_e + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_e}{1 + i\omega\tau_d}. \quad (4.118)$$

Здесь  $\varepsilon_s$  – статическая диэлектрическая проницаемость. Данное выражение дает  $\check{\varepsilon}(\omega) \xrightarrow{\omega \rightarrow 0} \varepsilon_s$  и  $\check{\varepsilon}(\omega) \xrightarrow{\omega \rightarrow \infty} \varepsilon_e$  в полном соответствии с нашими предположениями. Для связи между индукцией и напряженностью поля получаем

$$D(t) = \varepsilon_e E(t) + \int_{-\infty}^t \varepsilon'(t - t') E(t') dt'. \quad (4.119)$$

Дифференцирование данного уравнения дает следующий результат:

$$\frac{dD(t)}{dt} = \varepsilon_e \frac{dE(t)}{dt} + \varepsilon'(0)E(t) + \int_{-\infty}^t \frac{d\varepsilon'(t - t')}{dt} E(t') dt'. \quad (4.120)$$

Отметим, что интегральный член, согласно (4.118) и (4.119), равен

$$-\frac{1}{\tau_d} \int_{-\infty}^t \varepsilon'(t - t') E(t') dt' = -\frac{1}{\tau_d} (D(t) - \varepsilon_e E(t)). \quad (4.121)$$

В случае фотоионизации при  $t = 0$  скачкообразно меняется  $D(t)$ :

$$D(t) = \begin{cases} 0, & t < 0 \\ D_0, & t \geq 0. \end{cases} \quad (4.122)$$

Тогда при  $t \geq 0$

$$\frac{dE}{dt} = -\frac{1}{\tau_d} \cdot \frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_e} \left( E - \frac{D_0}{\varepsilon_s} \right). \quad (4.123)$$

Решение данного уравнения дает следующий результат:

$$E(t) = \frac{1}{\varepsilon_s} D_0 + \left( \frac{1}{\varepsilon_e} - \frac{1}{\varepsilon_s} \right) D_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_L}\right), \quad (4.124)$$

где

$$\tau_L = \frac{\varepsilon_e}{\varepsilon_s} \tau_d \quad (4.125)$$

– время продольной релаксации растворителя (т. е. фактическое время релаксации поляризации), которое может весьма существенно отличаться от  $\tau_d$ , описывающего частотную зависимость  $\epsilon''(\omega)$  (данное время можно определить из дополнительных экспериментов). Например, для воды  $\epsilon_e/\epsilon_s \approx 1/40$ , т. е. время  $\tau_L$  примерно в 40 раз короче  $\tau_d$ . В целом отметим, что присутствуют два вклада в диэлектрическую релаксацию среды, учитываемые константами  $\epsilon_e$  и  $\epsilon_s$ . Величина  $\tau_L$  дает характерное время сольватации.

### Дополнительные вопросы

[1] При отсутствии электронных степеней свободы  $\epsilon_s$  определяется исключительно вкладом от ядерных степеней свободы  $\epsilon_n$ . Объясните, почему в реальных системах не выполняется соотношение  $\epsilon_s = \epsilon_e + \epsilon_n$ .

## Г. Неадиабатический перенос электрона, теория Маркуса

Реакция переноса электрона является одной из важнейших химических реакций и играет важную роль, например, при фотосинтезе и дыхании организмов. При переносе электрона важную роль играет среда (как правило, полярный растворитель): в ходе реакции переноса электрона существенно меняется поляризация растворителя вблизи донора и акцептора электрона.

При описании элементарного акта реакции переноса электрона необходимо принимать во внимание следующие обстоятельства:

- при переносе электрона не происходят формирование и разрыв химических связей;
- при этом имеет место существенное перераспределение зарядов;
- имеются две характерные шкалы времен для движения легкого электрона и тяжелых ядер.

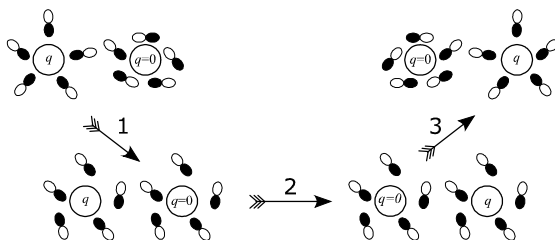


Рис. 4.8. Схема переноса электрона в рамках теории Маркуса. Вверху показаны начальное и конечное состояния, однако прямой переход между ними невозможен (так как требует одновременно переноса электрона и движения ядер). Перенос электрона включает следующие шаги: 1 – приготовление конфигурации растворителя; 2 – перенос электрона при оптимальной поляризации; 3 – релаксация поляризации растворителя

Последнее обстоятельство позволяет пользоваться адиабатическим приближением, кроме того, в силу *принципа Франка – Кондона*, можно считать, что электронные переходы происходят при неизменном положении ядер. Данные соображения уже позволяют установить важную закономерность протекания реакций переноса электрона. Во-первых, поскольку распределение зарядов, в частности конфигурации молекул растворителя, до и после переноса электрона существенно различается, перескок электрона возможен только *после* соответствующей перестройки молекулярного окружения. В противном случае в системе также может не сохраняться энергия: избыточная энергия фактически равна *энергии реорганизации* (в случае, рассмотренном в предыдущем параграфе, это обстоятельство не является проблемой, так как избыточная энергия в системе возникает из-за поглощения фотона).

Таким образом, в силу адиабатического приближения и принципа Франка – Кондона реакция переноса электрона может протекать только следующим образом (рис. 4.8): для протекания реакции необходима реорганизация молекулярного окружения донора и акцептора, а «легкий» электрон может перескакивать с донора на акцептор только в определенной молекулярной конфигурации, а именно только при условии сохранения полной энергии системы. Это означает, что перенос электрона происходит при пересечении ППЭ реагентов и продуктов, при этом координатой реакции является вовсе не координата электрона, а некоторая обобщенная координата молекулярного окружения — «*координата растворителя*».

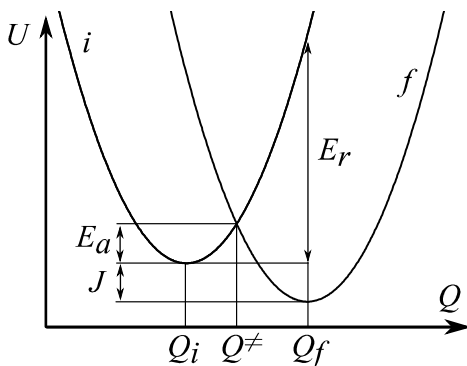


Рис. 4.9. Термы начального и конечного состояний переноса электрона в одногармоническом приближении

Рассмотрим перенос электрона в простейшей модели, в рамках которой конфигурацию растворителя можно описать при помощи одной координаты  $Q$ . Будем считать, что термы начального и конечного

состояния системы можно записать в одногармоническом приближении (рис. 4.9):

$$U_i(Q) = \frac{\mu\omega^2}{2}(Q - Q_i)^2, \quad U_f(Q) = \frac{\mu\omega^2}{2}(Q - Q_f)^2 - J. \quad (4.126)$$

Здесь  $J$  – тепловой эффект реакции;  $\mu$  и  $\omega$  – эффективная масса и частота. Отметим, что для данной энергетической схемы можно определить энергию реорганизации как

$$E_r = \frac{\mu\omega^2}{2}(Q_i - Q_f)^2. \quad (4.127)$$

Таким образом, «вертикальное расщепление» парабол определяется тепловым эффектом реакции, а «горизонтальное расщепление» – величиной энергии реорганизации. Поскольку реакция переноса электрона может протекать только в окрестности пересечения термов, определим положение такой точки пересечения  $Q^\ddagger$  и высоту активационного барьера:

$$U_i(Q^\ddagger) = U_f(Q^\ddagger) \Rightarrow Q^\ddagger = \frac{\frac{\mu\omega^2}{2}(Q_f^2 - Q_i^2) - J}{\mu\omega^2(Q_f - Q_i)}. \quad (4.128)$$

Величина  $U_i(Q^\ddagger)$  равна энергии активации для прямого процесса:

$$E_a = \frac{(J - E_r)^2}{4E_r}. \quad (4.129)$$

Для вычисления константы скорости реакции можно воспользоваться результатом (4.12) для ТПС с учетом неадиабатических переходов. Поскольку  $|\Delta F| = \mu\omega^2(Q_f - Q_i)$ , получаем

$$\begin{aligned} k &= \frac{\omega V^2}{\hbar |\Delta F|} \sqrt{\frac{2\pi\mu}{k_B T}} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \\ &= \frac{V^2}{\hbar} \sqrt{\frac{\pi}{E_r k_B T}} \exp\left(-\frac{(J - E_r)^2}{4E_r k_B T}\right). \end{aligned} \quad (4.130)$$

Из данной формулы следует, что в рассмотренном случае классического движения «тяжелой» подсистемы существенным фактором, определяющим вероятность переноса, помимо обменного матричного элемента  $V$  является также экспоненциально малая вероятность нахождения системы вблизи точки пересечения термов. Если  $J < E_r$ , то активационный барьер уменьшается с уменьшением величины  $E_r$  и скорость реакции возрастает. Если  $J = E_r$ , то терм конечного состояния пересекает терм начального в точке равновесного положения последнего. В этом случае  $E_a = 0$ , и скорость переноса электрона максимальна. При дальнейшем уменьшении  $E_r$  энергия активации вновь возрастает, приводя к уменьшению вероятности. Кроме того, при увеличении теплового эффекта реакции скорость реакции сначала растет, затем достигает

максимума (безактивационная реакция), а затем уменьшается. Область  $J < E_r$  называют *нормальной областью*, а область  $J > E_r$  – *инвертированной областью*. Экспериментальное обнаружение инвертированной области стало блестящим подтверждением теории Маркуса. Что касается энергии реорганизации, то в модели диэлектрического континуума она может быть рассчитана по формуле (Приложение 3)

$$E_r = \left( \frac{1}{\varepsilon_e} - \frac{1}{\varepsilon_s} \right) \left( \frac{1}{2R_A} + \frac{1}{2R_D} - \frac{1}{R_{AD}} \right) (\delta q)^2. \quad (4.131)$$

Здесь  $R_A$  и  $R_D$  – радиусы сферических молекул донора и акцептора,  $R_{AD}$  – расстояние между ними,  $\delta q$  – величина перенесенного заряда. Мы видим, что энергия реорганизации, определяемая фактором  $(1/\varepsilon_e - 1/\varepsilon_s)$  (*фактор Пекара*), зависит от статической и электронной диэлектрической проницаемости.

Заметим, что зависимость вероятности  $W(R_{AD})$  переноса электрона от расстояния в большинстве случаев определяется преимущественно резкой зависимостью матричного элемента  $V$  от расстояния, которая близка к экспоненциальной. Рассмотрим данную зависимость несколько подробнее и, наконец, разберемся, как движется электрон во время реакции.

В равновесии электрон локализован на доноре (либо акцепторе), т. е. он находится в потенциальной яме. Перенос электрона из одной ямы в другую возможен при совпадении его энергии в обоих состояниях, т. е. в переходном состоянии вблизи точки пересечения термов реагентов и продуктов реакции. При этом перескок электрона между ямами осуществляется за счет туннельного эффекта, т. е. его вероятность определяется перекрыванием волновых функций. Вероятность переноса электрона можно оценить как (см. (1.35))

$$\begin{aligned} P_t &\propto \exp \left( -\frac{2}{\hbar} \int dx \sqrt{2m_e(U(x) - E)} \right) \\ &\approx \exp \left( -\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m_e I_D} R_{AD} \right) = \exp(-\zeta R_{AD}). \end{aligned} \quad (4.132)$$

Величина  $\zeta$  определяется глубиной уровня в яме, т. е. потенциалом ионизации донора  $I_D$ :

$$\zeta = \frac{2}{\hbar} \sqrt{2m_e I_D}. \quad (4.133)$$

Характерные расстояния, на которых спадает  $W(R_{AD})$ , составляют примерно 1 Å. В случае переноса электрона на большие расстояния вступают в действие либо механизм «*суперобмена*» (делокализация электрона по промежуточным состояниям), либо *прыжковый* механизм (последовательный перенос электрона между несколькими положениями).



### Дополнительные вопросы

[1] Выведите формулу Веллера для теплового эффекта реакции  $D^* + A \rightarrow D^+ + A^-$ :  $J = \Delta E_{00} - E_{ox}(D \rightarrow D^+) + E_{red}(A \rightarrow A^-) + \frac{e^2}{\epsilon_s R_{AD}}$  (здесь  $\Delta E_{00}$  – энергия возбуждения  $D^*$ ,  $E_{ox}(D \rightarrow D^+)$  – потенциал окисления  $D^+$ ,  $E_{red}(A \rightarrow A^-)$  – потенциал восстановления  $A^-$ ).

[2] Объясните, почему для случая вырожденного электронного обмена  $A^- + A \rightarrow A + A^-$  переходному состоянию отвечает конфигурация молекул растворителя, совпадающая с равновесной для зарядов  $-e/2$  для обоих реагентов.

### Д. Адиабатический перенос электрона, теория Крамерса

При увеличении матричного элемента  $V$  неадиабатический перенос уступает место адиабатическому. Если верхний адиабатический терм отстоит достаточно далеко от нижнего, задача сводится к рассмотрению движения по нижнему адиабатическому терму. Данная ситуация, как правило, рассматривается в рамках теории Крамерса.

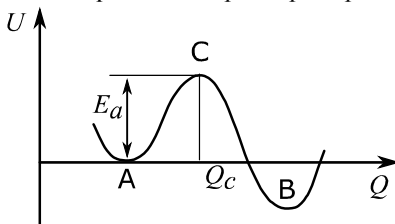


Рис. 4.10. Адиабатический терм в задаче Крамерса

Однако, в отличие от газов, в рассматриваемом случае движение по адиабатическому терму не является чисто динамическим. Крамерс предположил, что изменение функции распределения  $P(Q, v, t)$  в пространстве  $Q$  и  $v$  определяется уравнением Фоккера – Планка, описывающем движение в потенциале  $U(Q)$  при наличии трения, с коэффициентом  $\gamma$ .

Уравнение Фоккера – Планка следует решать при начальных условиях, соответствующих нахождению системы, движущейся с некоторой скоростью, в окрестности точки  $A$  (соответствует начальным реагентам). Для определения вероятности реакции необходимо рассчитать поток в точке  $C$  (переходное состояние), усредненный по равновесным начальным состояниям. В окрестностях точек  $A$  и  $C$ , т. е. точек минимума и максимума  $U(Q)$ , потенциал представляется в виде

$$U_A(Q) = \frac{\mu\omega_0^2}{2} Q^2, \quad U_C(Q) = E_a - \frac{\mu(\omega')^2}{2} (Q - Q_c)^2, \quad (4.134)$$

где  $E_a$  – высота потенциального барьера. Отметим, что по сравнению с предыдущим случаем следует уменьшить  $E_a$  на величину  $|V|$  (поскольку возмущение становится существенным, приводя к расталкиванию термов).

Однако даже при такой конкретизации потенциала общее решение уравнения Фоккера – Планка затруднительно. Крамерс рассмотрел случай сильной и промежуточной силы трения, достаточной для восстановления нарушенного переходом равновесия. В этом случае можно ограничиться квазистационарным решением уравнения Фоккера – Планка и, отождествляя скорость реакции с потоком через вершину барьера в сторону продуктов реакции, получить

$$W = \frac{\gamma\omega_0}{4\pi\omega'} \left[ \sqrt{1 + \frac{4(\omega')^2}{\gamma^2}} - 1 \right] \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right). \quad (4.135)$$

В случае *сильного трения*,  $\gamma \gg 2\omega'$ , и *промежуточного трения*,  $\gamma \ll 2\omega'$ , получаем

$$W = \begin{cases} \frac{\omega_0\omega'}{2\pi\gamma} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), & \gamma \gg 2\omega' \\ \frac{\omega_0}{2\pi} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), & \gamma \ll 2\omega'. \end{cases} \quad (4.136)$$

Первый результат может быть получен и путем непосредственной редукции уравнения к уравнению Смолуховского, описывающего пространственную диффузию с коэффициентом  $D = k_B T / \mu\gamma$  в потенциале  $U(Q)$ . Второй результат соответствует ТПС – считаем, что реагент А состоит из одного гармонического осциллятора с энергией  $\hbar\omega_0 \ll k_B T$ , а переходное состояние С не имеет степеней свободы. Действительно, в данном случае

$$\chi = 1, \quad Z^\# = 1, \quad Z = \frac{k_B T}{\hbar\omega_0}, \quad (4.137)$$

так что подстановка данных параметров в формулу ТПС для константы скорости дает второй результат в (4.136). Отметим, что в случае сильного трения скорость реакции меньше результата ТПС для скорости реакции, поскольку столкновения с растворителем вызывают многократное прохождение через вершину барьера в обоих направлениях. В результате поток изображающих точек через критическую поверхность уменьшается, равно как и скорость реакции.

Выражение для промежуточного трения не применимо в случае *слабого трения*, не способного восстановить равновесие, особенно в вершине барьера. Тем не менее, Крамерс решил и эту проблему при  $E_a \gg k_B T$ , преобразовав уравнение Фоккера – Планка к уравнению диффузии в энергетическом пространстве и найдя поток через барьер:

$$W = \frac{\gamma E_a}{k_B T} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (4.138)$$

при  $\gamma \ll \omega_0 \frac{k_B T}{E_a}$ . Отметим, что константа скорости снова оказалась меньше результата ТПС. Это связано с тем, что реакция обедняет высокоэнергетические состояния, а релаксация медленно восстанавливает их населенность (слабое трение также означает, что релаксация к равновесию в системе идет медленно).

Наконец, отметим, что реакции переноса электрона могут протекать в режиме, когда их скорость контролируется релаксацией растворителя. Вообще говоря, скорость реакции переноса электрона рассчитывается по формуле  $1/W = 1/W_{ET} + 1/W_S$ , где  $W_{ET}$  – скорость элементарного акта переноса электрона, вычисленная по теории Маркуса (либо Крамерса), а  $W_S$  – скорость релаксации поляризации растворителя. Дело в том, что для протекания реакции необходима существенная перестройка молекулярного окружения донора и акцептора, поэтому в ситуации, когда скорость такой перестройки мала, мы получаем  $W \approx W_S$  (лимитирующей стадией процесса является его самая медленная стадия). Тогда можно приближенно записать  $W \approx 1/\tau_L$  (где  $\tau_L$  – время продольной релаксации растворителя, ответственной за установления равновесной поляризации). При выводе формул теории Маркуса и теории Крамерса молчаливо предполагалось, что молекулы растворителя всегда находятся в равновесной конфигурации, т. е.  $\tau_L \rightarrow 0$  и  $W_{ET} \ll W_S$ . Однако если  $W_{ET} \sim W_S$ , скорость релаксации растворителя оказывает существенное влияние на протекание реакции. Данная ситуация соответствует *контролю растворителем* реакции переноса электрона.

### Дополнительные вопросы

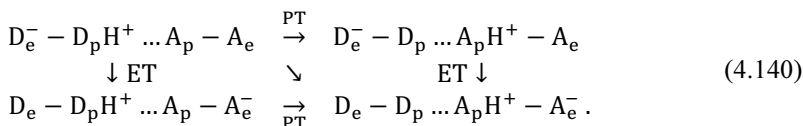
[1] Поясните, каким физическим ситуациям соответствуют случаи сильного и промежуточного трения в модели Крамерса.

### Е. Перенос протона

В завершение раздела о теории элементарного акта кратко отметим, что аналогично переносу электрона могут протекать реакции переноса других «легких» частиц, в частности протона  $H^+$ :



а также реакции одновременного переноса протона и электрона (PCET = proton-coupled electron transfer):



Здесь  $D_e$  и  $D_p$  – донор электрона и протона соответственно, а  $A_e$  и  $A_p$  – акцептор электрона и протона соответственно; горизонтальный путь соответствует *переносу атома водорода*, вертикальный – *переносу электрона*, а диагональный – *одновременному переносу  $e^-$  и  $H^+$* , т. е. PCET. В обоих случаях (перенос атома водорода и PCET), так же как и при переносе электрона, возможно разделение системы на «быструю» и «медленную» подсистемы, при этом скорость реакции лимитируется движением именно медленной подсистемы (молекулярного окружения), а не легкой (т. е. непосредственно протона). Структура теории при этом оказывается несколько сложнее, но в целом имеет много общего с теорией переноса электрона. В зависимости от ситуации реакции переноса протона могут быть описаны при помощи подхода, аналогичного теории Маркуса (в случае неадиабатического переноса), а также при помощи теории Крамерса (в случае адиабатического переноса).

#### 4.4. Теория реакций, зависящих от подвижности реагентов

##### А. Статические реакции

Прежде чем обсуждать кинетику реакций, зависящих от подвижности (диффузионной) реагентов, рассмотрим так называемые *статические реакции*, происходящие без изменения положения реагентов. Разумеется, для протекания таких реакций необходимо, чтобы реакции были неконтактными, т. е. зависимость скорости реакции от расстояния должна описываться некоторой функцией  $W(r)$ , достаточно медленно спадающей при увеличении  $r$ . Данному условию удовлетворяют, например, реакции переноса энергии.

