

П. М. Красильников

**МЕХАНИЗМЫ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДОВ В
БИОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУРАХ**

2008

Глава 1

ОСНОВЫ КВАНТОВОГО ОПИСАНИЯ МОЛЕКУЛ.

В этой главе будет дано краткое, но достаточно строгое изложение представлений и аппарата квантовой механики, применяемых в биофизике для описания электронного состояния молекул и процессов переноса заряда. Применение этого аппарата к конкретным квантовым системам мы проиллюстрируем на простых моделях и покажем как соответствующие вычисления позволяют получить аналитические выражения для параметров этих систем. В следующих главах полученные результаты будут использованы для модельных расчетов конкретных процессов в биологических системах. Материал 12 и 13 глав предназначен главным образом для углубленного изучения и понимания физических основ современной молекулярной биофизики..

1.1 Введение

Основным параметром, характеризующим состояние любой физической системы, является энергия, которая в физике определяется через работу сил. Энергия бывает двух видов: кинетическая – энергия движения и потенциальная – энергия, обусловленная силами взаимодействия между частицами и зависящая от их взаимного расположения в пространстве. При рассмотрении конкретной физической системы энергию подразделяют на внутреннюю и внешнюю. Внутренняя энергия определяется относительным движением частиц, составляющих данную систему, и их взаимодействием друг с другом. Внешняя энергия определяется поступательным движением данной системы как целого и ее взаимодействием с другими физическими системами. Для лучшего понимания различия

между внешней и внутренней энергией тела, ответьте на вопрос: к какому виду энергии надо отнести энергию вращения тела как целого?

Для молекулы, как системы, состоящей из некоторого числа связанных друг с другом атомов и изолированной от всех возможных внешних факторов (молекулу в вакууме), полная энергия будет ее внутренней энергией. Эту энергию удобно разделить на части и представить в виде суммы энергий электронного, колебательного и вращательного движений: E_{el}, E_v, E_{rot}

$$E = E_{el} + E_v + E_{rot}. \quad (1.1)$$

Следует отметить, что такое разделение энергии является приближенным, так как, вообще говоря, между этими движениями существуют взаимодействия, энергии которых можно обозначить $E_{el-v}, E_{el-rot}, E_{v-rot}$. В следующей главе мы рассмотрим роль электрон-колебательных взаимодействий в эволюции состояния молекулярной системы. Между величинами этих энергий существует следующее соотношение

$$E_{el} \gg E_v \gg E_{rot}. \quad (1.2)$$

Некоторые определения. Как известно, в классической механике основным динамическим уравнением является уравнение Ньютона, а основной функцией, определяющей движение системы, является функция Лагранжа $L(q, \dot{q}, t)$ или функция действия $S = \int_{t_0}^t L(q, \dot{q}, t) dt$, где динамические переменные q, \dot{q}, t , соответственно, обобщенные координаты, обобщенные импульсы и время.

В квантовой механике основным уравнением, описывающим эволюцию физической системы, является уравнение Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \psi(q, t)}{\partial t} = \hat{H} \psi(q, t), \quad (1.3)$$

где $\hat{H}(\hat{q}, \hat{p}, t)$ - оператор полной энергии системы или гамильтониан, \hat{q}, \hat{p}, t , соответственно, операторы обобщенных координат, обобщенных импульсов и время, $\psi(q, t)$ - волновая функция, описывающая состояние системы, $\hbar = h/2\pi$ - постоянная Планка. В отличие от классической механики, в квантовой механике вместо самих динамических переменных используются соответствующие этим переменным операторы. Сопоставление оператора данной динамической переменной называется процедурой квантования. В квантовой механике используются линейные самосопряженные (эрмитовы) операторы. Волновая функция ψ , вид которой определяется из решения уравнения Шредингера для конкретной системы, содержит всю информацию о системе и в общем случае волновая функция является комплексной величиной.

Физическое содержание волновой функции раскрывается в интерпретации, предложенной М. Борном: $|\psi(q, t)|^2 = \psi^*(q, t)\psi(q, t)$ - это плотность вероятности нахождения частицы в точке с координатой q . Здесь функция $\psi^*(q, t)$ - комплексно сопряженная волновая функция. Если мы умножим плотность вероятности $|\psi(q, t)|^2$ на элемент объема dv , содержащий точку q , то мы получим вероятность dw обнаружения частицы в этой области пространства $dw = |\psi(q, t)|^2 dv$.

Напомним, что в квантовой механике используются линейные самосопряженные операторы. Оператор \widehat{M} называется линейным, если он обладает следующими свойствами

$$\widehat{M}(c_1 f_1 + c_2 f_2) = c_1 \widehat{M} f_1 + c_2 \widehat{M} f_2,$$

где c_i - постоянные, т.е. числовые коэффициенты (в общем случае комплексные), f_i - функции координат и времени. Таким образом, действие линейного оператора на сумму функций равно сумме действий этого оператора на каждую функцию в отдельности и, кроме этого, постоянный множитель можно выносить за знак оператора.