Начнем рассмотрение статических реакций с несколько упрощенного описания. Будем считать, что в некотором объеме  $V$  находятся молекула донора (энергии) и молекулы акцептора, при этом вероятность реакции равна  $W_0$  в объеме  $V_0$  вокруг донора (реакционная зона) и нулю остальном пространстве. Если в системе присутствует только один акцептор, он с вероятностью  $p_{in} = \frac{V_0}{V}$  находится внутри реакционного объема и с вероятностью  $p_{out} = \left(1 - \frac{V_0}{V}\right)$  – вне его. В данном случае вероятность выживания донора в момент времени  $t$  равна

$$p_1(t) = p_{out} + p_{in} \exp(-W_0 t) = 1 - \frac{V_0}{V} (1 - \exp(-W_0 t)). \quad (4.141)$$

Если в системе присутствуют  $N$  акцепторов, каждый из которых реагирует с молекулой донора независимо, то вероятностью выживания дается произведением  $N$  вероятностей:

$$p_N(t) = \left[ 1 - \frac{V_0}{V} (1 - e^{-W_0 t}) \right]^N. \quad (4.142)$$

Теперь перейдем к термодинамическому пределу в (4.142), т. е. устремим к бесконечности  $V$  и  $N$ , сохраняя их отношение, равное концентрации акцепторов:  $c = \frac{N}{V}$ . При этом учтем, что  $\lim_{N \rightarrow \infty} \left( 1 - \frac{\alpha}{N} \right)^N = e^{-\alpha}$  (первый замечательный предел), и получим

$$p(t) = \lim_{N, V \rightarrow \infty} p_N(t) = \exp[-cV_0(1 - e^{-W_0 t})]. \quad (4.143)$$

Таким образом, если в начальный момент времени концентрация доноров равна  $N_0$ , она меняется во времени по закону:

$$N_D(t) = N_0 \exp[-cV_0(1 - e^{-W_0 t})]. \quad (4.144)$$

Интересно, что при  $t \rightarrow \infty$  концентрация не стремится к нулю:

$$N_D(t \rightarrow \infty) = N_0 \exp(-cV_0). \quad (4.145)$$

Данный эффект обусловлен тем, что существует ненулевая вероятность того, что в реакционной зоне не найдется ни одного акцептора. Данная вероятность равна

$$\lim_{N, V \rightarrow \infty} \left( 1 - \frac{V_0}{V} \right)^N = \exp(-cV_0) \quad (4.146)$$

в полном соответствии с результатом (4.145) для  $N_D(t \rightarrow \infty)$ .

Данные результаты можно обобщить для произвольной зависимости  $W(r)$ . Для этого обобщим результат для  $p_1(t)$ , выразив его через интеграл по реакционной зоне  $W(r)$ :

$$p_1(t) = \int_V \exp(-W(r)t) \frac{d\mathbf{r}}{V} \equiv 1 - \frac{1}{V} \int [1 - \exp(-W(r)t)] d\mathbf{r}. \quad (4.147)$$

Далее, для случая  $N$  акцепторов, можно перемножить вероятности и перейти к термодинамическому пределу. Тогда полная вероятность выживания принимает вид

$$p(t) = \exp \left[ -c \int (1 - e^{-W(r)t}) d\mathbf{r} \right]. \quad (4.148)$$

Перепишем интеграл в показателе экспоненты:

$$\int (1 - e^{-W(r)t}) d\mathbf{r} = \int d\mathbf{r} \int_0^t d\tau W(r) e^{-W(r)\tau} = \int_0^t K(\tau) d\tau. \quad (4.149)$$

Для получения последнего равенства мы поменяли порядок интегрирования. Величина  $K(t)$  имеет смысл «константы скорости» (правильнее говорить, коэффициента скорости, поскольку  $K(t)$  зависит от времени) и равна

$$K(t) = \int W(r)n(r,t)dr; \quad (4.150)$$

$$\partial_t n(r,t) = -W(r)n(r,t) \Rightarrow n(r,t) = \exp(-W(r)t).$$

Здесь величина  $n(r,t)$  – функция пространственного распределения акцепторов вокруг молекулы донора. Концентрация молекул донора меняется по следующему закону:

$$N_D(t) = N_0 \exp \left[ -c \int_0^t K(\tau) d\tau \right] \Rightarrow \frac{dN_D}{dt} = -cK(t)N_D(t). \quad (4.151)$$

Рассмотрим, как протекают статические реакции переноса энергии.

В случае механизма Фёрстера  $W(r) = a/r^6$ , тогда

$$n(r,t) = \exp \left( -\frac{at}{r^6} \right), \quad (4.152)$$

а константа скорости равна

$$K(t) = 4\pi a \int_0^\infty \exp \left[ -\frac{at}{r^6} \right] \cdot \frac{dr}{r^4} = \frac{4\pi a}{3} \int_0^\infty \exp(-ax^2t) dx$$

$$= \frac{2\pi}{3} \sqrt{\frac{\pi a}{t}}. \quad (4.153)$$

Для концентрации доноров имеем

$$N_D(t) = N_0 \exp \left[ -\frac{4\pi c}{3} \sqrt{\pi a t} \right]. \quad (4.154)$$

Для механизма Декстера,  $W(r) = W_0 e^{-r/L}$ , можно записать

$$n(r,t) = \exp[-W_0 e^{-r/L} t] \Rightarrow K(t)$$

$$= 4\pi W_0 \int_0^\infty \exp \left[ -\frac{r}{L} - W_0 t \cdot e^{-r/L} \right] r^2 dr$$

$$= 4\pi W_0 L^3 \int_0^1 \exp(-xW_0 t) \ln^2 x dx. \quad (4.155)$$

Ограничимся оценкой данного интеграла на больших временах  $t \gg 1/W_0$ , тогда константа скорости примерно равна

$$K(t) \approx 4\pi L^3 \ln^2(W_0 t) \frac{1}{t}. \quad (4.156)$$

Таким образом, для концентрации доноров получаем

$$N_D(t) = N_0 \exp \left[ -\frac{4\pi c}{3} L^3 \ln^3 W_0 t \right]. \quad (4.157)$$

Видно, что в обоих случаях кинетика развивается существенно нестационарным образом, т. е. кинетика не описывается экспоненциальным спадом. Физическую картину протекания

статистических реакций можно представить следующим образом. Обратим внимание на то, что выражениям для концентрации можно придать вид

$$\frac{N_D(t)}{N_0} = \exp(-cV(t)), \quad V(t) = \frac{4\pi}{3} R_S^3(t), \quad (4.158)$$

дающий, как известно, вероятность не попадания ни одной молекулы акцептора в сферу радиуса  $R_S(t)$ . Этот радиус, который теперь можно интерпретировать как радиус зоны сильного переноса для рассмотренных процессов, есть

$$\begin{aligned} R_S(t) &= (\pi a t)^{\frac{1}{6}} && \text{(дипольное тушение),} \\ R_S(t) &= L \ln(W_0 t) && \text{(обменное тушение)} \end{aligned} \quad (4.159)$$

и с точностью до численного множителя  $\sim 1$  определяется по рецепту

$$W(R_S)t = 1. \quad (4.160)$$

Таким образом, в полном соответствии с простыми физическими соображениями с течением времени в перенос вовлекаются все более удаленные от донора акцепторы энергии или электрона.

#### Дополнительные вопросы

[1] Чему равно предельное значение радиуса зоны сильного переноса при наличии спонтанного распада молекулы донора с характерным временем  $\tau^*$ ?

### **Б. Необратимые реакции $A + B \rightarrow C$ изолированных пар реагентов (геминальные реакции)**

В жидких растворах партнеры, находящиеся по соседству, при отсутствии реакции могут достаточно долго находиться в клетке, а затем расходятся, выходя в объем. Пусть в начальный момент времени  $t = 0$  созданы изолированные от других реагентов пары  $A + B$  с нормированным на единицу распределением  $f(\mathbf{r})$ . Поскольку часто такие пары создаются в результате распада (при радиолизе, фотолизе и т. д.) из «материнской» молекулы, они называются геминальными (от лат. *geminus* – близнецы). Если между частицами пары с координатой  $\mathbf{r}$  с вероятностью  $W(\mathbf{r})$  возможна реакция, то возникает вопрос о полной вероятности реакции  $w(t)$  или о вероятности выживания  $\Omega(t) = 1 - w(t)$  к моменту времени  $t$ . В пределе  $t \rightarrow \infty$  говорят о вероятности  $w_\infty = \lim_{t \rightarrow \infty} w(t)$  стационарной реакции или вероятности выживания,  $\Omega_\infty = \lim_{t \rightarrow \infty} \Omega(t)$  (вероятности избежать реакции – *escape probability*). Ненулевое значение  $\Omega_\infty$  соответствует тому, что партнеры по геминальной паре *выходят в объем* растворителя, т. е. полностью теряют корреляцию друг с другом за

счет диффузионного расхождения. Искомые вероятности можно найти, решая уравнение для парной плотности  $n(\mathbf{r}, t)$ . Действительно,

$$\Omega(t) = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}, t). \quad (4.161)$$

Если проинтегрировать по всему пространству уравнение (4.85) (учитывая начальное условие  $n(\mathbf{r}, 0) = f(\mathbf{r})$ ), можно получить

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{r} \partial_t n(\mathbf{r}, t) &= \partial_t \Omega(t) = - \int d\mathbf{r} W(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}, t) \Rightarrow \\ \Omega(t) &= \int d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) - \int_0^t d\tau \int d\mathbf{r} W(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}, \tau) = 1 - w(t). \end{aligned} \quad (4.162)$$

Таким образом, величина  $w(t)$  равна интегралу по времени от реакционного потока, а сумма  $\Omega(t)$  и  $w(t)$  действительно равна 1. Проведем вычисление данных вероятностей, для этого воспользуемся преобразованием Лапласа, а также будем считать функции  $W(\mathbf{r})$  и  $f(\mathbf{r})$  дельта-образными:

$$W(r) = k_r \frac{\delta(r - R)}{4\pi R^2}, \quad f(r) = \frac{\delta(r - R_0)}{4\pi R_0^2}, \quad (4.163)$$

т. е. реакция происходит на контакте, а пары реагентов стартуют с некоторого расстояния  $R_0 \geq R$ . В данном случае

$$\tilde{w}(s) = \frac{1}{s} k_r \tilde{n}(R, s), \quad (4.164)$$

а для  $\tilde{n}(R, s)$  можно записать (см. (4.91)):

$$\begin{aligned} \tilde{n}(R, s) &= \tilde{G}(R|R_0, s) - k_r \tilde{G}(R|R, s) \tilde{n}(R, s) \Rightarrow \\ \tilde{n}(R, s) &= \frac{\tilde{G}(R|R_0, s)}{1 + k_r \tilde{G}(R|R, s)}. \end{aligned} \quad (4.165)$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} \tilde{w}(s) &= \frac{1}{s} \cdot \frac{k_r \tilde{G}(R|R_0, s)}{1 + k_r \tilde{G}(R|R, s)}, \\ w_\infty = \lim_{s \rightarrow 0} s \tilde{w}(s) &= \frac{k_r \tilde{G}(R|R_0, 0)}{1 + k_r \tilde{G}(R|R, 0)} = 1 - \Omega_\infty. \end{aligned} \quad (4.166)$$

Конкретизируем данное выражение для движения при отсутствии потенциала, т. е.

$$\tilde{G}(R|R, s) = \frac{1}{4\pi RD} = \frac{1}{k_D}, \quad \tilde{G}(R|R_0, s) = \frac{1}{4\pi RD} \cdot \frac{R}{R_0}. \quad (4.167)$$

Здесь  $k_D = 4\pi RD$  — диффузионная константа скорости (в чем мы убедимся несколько позже). Таким образом,

$$w_\infty = \frac{k_r/k_D}{1 + k_r/k_D} \cdot \frac{R}{R_0}. \quad (4.168)$$

Из данного результата можно получить вероятность хотя бы одного диффузионного контакта реагентов при старте из точки  $R_0$ .



Действительно, при  $k_r/k_D \rightarrow \infty$  каждый контакт приводит к реакции, поэтому вероятность реакции равна вероятности хотя бы одного контакта. Для обеих вероятностей получаем

$$w_\infty = \frac{R}{R_0}. \quad (4.169)$$

Данный результат уже приводился выше при обсуждении особенностей протекания реакций в жидкой фазе.

При  $R_0 = R$  (старт с контакта) для стационарной вероятности рекомбинации получаем

$$w_\infty = p = \frac{k_r}{k_r + k_D}. \quad (4.170)$$

Данный результат имеет простую интерпретацию: скорость реакции пропорциональна  $k_r$ , а скорость диффузионного расхождения реагентов равна  $k_D$ . Таким образом,  $w_\infty$  дается отношением скорости рекомбинации к суммарной скорости данных процессов. Разумеется,  $\Omega_\infty = 1 - p = k_D/(k_r + k_D)$ , а данный результат интерпретируется аналогичным образом.

Теперь рассмотрим временное поведение вероятности диффузионно-контролируемой геминальной рекомбинации (т. е.  $k_r \gg k_D$ ), если при  $t = 0$  реагенты находятся на расстоянии  $R_0 > R$ . Тогда

$$\begin{aligned} \tilde{w}(s) &= \frac{1}{s} \cdot \frac{\tilde{G}(R|R_0, s)}{\tilde{G}(R|R, s)} = \frac{1}{s} \cdot \frac{R}{R_0} \exp \left[ -\sqrt{\frac{s}{D}} (R_0 - R) \right] \\ &= \frac{w_\infty}{s} \exp \left[ -\sqrt{\frac{s}{D}} (R_0 - R) \right]. \end{aligned} \quad (4.171)$$

Можно восстановить временной оригинал данного выражения

$$\begin{aligned} w(t) &= w_\infty \operatorname{erfc} \left[ \frac{R_0 - R}{2\sqrt{Dt}} \right] = w_\infty \left( 1 - \operatorname{erf} \left[ \frac{R_0 - R}{2\sqrt{Dt}} \right] \right), \\ \operatorname{erf}(x) &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-t^2) dt. \end{aligned} \quad (4.172)$$

Таким образом, с течением времени вероятность геминальной рекомбинации монотонно возрастает от нуля до значения  $w_\infty$ , приближаясь к этому пределу по закону

$$w(t) \approx w_\infty \left( 1 - \frac{R_0 - R}{\sqrt{\pi Dt}} \right). \quad (4.173)$$

Результаты для вероятности выживания можно обобщить для случая силового взаимодействия между реагентами. Подставим функцию Грина (4.102) при наличии потенциала кулоновского притяжения, тогда при  $R_0 = R$  получим

$$w_{\infty} = \frac{k_r \exp(r_c/R)}{k_r \exp(r_c/R) + \frac{4\pi r_c D}{1 - \exp(-r_c/R)}}. \quad (4.174)$$

Если переопределить реакционную и диффузионную константы

$$k_r^{eff} = k_r \exp(r_c/R); \quad k_D^{eff} = \frac{4\pi r_c D}{1 - \exp(-r_c/R)}, \quad (4.175)$$

мы получим прежний результат (4.170). Разумеется, при  $r_c \rightarrow 0$  «эффективные» константы совпадают с исходными константами скорости.

Теперь перейдем к описанию объемных реакций.

### Дополнительные вопросы

[1] Чему равно характерное время выхода в объем партнеров по геминальной паре?

## **В. Объемные необратимые псевдомономолекулярные реакции $A + B \rightarrow C + B$ . Реакции $A + B \rightarrow C + B$ неизолированных пар реагентов**

**Объемные необратимые псевдомономолекулярные реакции.** Если реагенты первоначально равномерно распределены в объеме, то реакция между ними протекает в результате их встреч в растворах. Таким же образом происходит реакция между вышедшими из геминальных пар в объем реагентами. Задача нахождения кинетики реакции состоит в усреднении по всем встречам реагентов. Для точного проведения такого усреднения рассмотрим реакцию  $A + B \rightarrow C + B$ , в которой гибнут только частицы А. Вообще говоря, поскольку реакция осуществляется в результате встречи двух частиц, она является бимолекулярной. Так как, однако, концентрация частиц В не изменяется, реакция эффективно протекает по первому порядку и часто называется псевдомономолекулярной. Примером может служить тушение доноров энергии акцепторами при отсутствии насыщения стока. Таковы же химические реакции, протекающие при значительном избытке реагента В.

Предположим далее, что частицы А неподвижны, а подвижны лишь частицы В, рассматриваемые как материальные точки (*target model*). В реальности такая модель может соответствовать реакции больших малоподвижных частиц с маленькими подвижными. Принятые предположения означают, что все расстояния от выбранной частицы А до частиц В изменяются независимо друг от друга. Отметим, что при наличии подвижности частиц В данное предположение уже не выполняется. Пусть  $N_A$  и  $N_B$  – число частиц А и В соответственно,  $V$  – макроскопический объем, в котором протекает реакция. Тогда концентрации частиц равны  $c_A = N_A/V$  и  $c_B = N_B/V$ .

Если реакция частицы А с каждой частицей В протекает независимо, можно перемножить вероятности выживания в реакции каждой пары частиц. Прежде чем проводить данные выкладки, введем начальную функцию распределения в каждой паре  $f(\mathbf{r})$ , причем  $\int_V f(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 1$ . Запишем вероятность выживания для данной пары в виде

$$\Omega(t) = 1 - \int_V (f(\mathbf{r}) - n(\mathbf{r}, t)) d\mathbf{r}. \quad (4.176)$$

Теперь вычислим полную вероятность выживания:

$$\begin{aligned} \frac{c_A(t)}{c_A(t=0)} &= \left( 1 - \int_V (f(\mathbf{r}) - n(\mathbf{r}, t)) d\mathbf{r} \right)^{N_B} \\ &\approx \exp \left( -c_B \int_V (Vf(\mathbf{r}) - Vn(\mathbf{r}, t)) d\mathbf{r} \right). \end{aligned} \quad (4.177)$$

Наконец, заменим исходные функции распределения на функции распределения в термодинамическом пределе:

$$\begin{aligned} f_T(\mathbf{r}) &= \lim_{V \rightarrow \infty} Vf(\mathbf{r}); \quad n_T(\mathbf{r}, t) = \lim_{V \rightarrow \infty} Vn(\mathbf{r}, t) \Rightarrow \\ &\int_V (Vf(\mathbf{r}) - Vn(\mathbf{r}, t)) d\mathbf{r} \xrightarrow{V \rightarrow \infty} \int [f_T(\mathbf{r}) - n_T(\mathbf{r}, t)] d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (4.178)$$

Например, при однородном начальном распределении в пространстве  $f_T(\mathbf{r}) = 1$ . При наличии силового взаимодействия реагентов, задаваемого потенциалом  $V(r)$ , нам нужно не только изменить оператор, описывающий их относительное движение, но и принять во внимание, что равновесное начальное распределение имеет вид  $f_T(\mathbf{r}) = \exp(-V(r)/k_B T)$ . Индекс «Т» далее для краткости будем опускать. Для понимания физического смысла полученного результата нам потребуется преобразовать подынтегральное выражение. Для этого запишем уравнение Смолуховского (4.85) и проинтегрируем его по координатам и по времени:

$$\begin{aligned} \int [f(\mathbf{r}) - n(\mathbf{r}, t)] d\mathbf{r} &= \int_0^t d\tau \int d\mathbf{r} W(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}, \tau) \\ &= \int_0^t d\tau K(\tau) d\tau. \end{aligned} \quad (4.179)$$

Физический смысл величины  $K(t)$  скоро станет ясен. Подстановка данного результата в выражение (4.177) для концентрации частиц А дает следующий результат:

$$\frac{c_A(t)}{c_A(t=0)} = \exp \left( -c_B \int_0^t K(\tau) d\tau \right). \quad (4.180)$$

Взяв производную по времени, приходим к кинетическому уравнению для концентрации

$$\frac{d}{dt} c_A(t) = -K(t) c_B c_A(t). \quad (4.181)$$

Таким образом,  $K(t)$  – *кинетический коэффициент* (термин «константа скорости» употреблять, строго говоря, некорректно из-за его зависимости от времени). Примеры вычисления  $K(t)$  будут приведены ниже.