Физическое содержание операторов, в том числе и необходимость их самосопряженности, можно пояснить с помощью следующих определений. Пусть некоторой реальной (или, как говорят, наблюдаемой) физической величине F соответствует оператор \widehat{F} . По определению, среднее значение оператора \widehat{F} этой величины в состоянии ψ вычисляется по правилу (т.н. квантовомеханическое среднее)

$$\langle F \rangle = \int \psi^* \widehat{F} \psi dv, \quad (1.4)$$

где интегрирование производится по всему пространству. Для того, чтобы среднее значение соответствовало физически наблюдаемой величине, оно должно быть **вещественным**, т.е. должно выполняться равенство

$$\langle F \rangle = \langle F \rangle^*.$$

Это условие накладывает определенные требования на оператор \widehat{F} , а именно должно выполняться равенство

$$\int \psi^* \widehat{F} \psi dv = \int \psi \widehat{F}^* \psi^* dv. \quad (1.5)$$

Требование аналогичное (1.5) распространяется и на общий случай, а именно должно выполняться равенство

$$\int \psi_2^* \widehat{F} \psi_1 dv = \int \psi_1 \widehat{F}^* \psi_2^* dv, \quad (1.6)$$

где ψ_1 и ψ_2 - волновые функции характеризующие разные состояния физической величины F (или суперпозиция таких функций). Интегралы вида (1.6), которые часто называют матричными элементами, в общем случае определяют вероятность перехода квантовой системы из состояния (ψ_1) в другое состояние (ψ_2) под действием некоторого физического воздействия, представляемого с помощью оператора \hat{F} (см. ниже).

Оператор \hat{F} , удовлетворяющий условиям (1.5), (1.6), называется самосопряженным или эрмитовым оператором, который обозначается \hat{F}^+ . Таким образом, операторы физических величин, используемые в квантовой теории, должны быть самосопряженными. Среднее значение эрмитова оператора всегда вещественно.

Из изложенного понятно, что квантовая механика есть статистическая (вероятностная) наука. Введение средних величин (1.4) подразумевает, что в конкретных реализациях могут наблюдаться отклонения от средних значений. Величина возможных отклонений оценивается с помощью хорошо известного в статистике среднеквадратичного отклонения. Можно поставить вопрос: возможны ли такие состояния квантовых систем, в которых среднеквадратичное отклонение физической величины F равно нулю, т.е. $\langle \Delta F \rangle^2 = 0$. Ответ на этот вопрос приводит к уравнению вида

$$\hat{F}\psi_F = F\psi_F, \quad (1.7)$$

где функции ψ_F , удовлетворяющие этому уравнению, называются собственными функциями, а числа F - собственными значениями этого оператора. Совокупность собственных значений оператора называется его спектром.

Особая роль собственных значений и собственных функций оператора определяется следующим. В состоянии, которое описывается собственной функцией ψ_F оператора \hat{F} , физическая величина F имеет определенное значение, равное собственному значению этого оператора. На практике это означает, что при измерении физической величины F , находящейся в состоянии ψ_{F_1} будет **достоверно** получаться значение F_1 . Если состояние физической системы F описывается некоторой волновой функцией ψ , не совпадающей ни с одной из собственных функций ψ_F , то при однотипных измерениях будут получаться разные значения величины F , равные тому или иному собственному значению оператора \hat{F} . Следовательно, спектр собственных значений оператора указывает возможные результаты измерений величины F .

Иногда одному собственному значению оператора соответствует несколько линейно независимых собственных функций. Такие состояния системы называются вырожденными, а число волновых функций, со-

ответствующих этому собственному значению, называется кратностью вырождения.

Приведем явный вид некоторых операторов. Оператор координаты \hat{r}

$$\hat{r} = r$$

равен самой этой координате. Действие его на волновую функцию сводится к простому умножению.

Оператор импульса \hat{p} определяется следующим образом

$$\hat{p} = -i\hbar\vec{\nabla}, \quad (1.8)$$

где дифференциальный оператор набла $\vec{\nabla}$ в декартовых координатах имеет вид

$$\vec{\nabla} = \vec{e}_x \frac{\partial}{\partial x} + \vec{e}_y \frac{\partial}{\partial y} + \vec{e}_z \frac{\partial}{\partial z}, \quad (1.9)$$

\vec{e}_i ($i = x, y, z$) - орты декартовой системы координат, т.е. единичные векторы, направленные вдоль соответствующих координатных осей.

Если оператор возведен в степень n , то это означает последовательное действие оператора n раз. Например, квадрат оператора набла $\nabla^2 = \nabla(\nabla) = \Delta$ является оператором Лапласа, который в декартовых координатах имеет вид

$$\nabla^2 \equiv \Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}. \quad (1.10)$$

Напомним, что физический смысл волновой функции ψ состоит в том, что $|\psi|^2 \cdot dv$ определяет вероятность того, что квантовая система в состоянии ψ находится в элементе объема пространства dv . Величина $|\psi|^2$ называется плотностью вероятности или функцией распределения вероятности. В силу того, что система обязательно находится в какой-либо точке пространства, то интеграл от функции распределения по всему пространству должен равняться единице, т.е.