Проведем вычисление «константы скорости» в рамках контактного приближения. При отсутствии силового взаимодействия для Лаплас-образа парной плотности можно записать, пользуясь общим соотношением (4.91) и условием стационарности (4.104),

$$\begin{aligned}\tilde{n}(R, s) &= \frac{1}{s} - k_r \tilde{G}(R|R, s) \tilde{n}(R, s) \Rightarrow \\ \tilde{n}(R, s) &= \frac{1}{s} \cdot \frac{1}{1 + k_r \tilde{G}(R|R, s)}.\end{aligned}\quad (4.182)$$

Тогда для Лапласовского образа «константы скорости» можно получить

$$\tilde{K}(s) = k_r \tilde{n}(R, s) = \frac{1}{s} \cdot \frac{k_r}{1 + k_r \tilde{G}(R|R, s)}.\quad (4.183)$$

Стационарная константа скорости равна

$$k = \frac{k_r k_D}{k_r + k_D} \Leftrightarrow \frac{1}{k} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_D}.\quad (4.184)$$

Интересно, что стационарную константу скорости можно выразить через вероятность выживания  $\Omega_\infty = (1 - p)$  из (4.166) и вероятность рекомбинации  $w_\infty = p$  из (4.170) при контактном старте

$$k = k_D p = k_r (1 - p).\quad (4.185)$$

Что касается временной зависимости константы скорости, ее проще всего рассмотреть для диффузионно-контролируемой реакции ( $k_r \rightarrow \infty$ ). В этом случае Лаплас-образ  $\tilde{K}(s)$  равен

$$\tilde{K}(s) = k_D \cdot \frac{1 + \sqrt{s \tau_D}}{s} = k_D \left( \frac{1}{s} + \sqrt{\frac{\tau_D}{s}} \right).\quad (4.186)$$

Временной оригинал данного выражения равен

$$K(t) = k_D \left( 1 + \frac{R}{\sqrt{\pi D t}} \right) = 4\pi R D \left( 1 + \frac{R}{\sqrt{\pi D t}} \right).\quad (4.187)$$

Таким образом, константа скорости зависит от времени, но достигает (хотя и относительно медленно) своего стационарного значения при  $t \gg \tau_D$ . При произвольном соотношении между константами  $k_r$  и  $k_D$  константа скорости равна  $k_r$  в начальный момент времени (что соответствует реакции из однородного начального распределения) и достигает величины  $k$  на больших временах.

Нестационарность константы скорости также проявляется в кинетике реакции. Действительно, вычислим кинетику  $c_A(t)$  для полученного нами выражения для  $K(t)$ :

$$c_A(t) = c_A(t=0) \exp \left[ -2 \sqrt{\frac{3\eta}{\pi}} k c_B t \right] \exp(-k c_B t); \quad (4.188)$$

$$\eta = \frac{4\pi}{3} R^3 c_B.$$

При малых временах  $t < \tau_D$  кинетика определяется первым экспоненциальным сомножителем (предэкспонентом второго сомножителя, отвечающего кинетическому закону действующих масс). При малых параметрах плотности  $\eta$  реакция на этой переходной стадии протекает на небольшую глубину  $c_A(t)/c_A(t=0) \sim \exp(-\eta)$ , и далее кинетика соответствует кинетическому закону действующих масс, определяемому вторым экспоненциальным множителем  $\exp(-k c_B t)$ . Интересно, однако, отметить, что даже при малых параметрах плотности  $\eta$ , но при больших временах кинетика демонстрирует нестационарный характер (ввиду не малой величины предэкспоненциального фактора), хотя он и проявляется на далеких «хвостах» кинетики, когда реакция практически завершена. Таким образом, строго говоря, нестационарная часть в константе скорости может рассматриваться как соответствующая *переходной стадии* с определенной оговоркой.

Теперь проведем обобщение результатов при наличии силового взаимодействия реагентов, а именно кулоновского притяжения либо отталкивания. Для простоты ограничимся расчетом только стационарной константы скорости  $k$ . Решим уравнение для парной плотности при помощи функции Грина (см. (4.91)):

$$\tilde{n}(R, s) = \frac{1}{s} f(R) - k_r \tilde{G}(R|R, s) \tilde{n}(R, s) \Rightarrow$$

$$\tilde{n}(R, s) = \frac{1}{s} \cdot \frac{f(R)}{1 + k_r \tilde{G}(R|R, s)}. \quad (4.189)$$

Теперь выразим константу скорости, подставляя функцию распределения  $f(R)$  и функцию Грина (4.102) для случая кулоновского притяжения:

$$f(R) = \exp(r_c/R); \quad \tilde{G}(R|R, 0) = \frac{1}{4\pi D r_c} \left[ \exp\left(\frac{r_c}{R}\right) - 1 \right] \quad (4.190)$$

и получим следующий результат:

$$k = \frac{k_r^{eff}}{1 + k_r^{eff}/k_D^{eff}}. \quad (4.191)$$

Выражения для эффективных констант скорости приводились выше (см. (4.175)). Отметим, что данный результат также может быть обобщен для случая отталкивания. Общее выражение для константы скорости имеет вид

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_r^{eff}} + \frac{1}{k_D^{eff}},$$

$$k_r^{eff} = k_r \exp\left(\pm \frac{r_c}{R}\right), \quad k_D^{eff} = \pm \frac{4\pi D r_c}{1 - \exp\left(\mp \frac{r_c}{R}\right)}, \quad (4.192)$$

где верхние знаки соответствуют притяжению, а нижние – отталкиванию. При отсутствии кулоновского взаимодействия  $r_c = 0$ , тогда можно получить  $k_D^{eff} = k_D = 4\pi R D$ . Известный результат Онзагера для кулоновского притяжения получается при  $R \rightarrow 0$ :

$$k_D^{eff} = 4\pi D r_c \quad (4.193)$$

и отвечает захвату реагентов в потенциальную «яму» радиуса  $r_c$ .

**Реакции неизолированных пар реагентов.** Если геминальные пары (g-пары) не изолированы, то после выхода непрореагировавших частиц из клетки они могут вступить в объемную реакцию с партнерами, первоначально принадлежавшими другой паре. В этом случае иногда говорят, что реагенты образуют f-пары (от англ. *free*). Такая физическая ситуация может иметь место, например, при радиоллизе растворов: в этом случае геминальные пары образуются группами в так называемых треках. Далее реакции происходят как между геминальными парами, так и между частицами из разных пар и даже из разных треков.

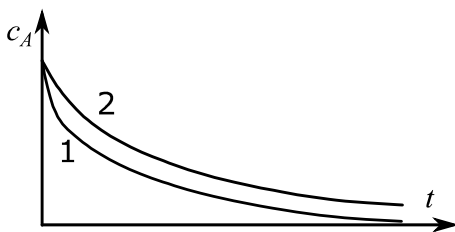


Рис. 4.11. Кинетика реакции сильно (1) и слабо (2) изолированных пар реагентов

Пусть в начальный момент времени  $t = 0$  имеются g-пары с распределением в них  $f_g(\mathbf{r})$ , но равномерно распределенные в пространстве (точнее говоря, распределение в f-парах есть  $f(\mathbf{r})$ ). Рассматривая, как и ранее, реакцию неподвижных частиц  $A$  с точечными частицами  $B$ , обозначим за  $\mathbf{r}_1$  координату g-пары с выбранной частицей  $A$ . Координаты f-пар с этой частицей обозначим  $\mathbf{r}_i$  ( $i = 1, 2, \dots, N_B$ ). Отделяя сомножитель с  $\mathbf{r}_1$  от всех остальных в выражении для произведения вероятностей выживания и проводя над остальными сомножителями те же преобразования, что и выше, получаем

$$c_A(t) = c_A(t=0)\Omega(t) \exp\left(-c_B \int_0^t K(\tau) d\tau\right). \quad (4.194)$$

Таким образом, кинетика реакции не совпадает ни с кинетикой геминальной, ни с кинетикой объемной реакций и в рассматриваемом случае определяется произведением этих кинетических зависимостей. При достаточно узких по сравнению со средним расстоянием в f-парах функциях  $f_g(\mathbf{r})$  спад функции  $\Omega(t)$  является более резким, чем определяемый вторым сомножителем, описывающим кинетику объемной реакции. Схематичный график кинетики (рис. 4.11) демонстрирует быструю гибель в g-парах с выходом на достаточно медленный кинетический хвост, определяемый гибелью f-пар. Этот выход происходит при достижении величиной  $\Omega(t)$  стационарного значения  $\Omega$  (см. выше определение данных величин). По мере расширения начального распределения  $f_g(\mathbf{r})$  стадии становятся неразличимы ввиду полной хаотизации распределения реагентов.

Дифференцируя выражение для  $c_A(t)$  по времени, получим кинетическое уравнение

$$\frac{d}{dt} c_A(t) = c_A(0) \left( \frac{d}{dt} \Omega(t) \right) \exp\left(-c_B \int_0^t K(\tau) d\tau\right) - K(t) c_B c_A(t). \quad (4.195)$$

Из-за наличия рекомбинации в парах (наличия начальных корреляций) в данное уравнение химической кинетики в полном соответствии с общими результатами кинетической теории добавляется неоднородный член (источник), обращающийся в ноль с ростом времени.

### Дополнительные вопросы

[1] По какой причине кинетика реакции, строго говоря, различна для *target model* (реакция неподвижного донора с маленькими подвижными акцепторами) и *trapping model* (реакция подвижной частицы-донора с неподвижными акцепторами)? В каких случаях данным различием можно пренебречь?

## Г. Контактные и дистанционные реакции

Обращаясь к рассмотрению реакций, зависящих от диффузионной подвижности реагентов, ограничимся сначала исследованием так называемой квазистационарной стадии, на которой процесс протекает экспоненциально в полном соответствии с кинетическим законом действующих масс. Существование такой стадии следует из того, что диффузионный поток в «зону встречи» реагентов останавливает временной рост статического радиуса  $R_S(t)$  зоны сильного переноса,

формируя квазистационарный поток в эту зону. Константа скорости такой реакции (4.183)

$$k = \lim_{t \rightarrow \infty} K(t) = \lim_{s \rightarrow 0} s \tilde{K}(s) \quad (4.196)$$

определяется через решение стационарного уравнения (4.85) для  $n(\mathbf{r}) = \lim_{t \rightarrow \infty} n(\mathbf{r}, t)$

$$-\hat{\mathcal{L}}_r n(\mathbf{r}) = -W(r)n(\mathbf{r}) \quad (4.197)$$

с граничными условиями

$$\frac{\partial}{\partial r} [\exp(-\beta V(r)) n(r)]|_{r=R} = 0; \quad n(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} 1. \quad (4.198)$$

Что касается второго граничного условия, отсутствующего при решении нестационарного уравнения, то его легко понять из картины образования стационарного профиля доноров вокруг акцептора (рис. 4.12).

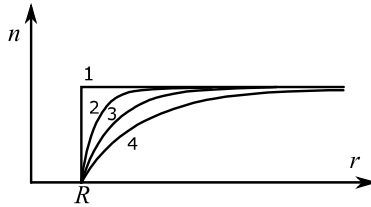


Рис. 4.12. Формирование стационарного профиля (4) с течением времени (1, 2, 3, 4), начиная с  $t = 0$  (1)

Рассмотрим ситуацию  $V(r) = 0$  и получим выражение для константы скорости:

$$k = 4\pi \int_R^\infty W(r)n(r)r^2 dr = 4\pi D \lim_{r \rightarrow \infty} r^2 \frac{dn(r)}{dr} = 4\pi D R_{eff}, \quad (4.199)$$

соответствующее стандартному определению константы скорости встреч с эффективной сферой радиуса

$$R_{eff} = \lim_{r \rightarrow \infty} r^2 \frac{dn(r)}{dr}. \quad (4.200)$$

Поскольку при  $r \rightarrow \infty$  вероятность элементарного акта реакции стремится к нулю ( $W(r) \rightarrow 0$ ) (предполагаем это стремление быстрее, чем  $1/r^3$ ), асимптотическое поведение решения уравнения для парной плотности в рассматриваемом случае есть

$$n(r) \sim C_1 + \frac{C_2}{r} = 1 - \frac{R_{eff}}{r}. \quad (4.201)$$

Выражения для констант  $C_1$  и  $C_2$  следуют из граничного условия на бесконечности и из определения эффективного радиуса. Таким образом, искомое значение  $R_{eff}$  определяется асимптотическим коэффициентом при  $1/r$ .



В связи с вышеизложенным заметим, что при рассмотрении нестационарного решения  $n(r, t)$  интеграл по пространству от члена  $\hat{\mathcal{L}}_r n(\mathbf{r}, t)$  равен нулю, что соответствует отсутствию потока при  $r = R$  и через поверхность  $r \rightarrow \infty$  макроскопического объема. При обращении к стационарному уравнению поток через поверхность  $r \rightarrow \infty$  соответствует потоку в «зону встречи» и, соответственно, не равен нулю.

Решение уравнения (4.85) для парной плотности при  $R = 0, V(r) = 0, W(r) = \frac{a}{r^6}$  дает

$$R_{eff} = \frac{2\sqrt{2}\pi}{\Gamma^2\left(\frac{1}{4}\right)} \left(\frac{a}{D}\right)^{\frac{1}{4}} \approx 0,676 \left(\frac{a}{D}\right)^{\frac{1}{4}}. \quad (4.202)$$

Этот радиус с точностью до множителя порядка 1 можно определить по тому же рецепту, что и в случае стационарного тушения (4.160):

$$W(R_{eff})\tau_c = W(R_{eff})\frac{R_{eff}^2}{D} = \frac{a}{R_{eff}^4 D} = 1, \quad (4.203)$$

в котором вместо «текущего» времени  $t$  присутствует время прохождения «зоны переноса». Этот радиус есть не что иное, как радиус  $R_S$  зоны сильного переноса, стабилизированный диффузионным потоком.

Чтобы установить временную границу формирования квазистационарной стадии, приравняем интегралы от констант скорости статической и квазистационарной стадий:

$$\frac{4\pi}{3}\sqrt{\pi a t} \leq 4\pi D \left(\frac{a}{D}\right)^{\frac{1}{4}} t, \quad (4.204)$$

откуда следует, что статический перенос уступает место квазистационарному переносу на временах

$$t \gg \frac{\sqrt{a}}{D^{\frac{3}{2}}} \approx \frac{R_S^2}{D} = \tau_c. \quad (4.205)$$

Таким образом,  $R_{eff} \approx R_S$ , т. е. при дипольном переносе ширина тушащего слоя пропорциональна  $R_S$ : перенос в этом случае демонстрирует дистанционный характер. Глубина переноса к моменту времени  $\tau_c$  есть

$$\frac{c_A(t)}{c_A(t=0)} = \exp\left(-\frac{4\pi}{3}R_S^3 c_B\right) = \exp(-\eta), \quad (4.206)$$

где величина  $\eta = \frac{4\pi}{3}R_S^3 c_B$  – параметр плотности. Если данный параметр мал, то статический распад незначителен и реакция является практически квазистационарной, определяемой лишь парными встречами частиц в растворе.

Обращаясь к рассмотрению реакции при  $W(r) = W_0 \exp(-r/L) = W_m \exp(-(r-R)/L)$  (см. (4.111)), введем параметр

$$\beta_m = W_m \tau_c = W_m \frac{L^2}{D}; \quad \tau_c = \frac{L^2}{D}, \quad (4.207)$$

где  $\tau_c$  – среднее время прохождения тушащего слоя. В результате решения уравнения для парной плотности имеем

$$R_{eff} = R + 2L \{ \ln \sqrt{\beta_m} + C + \vartheta \}, \quad \vartheta = \frac{K_0(\Xi) - \frac{R}{L} \sqrt{\beta_m} K_1(\Xi)}{I_0(\Xi) + \frac{R}{L} \sqrt{\beta_m} I_1(\Xi)}, \quad (4.208)$$

где  $C \approx 0,577$  – постоянная Эйлера,  $\Xi = 2\sqrt{\beta_m}$ ,  $I_\nu(x)$  и  $K_\nu(x)$  – модифицированные функции Бесселя первого и второго рода. При сильном переносе  $\beta_m \gg 1$  имеем

$$R_{eff} = R_S = L \ln \left( \gamma^2 \frac{W_0 L^2}{D} \right); \quad \gamma = \exp C. \quad (4.209)$$

Как и ранее,  $R_S$  – эффективный радиус для зоны сильного переноса. Этот результат можно, как и ранее, получить из условия (4.160)

$$W(R_S) \tau_c = W(R_S) \frac{L^2}{D} = W_0 \frac{L^2}{D} \exp \left( -\frac{R_S}{L} \right) \approx 1. \quad (4.210)$$

Хотя критерии (4.203) и (4.210) отличаются тем, что в первом фигурирует протяженность тушащей зоны, а во втором протяженность тушащего слоя, это различие не принципиально. Оно означает, что при диполь-дипольном переносе радиус тушащего слоя пропорционален  $R_S$ . Перенос в этом случае демонстрирует существенно дистанционный характер.

Обменный перенос, при котором протяженность тушащей зоны постоянна (равна  $L$ ), может быть как дистанционным, так и контактным. Действительно, рассмотрим слабый перенос  $\beta_m \ll 1$ , когда

$$R_{eff} = R \frac{\beta_m \left( 2 + \frac{2L}{R} + \frac{R}{L} \right)}{1 + \beta_m \frac{R}{L}}. \quad (4.211)$$

Вообще говоря, если  $R \sim L$ , то данное выражение, соответствующее теории возмущений по величине вероятности переноса, дает

$$R_{eff} = 2R\beta_m \left( 1 + \frac{L}{R} + \frac{R}{2L} \right) = \frac{2W_m L^2}{D} \left( 1 + \frac{L}{R} + \frac{R}{2L} \right) R. \quad (4.212)$$

Заметим, что в этом случае константа скорости равна

$$k = 4\pi R_{eff} D = 8\pi W_m L^2 \left( 1 + \frac{L}{R} + \frac{R}{2L} \right) R \quad (4.213)$$

и не зависит от подвижности реагентов. Однако, если  $L \ll R$ , т. е. тушащий слой является тонким, выражение для  $R_{eff}$  принимает вид

$$R_{eff} = R \frac{\beta_m \frac{R}{L}}{1 + \beta_m \frac{R}{L}} = R \frac{W_m \frac{RL}{D}}{1 + W_m \frac{RL}{D}} = R \frac{W_m \tau_e}{1 + W_m \tau_e} \quad (4.214)$$

$$= R \frac{k_r}{k_r + k_D},$$

где

$$\tau_e = \frac{RL}{D} \gg \tau_c, \quad k_D = 4\pi RD = \frac{v}{\tau_e}, \quad k_r = 4\pi R^2 LW_m = vW_m \quad (4.215)$$

есть полное время нахождения в реакционной зоне, диффузионная и реакционная константы,  $v = 4\pi R^2 L$  – объем реакционной зоны (рис. 4.13). Этот случай соответствует контактной реакции.

Обратим внимание на то, что время  $\tau_e$  значительно превышает время  $\tau_c$  прохождения реакционного слоя (см. (4.215)). В этом нет ничего удивительного, если принять во внимание наличие большого числа повторных контактов за время встречи. Таким образом, время  $\tau_c$  можно ассоциировать с временем контакта, в то время как величину  $\tau_e$  – с полным временем всех контактов. Продолжительность встречи, складывающаяся из этого времени и времени между всеми повторными контактами, есть  $\tau_D = R^2/D$ .

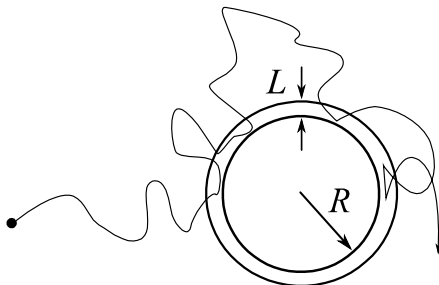


Рис. 4.13. Встреча реагентов в жидкой фазе; здесь  $R$  – расстояние наибольшего сближения,  $L$  – ширина реакционной зоны

Константе скорости можно придать вид

$$k = 4\pi DR_{eff} = \frac{k_r k_D}{k_r + k_D} \Leftrightarrow \frac{1}{k} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_D}, \quad (4.216)$$

типичный для процессов, протекающих через две последовательные стадии: в данном случае это сближение реагентов до расстояний порядка контактного радиуса (когда становится возможной реакция) и протекание самого элементарного акта химического превращения. В соответствии с этим выражением протекание реакции возможно в двух режимах: *кинетическом*, когда  $k_D \gg k_r$  и лимитирующей является скорость

протекания элементарного акта, и *диффузионно-контролируемом*, когда  $k_r \gg k_D$  и лимитирующей стадией является диффузионное сближение реагентов. Константа скорости совпадает с константой скорости наиболее медленной стадии и есть, соответственно,

$$k \approx k_r, \quad k \approx k_D = 4\pi RD. \quad (4.217)$$

Пользуясь результатами данной части, сформулируем некоторые простые рецепты расчета констант скорости диффузионно-контролируемых процессов.

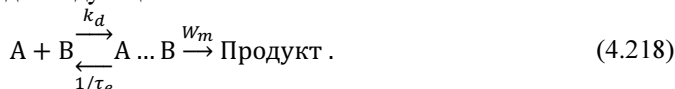
#### Дополнительные вопросы

[1] Считая, что время одного диффузионного контакта примерно равно  $\tau_c = L^2/D$ , оцените число контактов за встречу реагентов.

[2] Чему равно значение  $R_{eff}$  для обменного тушения в случае очень медленной диффузии? Объясните результат.

#### Д. Кинетические схемы протекания контактных реакций

Принимая во внимание, что реагенты при встречах в жидких растворах образуют клетку, протекание необратимой реакции  $A + B \rightarrow \text{Продукт}$  представим в виде следующей кинетической схемы:



Соответствующие кинетической схеме уравнения формальной кинетики нужно решать в приближении квазистационарной концентрации комплекса  $A \dots B$ . Такое решение дает обычное уравнение формальной химической кинетики с константой скорости  $K(t) = k = \text{const}$ . С учетом связи скоростей распада комплекса  $A \dots B$  с соответствующими константами

$$k_r = W_m v, \quad k_d = \frac{v}{\tau_e} \quad (4.219)$$

константа скорости  $k$  этой реакции совпадает с известным результатом при  $k_d = k_D$ . Таким образом, указанная схема воспроизводит результат для контактной реакции  $A + B \rightarrow C + B$  в рамках последовательного подхода. Поэтому представляет интерес рассмотреть с аналогичных позиций и более сложные процессы, а именно обратимые химические реакции. Разумеется, при учете обратной реакции становится существенным конкретный состав продуктов прямой реакции.