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 dv = 1. \quad (1.11)$$

Это условие называется условием нормировки волновых функций, а волновые функции, удовлетворяющие этому условию, называются нормированными.

Условие нормировки применяется следующим образом. Допустим, в результате решения некоторой задачи мы получили волновую функцию φ , описывающую состояние квантовой системы. Вычисляем интеграл

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\varphi|^2 dv = A,$$

который оказался равен A . Тогда, вводим функцию

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{A}} \cdot \varphi,$$

которая будет уже нормированной, т.е. функция ψ будут удовлетворять условию (1.11), причем функция ψ описывают тоже самое состояние квантовой системы, т.к. волновые функции определены с точностью до произвольного множителя. В качестве полезного упражнения мы рекомендуем читателю убедиться в последнем утверждении самостоятельно, используя уравнение Шредингера.

Если квантовая система может находиться в нескольких состояниях, характеризуемых волновыми функциями $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$, и если эти волновые функции удовлетворяют условию

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^* \psi_j dv = \delta_{ij} \equiv \begin{cases} 1, & i = j, \\ 0, & i \neq j, \end{cases} \quad (1.12)$$

то волновые функции $\psi_j, j = 1, 2, \dots, n$ называются ортонормированными (δ_{ij} - символ Кронекера).

Если квантовая система характеризуется двумя физическими величинами, которым соответствуют операторы \hat{A} и \hat{B} , то возникает вопрос могут ли обе эти величины одновременно иметь определенные значения. На этот вопрос можно ответить, составив коммутатор, т.е. рассмотрев действие на волновую функцию следующего оператора

$$[\hat{A}, \hat{B}] \psi \equiv (\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})\psi. \quad (1.13)$$

Если коммутатор равен нулю, то $\hat{A}\hat{B}\psi = \hat{B}\hat{A}\psi$. В этом случае говорят, что операторы \hat{A} и \hat{B} коммутируют и, следовательно, они могут одновременно иметь определенные значения. Если же коммутатор не равен нулю, то операторы не коммутируют и они не могут одновременно иметь определенные значения. Например, оператор энергии (гамильтониан) и оператор координаты коммутируют, а оператор координаты и оператор импульса не коммутируют. Это соответствует хорошо известному принципу неопределенностей Гейзенберга, согласно которому невозможно одновременно точно измерить координату и импульс квантовой частицы.

1.2 Стационарные и нестационарные состояния квантовых систем. Принцип суперпозиции состояний.

Стационарные состояния квантовых систем. Рассмотрим решения уравнения Шредингера для случая, когда потенциальная энергия квантовой системы не зависит явно от времени. Выпишем полное (или временное) уравнение Шредингера (1.3)

$$i\hbar \frac{\partial \psi(r, t)}{\partial t} = \hat{H} \psi(r, t), \quad (1.14)$$

где \hat{H} - оператор энергии квантовой системы (гамильтониан), $\hbar = h/2\pi$ - постоянная Планка, ψ - волновая функция системы, которая является функцией времени t и пространственных координат, совокупность которых мы обозначили через r .

Полная энергия системы H , которую называют функцией Гамильтона, есть сумма кинетической и потенциальной энергий. Для одной частицы функция Гамильтона $H = \frac{p^2}{2m} + U(r, t)$. Если в этом выражении перейти к операторам соответствующих величин, то мы получим оператор Гамильтона или гамильтониан, представляющий собой сумму операторов кинетической и потенциальной энергий. Для одной частицы массы m , движущейся в поле потенциальных сил $U(r, t)$ этот оператор имеет вид

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(r, t), \quad (1.15)$$

где Δ - оператор Лапласа (1.10). Таким образом уравнение Шредингера является линейным дифференциальным уравнением второго порядка в частных производных.

Важным классом квантовых систем являются системы, для которых гамильтониан \hat{H} явно не зависит от времени. Это, как видно из выражения для гамильтониана (1.15), означает, что потенциальная энергия системы $U(r)$ явно не зависит от времени. В этом случае мы можем воспользоваться известным методом Фурье для решения дифференциальных уравнений - методом разделения переменных. Согласно этому методу волновую функцию $\psi(r, t)$ представим в виде произведения двух функций, одна из которых зависит только от времени, а другая - только от координат

$$\psi(r, t) = \chi(t) \varphi(r).$$

Подставив этот вид функции ψ в уравнение (1.14) и учтя, что оператор дифференцирования по времени $\partial/\partial t$ действует только на функцию

$\chi(t)$, а оператор \hat{H} - только на функцию φ , и, затем, разделив обе части уравнения на функцию ψ , мы получим следующее равенство

$$i\hbar \frac{1}{\chi} \frac{\partial \chi}{\partial t} = \frac{1}{\varphi} \hat{H} \varphi.$$

Левая часть этого равенства зависит только от времени, а правая - только от пространственных координат. Следовательно, это равенство возможно только при условии, что левая и правая части равны одной и той же константе. Обозначим эту константу через E . Тогда для левой части равенства получим уравнение

$$i\hbar \frac{1}{\chi} \frac{\partial \chi}{\partial t} = E.$$

Его решения находятся без труда

$$\chi(t) = A \exp \left(-i \frac{E}{\hbar} t \right), \quad (1.16)$$

где A - нормировочный коэффициент.

Решения для функции φ находятся из уравнения

$$\hat{H} \varphi(r) = E \varphi(r), \quad (1.17)$$

которое называется стационарным уравнением Шредингера и является уравнением на собственные значения и собственные функции оператора \hat{H} . Если мы решим это уравнение, то найдем собственные функции $\varphi(r)$ оператора \hat{H} . Конкретный вид этих функций зависит от вида потенциала $U(r)$. Полная волновая функция **стационарного** состояния квантовой системы выражается, следовательно, следующим образом

$$\psi(r, t) = A \varphi(r) \exp \left(-i \frac{E}{\hbar} t \right). \quad (1.18)$$

Как видно, полная волновая функция (1.18) **стационарного** состояния квантовой системы **зависит от времени**. Эта зависимость определяется так называемым фазовым множителем $\exp(-iEt/\hbar)$, который, используя формулу Эйлера, можно представить в виде

$$\exp \left(-i \frac{E}{\hbar} t \right) = \cos \left(\frac{E}{\hbar} t \right) - i \sin \left(\frac{E}{\hbar} t \right),$$

т.е. зависит от времени по гармоническому закону, причем значение E соответствует энергии данного стационарного состояния системы. Однако,

при вычислении квадрата модуля волновой функции, фазовый множитель $\exp(-i\frac{E}{\hbar}t)$ выпадает из рассмотрения. Действительно,

$$|\psi(r, t)|^2 = \psi^*(r, t)\psi(r, t) = A^2\varphi^2.$$

Но, как мы отмечали во введении, именно квадрат модуля волновой функции имеет физический смысл - является плотностью распределения вероятности обнаружения системы в заданном состоянии. Следовательно, фазовый множитель не влияет на эту плотность вероятности. Отсюда можно сделать вывод, что стационарная волновая функция определена с точностью до произвольного фазового множителя. Это эквивалентно тому, что потенциальная энергия системы определена с точностью до аддитивной постоянной.

Атом водорода. Отметим, что стационарное уравнение Шредингера точно может быть решено для весьма ограниченного круга задач, например, для ротатора, для гармонического осциллятора, для атома водорода и некоторых других задач. Для систем, состоящих из трех частиц и более, точные аналитические решения получить практически невозможно.

Волновые функции, полученные из решения стационарного уравнения Шредингера для атома водорода, играют важную роль в квантовой механике, особенно в квантовой теории молекул, т.к. они используются в качестве базисных функций для построения молекулярных орбиталей. Подробное решение уравнения Шредингера для атома водорода (т.н. кеплерова задача) приведено во многих руководствах по квантовой механике. Мы рассмотрим кратко эти результаты. Представим волновые функции в сферических координатах $\{r, \theta, \phi\}$

$$\varphi(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi). \quad (1.19)$$

Здесь R_{nl} - радиальная часть волновой функции, а $Y_{lm}(\theta, \phi)$ - ее угловая часть.

$$R_{nl}(r) = \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}} \left(\frac{2}{na_0}\right)^{l+\frac{3}{2}} \exp(-r/na_0) r^l L_{n+l}^{2l+1}(2r/na_0),$$

n - главное квантовое число, l - орбитальное квантовое число, $a_0 = \hbar^2/m_0e^2$ - боровский радиус, m_0 - масса и e - заряд электрона, $L_k^m(x)$ - присоединенные полиномы Лагерра

$$L_k^m(x) = \frac{d^m}{dx^m} \left[e^x \frac{d^k}{dx^k} (x^k e^{-x}) \right].$$

Функции Y_{lm} называются сферическими функциями.

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = b_m \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos\theta) e^{im\phi},$$

коэффициенты $b_m = 1$ при $m \geq 0$ и $b_m = (-1)^m$ при $m < 0$, $P_l^m(x)$ - это присоединенные полиномы Лежандра, индекс m называется магнитным квантовым числом

$$P_l^m(x) = \frac{1}{2^l l!} (1-x^2)^{m/2} \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} (x^2-1)^l.$$

Энергия стационарных состояний атома водорода, найденная из решения уравнения Шредингера, выражается следующим образом

$$E_n = -\frac{m_0 e^4}{2\hbar^2 n^2}. \quad (1.20)$$

Из этого выражения видно, что энергетический спектр атома водорода является дискретным, т.к. числа n являются натуральными числами. Ясно, что этот спектр не является эквидистантным, т.к. энергетическое расстояние между соседними уровнями уменьшается при увеличении номера уровней n .