Рассмотрим реакцию ассоциации-диссоциации



Соответствующая ей кинетическая схема имеет вид



и описывается кинетическими уравнениями

$$\begin{aligned} \partial_t[A] &= \partial_t[B] = -k_d[A][B] + \frac{1}{\tau_e}[A \dots B] \\ \partial_t[C] &= -W[C] + W_m[A \dots B] \end{aligned} \quad (4.222)$$

$$\partial_t[A \dots B] = -\left(\frac{1}{\tau_e} + W_m\right)[A \dots B] + k_d[A][B] + W[C] \approx 0.$$

Из этих уравнений следует обычное уравнение формальной химической кинетики

$$\partial_t[A] = \partial_t[B] = -\partial_t[C] = -k_{AB}[A][B] + k_C[C] \quad (4.223)$$

с константами скорости

$$k_{AB} = \frac{k_r k_d}{k_r + k_d}, \quad k_C = W \frac{k_d}{k_r + k_d}. \quad (4.224)$$

Обратим внимание на тот факт, что константа скорости прямой реакции совпадает с константой скорости необратимой реакции, в то время как константа скорости обратной мономолекулярной реакции (скорость распада) зависит от реакционной константы прямой реакции и не совпадает с элементарной скоростью  $W$  мономолекулярного распада, а меньше ее. Это связано с тем, что после распада молекулы  $C$  возможен повторный контакт, приводящий к рекомбинации. Заметим, что именно благодаря этому отношение констант прямой и обратной реакций равно

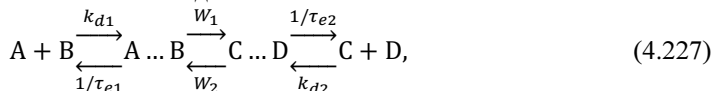
$$\frac{k_{AB}}{k_C} = \frac{k_r}{W} \quad (4.225)$$

и, следовательно, не зависит от подвижности реагентов (например, коэффициента диффузии при  $k_d = k_D = 4\pi RD$ ) в полном соответствии с принципом детального равновесия.

Аналогичным образом можно рассмотреть реакцию обмена



Кинетическая схема имеет вид



где принято во внимание, что подвижность реагентов  $A$  и  $B$  в общем случае отличается от подвижности реагентов  $C$  и  $D$ . Соответствующие кинетические уравнения есть

$$\begin{aligned}
\partial_t[A] &= \partial_t[B] = -k_{d1}[A][B] + \frac{1}{\tau_{e1}}[A \dots B] \\
\partial_t[C] &= \partial_t[D] = -k_{d2}[C][D] + \frac{1}{\tau_{e2}}[C \dots D] \\
\partial_t[A \dots B] &= -\left(\frac{1}{\tau_{e1}} + W_1\right)[A \dots B] + W_2[C \dots D] + k_{d1}[A][B] \\
&\approx 0 \\
\partial_t[C \dots D] &= -\left(\frac{1}{\tau_{e2}} + W_2\right)[C \dots D] + W_1[A \dots B] + k_{d2}[C][D] \\
&\approx 0,
\end{aligned} \tag{4.228}$$

откуда следует обычное уравнение формальной химической кинетики

$$\partial_t[A] = \partial_t[B] = -\partial_t[C] = -\partial_t[D] = -k_{AB}[A][B] + k_{CD}[C][D] \tag{4.229}$$

с константами скорости

$$\begin{aligned}
k_{AB} &= \frac{k_{d1}k_{r1}k_{d2}}{k_{d1}k_{d2} + k_{r1}k_{d2} + k_{r2}k_{d1}}, \\
k_{CD} &= \frac{k_{d1}k_{r2}k_{d2}}{k_{d1}k_{d2} + k_{r2}k_{d1} + k_{r1}k_{d2}},
\end{aligned} \tag{4.230}$$

где

$$\begin{aligned}
k_{r1} &= W_1 v; \quad k_{d1} = \frac{v}{\tau_{e1}}; \quad k_{D1} = 4\pi(R_A + R_B)D_1 \\
k_{r2} &= W_2 v; \quad k_{d2} = \frac{v}{\tau_{e2}}; \quad k_{D2} = 4\pi(R_C + R_D)D_2.
\end{aligned} \tag{4.231}$$

Заметим, что отношение констант скорости прямой и обратной реакций,

$$\frac{k_{AB}}{k_{CD}} = \frac{k_{r1}}{k_{r2}}, \tag{4.232}$$

по-прежнему равно отношению реакционных констант и не зависит от коэффициентов диффузии  $D_1$  и  $D_2$  в полном соответствии с принципом детального баланса.

При  $k_{d1} = k_{d2} = k_d$  выражения упрощаются и дают

$$k_{AB} = \frac{k_{r1}k_d}{k_d + k_{r1} + k_{r2}}; \quad k_{CD} = \frac{k_{r2}k_d}{k_d + k_{r1} + k_{r2}}. \tag{4.233}$$

Заметим, что константы скорости прямой и обратной реакций (константы скорости прямого и обратного каналов обратимой реакции) не совпадают с соответствующими константами скоростей в соответствующих необратимых реакциях  $A + B \rightarrow C + D$  или  $C + D \rightarrow A + B$ . Каждая из констант скорости прямого и обратного каналов обратимой реакции зависит от реакционных констант прямого и обратного химического

превращения. Поэтому отсутствие обратной реакции ( $k_{r2} = 0$ ) соответствует не только обращению в ноль константы скорости обратного канала  $k_{CD}$ , но и изменяет значение константы скорости  $k_{AB}$  прямого канала реакции.

#### 4.5. Примеры химических процессов в конденсированной фазе

В данном разделе мы рассмотрим ряд важных примеров реакций в конденсированных средах.

##### *А. Стерически затрудненные реакции*

Рассуждая о реакциях в газовой фазе, мы обсуждали связь между сечением процесса и соответствующей константе скорости. В данном случае для *стерически затрудненных реакций*, т. е. реакций, протекающих при определенной взаимной ориентации реагентов, очевидно, скорость реакции пропорциональна геометрическому стерическому фактору. Геометрический стерический фактор  $f$  для простейшей реакции молекулы с изотропной реакционной способностью с молекулой, имеющей «активное» пятно на поверхности, равен отношению площади пятна к площади поверхности частицы. Таким образом, получаем очевидную связь  $k \propto f$ .

Для реакций в жидкой фазе данная простая связь может нарушаться. Дело в том, что для диффузионно-контролируемых процессов мы получаем, что константа скорости равна  $4\pi RD$ , т. е. константа скорости прямо пропорциональна линейному размеру частицы, а не ее площади. Соответственно, для диффузионно-контролируемого процесса следует ожидать  $k \propto \sqrt{f}$ . Точный расчет показывает, что для  $f \ll 1$  действительно имеет место именно такая связь константы скорости и стерического фактора. Отметим, что при  $f \ll 1$  справедливо соотношение  $\sqrt{f} \gg f$ , т. е. благодаря диффузии константа скорости существенно возрастает. Данный эффект интерпретируют следующим образом: имеет место частичное усреднение реакционной анизотропии за счет диффузии реагентов. Для протекания диффузионно-контролируемой реакции достаточно, чтобы партнер по бимолекулярной реакции хотя бы однажды попал на «активное пятно». Поскольку в растворе имеет место не столкновения, а встречи реагентов, состоящие из большого числа повторных контактов, вероятность хотя бы одного столкновения реагентов в нужной ориентации за встречу существенно превышает  $f$ . Данная вероятность пропорциональна  $\sqrt{f}$ , поэтому константа скорости реакции возрастает и справедливо соотношение  $k \propto \sqrt{f}$ . Точный коэффициент

пропорциональности между  $k$  и  $\sqrt{f}$  зависит от геометрии задачи и формы активного пятна.

Обсуждаемая зависимость реакции от стерического фактора ожидается для целого ряда стерически затрудненных процессов, в частности для биохимических процессов, протекающих только при определенной взаимной ориентации реагентов, например белковой молекулы и субстрата (лекарства).

### ***Б. Ферментативная кинетика, реакция Михаэлиса – Ментен***

Говоря о биохимических процессах, мы обсудим реакцию Михаэлиса – Ментен, часто используемую при моделировании ферментативной кинетики. Простейшая кинетическая схема, для которой формулируется модель Михаэлиса – Ментен, имеет вид



Здесь  $E$  – фермент,  $S$  – субстрат,  $ES$  – комплекс фермента и субстрата,  $P$  – продукт превращения субстрата. Таким образом, имеет место ферментативный катализ: катализатор-фермент ускоряет реакцию, но не расходуется в ней. Рассчитаем скорость образования продукта в данной многостадийной реакции. Для этого запишем кинетические уравнение для концентраций реагентов:

$$\begin{cases} \frac{d}{dt}[S] = -k_1[E][S] + k_{-1}[ES], \\ \frac{d}{dt}[ES] = k_1[E][S] - (k_{-1} + k_2)[ES] \\ \frac{d}{dt}[P] = k_2[ES]. \end{cases} \quad (4.235)$$

Полагая  $\frac{d}{dt}[ES] \approx 0$  для начальной скорости образования продукта, получаем

$$W = k_2[ES] = \frac{k_2[E][S]_0}{[S]_0 + K_m}, \quad K_m = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}. \quad (4.236)$$

Здесь  $[S]_0$  – начальная концентрация субстрата,  $K_m$  – константа Михаэлиса. При  $k_{-1} \gg k_2$  на первой стадии реакции устанавливается равновесие, и константу  $K_m$  следует заменить на  $K_{eq} = \frac{k_{-1}}{k_1} = \frac{[E][S]}{[ES]}$ . Данная константа равновесия характеризует сродство субстрата к ферменту.

Возможные уточнения полученного выражения (4.236) для константы скорости могут учитывать наличие сложного строения живой клетки (в которой белки могут присутствовать в весьма высокой концентрации,

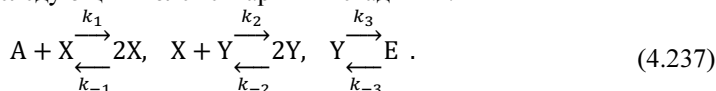


кроме того, строение клетки может быть существенно гетерогенным) либо более сложного детального механизма реакции.

## ***В. Автоколебательные реакции***

Весьма интересный случай реакций в конденсированных средах представлен *автоколебательными реакциями*. В данном случае концентрации реагентов осциллируют во времени; в ряде случаев такое поведение ярко проявляется в периодическом изменении не только концентраций реагентов, но и цвета раствора.

Реакции такого типа были открыты Белоусовым. Полная схема реакции в данном случае весьма сложна, равно как и полное описание ее кинетики. Поэтому мы ограничимся рассмотрением простых моделей химических реакций, в которых имеется автоколебательный режим. Впервые математическая модель автоколебательных реакций была разработана Жаботинским. Данная модель основана на модели Лотка – Вольтерра – модели взаимодействия типа хищник - жертва. Рассмотрим реакцию со следующими элементарными стадиями:



Будем считать, что концентрации исходного реагента А и продукта Е поддерживаются постоянными. Рассмотрим, как меняется во времени концентрация частиц X и Y. Если скорости всех обратных реакций положить равным нулю, то кинетические уравнения принимают вид

$$\frac{d[X]}{dt} = k_1[A][X] - k_2[X][Y], \quad \frac{d[Y]}{dt} = k_2[X][Y] - k_3[Y], \quad (4.238)$$

а стационарные концентрации равны

$$[X]_{eq} = \frac{k_3}{k_2}, \quad [Y]_{eq} = \frac{k_1}{k_2}[A]. \quad (4.239)$$

Рассмотрим решение системы уравнений (4.238) в окрестности стационарного решения (4.239), считая, что концентрации можно записать в виде (считаем, что  $x \ll [X]_{eq}$ ,  $y \ll [Y]_{eq}$ )

$$\begin{aligned} [X] &= [X]_{eq} + \delta x = [X]_{eq} + x e^{at}, \\ [Y] &= [Y]_{eq} + \delta y = [Y]_{eq} + y e^{at}. \end{aligned} \quad (4.240)$$

Подставим данные выражения в систему (4.238) и, пренебрегая вкладами выше первого порядка по  $\delta x$  и  $\delta y$ , получим уравнения

$$a\delta x = -k_3\delta y, \quad a\delta y = k_1[A]\delta x. \quad (4.241)$$

Система уравнений (4.239) имеет нетривиальное решение, если

$$a^2 + k_1 k_3 [A] = 0. \quad (4.242)$$

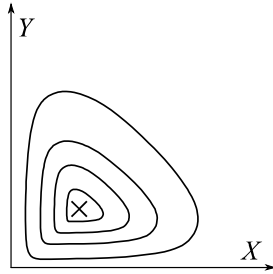


Рис. 4.14. Автоколебательные решения в модели Лотка – Вольтерра, крестом отмечено равновесное решение

Для анализа решения удобно исключить время в системе (4.238). Для простоты положим  $k_1 = k_2 = k_3 = [A] = 1$ , а также опустим квадратные скобки у концентраций и получим

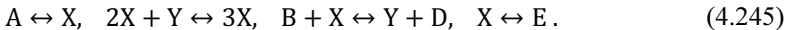
$$\frac{dY}{dX} = -\frac{Y(X-1)}{X(Y-1)}. \quad (4.243)$$

Интегрируя данное уравнение, получаем

$$X + Y - \ln X - \ln Y = K \Rightarrow \frac{e^X}{X} = C \frac{e^Y}{Y}, \quad C = e^K. \quad (4.244)$$

Можно показать, что полученное трансцендентное уравнение описывает семейство замкнутых кривых (каждому значению  $K$  отвечает одна кривая, рис. 4.14). Таким образом, решения типа Лотка – Вольтерра отвечают движению системы по замкнутому циклу, при этом затухания колебаний (которое должно приводить к движению системы по некоторой средней орбите) в такой схеме нет – колебания для каждой траектории оказываются устойчивыми.

Для получения неустойчивости необходимо добавить автокаталическую стадию реакции. Например, для схемы, получившей название «брюсселятора», такой стадией является тримолекулярная реакция:



Данная модель реакции далека от реальной, но хорошо подходит для иллюстрации различных эффектов, связанных с автоколебательными решениями. Можно показать, что в такой модели уже нет бесконечного числа автоколебательных решений – система может прийти к предельному циклу, т. е. система из любого начального состояния приходит к одному и тому же периодическому решению. Ввиду технической сложности

решения здесь подробное рассмотрение данного эффекта производиться не будет.

## Примечания

О приложениях *метода FRET* для исследования биомолекул можно прочитать в обзорах:

[1] *Piston D. W., Kremers G.-J.* Fluorescent protein FRET: the good, the bad and the ugly // Trends in Biochemical Sciences. 2007. Vol. 32. P. 407.

[2] *Roy R., Hohng S., Ha T.* A practical guide to single-molecule FRET // Nature Methods. 2008. Vol. 5. P. 507.

Оригинальное изложение *теории Крамерса* приводится в работе:

[3] *Kramers H. A.* Brownian motion in a field of force and the diffusion model of chemical reactions // Physics. 1940. Vol. 7. P. 284.

Подробный *обзор ТПС и теории Крамерса*, а также дальнейшее развитие данных теорий можно найти в работе:

[4] *Hänggi P., Talkner P., Borkovec M.* Reaction-rate theory: fifty years after Kramers // Review of Modern Physics. 1990. Vol. 62. P. 251.

О *реакциях переноса протона* можно прочитать в обзоре:

[5] *Базилевский М. В., Венер М. В.* Теоретические исследования реакций переноса протона и атома водорода в конденсированной фазе // Успехи химии. 2003. Vol. 72. P. 3.

О *процессах PCET* можно прочитать, например, в работе:

[6] *Hammes-Schiffer S.* Proton-Coupled Electron Transfer: Moving Together and Charging Forward // Journal of the American Chemical Society. 2015. Vol. 137. P. 8860.

**Вывод результата** для  $R_{eff}$  в случае обменного тушения можно найти в работе:

[7] *Докторов А. Б., Буриштейн А. И.* Квантовая теория дистанционного переноса, ускоренного диффузией // ЖЭТФ. 1975. Vol. 68. P. 1349.

**Вывод результата** для  $R_{eff}$  в случае диполь-дипольного тушения можно найти в работе:

[8] *Yokota M., Tonimoto O.* Effects of Diffusion on Energy Transfer by Resonance // Journal of Physical Society of Japan. 1967. Vol. 22. P. 779.

Результаты по зависимости константы скорости диффузионно-контролируемых процессов от *стерического фактора* можно найти в работах:

[8] *Doktorov A. B., Lukzen N. N.* Diffusion-Controlled Reactions on an Active Site // Chemical Physics Letters. 1981. Vol. 79. P. 498.

[9] *Berdnikov V. M., Doktorov A. B.* Steric Factor in Diffusion-Controlled Reactions // Chemical Physics. 1982. Vol. 69. P. 205.

## Глава 5. Элементы квантовой кинетики

### Введение

В данной главе мы осветим ряд вопросов, связанных с *квантовыми эффектами* в химической кинетике реакционных систем. Развитие экспериментальных методов сделало возможным наблюдение за протеканием химических реакций в реальном времени и детальное исследование элементарных стадий реакций, а также квантовых эффектов в эволюции реакционных систем. В данном контексте следует отметить изучение химических реакций на *фемтосекундной шкале времен* и возможность управления химическими реакциями при помощи коротких и мощных лазерных импульсов (*когерентный контроль*). Также в данной главе будут рассмотрены квантовые эффекты, проявляющиеся в экспериментах по *спектроскопии одиночных молекул*. Наконец, мы изложим основные положения *спиновой химии* – науки о влиянии спиновых степеней свободы электронов и ядер на протекание химических реакций.

### 5.1. Фемтохимия, когерентный контроль химических процессов

*Фемтохимия* – это область химии, посвященная исследованию кинетики химических реакций на очень коротких временах, т. е. в диапазоне  $10^{-15}$ – $10^{-12}$  сек. В этот диапазон времен попадают характерные *периоды колебаний* в молекулах. Исследования реакций методами фемтохимии позволяют наблюдать за поведением молекул и протеканием элементарного акта реакции фактически в реальном времени. Например, если следить за атомом в течение времени порядка  $10^{-14}$  с, можно зарегистрировать его смещение на расстояние порядка  $0,1 \text{ \AA}$  (считаем, что скорость движения атома составляет примерно  $10^5 \text{ см/с}$ ). На этой же шкале времен протекает целый ряд *сверхбыстрых реакций*.

Проведение такого рода экспериментов возможно благодаря использованию *фемтосекундных лазерных импульсов*. Помимо короткой длительности, такие импульсы обладают целым рядом особенностей. Во-первых, в силу соотношения неопределенностей (1.72) такие импульсы обладают значительной спектральной шириной (например, для импульса длительностью  $10^{-14}$  с спектральная ширина составляет примерно  $1000 \text{ см}^{-1}$ ) и могут возбуждать одновременно несколько колебательных состояний. Во-вторых, лазер является когерентным источником излучения, поэтому набор колебательных состояний может быть возбужден когерентным образом. В результате формируется когерентное возбужденное состояние – *когерентный волновой пакет*. В-третьих,

фемтосекундные импульсы, как правило, имеют высокую интенсивность и позволяют изучать многофотонные процессы и наблюдать за высоковозбужденными состояниями молекул.

В настоящее время технические возможности позволяют генерировать короткие импульсы, в которых для вектора напряженности электрического поля,  $\mathbf{E}(t)$ , можно записать:

$$\begin{cases} E_x(t) = E_x^0 f(t) \cos\{\omega_0 t + \chi_x + \alpha(t)\} \\ E_y(t) = E_y^0 f(t) \cos\{\omega_0 t + \chi_y + \alpha(t)\} \\ E_z = 0. \end{cases} \quad (5.1)$$

Здесь  $E_x^0$  и  $E_y^0$  – максимальные напряженности полей,  $f(t) \leq 1$  описывает форму огибающей импульса,  $\omega_0$  – несущая частота,  $\chi_x$  и  $\chi_y$  задают фазы компонент поля,  $\alpha(t)$  – функция, описывающая фазовую модуляцию. Во многих случаях рассматривают гауссовы импульсы, т. е.  $f(t) = \exp(-t^2/2\tau^2)$ , где  $\tau$  – длительность импульса. Функцию  $\alpha(t)$  во многих случаях выбирают следующим образом:

$$\alpha(t) = \frac{1}{2} \gamma t^2. \quad (5.2)$$

Параметр  $\gamma$  называют *чирпом* (англ. значение слова *chirp* – чирикание); он определяет скорость фазовой модуляции. Если взять преобразование Фурье, например от функции  $E_x$ , можно получить следующие спектральные характеристики импульса:

$$\begin{aligned} \mathcal{F}\{E_x\} &= E_x^0 e^{-i\chi_x} F(\omega - \omega_0), \\ F(\omega - \omega_0) &= |F(\omega - \omega_0)| \exp[i\vartheta(\omega - \omega_0)]. \end{aligned} \quad (5.3)$$

Для функции, характеризующей спектральную фазу, получаем (для гауссова импульса и фазовой модуляции вида (5.1))

$$\vartheta(\omega - \omega_0) = \frac{1}{2} \beta (\omega - \omega_0)^2, \quad \beta = \frac{4\gamma\tau^4}{16 \ln^2 2 + \gamma^2 \tau^4}. \quad (5.4)$$

Что касается функции  $|F(\omega - \omega_0)|$ , ее ширина составляет порядка  $1/\tau$ . В настоящее время технически возможно контролировать параметры импульса (интенсивность, длительность, чирп и т. д.), равно как и задержки между импульсами даже для фемтосекундных импульсов.