Как мы уже отметили, функции (1.19) используют в качестве базисных для построения молекулярных орбиталей в теории молекул. Мы также воспользуемся этими функциями в дальнейшем.

Представим в явном виде волновую функцию основного состояния атома водорода, которая наиболее часто используется для оценочных вычислений

$$\varphi_0 = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \exp(-r/a_0). \quad (1.21)$$

Волновые функции φ , удовлетворяющие стационарному уравнению Шредингера, являются собственными функциями соответствующего гамильтониана, а собственные значения этого оператора E_n составляют его энергетический спектр. Энергетический спектр может быть как дискретным, так и непрерывным.

Принцип суперпозиции. Важным свойством, лежащим в основании многих квантовых эффектов, является принцип суперпозиции состояний. Этот принцип есть следствие того, что уравнение Шредингера является линейным дифференциальным уравнением. Согласно теории дифференциальных уравнений любая сумма частных решений линейного дифференциального уравнения также является его решением. Такая

сумма называется суперпозицией или линейной комбинацией частных решений.

В квантовой механике принцип суперпозиции состояний является одним из основополагающих принципов. Суть принципа суперпозиции можно кратко представить следующим образом:

1) Если какая-либо система может находиться в состояниях, описываемых волновыми функциями $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots$, то она может находиться и в состояниях, которые описываются волновыми функциями, являющимися линейной комбинацией исходных, т.е.

$$\psi = a_1\psi_1 + a_2\psi_2 + a_3\psi_3 + \dots$$

Например, если есть два состояния ψ_1 и ψ_2 , то волновая функция

$$\psi = a_1\psi_1 + a_2\psi_2, \quad (1.22)$$

также описывает некоторое состояние системы. Коэффициенты a_j могут быть любыми комплексными числами, например, они могут представляться в виде произведения некоторой константы на фазовый множитель вида $\exp(-iEt/\hbar)$. Конкретные значения этих коэффициентов получаются при рассмотрении конкретных систем.

2) Если волновую функцию умножить на любое отличное от нуля комплексное число, то новая волновая функция будет соответствовать тому же состоянию системы.

Принцип суперпозиции состояний позволяет представлять волновые функции ψ в виде некоторых условных векторов в абстрактном пространстве. Волновые функции $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots$, являются компонентами вектора общего состояния ψ . Коэффициенты a_j являются весовыми множителями, показывающими долю состояния ψ_j в полном состоянии ψ .

Принцип суперпозиции отражает важнейшее свойство квантовых систем, которое не имеет места в классической физике. Это свойство заключается в том, что состояние (1.22) является в некотором смысле промежуточным между исходными состояниями ψ_1 и ψ_2 . Чем больше вес одного из исходных состояний, тем более состояние (1.22) "похоже" на него. Таким образом, квантовая механика допускает состояния, в которых физические величины не имеют определенных значений. Например, при рассмотрении задачи о природе химической связи или о переносе электрона между двумя центрами локализации часто говорят, что, электрон одновременно находится на обоих центрах, как бы "размазываясь" в пространстве между этими центрами.

1.2.1 Гармонический осциллятор.

Кроме задачи об атоме водорода точное решение можно получить для квантового гармонического осциллятора. В связи с тем, что модель гармонического осциллятора играет важную роль в теории электрон-колебательных взаимодействий, рассмотрим эту модель подробно. Мы также подробно рассмотрим модель связанных гармонических осцилляторов и понятие нормальных колебаний.

Квантовый гармонический осциллятор. Рассмотрим одномерный гармонический осциллятор, который в классическом варианте представляет собой грузик массы m на пружинке жесткостью k . Из школьного курса физики известно, что потенциальная энергия деформированной пружины равна $U = \frac{1}{2}kx^2$, где $x = l - l_0$ - деформация пружины, т.е. разность между деформированной длиной пружины l и ее длиной l_0 в отсутствие деформации (равновесной длиной). Собственная частота такого осциллятора $\omega = \sqrt{k/m}$. Используя это определение потенциальную энергию осциллятора можно представить в виде $U = \frac{1}{2}m\omega^2x^2$.

Запишем стационарное уравнение Шредингера 1.17

$$H\psi(x) = E\psi(x), \quad (1.23)$$

где гамильтониан имеет вид

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2. \quad (1.24)$$

Введем безразмерные переменные

$$\xi = \frac{x}{x_0}, x_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}, \varepsilon = \frac{2E}{\hbar\omega}. \quad (1.25)$$

Формально введенный здесь параметр x_0 , как мы увидим ниже, имеет смысл амплитуды так называемых нулевых колебаний квантового осциллятора. В безразмерных переменных уравнение Шредингера (1.23) принимает вид

$$\left\{ \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} - \xi^2 + \varepsilon \right\} \psi(\xi) = 0. \quad (1.26)$$

Решение уравнения квантового гармонического осциллятора. Решение уравнения (1.26) начнем с исследования асимптотического поведения волновой функции $\psi(\xi)$ при $\xi \rightarrow \infty$. Пусть ξ настолько велико,

что величиной ε можно пренебречь. Тогда из уравнения (1.26) получим более простое

$$\left\{ \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} - \xi^2 \right\} \psi(\xi) = 0. \quad (1.27)$$

Из этого уравнения следует, что асимптотическое поведение волновой функции $\psi(\xi)$ при $\xi \rightarrow \infty$ имеет вид

$$\psi(\xi \rightarrow \infty) \rightarrow \exp \left\{ -\frac{\xi^2}{2} \right\}. \quad (1.28)$$

где знак минус в показателе экспоненты выбран из условия ограниченности волновой функции на бесконечности. Из этого выражения следует, что волновая функция гармонического осциллятора достаточно сильно затухает при большом отклонении от положения равновесия.

Для нахождения полной волновой функции гармонического осциллятора представим эту функцию $\psi(\xi)$ в виде

$$\psi(\xi) = v(\xi) e^{-\xi^2/2}. \quad (1.29)$$

Подставим (1.29) в уравнение (1.26) и после преобразования получим уравнение для функции $v(\xi)$

$$v'' - 2\xi v' + (\varepsilon - 1)v = 0. \quad (1.30)$$

Будем искать решение $v(\xi)$ этого уравнения в виде степенного ряда

$$v(\xi) = \sum_{k=0} b_k \xi^k. \quad (1.31)$$

Подставив (1.31) в (1.30), и сгруппировав члены с одинаковыми показателями степени ξ^k , получим рекуррентное соотношение для коэффициентов ряда

$$b_{k+2} = b_k \frac{2k + 1 - \varepsilon}{(k + 1)(k + 2)}. \quad (1.32)$$

Чтобы функция (1.29) была конечной, т.е. имела физический смысл, необходимо, чтобы функции v представляли собой полиномы конечного порядка относительно ξ . Для выполнения этого условия необходимо чтобы ряд (1.31) обрывался на каком нибудь члене $k = n$. Это возможно сделать, потребовав выполнения равенства

$$2n + 1 - \varepsilon = 0. \quad (1.33)$$

Из этого равенства и (1.25) получим значения энергии осциллятора, при которых волновые функции являются конечными

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right). \quad (1.34)$$

Выражение (1.34) определяет энергетический спектр гармонического осциллятора, причем, как легко видеть, этот спектр является эквидистантным, т.е. разность энергий между любыми двумя соседними энергетическими уровнями равно $\hbar\omega$. Основным состоянием гармонического осциллятора, т.е. состоянием с минимальной энергией, является состояние при $n=0$. Из (1.34) следует, что энергия основного состояния гармонического осциллятора $E_0 = \hbar\omega/2 \neq 0$. В противоположность этому, для классического гармонического осциллятора основное состояние характеризуется нулевым значением полной энергии. Отличие от нуля энергии основного состояния квантового гармонического осциллятора является чисто квантовым эффектом, который не имеет классического аналога. В основном состоянии квантовый гармонический осциллятор совершает так называемые нулевые колебания с амплитудой x_0 (см. (1.25)).

Мы не будем далее подробно останавливаться на решении уравнения (1.30), его можно найти во многих руководствах по квантовой механике или математической физике. Представим здесь окончательный результат. Функции $v(\xi)$ представляют собой полиномы Эрмита

$$v(\xi) \equiv H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} \left(e^{-\xi^2} \right). \quad (1.35)$$

Ортонормированные (см. (1.12)) функции гармонического осциллятора имеют вид

$$\psi_n(\xi) = A_n e^{-\xi^2/2} H_n(\xi), \quad (1.36)$$

где $A_n = (\sqrt{\pi} 2^n n!)^{-1/2}$ - нормировочные коэффициенты. Заметим, что если от безразмерных координат ξ перейти обратно к обычным координатам x , то нормировочный множитель надо писать в виде $A_n = (\sqrt{\pi} 2^n n! x_0)^{-1/2}$.

Приведем явный вид нескольких первых волновых функций ψ_n гармонического осциллятора и соответствующие значения энергий E_n

$$n=0, \quad E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega, \quad \psi_0 = \frac{1}{\sqrt{\pi^{1/2}}}e^{-\xi^2/2}$$

$$n=1, \quad E_1 = \frac{3}{2}\hbar\omega, \quad \psi_1 = \frac{1}{\sqrt{\pi^{1/2}2}}2\xi e^{-\xi^2/2}$$

$$n=2, \quad E_2 = \frac{5}{2}\hbar\omega, \quad \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{\pi^{1/2}2^3}}(4\xi^2 - 2)e^{-\xi^2/2}$$

$$n=3, \quad E_3 = \frac{7}{2}\hbar\omega, \quad \psi_3 = \frac{1}{\sqrt{\pi^{1/2}3 \cdot 2^4}}(8\xi^3 - 12\xi)e^{-\xi^2/2}$$