Если приложить короткий импульс, переводящий молекулярную систему из основного состояния в некоторое возбужденное состояние, то волновая функция системы непосредственно после приложения импульса равна

$$\psi(R, 0) = \sum_{\nu} C_{\nu} \varphi_{\nu}(R). \quad (5.5)$$

Здесь  $\varphi_{\nu}(R)$  – волновая функция  $\nu$ -го колебательного состояния; коэффициенты  $C_{\nu}$  определяются интегралами перекрытия функции  $\varphi_{\nu}(R)$  с волновой функцией основного состояния (в соответствии с

принципом Франка – Кондона), а также параметрами импульса (его длительностью и чирпом). После приложения импульса волновая функция начинает изменяться за счет эволюции системы под действием гамильтониана возбужденного состояния. Энергии колебательных состояний даются выражением (1.52), а волновая функция меняется следующим образом:

$$\psi(R, t) = \sum_v C_v \varphi_v(R) \exp \left[ -\frac{iE_v t}{\hbar} \right]. \quad (5.6)$$

Изменение волновой функции во времени соответствует движению волнового пакета по поверхности потенциальной энергии возбужденного состояния.

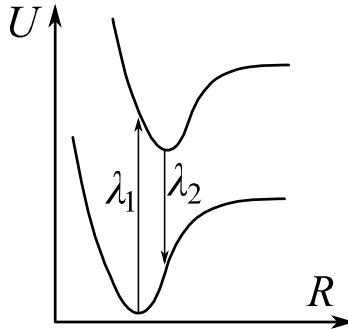


Рис. 5.1. Схема эксперимента «накачка – зондирование». Длина волны (средняя) импульса накачки равна  $\lambda_1$ , импульса зондирования –  $\lambda_1$

Традиционным методом изучения динамики таких волновых пакетов является метод «накачка – зондирование» (рис. 5.1). Здесь длина волны для импульса накачки, переводящего систему в возбужденное состояние, равна  $\lambda_1$ , а длина волны для импульса зондирования, переводящего систему обратно, –  $\lambda_2$ . Разумеется, под длиной волны мы понимаем эффективную среднюю длину волны, так как каждый импульс имеет конечную ширину в частотном представлении. Здесь импульс зондирования прикладывается через время  $t$  после приложения импульса накачки, проведение экспериментов с изменением времени задержки  $t$  позволяет следить за динамикой волновых пакетов, определяя населенность основного состояния после приложения обоих импульсов. Приведенная на рисунке схема – не единственный вариант проведения эксперимента. Импульс зондирования можно прикладывать, например, переводя систему в следующее возбужденное состояние либо в состояния непрерывного спектра. Если импульсы накачки и зондирования имеют одинаковые длительности и спектральные характеристики, то прикладывая второй импульс, мы фактически проектируем волновую

функцию  $\psi(R, t)$  на исходное состояние  $\psi(R, 0)$  и получаем для населенности данного состояния:

$$\begin{aligned}
 P(t) &= |\langle \psi(R, t) | \psi(R, 0) \rangle|^2 \\
 &= \sum_{v, \mu} |C_v|^2 |C_\mu|^2 \exp\left(-\frac{iE_v t}{\hbar} + \frac{iE_\mu t}{\hbar}\right) \\
 &= \sum_v |C_v|^4 + 2 \sum_{\mu \neq v} |C_v|^2 |C_\mu|^2 \cos\left(\frac{E_\mu - E_v}{\hbar} t\right).
 \end{aligned} \tag{5.7}$$

Таким образом, зависимость населенности  $P(t)$  от времени содержит характерные *квантовые биения*. Такие биения можно наблюдать экспериментально, их частоты соответствуют частоте движения молекулы по энергетическому терму.

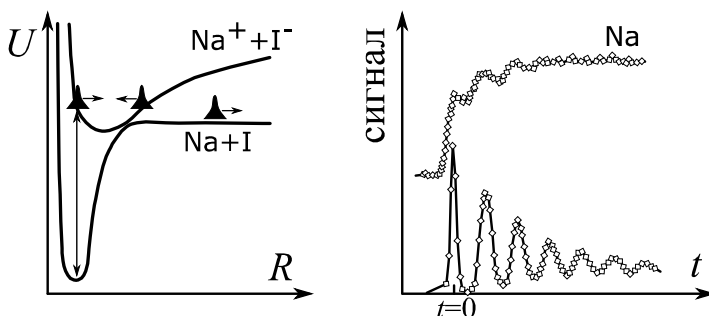


Рис. 5.2. Эксперимент по фотоионизации молекулы NaI: схема термов ковалентного Na+I и ионного  $\text{Na}^+ + \text{I}^-$  состояния (левый рисунок) и сигнал, регистрируемый по зависимости выхода Na от задержки между лазерными импульсами (правый рисунок, где также приведена производная от кривой выхода Na)

Рассмотрим классический пример – *фотоионизацию молекулы NaI*, рис. 5.2. Здесь система с нижнего состояния – терма ковалентного состояния Na+I – забрасывается на терм ионного состояния  $\text{Na}^+ + \text{I}^-$  и начинает совершать колебательное движение; кроме того, при сближении термов возможны переходы между ними. В результате таких переходов система переходит на терм Na+I с избыточной энергией, что приводит к диссоциации молекулы. Фактически похожая ситуация рассматривалась в разделе 2.4 в части, посвященной преддиссоциации. Приложение зондирующего импульса (который можно прикладывать на разных длинах волн) позволяет наблюдать за эволюцией системы в реальном времени; при этом в зависимости выхода Na от задержки между импульсами наблюдаются квантовые биения. Период квантовых осцилляций, составляющий в данном случае примерно 1 пс, соответствует периоду колебаний молекулы.

Изложенные соображения приводят нас также к идее *когерентного контроля* (или *активного контроля*) химических реакций. Вообще говоря, при проведении химической реакции экспериментатор в любом случае пытается контролировать условия ее проведения, оптимизируя, например, концентрации частиц, температуру, давление и т. д. Такой способ контроля называют пассивным, поскольку непосредственно в ходе эксперимента влияния на систему не оказывается. В случае «активного» контроля, осуществляемого непосредственно в ходе реакции, на систему влияют, например, электромагнитными полями, характеристики которых (интенсивность, частота, фаза) изменяют эволюцию реакционной системы. Таким образом, можно вмешиваться в протекание элементарного акта химического процесса и оказывать влияние на его скорость и выход продукта реакции. При этом особый интерес представляют методы когерентного контроля, позволяющие управлять динамикой волновых пакетов, возбуждаемых короткими лазерными импульсами. В данном случае большую роль играет не только интенсивность и длительность импульсов, но и их *фаза*.

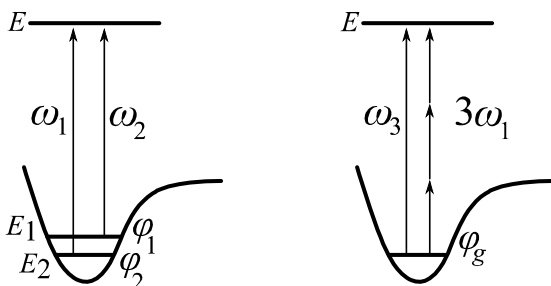


Рис. 5.3. Простейшие схемы когерентного контроля: возбуждение системы из состояния когерентной суперпозиции состояний  $|\varphi_1\rangle$  и  $|\varphi_2\rangle$  (левый рисунок) и возбуждение системы из основного состояния  $|\varphi_g\rangle$  на частотах  $\omega_1$  и  $\omega_3 = 3\omega_1$  (правый рисунок)

Одна из наиболее простых схем контроля формулируется следующим образом (рис. 5.3). Рассмотрим молекулу, приготовленную в состоянии суперпозиции

$$|\psi\rangle = c_1|\varphi_1\rangle + c_2|\varphi_2\rangle, \quad (5.8)$$

где  $|\varphi_1\rangle$  и  $|\varphi_2\rangle$  – собственные состояния молекулы, например колебательные, с энергиями  $E_1$  и  $E_2$  соответственно. Представим себе, что происходит возбуждение системы в состояния  $|\varphi_a\rangle$  и  $|\varphi_b\rangle$  с энергией  $E$ , из которых происходит распад молекулы. Предположим, что мы можем различить продукты распада  $\Pi_a$  и  $\Pi_b$  состояний  $|\varphi_a\rangle$  и  $|\varphi_b\rangle$  – например,



молекула ABC может распадаться на фрагменты AB + C либо A + BC в зависимости от того, какое колебание возбуждается в молекуле. Пусть возбуждение молекулы производится переменным электромагнитным полем напряженности

$$E(t) = \mathcal{E}_1^0 \exp[-i\omega_1 t + i\chi_1] + \mathcal{E}_2^0 \exp[-i\omega_2 t + i\chi_2], \quad (5.9)$$

где  $\hbar\omega_i = E - E_i$ . Пользуясь золотым правилом Ферми, вычислим относительный выход продуктов  $\Pi_a$  и  $\Pi_b$ :

$$\frac{\eta(\Pi_a)}{\eta(\Pi_b)} = \frac{|\langle \phi_a | d | \mathcal{E}_1 c_1 \varphi_1 + \mathcal{E}_2 c_2 \varphi_2 \rangle|^2}{|\langle \phi_b | d | \mathcal{E}_1 c_1 \varphi_1 + \mathcal{E}_2 c_2 \varphi_2 \rangle|^2} = \frac{|\mathcal{E}_1 c_1 \langle \phi_a | d | \varphi_1 \rangle|^2 + |\mathcal{E}_2 c_2 \langle \phi_a | d | \varphi_2 \rangle|^2 + I_a}{|\mathcal{E}_1 c_1 \langle \phi_b | d | \varphi_1 \rangle|^2 + |\mathcal{E}_2 c_2 \langle \phi_b | d | \varphi_2 \rangle|^2 + I_b}. \quad (5.10)$$

Здесь  $\mathcal{E}_i = \mathcal{E}_i^0 e^{i\chi_i}$ ,  $d$  – параллельная электрическому полю компонента дипольного момента, а интерференционные вклады определяются следующим образом:

$$\begin{aligned} I_a &= 2\Re\{c_1 c_2^* \mathcal{E}_1 \mathcal{E}_2^* \langle \phi_a | d | \varphi_1 \rangle \langle \varphi_2 | d | \phi_a \rangle\}, \\ I_b &= 2\Re\{c_1 c_2^* \mathcal{E}_1 \mathcal{E}_2^* \langle \phi_b | d | \varphi_1 \rangle \langle \varphi_2 | d | \phi_b \rangle\}. \end{aligned} \quad (5.11)$$

Таким образом, результат зависит от значения комплексного числа  $A = c_1 \mathcal{E}_1 / c_2 \mathcal{E}_2$ , причем как от его *амплитуды*, так и от его *аргумента*, т. е. от относительных фаз  $\chi_1$  и  $\chi_2$ . Аналогичные результаты можно получить, возбуждая одновременно одноквантовые и трехквантовые переходы между начальным состоянием  $|\varphi_g\rangle$  и конечным состояниями (здесь мы опустим объяснение того, почему могут возбуждаться трехквантовые переходы). Как и в предыдущем случае, относительная эффективность возбуждения системы на двух длинах волн зависит от фаз волн. Данный эффект является проявлением когерентной эволюции реакционной системы.

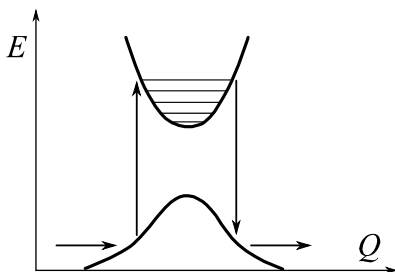


Рис. 5.4. Лазерный катализ; движение вдоль координаты реакции  $Q$  указано стрелками

Помимо указанной схемы, когерентный контроль достигается в уже рассмотренном эксперименте по схеме «накачка – зондирование», см. рис. 5.1. Возможны и другие схемы, например *лазерный катализ* (рис. 5.4). В

этом случае реакционной системе (столкновительному комплексу) не хватает энергии для преодоления энергетического барьера. В такой ситуации при помощи короткого и интенсивного лазерного импульса можно создать волновой пакет в возбужденном состоянии системы. Приложение второго импульса после смещения волнового пакета вдоль координаты реакции позволяет «перебросить» систему вниз по энергии, преодолев барьер. Данная схема может работать и без использования когерентностей, но их наличие изменяет эффективность «катализа».

В заключение отметим, что в настоящее время имеется возможность использования еще более коротких, *аттосекундных импульсов* ( $1 \text{ аттосекунда} = 10^{-18} \text{ с}$ ). Использование таких импульсов позволяет наблюдать за еще более быстрыми процессами, в частности за движением электронов в атомах и молекулах.

### Дополнительные вопросы

[1] Объясните, почему зависимость спектральных характеристик фемтосекундного импульса от чирпа имеет вид  $\beta \propto \gamma \tau^4$  (при  $\gamma \tau^2 \ll 1$ ) и  $\beta \propto 1/\gamma$  (при  $\gamma \tau^2 \gg 1$ ).

[1] Оцените а) характерные периоды колебаний молекул и б) период обращения электронов по орбитам в атомах.

## 5.2. Спектроскопия одиночных молекул

Развитие экспериментальных методов делает возможным наблюдение не только за ансамблями молекул, но и за отдельными молекулами. Первым шагом к экспериментам с одиночными молекулами явились эксперименты по оптической спектроскопии с небольшим числом молекул. В таких экспериментах неоднородно уширенная спектральная линия может распадаться на несколько линий, которые соответствуют определенным ориентациям отдельных молекул: если наблюдать за относительно небольшим числом молекул, такие линии уже не собираются в одну широкую бесструктурную линию. При этом для каждого образца структура линий оказывается разной, так как каждая отдельная молекула ориентирована случайным образом. Поэтому такой вид спектров небольшого ансамбля молекул получил название «*статистической тонкой структуры*». В дальнейшем удалось отработать методики проведения экспериментов с одиночными молекулами. Для этого необходимо, во-первых, *работать только с одной молекулой* в исследуемом объеме, во-вторых, *надежно регистрировать сигнал* от одиночной молекулы и отличать его от других сигналов. Выполнение первого условия достигается как понижением концентрации молекул, так и уменьшением исследуемого объема при помощи фокусировки возбуждающего света лазера, а также возбуждением не всей

широкой спектральной линии, а только ее части. При проведении исследований в жидкости по появлению «вспышек» флуоресценции можно наблюдать, как отдельные молекулы проходят через исследуемый объем. Кроме того, использование микроскопии позволяет следить за траекторией отдельных молекул. Для выполнения второго условия, как правило, следят за флуоресценцией молекул – в этом случае есть возможность регистрировать отдельные излучаемые ей фотоны, кроме того, практически отсутствуют фоновые сигналы от матрицы.

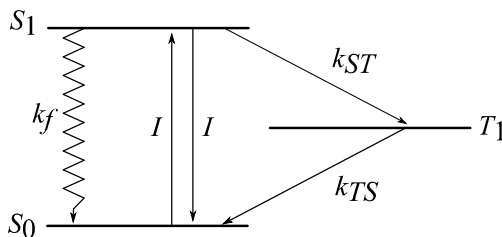


Рис. 5.5. Схема переходов в молекуле: накачка вызывает переходы  $S_0 \leftrightarrow S_1$  со скоростью  $I$ , спонтанные переходы  $S_1 \rightarrow S_0$  идут со скоростью  $k_f$  с излучением кванта света, скорости интеркомбинационной конверсии равны  $k_{ST}$  и  $k_{TS}$  для переходов  $S_1 \rightarrow T_1$  и  $T_1 \rightarrow S_0$  соответственно

Эксперименты по спектроскопии одиночных молекул также следует проводить специальным образом, учитывающим особенности изучаемого объекта. При регистрации флуоресценции эксперимент можно проводить следующим образом. Система непрерывно облучается светом на частоте перехода  $S_0 \rightarrow S_1$  (рис. 5.5). Когда молекула возвращается в основное состояние за счет спонтанного перехода, она излучает квант света. Излучаемый фотон можно зарегистрировать и определить момент времени, когда он попадает на детектор. В схему энергетических состояний молекулы включено также триплетное состояние, его влияние на поведение системы обсуждается ниже. Далее, в экспериментах можно анализировать статистику событий излучения фотона молекулой. Данную статистику можно охарактеризовать при помощи функции корреляции второго порядка:

$$g_2(t, t + \tau) = \frac{P(t, t + \tau)}{P(t)P(t + \tau)} . \quad (5.12)$$

Из определения функции  $g_2(t, t + \tau)$  следует, что она дает вероятность излучения фотонов в интервалах времени  $[t, t + dt]$  и  $[t + \tau, t + \tau + dt]$ , нормированную на вероятность двух независимых событий излучения фотонов в данных интервалах времен. Как правило, принимают, что вероятность не зависит от момента времени  $t$  (стационарность):  $g_2(t, t +$

$\tau) = g_2(\tau)$ . На малых и больших временах функция  $g_2(\tau)$  ведет себя следующим образом:

$$g_2(0) = 0, \quad g_2(\infty) = 1. \quad (5.13)$$

Первое условие соответствует тому, что молекула не может после перехода в основное состояние мгновенно излучить еще один фотон (*антибанчинг*, т. е. невозможность излучать плотный пучок фотонов). Второе условие говорит о том, что при больших задержках  $\tau$  фотоны излучаются некоррелированным образом. Следует отметить, что возможна ситуация  $g_2(\tau) \geq 1$ , т. е. при определенном значении  $\tau$  вероятность  $P(t, t + \tau)$  превышает произведение вероятностей  $P(t)P(t + \tau)$ , т. е. фотоны излучаются некоторым коррелированным образом (*банчинг*, см. ниже). Для Пуассоновского процесса  $g_2(\tau) = 1$ .

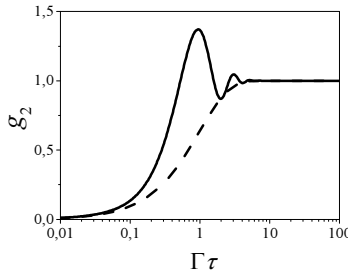


Рис. 5.6. Временная зависимость функции  $g_2$  для двухуровневой системы. Время приведено в безразмерных единицах, частота  $\Omega$  равна  $3\Gamma$  (сплошная линия) и  $\Gamma/5$  (пунктирная линия)

Рассмотрим методы расчета функции  $g_2(\tau)$ . Наиболее простой способ расчета дается уравнениями Блоха. Будем считать, что переходы  $S_1 \rightarrow S_0$  идут когерентным образом и соответствуют биениям Раби, т. е. нутациям в электрическом поле. Частоту нутаций обозначим  $\Omega$ . Запишем уравнения Блоха:

$$\frac{du}{dt} = -\Gamma u, \quad \frac{dv}{dt} = -\Omega w - \Gamma v, \quad \frac{dw}{dt} = \Omega v - \Gamma \left( w - \frac{1}{2} \right). \quad (5.14)$$

Здесь  $u$  и  $v$  — действительная и мнимая часть когерентности между состояниями  $S_0$  и  $S_1$ ,  $w$  равно половине разности населенностей,  $\Gamma = k_f$ . Уравнения написаны во «вращающейся» системе отсчета, мы считаем, что частота излучения точно соответствует расстоянию между уровнями  $S_0$  и  $S_1$ . Здесь мы для простоты считаем, что релаксация населенностей и фаз идет с одинаковой скоростью; неоднородный член в последнем уравнении соответствует тому, что  $w = 1/2$  в равновесных условиях. Для расчета функции  $g_2(\tau)$  поступим следующим образом. Будем считать, что первый фотон излучается в момент времени  $t = 0$ , при этом система возвращается

в основное состояние  $S_0$ , т. е. начальное условие для системы (5.14) принимает вид  $u = 0, v = 0, w = 1/2$ . Вероятность излучить следующий фотон в момент времени  $\tau$  определяется населенностью  $N(\tau)$  состояния  $S_1$  в данный момент времени. В силу определения  $g_2(\tau)$  эту величину нужно разделить на усредненную вероятность  $\langle N \rangle$  попадания системы в состояние  $S_1$ . Данная величина определяется из стационарного решения уравнений (5.14).