Энергия так называемых нулевых ($n = 0$) колебаний осциллятора $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega \neq 0$. Это чисто квантовый эффект, т.к. классический осциллятор в этом состоянии не совершает колебания и его энергия равна при этом нулю. Если формально записать равенство

$$\frac{1}{2}\hbar\omega = \frac{1}{2}m\omega^2 x_0^2,$$

то отсюда легко получить для амплитуды нулевых колебаний следующее выражение

$$x_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}. \quad (1.37)$$

Это выражение совпадает с параметром обезразмеривания переменных, введенном выше. Подчеркнем, что приведенный вывод является чисто иллюстративным. Строгий вывод этого соотношения основан на доказательстве, что нулевые колебания квантового осциллятора есть следствие принципа неопределенностей Гейзенберга.

Представление чисел заполнения. Математический формализм теории гармонического осциллятора позволяет представить полученные результаты в несколько ином виде, который оказывается весьма удобным при рассмотрении различных процессов с участием колебаний частиц в многочастичных системах, например, при рассмотрении электрон - колебательных взаимодействий в молекулярных (Гл. 13).

Чтобы получить новое представление для описания гармонического осциллятора сделаем ряд математических преобразований. Сначала получим рекуррентные соотношения для полиномов Эрмита. Для первой производной по ξ полиномов Эрмита $H_n(\xi)$ (1.35) можно получить два соотношения (в качестве полезного упражнения рекомендуем читателю получить их)

$$\begin{cases} H'_n = 2nH_{n-1}, \\ H'_n = 2\xi H_n - H_{n+1}, \end{cases} \quad (1.38)$$

приравнивая которые, получим

$$\xi H_n = n H_{n-1} + \frac{1}{2} H_{n+1}. \quad (1.39)$$

Домножив это равенство на $A_n e^{-\xi^2/2}$ и учтя явный вид нормировочных коэффициентов, получим

$$\xi \psi_n = \sqrt{\frac{n}{2}} \psi_{n-1} + \sqrt{\frac{n+1}{2}} \psi_{n+1}. \quad (1.40)$$

Продифференцируем волновую функцию (1.36) по ξ , используя представление (1.38), получим два выражения

$$\begin{cases} \frac{\partial \psi_n}{\partial \xi} = -\xi \psi_n + 2\sqrt{\frac{n}{2}} \psi_{n-1}, \\ \frac{\partial \psi_n}{\partial \xi} = \xi \psi_n - \sqrt{2} \sqrt{n+1} \psi_{n+1}. \end{cases} \quad (1.41)$$

Эти выражения можно также представить в несколько ином виде

$$\begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\xi + \frac{\partial}{\partial \xi} \right) \psi_n = \sqrt{n} \psi_{n-1}, \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\xi - \frac{\partial}{\partial \xi} \right) \psi_n = \sqrt{n+1} \psi_{n+1}. \end{cases} \quad (1.42)$$

Далее, введем оператор

$$\widehat{p}_\xi = -i \frac{\partial}{\partial \xi}. \quad (1.43)$$

Тогда выражения (1.42) примут вид

$$\begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}} (\xi + i \widehat{p}_\xi) \psi_n = \sqrt{n} \psi_{n-1}, \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (\xi - i \widehat{p}_\xi) \psi_n = \sqrt{n+1} \psi_{n+1} \end{cases} \quad (1.44)$$

Теперь введем такие операторы

$$\begin{cases} \widehat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\xi + i \widehat{p}_\xi) \\ \widehat{a}^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (\xi - i \widehat{p}_\xi) \end{cases} \quad (1.45)$$

Выразим отсюда операторы координаты (смещения) и импульса через операторы \widehat{a} и \widehat{a}^+

$$\begin{aligned} \widehat{\xi} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\widehat{a} + \widehat{a}^+) \\ \widehat{\frac{\partial}{\partial \xi}} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\widehat{a} - \widehat{a}^+) \end{aligned} \quad (1.46)$$

Эти соотношения являются весьма важными, т.к. выражают операторы координаты (смещения) осциллятора и его импульса через операторы \hat{a} и \hat{a}^+ . Чтобы лучше оценить важность и удобство такого представления, проанализируем сначала действие операторов \hat{a} и \hat{a}^+ на волновые функции гармонического осциллятора. Используя (1.45), уравнения (1.44) представим в виде

$$\begin{cases} \hat{a}\psi_n = \sqrt{n}\psi_{n-1}, \\ \hat{a}^+\psi_n = \sqrt{n+1}\psi_{n+1}. \end{cases} \quad (1.47)$$