Интересующие нас решения принимают вид

$$N(\tau) = \frac{1}{2} - w(\tau) = \frac{1}{2} \cdot \frac{\Omega^2}{\Omega^2 + \Gamma^2} \{1 - e^{-\Gamma\tau} \cos \Omega\tau\},$$

$$\langle N \rangle = \lim_{\tau \rightarrow \infty} N(\tau) = \frac{1}{2} \cdot \frac{\Omega^2}{\Omega^2 + \Gamma^2}.$$
(5.15)

Таким образом, интересующая нас величина равна

$$g_2(\tau) = 1 - e^{-\Gamma\tau} \cos \Omega\tau.$$
(5.16)

Зависимость функции  $g_2(\tau)$  от времени приведена на рис. 5.6. Обратим внимание на то, что при  $\tau \rightarrow 0$  функция  $g_2(\tau)$  равна нулю, так как молекула не может испустить очередной фотон сразу после излучения предыдущего фотона, а на больших временах  $g_2(\tau) = 1$ . На промежуточных временах значения функции  $g_2(\tau)$  могут превышать единицу, так как возрастает вероятность излучения фотонов через определенные интервалы времени. Данный эффект проявляется при достаточно больших значениях  $\Omega$ , при которых на кривой  $g_2(\tau)$  также появляются *квантовые осцилляции* – биения Раби.

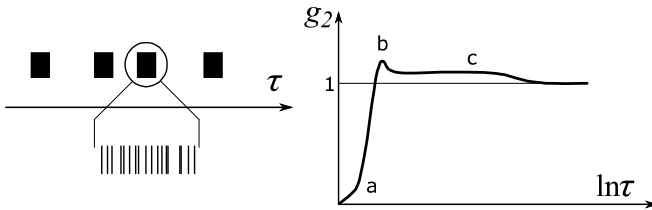


Рис. 5.7. Регистрация фотонов при наличии «мерцания» одиночной молекулы (левый рисунок) и зависимость  $g_2(\tau)$  для данного случая (правый рисунок). На правом рисунке (а) соответствует антибанчингу, (b) – биениям Раби, (с) – банчингу

При рассмотрении статистики излучаемых фотонов в трехуровневой системе появляется новый эффект – «мерцание» изучаемой одиночной молекулы. Дело в том, что существует небольшая вероятность перехода системы из состояния  $S_1$  в триплетное состояние  $T_1$ , в котором система может пребывать достаточно долго. В этом случае испускание фотонов прекращается, пока система не вернется обратно в основное состояние. Следовательно, статистика событий излучения фотонов качественно

выглядит следующим образом. Сначала система начинает относительно часто испускать фотоны через достаточно короткие промежутки времени, затем достаточно долгое время молекула не излучает вовсе, потом возвращается в основное состояние, и картина повторяется. Таким образом, фотоны излучаются «пучками» – этот эффект называют банчингом (рис. 5.7).

Для описания такой статистики излучения фотонов требуется более подробно рассмотреть поведение уже трехуровневой системы. При рассмотрении эволюции системы нужно также учесть наличие когерентностей между состояниями  $S_0$  и  $S_1$ . Здесь мы не будем приводить все выкладки и только ознакомим читателя с конечным результатом для функции  $g_2(\tau)$  (рис. 5.7). В данном случае наблюдается сразу несколько режимов поведения системы: антибанчинг при  $\tau \rightarrow 0$ , наличие биений Раби, банчинг на промежуточных временах и, наконец, выход функции  $g_2(\tau)$  на единицу на больших временах.

Эксперименты с многоуровневыми системами позволяют проводить и более сложные эксперименты, например эксперименты по магнитному резонансу одиночных молекул. Традиционный способ регистрации магнитного резонанса, например при помощи измерения спиновой намагниченности, как известно, не позволяет регистрировать сигналы от отдельных молекул из-за недостаточной чувствительности. Поэтому в экспериментах используется оптическая регистрация. Для описания принципа эксперимента по регистрации магнитного резонанса одиночных молекул вспомним, что состояние  $T_1$  имеет три подуровня, соответствующих трем разным триплетным состояниям, при отсутствии поля это состояния  $T_X, T_Y, T_Z$ . Если молекула несимметрична, то скорости переходов из  $S_1$  в  $T_1$ , обусловленных анизотропным спин-орбитальным взаимодействием, различны для трех триплетных состояний. Таким образом, триплетные состояния имеют разную начальную населенность. Аналогично скорости переходов  $T_1 \rightarrow S_0$  тоже зависят от состояния, как правило, скорости переходов  $S_1 \rightarrow T_1$  и  $T_1 \rightarrow S_0$  коррелируют друг с другом. Далее, прикладывая резонансные СВЧ-поля можно вызывать переходы между триплетными уровнями, например уменьшить населенность состояния, из которого система быстрее всего возвращается в состояние  $S_1$ . В результате меняется статистика испускаемых молекулой фотонов; в данной конкретной ситуации увеличиваются промежутки времени, когда система не испускает фотонов.

Кратко обсудим приложения спектроскопии одиночных молекул.

Работа с одиночными молекулами позволяет получить больше информации об исследуемом объекте, поскольку появляется возможность изучать индивидуальные свойства молекул, а не усредненные по ансамблю характеристики системы. Это актуально при изучении молекул

в неупорядоченных средах – спектроскопия отдельных молекул дает информацию о нанокружении молекул. Применение спектроскопии одиночных молекул также актуально при изучении сложных биомолекул, которые могут находиться в различных конформациях и состояниях. Интересно отметить, что при работе с одиночными молекулами, в отличие от экспериментов с ансамблями частиц, отпадает необходимость, например, возбуждать широкий спектр и точно синхронизовать события, происходящие в различных молекулах (например, переходы между синглетным и триплетным состояниями). Наконец, применение одиночных молекул позволяет исследовать новые физические явления. Некоторые из этих явлений рассмотрены в данном разделе.

#### Дополнительные вопросы

[1] Объясните, почему при наличии биений Раби возможны значения  $g_2(\tau) > 1$ .

[2] В каких случаях возможно наблюдение «статистической тонкой структуры» в спектрах поглощения?

### 5.3. Спиновая химия

Спиновая химия – это область науки, изучающая роль спиновых степеней свободы в химической кинетике, т. е. влияние спиновых явлений на скорость и выход химических реакций. Такое влияние может быть объяснено наличием магниточувствительных стадий реакций и радикальных пар в качестве интермедиатов. Важную роль в данном случае играют когерентные эффекты в спиновой эволюции системы. В данном разделе мы опишем происхождение магнитных эффектов в химии, а также обсудим возможность создания неравновесной спиновой поляризации электронов и ядер в ходе химических реакций.

#### А. Магнитные эффекты в химических реакциях

Магнитные эффекты в химических реакциях возникают, как правило, в реакциях *радикальных пар*. Магнитные эффекты обусловлены следующими причинами. Во-первых, в большинстве случаев радикальные пары рекомбинируют с разной скоростью в зависимости от *спинового состояния*, синглетного либо триплетного (как правило, рекомбинация из синглетного состояния более эффективна, но возможна и обратная ситуация). Во-вторых, переходы между синглетным и триплетным состояниями радикальной пары индуцируются магнитными взаимодействиями в этой паре. Именно зависимость скорости данных переходов от магнитного поля обуславливает «магниточувствительность» химических реакций.

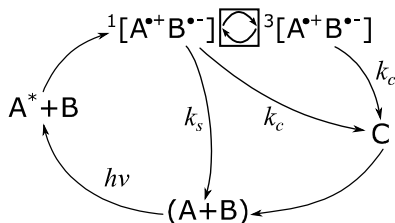


Рис. 5.8. Механизм формирования магнитных эффектов при рекомбинации радикальной пары  $[A^{*+}B^{\bullet-}]$ , отмечена магниточувствительная стадия реакции

Рассмотрим данный эффект подробнее на примере, приведенном на рис. 5.8. В данном случае система  $A + B$  переходит в возбужденное состояние  $A^* + B$ , из которого в результате переноса электрона образуется геминальная радикальная пара  $[A^{*+}B^{\bullet-}]$ . Большинство химических реакций протекают с сохранением спина: полный спин продуктов равен полному спину реагентов, т. е. радикальная пара образуется в синглетном состоянии. Радикальная пара может рекомбинировать в основное состояние  $A + B$  либо перейти в триплетное состояние – скорость именно этой стадии реакции зависит от напряженности магнитного поля. Также мы считаем, что вне зависимости от спинового состояния радикальные пары переходят в некоторое состояние  $C$ , например, это может соответствовать выходу радикалов в объем растворителя за счет диффузии (при проведении реакции в жидкости). В большинстве случаев скорость синглет-триплетной интеркомбинационной конверсии  $^1[A^{*+}B^{\bullet-}] \leftrightarrow ^3[A^{*+}B^{\bullet-}]$  падает с ростом напряженности магнитного поля. Таким образом, рекомбинация радикальных пар в основное состояние  $AB$  более эффективна в сильных полях. Для триплетного предшественника радикальной пары, т. е. для случая, когда радикальная пара рождается в триплетном состоянии, зависимость от напряженности поля противоположная – образование продукта  $A + B$  менее эффективно в сильных полях. Здесь также следует отметить, что магнитные эффекты образуются, когда время жизни радикальной пары достаточно велико, так что успевает развиться спиновая динамика, приводящая к синглет-триплетной конверсии. В жидкости это обеспечивается *клеточным эффектом*: радикалы проводят рядом друг с другом достаточно длительное время, равное  $\tau_D$ , за которое успевают происходить синглет-триплетные переходы. В газовой фазе магнитные эффекты могут наблюдаться только для бирадикалов, т. е. для молекул, в которых радикальные центры связаны некоторым линкером.

Пользуясь схемой на рис. 5.8, можно объяснить происхождение магнитных изотопных эффектов в химических реакциях: скорость интеркомбинационной конверсии зависит не только от напряженности



внешнего поля, но и от содержания магнитных изотопов в радикалах. Например, скорость конверсии выше для радикальных пар, содержащих магнитные изотопы  $^{13}\text{C}$  (ядерный спин равен  $1/2$ ), по сравнению с радикальными парами, содержащими немагнитные изотопы  $^{12}\text{C}$  (ядерный спин равен 0). Таким образом, возникает кинетический изотопный эффект, связанный не с различием масс изотопов, а с различием их магнитных свойств. В случае изотопов углерода изотопные эффекты, связанные с различием масс, как правило, пренебрежимо малы, и при рекомбинации радикальных пар кинетический изотопный эффект обусловлен именно различием в магнитных свойствах изотопов.

До сих пор мы никак не поясняли причины зависимости скорости интеркомбинационной конверсии от магнитных полей. Для того чтобы разобраться с происхождением такой зависимости, запишем *спин гамильтониан* радикальной пары (в единицах угловой частоты):

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}(\mathbf{r}) = & \omega_{1e} \hat{S}_{1z} + \omega_{2e} \hat{S}_{2z} + \sum_j a_j^{(1)} (\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{I}}_j^{(1)}) \\ & + \sum_k a_k^{(2)} (\hat{\mathbf{S}}_2 \cdot \hat{\mathbf{I}}_k^{(2)}) - 2J_{ex} \left\{ (\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2) + \frac{1}{2} \right\}. \end{aligned} \quad (5.17)$$

Здесь  $\omega_{ie} = g_i \mu_B B_0$  – величина зееманового взаимодействия электронных спинов с внешним магнитным полем  $B_0 || z$  ( $g_1$  и  $g_2$  –  $g$ -факторы электронов,  $\mu_B$  – магнетон Бора),  $\hat{\mathbf{S}}_1$  и  $\hat{\mathbf{S}}_2$  – спиновые операторы неспаренных электронов. Здесь мы считаем, что у каждого радикала есть набор магнитных ядер со спинами  $\hat{\mathbf{I}}_j^{(1)}$  и  $\hat{\mathbf{I}}_k^{(2)}$  (верхний индекс соответствует радикалу, а нижний – номеру ядра) и константами сверхтонкого взаимодействия (СТВ)  $a_j^{(1)}$  и  $a_k^{(2)}$ . Наконец  $J_{ex}(\mathbf{r})$  – зависящее от расстояния электронное обменное взаимодействие. Матрица плотности радикальной пары  $\rho(\mathbf{r}, t)$  зависит от расстояния между радикалами и описывает эволюцию спиновых степеней свободы. Уравнение для матрицы плотности (*стохастическое уравнение Лиувилля*) можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{d\rho(\mathbf{r}, t)}{dt} = & \hat{\mathcal{L}}_r \rho(\mathbf{r}, t) - \frac{i}{\hbar} [\hat{\mathcal{H}}(\mathbf{r}), \rho(\mathbf{r}, t)] - \hat{\mathcal{R}} \rho(\mathbf{r}, t) \\ & - \hat{\mathcal{K}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}, t). \end{aligned} \quad (5.18)$$

Здесь оператор  $\hat{\mathcal{L}}_r$  описывает движение радикалов (например, диффузионное движение),  $\hat{\mathcal{R}}$  – оператор релаксации,  $\hat{\mathcal{K}}$  – реакционный оператор, описывающий рекомбинацию радикальной пары. В простейшем случае статической радикальной пары оператор  $\hat{\mathcal{L}}$  равен нулю, тогда можно рассмотреть радикальную пару при фиксированном  $\mathbf{r}$  и избавиться от зависимости от расстояния. В таком случае вместо  $\hat{\mathcal{K}}(\mathbf{r})$  также можно

подставить не зависящий от расстояния оператор  $\hat{\mathcal{K}}$ . Оператор рекомбинации, как правило, можно записать следующим образом:

$$\hat{\mathcal{K}}\rho(\mathbf{r}, t) = \frac{k_X}{2} \{\hat{\mathcal{P}}_X, \rho(\mathbf{r}, t)\}, \quad (5.19)$$

где  $k_X$  – скорость рекомбинации из состояния  $|X\rangle$ , а  $\hat{\mathcal{P}}_X = |X\rangle\langle X|$  – проектор на это состояние. В большинстве случаев  $|X\rangle = |S\rangle$ .

Появление в (5.18) вклада с антикоммутированием, обозначенным фигурными скобками в (5.19), можно пояснить следующим образом. Реакцию из состояния  $|S\rangle$  можно включить в уравнение для волновой функции радикальной пары следующим образом:

$$\frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle = -i\hat{\mathcal{H}}|\psi\rangle - \frac{k_S}{2} \hat{\mathcal{P}}_S |\psi\rangle. \quad (5.20)$$

Структура реакционного члена соответствует селективной гибели волновой функции синглетного состояния со скоростью  $k_S$ . Таким образом, реакция описывается неэрмитовым «гамильтонианом», равным  $-\frac{i}{2}k_S\hat{\mathcal{P}}_S$ . Вспоминая связь между матрицей плотности и волновой функцией (2.4) и (2.6), мы получаем формулу (5.19) для реакционного оператора с антикоммутированием.

Скорость формирования продукта реакции рекомбинации радикальной пары можно вычислить следующим образом:

$$R(t) = k_S \rho_{SS}(t) = k_S \text{Tr}\{\hat{\mathcal{P}}_S \rho(t)\}. \quad (5.21)$$

Здесь  $\rho_{SS}$  – населенность синглетного состояния радикальной пары. Для вычисления стационарного выхода продукта реакции в данной формуле нужно провести интегрирование от 0 до  $\infty$ .

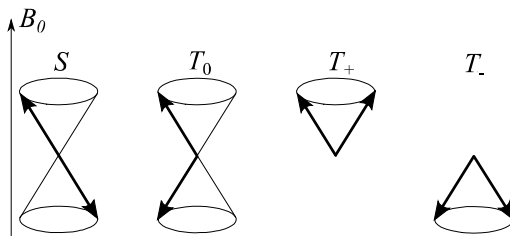


Рис. 5.9. Векторная модель для спиновых состояний радикальной пары

Теперь мы можем перейти к описанию синглет-триплетной конверсии в радикальных парах. Для упрощения картины мы ограничимся случаем  $J_{ex} = 0$ . Рассматривая спиновую динамику удобно пользоваться *векторной моделью* для электронных спиновых состояний, дающей хотя и нестрогое, но разумное и в то же время простое описание интеркомбинационной конверсии. Согласно данной модели, приведенной на рис. 5.9, спиновые состояния радикальной пары следующим образом

связаны с состояниями отдельных спинов (указаны стрелками). В состояниях  $T_+$  и  $T_-$  спины обоих электронов имеют положительную либо отрицательную проекцию на направление внешнего магнитного поля  $B_0||z$ . В синглетном состоянии спины электронов антипараллельны, тогда как в состоянии  $T_0$  имеется спиновая намагниченность, но суммарная проекция спина на направление поля равна нулю. Кроме того, данная модель принимает во внимание, что спины прецессируют вокруг направления поля  $B_0$ , т. е. вектора спинов совершают движение по поверхности соответствующих конусов.

Использование векторной модели позволяет понять, что  $S$ - $T_0$  конверсия происходит благодаря разнице частот прецессии электронных спинов: если один из них прецессирует быстрее, то населенность радикальной пары осциллирует между состояниями  $S$  и  $T_0$ . Если один из спинов прецессирует вокруг оси  $x$  (либо оси  $y$ ), происходят переходы между состояниями  $S$  и  $T_{\pm}$ . В слабом поле, благодаря СТВ, возможны все три канала синглет-триплетной конверсии, тогда как в сильном поле (по сравнению с СТВ) переходы  $S \leftrightarrow T_{\pm}$  становятся неэффективными и работает только  $S \leftrightarrow T_0$  канал конверсии.  $S \leftrightarrow T_0$  конверсия происходит за счет секулярной части СТВ и  $\Delta g = (g_1 - g_2)$ , разнице  $g$ -факторов радикалов. Следовательно, в сильных полях эффективность конверсии падает, в упрощенном рассмотрении в 3 раза. Для более точного описания спиновой динамики и магнитных эффектов требуется произвести квантово-механический расчет. При проведении такого расчета необходимо учитывать когерентный характер спиновой эволюции.

Для пояснения роли когерентных эффектов в спиновой динамике вычислим скорость формирования продукта  $R(t)$  для радикальной пары в сильном поле. В данном случае достаточно рассматривать только  $S \leftrightarrow T_0$  конверсию. Будем считать, что при  $t = 0$  система приготовлена в синглетном состоянии и рекомбинирует тоже из синглетного состояния. Для упрощения расчета разделим реакционную и спиновую динамику, т. е. будем считать, что функция  $R(t)$  равна произведению  $\rho_{ss}(t)$ , вычисленной без учета реакции, и функции рекомбинации  $f(t)$ , которая равна скорости реакции без учета спина. Таким образом, нам нужно вычислить вероятность обнаружить радикальную пару в синглетном состоянии в момент времени  $t$  (при условии, что в начальный момент времени пара также находилась в синглетном состоянии). Запишем гамильтониан системы и начальную матрицу плотности (матрицу плотности синглетного состояния) в базисе состояний  $|\alpha_1\beta_2\rangle$  и  $|\beta_1\alpha_2\rangle$  (здесь индексы нумеруют первый и второй электроны):

$$\rho(t=0) = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}, \quad \hat{\mathcal{H}} = \begin{pmatrix} \frac{\Delta\omega}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{\Delta\omega}{2} \end{pmatrix}. \quad (5.22)$$

Здесь  $\Delta\omega$  – разница частот прецессии спинов радикалов. Поскольку в данном базисе гамильтониан является диагональной матрицей, диагональные элементы матрицы плотности не меняются во времени, а недиагональные элементы умножаются на  $\exp(\pm i\Delta\omega t)$ . Вычислим населенность синглетного состояния в момент времени  $t$ :

$$\begin{aligned} \rho_{SS}(t) &= \langle S|\rho(t)|S\rangle = \\ \frac{1}{2}|\langle S|\alpha_1\beta_2\rangle|^2 &+ \frac{1}{2}|\langle S|\beta_1\alpha_2\rangle|^2 - \frac{1}{2}\langle S|\alpha_1\beta_2\rangle\langle\beta_1\alpha_2|S\rangle e^{i\Delta\omega t} \\ &- \frac{1}{2}\langle S|\beta_1\alpha_2\rangle\langle\alpha_1\beta_2|S\rangle e^{-i\Delta\omega t} = \frac{1 + \cos(\Delta\omega t)}{2}. \end{aligned} \quad (5.23)$$

Конкретизируем значение  $\Delta\omega$  для радикальной пары с одним магнитным ядром со спином  $1/2$  и константой СТВ  $A$ , для определенности принадлежащим первому радикалу. В данном случае величина  $\Delta\omega$  равна  $\Delta\omega_{\pm} = \Delta g\mu_B B_0 \pm \frac{A}{2}$ , где знак « $\pm$ » отвечает двум возможным состояниям ядра. Для вычисления  $\rho_{SS}$  нам нужно воспользоваться формулой (5.23), проведя в ней усреднение по состояниям ядра. В результате получаем

$$\begin{aligned} \rho_{SS}(t) &= \frac{1 + \cos(\Delta\omega_+ t)}{4} + \frac{1 + \cos(\Delta\omega_- t)}{4} = \\ &= \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos(\Delta g\mu_B B_0 t) \cos\left(\frac{At}{2}\right). \end{aligned} \quad (5.24)$$

Таким образом, зависимость скорости реакции от времени содержит осциллирующие члены – вследствие когерентной эволюции спиновой системы возникают *квантовые биения*. Биения обусловлены как разницей  $g$ -факторов радикалов, так и наличием СТВ. Такие биения могут наблюдаться экспериментально.

Квантовые биения – не единственное проявление когерентной спиновой эволюции радикальных пар. Интересные физические эффекты могут проявляться при измерении зависимости выхода рекомбинации радикальных пар от магнитного поля. Распишем выражение для матрицы плотности в собственном базисе гамильтониана радикальной пары:

$$\rho(t) = \sum_{i,j} e^{-i\omega_{ij}t} \rho_{ij}(0) |i\rangle\langle j| = \sum_{i,j} e^{-i\omega_{ij}t} [|\langle i|S\rangle\langle S|j\rangle|] |i\rangle\langle j| \quad (5.25)$$

и для  $R(t)$ :

$$\begin{aligned} R(t) &= \langle S|\rho(t)|S\rangle f(t) = \\ &= \left\{ \sum_i |\langle i|S\rangle|^4 + 2 \sum_{i \neq j} |\langle i|S\rangle|^2 |\langle j|S\rangle|^2 \cos(\omega_{ij}t) \right\} f(t). \end{aligned} \quad (5.26)$$

Вычисление стационарного выхода продукта реакции дает следующий результат:

$$\eta_R = \int_0^\infty R(t) dt = \sum_i |\langle i|S \rangle|^4 L(0) + 2 \sum_{i \neq j} |\langle i|S \rangle|^2 |\langle j|S \rangle|^2 L(\omega_{ij}). \quad (5.27)$$

Здесь  $L(x) = (\check{f}(ix) + \check{f}(-ix))/2$ . Данная функция, как правило, имеет максимум в нуле и спадает при частотах  $2\pi/t_r$ , где  $t_r$  – характерное время спада функции  $f(t)$ , т. е. характерное время жизни радикальной пары. Таким образом, получаем, что в магнитных полях, где  $\omega_{ij}$  обращается в ноль, на зависимости  $\eta_R(B_0)$  выхода реакции от поля появляются максимумы. С физической точки зрения появление таких максимумов обусловлено тем, что при совпадении энергий пары уровней, т. е. при их пересечении, когерентность  $\rho_{ij}$  перестает эволюционировать. В результате замедляется синглет-триплетная конверсия и растет выход рекомбинации (для пары, рожденной в синглетном состоянии, для триплетной пары выход, напротив, падает). Таким образом, на плавной зависимости кривой  $\eta_R(B_0)$  возникают экстремумы, соответствующие *пересечениям уровней энергии*. Ширина данных особенностей определяется обратным *временем жизни* радикальной пары. На практике такие экстремумы часто наблюдаются в нулевом поле (в нулевом поле всегда есть пересечения уровней ввиду отсутствия выделенного направления в пространстве, т. е. ввиду сферической симметрии системы) и несколько реже в не равных нулю полях. Особенности при  $B_0$ , не равном нулю, проще наблюдать для радикальных пар, в которых имеются группы эквивалентных ядер – в этом случае совпадают положения сразу нескольких пересечений уровней и особенность эффективно усиливается.

Наконец, кратко обсудим еще одну методику спиновой химии – *магнитный резонанс, регистрируемый по выходу продуктов реакции*. Идея метода заключается в возможности влияния на скорость синглет-триплетной конверсии, а следовательно, эффективности рекомбинации, резонансной СВЧ-накачкой ЭПР переходов в радикальной паре (рис. 5.10). Если накачка ускоряет либо замедляет интеркомбинационную конверсию, меняется выход реакции, который можно измерить, например, оптическими методами (по поглощению либо по флуоресценции продуктов реакции). Поскольку накачка влияет на скорость синглет-триплетной конверсии, только если она проводится резонансным образом, меняя частоту накачки (либо, как это обычно делается в ЭПР спектроскопии, меняя напряженность внешнего магнитного поля), можно записать «*спектр ЭПР*» радикальной пары.

В примере, рассмотренном на рис. 5.10, спектр ЭПР регистрируется следующим образом. В радикальной паре, рожденной в синглетном состоянии, достаточно быстро происходит смешивание состояний  $S$  и  $T_0$  (на схеме толщина уровней соответствует их населенностям). Далее, накачка приводит к переходам в триплетной подсистеме, т. е.  $T_0 \leftrightarrow T_+$  и  $T_0 \leftrightarrow T_-$ , в результате чего населенности состояний  $S$  и  $T_0$  уменьшаются. Поскольку реакция идет из синглетного состояния, в таких условиях падает выход продуктов. Если менять частоту накачки, то выход реакции падает при выполнении условия резонанса  $\omega_0 = \omega_{MW}$ . Таким образом, кривая  $\eta_R(\omega_{MW})$  фактически является «спектром ЭПР» радикальной пары, полученного *косвенным методом* по измерению выходы продуктов.

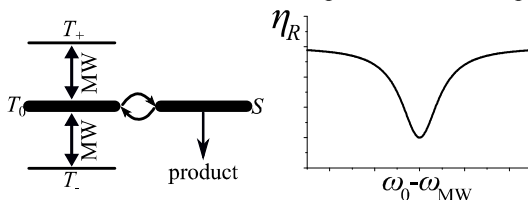


Рис. 5.10. Схема эксперимента по магнитному резонансу, регистрируемому по выходу продуктов реакции (левый рисунок), и зависимость выхода от частоты накачки

Использование такого косвенного метода регистрации спектров ЭПР имеет ряд преимуществ, обусловленных существенно более высокой чувствительностью оптических методов регистрации, равно как и их высоким временным разрешением. Поэтому данный метод может использоваться в ситуациях, когда традиционный метод ЭПР неприменим для регистрации радикальных пар ввиду их низкой концентрации либо короткого времени жизни. В настоящее время косвенные методы регистрации ЭПР используются, например, для исследования носителей заряда в органических фотоэлементах.

## Б. Химически индуцированная спиновая поляризация

Помимо влияния на протекание химических реакций спиновых степеней свободы имеется и обратное влияние реакции на спины: в результате реакции спиновая система может приходить в неравновесное состояние. Такие эффекты проявляются как для электронных спинов, так и для ядерных спинов и носят название *химической поляризации электронов и ядер* (ХПЭ и ХПЯ). В данной части мы рассмотрим основные механизмы образования такой поляризации.

**Химическая поляризация ядер.** ХПЯ образуется за счет зависимости скорости синглет-триплетной конверсии от состояния ядерных спинов.

Благодаря этому от ядерного спинового состояния зависит и выход реакции: химическая реакция как бы «отбирает» молекулы в определенном ядерном спиновом состоянии. ХПЯ проявляется следующим образом: спектры ЯМР продуктов реакции имеют *аномальную* интенсивность и форму. Такой вид спектров объясняется тем, что интенсивность сигнала ЯМР, соответствующего переходу между определенными ядерными спиновыми состояниями  $|i\rangle$  и  $|j\rangle$ , пропорциональна разности населенностей для этих состояний  $\delta P_{ij}$ . В случае ХПЯ данная разность населенностей может существенно превышать ее равновесное значение  $\delta P_{ij}^{eq}$ . Кроме того,  $\delta P_{ij}$  может иметь другой знак по сравнению с  $\delta P_{ij}^{eq}$  – в этом случае линии в спектрах ЯМР также меняют знак, т. е. наблюдается эмиссия для соответствующего перехода.

Рассмотрим формирование ХПЯ в сильном поле. Мы уже обсуждали спиновую динамику за счет  $S-T_0$  переходов и вычислили частоту, с которой идут переходы. Данная частота равна (считаем, что ядро принадлежит первому радикалу)

$$\Delta\omega = |\Delta g\mu_B B_0 + A \cdot m|, \quad (5.28)$$

где  $m$  – проекция спина ядра на направление  $B_0$ . Теперь для определенности рассмотрим радикальную пару, которая рождается в синглетном состоянии и рекомбинирует тоже из синглетного состояния, а также будем считать, что спин ядра равен  $1/2$ ,  $\Delta g > 0$ ,  $A > 0$ . В этом случае мы получаем  $\Delta\omega_+ = |\Delta g\mu_B B_0 + A/2| > |\Delta g\mu_B B_0 - A/2| = \Delta\omega_-$ . Таким образом, в ядерном состоянии  $\alpha$  конверсия идет быстрее, поэтому рекомбинация идет медленнее, а в состоянии  $\beta$ , напротив, – быстрее. Поэтому продукт реакции будет обогащен ядерными спинами в состоянии  $\beta$ . В этом случае спиновая поляризация продукта реакции, т. е. ХПЯ, отрицательная, и в спектре ЯМР будет наблюдаться эмиссионная линия (напомним, что для большинства ядер гиромагнитное отношение положительно, т. е. состояние  $\beta$  выше по энергии, чем  $\alpha$ ). Если изменить начальное состояние радикальной пары на триплетное либо изменить знак  $A$  или  $\Delta g$ , то знак поляризации изменится. Данный факт отражается *правилом Каптейна* для знака ХПЯ:

$$\text{sgn}(P) = \text{sgn}(\Delta g) \times \text{sgn}(A) \times \mu, \quad (5.29)$$

где  $\mu$  равно  $+1$  для триплетного предшественника радикальной пары и  $-1$  для синглетного предшественника. Таким образом, знак ХПЯ несет информацию о знаках магнитных взаимодействий в радикальной паре, в данном случае о знаках  $A$  и  $\Delta g$ .

Данный механизм формирования ХПЯ не единственный. Более сложные механизмы, равно как и зависимость ХПЯ от времени и напряженности внешнего магнитного поля, здесь рассматриваться не будут. В целом следует отметить, что ХПЯ – важный метод изучения радикалов и радикальных пар. Его преимуществом является возможность косвенным образом (по спиновой поляризации продуктов реакции) регистрировать радикалы, детектирование которых методом ЭПР зачастую невозможно.

**Химическая поляризация электронов.** Говоря о радикальной паре, рожденной в определенном спиновом состоянии – синглетном либо триплетном, – нужно принимать во внимание, что ее состояние является *неравновесным*. Действительно, рассмотрим радикальную пару, рожденную в синглетном состоянии, и будем считать, что разность частот прецессии электронных спинов  $\Delta\omega$  много больше величины  $J_{ex}$ . В этом случае собственными состояниями радикальной пары с нулевой проекцией полного спина на направление поля  $B_0$  являются состояния  $|\alpha_1\beta_2\rangle$  и  $|\beta_1\alpha_2\rangle$  (а не  $S$  и  $T_0$ ), которые приобретают населенности, равные  $\frac{1}{2}$ . Таким образом, в спектре ЭПР будут четыре линии, которые соответствуют разрешенным переходам  $\alpha_1\beta_2 \rightarrow \alpha_1\alpha_2$ ,  $\beta_1\alpha_2 \rightarrow \alpha_1\alpha_2$  (абсорбционные переходы) и  $\alpha_1\beta_2 \rightarrow \beta_1\beta_2$ ,  $\beta_1\alpha_2 \rightarrow \beta_1\beta_2$  (эмиссионные переходы). Спектр ЭПР будет состоять из двух *антифазных дублетов*, т. е. в каждом дублете одна линия будет положительная, а другая – отрицательная. Такой вид спектров ЭПР весьма характерен для спин-коррелированных радикальных пар, т. е. пар, рожденных в состоянии с определенным полным спином. Кроме того, что вид спектра оказывается необычным, следует отметить, что интенсивности линий оказываются выше, чем в спектре, полученном в равновесных условиях (при той же концентрации), так как за счет ХПЭ существенно увеличивается разность населенностей спиновых состояний для каждого ЭПР перехода.

ХПЭ может наблюдаться не только в спектрах ЭПР радикальных пар, но и в спектрах ЭПР радикалов, которые принадлежали радикальной паре, но вышли в объем растворителя, избежав геминальной рекомбинации. Для описания механизма формирования ХПЭ радикалов воспользуемся моделью Адриана.

Запишем гамильтониан радикальной пары, пренебрегая СТВ:

$$\hat{H} = \omega_{1e} \hat{S}_{1z} + \omega_{2e} \hat{S}_{2z} - 2J_{ex} \left\{ (\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2) + \frac{1}{2} \right\}. \quad (5.30)$$

В сильном поле достаточно рассматривать эволюцию системы в базисе двух состояний  $S$  и  $T_0$ . Таким образом, исходная четырехуровневая система редуцируется к двухуровневой. Мы уже знаем, что эволюцию любой двухуровневой системы можно описывать как эволюцию вектора эффективного спина. Применим этот прием в рассматриваемом случае и



сопоставим системе оператор «спина»  $\hat{\mathbf{F}}$ , который определим следующим образом (в базисе состояний  $S$  и  $T_0$ ):

$$\hat{F}_z = \begin{pmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & -1/2 \end{pmatrix}, \quad \hat{F}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1/2 \\ 1/2 & 0 \end{pmatrix}. \quad (5.31)$$

Собственными состояниями оператора  $\hat{F}_x$  являются следующие волновые функции:

$$|\psi_+\rangle = \frac{|S\rangle + |T_0\rangle}{\sqrt{2}} = |\alpha_1\beta_2\rangle, \quad |\psi_-\rangle = \frac{|S\rangle - |T_0\rangle}{\sqrt{2}} = -|\beta_1\alpha_2\rangle. \quad (5.32)$$

Таким образом, заметим, что если спиновая система оказывается в одном из состояний  $|\psi_{\pm}\rangle$ , то поляризация электронных спинов оказывается одинаковой по величине, но противоположной по знаку.

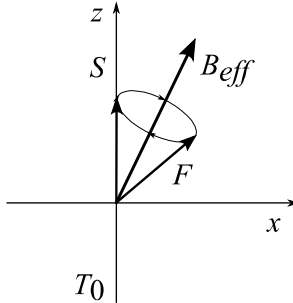


Рис. 5.11. Представление эффективного спина в модели Адриана

Перепишем гамильтониан в представлении эффективного спина:

$$\hat{\mathcal{H}} = -2J_{ex}\hat{F}_z + (\omega_1 - \omega_2)\hat{F}_x. \quad (5.33)$$

Такой вид гамильтониана, как мы уже знаем, приведет прецессии вектора  $\mathbf{F}$  вокруг эффективного поля, имеющего  $x$ -компоненту, равную  $(\omega_1 - \omega_2)$ , и  $z$ -компоненту, равную  $-2J_{ex}$ . При этом начальное состояние радикальной пары, например пары, рожденной в синглетном состоянии, соответствует вектору эффективного спина  $\hat{\mathbf{F}}$ , направленному вдоль оси  $z$  (в состоянии  $T_0$  эффективный спин направлен антипараллельно оси  $z$ ). Далее, в результате прецессии эффективный спин может приобретать  $x$ -компоненту (рис. 5.11). В этом случае один спин приобретает положительную поляризацию вдоль оси  $z$ , а другой – отрицательную. Данный эффект максимален, когда вектор эффективного поля направлен под углом  $\frac{\pi}{4}$  к оси  $z$ , т. е. при  $2|J_{ex}| = |\omega_1 - \omega_2|$  (обменное взаимодействие и разность частот прецессии должны быть величинами одного порядка).

Для знака ХПЭ можно сформулировать следующее правило (знак поляризации зависит от направления эффективного поля, а также от начального направления «спина»  $\hat{\mathbf{F}}$ ):

$$\text{sgn}(P) = \text{sgn}(\Delta g) \times \text{sgn}(J_{ex}) \times \mu. \quad (5.34)$$

После выхода радикалов в объем они сохраняют поляризацию, приобретенную в результате описанной выше спиновой эволюции.

Здесь мы привели несколько упрощенный расчет, в реальности в растворе спиновая динамика несколько сложнее ввиду того, что величина обменного взаимодействия, которая зависит от расстояния между радикалами, изменяется при их движении. Тем не менее, качественные соображения и правило (5.34) остаются справедливыми. Также следует отметить, что результат меняется при наличии магнитных ядер в радикалах: в этом случае в зависимости от состояния ядер меняется величина  $(\omega_1 - \omega_2)$  и величина ХПЭ оказывается разной для разных линий в спектре ЭПР. Данные эффекты также можно понять, пользуясь моделью Адриана.

В заключение отметим, что известен также *триплетный механизм ХПЭ*. Происхождение спиновой поляризации триплетных молекул уже обсуждалось в контексте ЭПР одиночных молекул: при переходах  $S_1 \rightarrow T_1$  и  $T_1 \rightarrow S_0$  за счет анизотропного спин-орбитального взаимодействия в несимметричных молекулах триплетные подуровни приобретают разную населенность. Таким образом, триплетная молекула оказывается неравновесно поляризованной, т. е. формируется ХПЭ. Поляризация по триплетному механизму часто используется в различных приложениях. Подробно данный случай здесь рассматриваться не будет.

### Дополнительные вопросы

- [1] Приведите качественное объяснение появления особенностей в зависимости выхода реакции рекомбинации радикальных пар от напряженности магнитного поля при  $B_0 = 2|J_{ex}|$ . Должна ли возникать аналогичная особенность в полевой зависимости ХПЯ?
- [2] Как модифицируется формула (5.24) при наличии у одного из радикалов не одного, а  $N$  эквивалентных магнитных ядер со спином  $\frac{1}{2}$ ?
- [3] Объясните происхождение мультиплетной ХПЯ для пары спинов  $\frac{1}{2}$ , т. е. ХПЯ, которая соответствует взаимной упорядоченности спинов в продукте реакции (например, обогащению ядерных спиновых состояний продукта реакции  $\alpha\alpha$  и  $\beta\beta$  по сравнению с  $\alpha\beta$  и  $\beta\alpha$ ).

### Примечания

О принципах *фемтохимии* и ее приложениях можно прочитать, например, в следующих обзорах:

- [1] Zewail A. H. Femtochemistry: Atomic-Scale Dynamics of the Chemical Bond // Journal of Physical Chemistry A. 2000. Vol. 104. P. 5660.
- [2] Саркисов О. М., Уманский С. Я. Фемтохимия // Успехи химии. 2001. Т. 70. С. 515.

С **методами «квантового контроля»** химических реакций можно ознакомиться в обзорах:

[3] *Brumer P., Shapiro M.* Coherence Chemistry: Controlling Chemical Reactions with Lasers // Accounts of Chemical Research. 1989. Vol. 22. P. 407.

[4] *Shapiro M., Brumer P.* Quantum Control of Chemical Reactions // Journal of Chemical Society, Faraday Transactions. 1997. Vol. 93. P. 1263.

Принципы и приложения **аттохимии** обсуждаются, например, в работах:

[5] *Salieres P., Maquet A., Haessler S., Caillat J., Taieb R.* Imaging orbitals with attosecond and Ångström resolutions: toward attochemistry? // Reports on Progress in Physics. 2012. Vol. 75. P. 062401.

[6] *Chandra S., Bhattacharya A.* Attochemistry of Ionized Halogen, Chalcogen, Pnicogen, and Tetrel Noncovalent Bonded Clusters // Journal of Physical Chemistry A. 2016. Vol. 120. P. 10057.

О применении **спектроскопии и микроскопии одиночных молекул** можно узнать из обзорных статей:

[7] *Moerner W. E.* A Dozen Years of Single-Molecule Spectroscopy in Physics, Chemistry, and Biophysics // Journal of Physical Chemistry B. 2002. Vol. 106. P. 910.

[8] *Plakhotnik T., Donley E. A., Wild U. P.* Single-Molecule Spectroscopy // Annual Reviews of Physical Chemistry. 1997. Vol. 48. P. 181.

О **магнитных эффектах в химии** можно узнать больше, прочитав, например, следующие обзорные статьи:

[9] *Steiner U. E., Ulrich T.* Magnetic Field Effects in Chemical Kinetics and Related Phenomena // Chemical Reviews. 1989. Vol. 89. P. 51.

[10] *Brocklehurst B.* Magnetic fields and radical reactions: recent developments and their role in nature // Chemical Society Reviews. 2002. Vol. 31. P. 301.

[11] *Murai H.* Spin-chemical approach to photochemistry: reaction control by spin quantum operation // Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. 2003. Vol. 3. P. 183.

## Список литературы

1. Докторов А.Б. Основы теории элементарных реакций. Учебное пособие. Новосибирск, Новосибирский госуниверситет, 2010.
2. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. М. : Наука, 1989. Т. I. Механика.
3. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. М. : Наука, 1989. Т. III. Квантовая механика.
4. Блум К. Теория матрицы плотности и ее приложения. М. : Мир, 1983.
5. Сликтер Ч. Основы теории магнитного резонанса. М. : Мир, 1981.
6. Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е. Кинетика и механизмы газофазных реакций. М. : Наука, 1975.
7. Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е., Резников А. И., Уманский С. Я. Термические бимолекулярные реакции в газах. М. : Наука, 1976.
8. Овчинников А. А., Тимашев С. Ф., Белый А. А. Кинетика диффузионно-контролируемых химических процессов. М. : Химия, 1986.
9. Туницкий Н. Н. Диффузия и случайные процессы. М. : Наука, 1970.
10. Nitzan A. Chemical Dynamics in Condensed Matter. Оксфорд : Oxford University Press, 2006.
11. Rice S. A. Comprehensive Chemical Kinetics. Амстердам : Elsevier, 1985. Т. 25 «Diffusion-Limited Reactions».
12. Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М : Мир, 1973.
13. Salikhov K. M., Molin Y. N., Sagdeev R. Z., Buchachenko A. L. Spin Polarization and Magnetic Effects in Chemical Reactions. Амстердам : Elsevier, 1984.
14. Teraoka I. Polymer Solutions: An Introduction to Physical Properties. Нью-Йорк: John Wiley & Sons, 2002.

## Предметный указатель

Этот указатель дополняет оглавление книги, не повторяя его. В указатель включены термины и понятия, непосредственно не отраженные в оглавлении.

Базис состояний, 9, 29, 33, 42, 54,  
56, 63, 142, 194, 199

Бантинг и антибантинг, 187, 189

Буферный газ, 66, 73, 75, 79, 80,  
84, 93, 94, 95, 106, 117

Вариационный принцип, 54

Вектор поляризации спина, 13,  
14, 24, 27, 30, 31, 32, 48

Векторная модель, 193

Вероятность выживания, 155,  
156, 158, 160, 162, 163, 165

Вероятность туннелирования,  
15, 122, 123

Вероятность элементарного акта,  
114, 116, 137, 143, 144, 154,  
167, 179, 183

Волновой пакет, 179, 181, 183,  
185

Время корреляции, 41, 44, 45, 48,  
49, 52, 133, 134

Встреча реагентов, 115, 116, 138,  
140, 161, 166, 168, 170, 171,  
174

Выход в объем, 158, 165

Геминальная пара, 158, 161, 165,  
191

Двухуровневая система, 13, 27,  
30, 39, 47, 61, 64, 93, 142, 187,  
199

Динамическая теория Слейтера,  
101

Дифференциальное сечение  
рассеяния, 69, 76, 87, 108

Диффузионная константа, 138,  
159, 161, 170

Долина реагентов и продуктов,  
78, 118, 119, 120

Дрейф в потенциале, 125, 126,  
136

Закон Аррениуса, 20, 100, 123

Зона сильного переноса, 158,  
166, 168, 169

Канал и порог реакции, 74, 75,  
76, 77, 80, 108, 110, 111, 173

Квазипересечение уровней, 62,  
63, 64, 112, 119

Квантовые биения, 29, 182, 187,  
188, 195

Квантовый гармонический  
осциллятор, 19, 36, 37, 38, 89,  
90, 91, 92, 99, 100, 101, 104,  
105, 153

Квантовый ротатор, 18, 19

Кинетический закон действия  
масс, 20, 70

Кинетический изотопный  
эффект, 122, 124, 191, 192

Кинетический коэффициент,  
157, 163

Кинетический принцип  
детального баланса, 76, 77, 80,  
81, 84, 90, 107, 141, 172, 173

Клеточный эффект, 115, 158,  
165, 171, 191

Когерентность, 26, 29, 41, 46,  
142, 185, 187, 189, 196

Константа скорости  
диффузионно-контролируемой  
реакции, 163, 164, 167, 169,  
170, 174

Контактная идеализация, 137, 138, 159, 163, 170, 171  
 Континуальная диффузия, 125, 126  
 Координата растворителя, 114, 149  
 Координата реакции, 77, 78, 96, 101, 114, 117, 119, 120, 121, 149, 185  
 Критическая поверхность, 78, 102, 119, 120, 122, 153  
 Кросс-релаксация, 51, 52  
 Магнитный момент, 13, 14  
 Марковский случайный процесс, 131, 138, 141  
 Матрицы Паули, 12, 13, 27, 30  
 Механизм Декстера, 143, 157  
 Механизм Фёрстера, 144, 157  
 Модель линии центров, 73  
 Нормальная и инвертированная область, 151  
 Оператор неадиабатической связи, 56, 57  
 Оператор поворота, 12, 31  
 Оператор эволюции, 11  
 Параметр Мессе, 57, 64  
 Переходная стадия кинетики, 164  
 Персистентная длина, 129  
 Плотность состояний, 18, 81, 98, 99, 100, 103, 104  
 Поверхность потенциальной энергии, 53, 78, 109, 111, 112  
 Полное сечение, 66, 68, 69, 71, 73  
 Правило квантовая Бора – Зоммерфельда, 15  
 Предел высоких давлений, 86, 95, 97, 117, 121  
 Представление взаимодействия, 42, 45  
 Предэкспонент, 20, 74, 164  
 Прецессия магнитного момента, 14, 30, 31, 32, 47, 194, 195, 199, 200  
 Приближение Борна – Оппенгеймера, 53, 55  
 Принцип Франка – Кондона, интеграл Франка – Кондона, 59, 93, 149, 181  
 Прыжковый механизм, 151  
 Радикальная пара, 118, 190, 191, 192, 193, 194, 195, 196, 197, 198, 199, 200  
 Радиус Онзагера, 141, 165  
 Распределение Максвелла в потоке, 17, 70  
 Реакционная константа, 161, 170, 172, 173  
 Сечение захвата, 71, 110  
 Система столкновения, 67  
 Скобки Пуассона, 38  
 Случай сильного трения, 135, 136, 153  
 Случайная сила, 132, 133, 134, 135  
 Случайный клубок, 128, 130  
*Срывные и рикошетные реакции*, 110  
 Стабилизация комплекса, 106, 107, 108  
 Статистическая сумма, 18, 77, 78, 80, 98, 103, 104, 105, 124  
 Столкновительная релаксация, 85  
 Столкновительный комплекс, промежуточный комплекс, 21, 106, 109, 185  
 Ступенчатая модель, 73  
*Суперобмен*, 151  
 Супероператор, 46  
 Термодинамический предел, 156, 162

Трансмиссионный коэффициент, 78, 121  
Фазовое пространство, 15, 34, 35, 37, 38, 78, 120, 132, 137  
Фактор Пекара, 151  
Флуктуации, 41, 42, 47, 49, 132, 134  
Формула Ландау – Зенера, 61, 63, 210  
Формула Ландау – Теллера, 91

Функция автокорреляции, 41, 42, 49, 133  
Частота соударений в газе, 17  
Чирп, 180, 181  
Энергия активации, 20, 74, 78, 98, 103, 104, 110, 119, 150, 210  
Энергия реорганизации, 145, 149, 150, 151  
Энергия сольватации, 145  
Эффективное сечение процесса, 69, 70, 73

# Приложения

## 1. Уравнение для матрицы плотности в квантово-классическом случае

Для получения искомого уравнения переведем уравнение (2.44) смешанного представления с матричного в координатном пространстве «языка» на «язык» функций от  $p$  и  $q$ , сохранив матричный характер по подсистеме  $x$ . Последнюю подсистему мы будем далее называть внутренней. Используем вигнеровское представление матрицы плотности, следующее из (2.48),

$$\rho(p, q; t) = \int_{-\infty}^{\infty} \rho\left(q + \frac{y}{2}, q - \frac{y}{2}; t\right) \exp\left(-\frac{ipy}{\hbar}\right) dy$$

и представление гамильтониана по общей формуле (преобразование Вейля, связывающее операторы в вигнеровском представлении с квантовым оператором)

$$\hat{A}_{x,q} = \frac{1}{(2\pi)^2} \int \int \int \int \hat{A}_x(p, q) \exp[-i(\tau p + \theta q)] \times \exp[i(\tau \hat{p} + \theta \hat{q})] dp dq d\tau d\theta,$$

где введены квантовые операторы координаты и импульса

$$\hat{q} = q, \quad \hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q} \Rightarrow [\hat{p}, \hat{q}] = -i\hbar.$$

Установим далее ряд свойств операторов, полезных при расчетах. Для этого используем следующую теорему, легко доказываемую разложением в ряд операторных экспонент. Пусть  $\hat{C}$  и  $\hat{D}$  – некоторые операторы, причем

$$[\hat{C}, \hat{D}] = \hat{E}, \quad [\hat{C}, \hat{E}] = [\hat{D}, \hat{E}] = 0.$$

Тогда

$$\exp[\hat{C} + \hat{D}] = \exp \hat{C} \exp \hat{D} \exp\left[-\frac{1}{2}\hat{E}\right].$$

Используя формулы для связи операторов  $\hat{C}, \hat{D}, \hat{E}$  и коммутационное соотношение для операторов  $\hat{p}$  и  $\hat{q}$ , а также то, что экспонента, содержащая оператор импульса, соответствует оператору смещения системы в пространстве, а оператор  $\hat{q}$  соответствует умножению на координату  $q$ , получим

$$1. \quad \exp[i(\tau \hat{p} + \theta \hat{q})] = \exp[i\tau \hat{p}] \exp[i\theta \hat{q}] \exp\left[-\frac{i\hbar}{2}\tau\theta\right]$$

$$= \exp[i\theta \hat{q}] \exp[i\tau \hat{p}] \exp\left[\frac{i\hbar}{2}\tau\theta\right],$$

$$2. \quad \langle q | \exp[i\tau \hat{p}] | q' \rangle = \delta(q - q' + \hbar\tau),$$

$$3. \quad \text{Tr}\{\exp[i\tau \hat{p}] \exp[i\theta \hat{q}]\} = \frac{2\pi}{\hbar} \delta(\tau) \delta(\theta),$$



где  $\delta(x)$  – дельта-функция Дирака.

Тогда в результате несложных преобразований уравнения (2.44) с учетом этих свойств получим интегро-дифференциальное уравнение

$$\begin{aligned} \partial_t \rho(p, q; t) = & \frac{1}{\pi^2 \hbar^3} \int \int \int \left( \{ \hat{H}(p', q'), \rho(p'', q''; t) \} \sin \frac{2\xi}{\hbar} \right. \\ & \left. - i [ \hat{H}(p', q'), \rho(p'', q''; t) ] \cos \frac{2\xi}{\hbar} \right) dp' dq' dp'' dq'', \end{aligned}$$

где  $\xi = (p'' - p')(q' - q) + (p - p')(q'' - q')$ . Фигурными скобками по-прежнему обозначен антикоммутатор по внутренним квантовым состояниям.

Последнему уравнению можно придать и более удобный для нашей цели «дифференциальный» вид. Для этого положим  $p' = p + \Delta p'$ ,  $p'' = p + \Delta p''$ ,  $q' = q + \Delta q'$ ,  $q'' = q + \Delta q''$  и разложим функции  $\hat{H}(p', q')$  и  $\rho(p'', q'')$  в бесконечный ряд Тейлора по приращениям  $\Delta p'$ ,  $\Delta p''$ ,  $\Delta q'$ ,  $\Delta q''$ . Вычисляя далее интегралы по этим переменным, получим уравнение

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial_t} \rho(p, q; t) = & -\frac{1}{\hbar} \sin \frac{\hbar}{2} \hat{D} \{ \hat{H}(p', q'), \rho(p, q; t) \} \Big|_{q'=q}^{p'=p} - \\ & \frac{i}{\hbar} \cos \frac{\hbar}{2} \hat{D} [ \hat{H}(p', q'), \rho(p, q; t) ] \Big|_{q'=q}^{p'=p}, \end{aligned}$$

где

$$\hat{D} = \frac{\partial}{\partial p'} \cdot \frac{\partial}{\partial q} - \frac{\partial}{\partial q'} \cdot \frac{\partial}{\partial p}$$

– дифференциальный оператор «скобки Пуассона».

Полученное уравнение для  $\rho(p, q; t)$  полностью эквивалентно исходному квантовому уравнению (2.44). Хотя оно сложнее по сравнению с исходным уравнением, оно более удобно для перехода к классическому описанию подсистемы, т. е. к квантово-классическому приближению.

Переход к этому приближению, как и обычно, осуществляется формальным переходом  $\hbar \rightarrow 0$ . Разлагая операторные тригонометрические функции в уравнении для  $\rho(p, q; t)$ , получаем основное уравнение квантово-классического приближения (2.61).

## 2. Вывод формулы Ландау – Зенера

Система двух уравнений первого порядка (2.135) ( $\mu = 1, 2$ ) с учетом (2.148),  $C_{12} = C_{21} = V$  и  $(R - R_0) = vt$  сводится к уравнению второго порядка

$$\partial_t^2 a_2(t) + i \frac{\Delta F}{\hbar} vt \partial_t a_2(t) + \frac{V^2}{\hbar^2} a_2(t) = 0$$

с начальными условиями

$$a_2(-\infty) = 0, \quad |\partial_t a_2(-\infty)| = \frac{V}{\hbar}.$$

Заменой переменной  $t$  на  $z = \sqrt{i \frac{\Delta F v}{\hbar}} t$  упрощаем исходное дифференциальное уравнение второго порядка и проводим его к виду

$$\partial_z^2 a_2(z) + z \partial_z a_2(z) - i \alpha a_2(z) = 0,$$

где

$$\alpha = \frac{V^2}{\hbar v \Delta F}.$$

Линейно независимыми решениями этого уравнения являются функции

$$\exp\left(-\frac{z^2}{4}\right) D_{-i\alpha-1}(z) \quad \text{и} \quad \exp\left(-\frac{z^2}{4}\right) D_{-i\alpha-1}(-z),$$

где  $D_p(z)$  – функции параболического цилиндра. Выбирая однозначные ветви функций  $D_{-i\alpha-1}(z)$ , представим решение уравнения для  $a_2(t)$  в виде

$$a_2(t) = \exp\left(-i \frac{\Delta F v}{4\hbar} t^2\right) \left\{ C_1 D_{-i\alpha-1}\left(\sqrt{\frac{\Delta F v}{\hbar}} t \exp\left[\frac{i\pi}{4}\right]\right) + C_2 D_{-i\alpha-1}\left(\sqrt{\frac{\Delta F v}{\hbar}} t \exp\left[\frac{5i\pi}{4}\right]\right) \right\},$$

причем при  $t \rightarrow -\infty$  положим  $t = |t| \exp(-i\pi)$ . Используя первое начальное условие для  $a_2$  и асимптотические формулы для  $D_p$ , найдем, что  $C_1 = 0$  и

$$a_2(t) = C \exp\left(-i \frac{\Delta F v}{4\hbar} t^2\right) D_{-i\alpha-1}\left(\sqrt{\frac{\Delta F v}{\hbar}} t \exp\left[\frac{5i\pi}{4}\right]\right).$$

Дифференцирование данного выражения по  $t$  с учетом выражения для производной

$$\partial_z D_p(z) = \frac{1}{2} z D_p(z) - D_{p+1}(z)$$

дает

$$\begin{aligned} \partial_t a_2(t) \\ = -C \exp\left(-i \frac{\Delta F v}{4\hbar} t^2\right) \left(\sqrt{\frac{\Delta F v}{\hbar}} t \exp\left[\frac{5i\pi}{4}\right]\right) D_{-i\alpha}\left(\sqrt{\frac{\Delta F v}{\hbar}} t \exp\left[\frac{5i\pi}{4}\right]\right). \end{aligned}$$

Используя асимптотическое разложение

$$D_{-i\alpha}\left(\sqrt{\frac{\Delta F v}{\hbar}} |t| \exp\left[\frac{i\pi}{4}\right]\right) \xrightarrow{|t| \rightarrow \infty} \exp\left(-i \frac{\Delta F v}{4\hbar} t^2\right) \left(\sqrt{\frac{\Delta F v}{\hbar}} |t|\right)^{-i\alpha} \exp\left[\frac{\pi\alpha}{4}\right],$$

с учетом второго начального условия для  $a_2(t)$  найдем

$$|C|^2 = \alpha \exp \left[ -\frac{\pi\alpha}{2} \right].$$

Найдем теперь  $a_2(t)$  при  $t \rightarrow \infty$ . Используя асимптотическое разложение модуля функции параболического цилиндра

$$\left| D_{-i\alpha-1} \left( \sqrt{\frac{\Delta F v}{\hbar}} t \exp \left[ \frac{5i\pi}{4} \right] \right) \right| \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \frac{\sqrt{2\pi}}{|\Gamma(1+i\alpha)|} \exp \left[ -\frac{\pi\alpha}{4} \right],$$

получим

$$w_{12} = |a_2(\infty)|^2 = \frac{2\pi}{\alpha |\Gamma(i\alpha)|^2} \exp[-\pi\alpha],$$

что с использованием выражения

$$|\Gamma(i\alpha)|^2 = \frac{\pi}{\alpha \sinh[\pi\alpha]}$$

дает искомую формулу (2.152), часто называемую формулой Ландау – Зенера.

### 3. Вывод формулы для энергии реорганизации

В данном приложении мы выведем формулу (4.131) для энергии реорганизации в модели, где среда считается диэлектрическим континуумом, а реагенты – сферическими частицами. Расчет проведем для случая вырожденного обмена, т. е. для реакции  $A^- + A \rightarrow A + A^-$ , и будем считать радиусы частиц одинаковыми. В данном случае энергия равновесного состояния продуктов и реагентов одинакова, поэтому из уравнения (4.129) при  $J = 0$  получаем простую связь энергии активации и энергии реорганизации:  $E_a = E_r/4$ . Для вычисления  $E_a$  мы определим работу, затраченную на то, чтобы система перешла из равновесного состояния реагентов  $A^- + A$  в переходное состояние, т. е. в точку пересечения термов начального и конечного состояний.

Теперь перейдем к вычислению энергии реорганизации. Рассмотрим процесс перераспределения зарядов как двухстадийный.

На первой стадии «зарядим» изначально незаряженный ион, так что его заряд будет равен  $e_o$ . Затраченная на это работа равна  $A_1 = e_o^2/2\varepsilon_s a$ , см уравнение (4.114). Далее, изменим заряд сферы от  $e_o$  до  $e$ . При этом будем считать ядерные координаты фиксированными, но дадим электронной поляризации «подстроиться» под изменение зарядового распределения. На этой стадии заряд сферы равен  $e_\lambda = e_o + \lambda(e - e_o)$ , а потенциал на расстоянии  $r$  равен

$$\varphi_\lambda = \frac{e_o}{\varepsilon_s r} + \frac{\lambda(e - e_o)}{\varepsilon_e r}.$$

Во втором члене присутствует именно  $\varepsilon_e$ , так как на второе изменение зарядовой плотности реагируют только электроны. Теперь вычислим работу, затраченную на второй стадии:

$$\begin{aligned} A_2 &= \int_{e_0}^e \varphi_\lambda(r=a) de_\lambda = (e - e_0) \int_0^1 \varphi_\lambda(r=a) d\lambda \\ &= \frac{e_o(e - e_o)}{\varepsilon_s a} + \frac{(e - e_o)^2}{2\varepsilon_e a}. \end{aligned}$$

Для вычисления полной энергии нам нужно сложить  $A_1$  и  $A_2$  и отнять работу, затраченную на то, чтобы зарядить ион в среде в равновесных условиях; данная работа равна  $e^2/2\varepsilon_s a$ . В результате получаем

$$A = \frac{e_o^2}{2\varepsilon_s a} + \frac{e_o(e - e_o)}{\varepsilon_s a} + \frac{(e - e_o)^2}{2\varepsilon_e a} - \frac{e^2}{2\varepsilon_s a} = \frac{(e - e_o)^2}{2a} \left( \frac{1}{\varepsilon_e} - \frac{1}{\varepsilon_s} \right).$$

Теперь перейдем к рассмотрению двух ионов с зарядами  $e_1$  и  $e_2$ , но при этом будем считать, что ядерная поляризация находится в равновесии с некоторыми зарядами  $e_{o,1}$  и  $e_{o,2}$ . В этом случае работа будет равна

$$A = \left\{ \frac{(e_1 - e_{o,1})^2}{2a_1} + \frac{(e_2 - e_{o,2})^2}{2a_2} + \frac{(e_1 - e_{o,1})(e_2 - e_{o,2})}{R} \right\} \left( \frac{1}{\varepsilon_e} - \frac{1}{\varepsilon_s} \right).$$

Здесь последний вклад учитывает кулоновского взаимодействия зарядов. Теперь конкретизируем величины зарядов. Исходя из схемы реакции, получаем  $e_1 = -e$  и  $e_2 = 0$ . При этом из симметрии задачи, очевидно,  $e_{o,1} = e_{o,2} = -\frac{e}{2}$ . Подставляя данные значения, получаем

$$A = \left\{ \frac{e^2}{8a_1} + \frac{e^2}{8a_2} - \frac{e^2}{4R} \right\} \left( \frac{1}{\varepsilon_e} - \frac{1}{\varepsilon_s} \right).$$

Данная работа равна энергии активации процесса, которая, в свою очередь равна  $E_r/4$ . Поэтому энергия реорганизации равна

$$E_r = \left( \frac{1}{\varepsilon_e} - \frac{1}{\varepsilon_s} \right) \left( \frac{1}{2a_1} + \frac{1}{2a_2} - \frac{1}{R} \right) e^2.$$

С точностью до обозначений этот результат совпадает с формулой (4.131).

Учебное издание

**Докторов** Александр Борисович,

**Иванов** Константин Львович

## **ОСНОВЫ ТЕОРИИ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ РЕАКЦИЙ**

Учебное пособие

*Редактор Д. И. Ковалева*

Подписано в печать 17.10.2017 г.

Формат 60x84 1/16. Уч.-изд. л. 13,25. Усл.-печ. л. 12,6.

Тираж 50 экз. Заказ № 217

Издательско-полиграфический центр НГУ,  
630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2