Из этих уравнений видно, что действие оператора \hat{a} на ψ_n состоит в переводе функции ψ_n в функцию ψ_{n-1} , умноженную на \sqrt{n} , а действие оператора \hat{a}^+ заключается в переводе функции ψ_n в функцию ψ_{n+1} , умноженную на $\sqrt{n+1}$. Например, $\hat{a}\psi_1 = \psi_0$ или $\hat{a}^+\psi_1 = \sqrt{2}\psi_2$. В первом случае энергия начальная системы $E_1 = \frac{3}{2}\hbar\omega$ понизилась, приняв значение $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$, т.е. энергия, равная колебательному кванту $\hbar\omega$ исчезла из осциллятора. Во втором случае, наоборот, энергия осциллятора увеличилась на энергию колебательного кванта, приняв значение $E_2 = \frac{5}{2}\hbar\omega$. Таким образом, в первом случае у нас исчез колебательный квант из нашего осциллятора, а во втором случае, наоборот, возник там. Вопрос о том, куда исчезает и откуда берется энергия осциллятора мы обсудим ниже при рассмотрении электрон - колебательных взаимодействий.

Операторы \hat{a} и \hat{a}^+ соответствуют так называемому *представлению чисел заполнения*, которое удобно использовать для систем, состоящих из большого числа частиц. Из соотношений (1.47) видно, что указание квантового числа n полностью характеризует состояние осциллятора. Если условиться называть одноквантовое возбуждение осциллятора $n = 1$, однофононным возбуждением; $n = 2$ - двухфононным возбуждением и т.д., то тогда число n определяет число фононов в соответствующем состоянии осциллятора. Каждый фонон имеет энергию $\hbar\omega$. Состояние ψ_n соответствует наличию n фононов с общей энергией $n\hbar\omega$. Функцию ψ_n можно рассматривать как функцию независимого переменного n - числа фононов в данном состоянии. Действие операторов \hat{a} и \hat{a}^+ на эту функцию определяется равенствами (1.47). Эти операторы, как легко видеть, действуют на числа заполнения n , уменьшая или увеличивая это число на единицу. Поэтому оператор \hat{a} называется оператором уничтожения фононов, а оператор \hat{a}^+ - оператором рождения фононов.

Допустим, что на осциллятор действует некоторая сила, вызывающая отклонение этого осциллятора из положения равновесия. Этому смещению можно сопоставить оператор вида (1.46) с точностью до коэффициента. Тогда действие внешней силы можно трактовать в терминах изменения состояния осциллятора. Действительно, как мы видели выше,

он будет либо возбуждаться, либо, наоборот, переходить в более низкое состояние. Мы рассмотрим применение этих операторов при изучении электрон - колебательных взаимодействий в следующей главе.

Пользуясь вышеприведенными соотношениями легко выразить гамильтониан гармонического осциллятора через операторы \hat{a} и \hat{a}^+ . Действительно, вычислив коммутатор $[\hat{a}, \hat{a}^+]$ (см. (1.13)), получим

$$\hat{a}\hat{a}^+ - \hat{a}^+\hat{a} = 1. \quad (1.48)$$

Используя это выражение, а также (1.45), представим гамильтониан гармонического осциллятора

$$\hat{H} = \frac{\hbar\omega}{2}(\hat{\xi}^2 + \hat{p}_\xi^2)$$

в виде

$$\hat{H} = \hbar\omega \left(\hat{a}^+\hat{a} + \frac{1}{2} \right). \quad (1.49)$$

Отсюда видно, что действие оператора $\hat{n} = \hat{a}^+\hat{a}$ на функцию ψ_n сводится к умножению этой функции на число n . Оператор \hat{n} называется оператором числа фононов (или колебательных квантов). Собственные значения гамильтониан (1.49)

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

равны числу фононов в данном состоянии и определяют энергию системы.

1.2.2 Нормальные координаты и нормальные частоты системы связанных осцилляторов.

Рассмотрим систему связанных гармонических осцилляторов. Общее колебательное движение такой системы существенно сложнее, чем колебания одного осциллятора. Это обусловлено тем, что благодаря связям между осцилляторами их смещения относительно своих положений равновесия не являются независимыми. В процессе общего колебательного движения системы связанных осцилляторов амплитуда и частота колебаний каждого отдельного осциллятора изменяются. Поэтому общая картина колебательного движения системы является весьма сложной. Однако это сложное движение можно достаточно просто описать, если ввести некоторые обобщенные координаты, которые называются нормальными координатами.

Поясним понятие нормальных координат на примере двух связанных осцилляторов. Рассмотрим сначала классическую задачу. Пусть имеется система двух связанных осцилляторов, представленная на рисунке 1.1А. Она представляет собой два грузика массой m_1 и m_2 , которые соединены с неподвижными стенками пружинками жесткостью k_1 и k_2 , соответственно. Грузики соединены между собой пружинкой жесткостью γ , которая и определяет связь осцилляторов. Грузики могут совершать одномерное движение без трения вдоль координатной оси x . Положения равновесия осцилляторов обозначим x_1^0 , x_2^0 , а отклонения (смещения) от этих положений равновесия $\xi_j = x_j - x_j^0$.

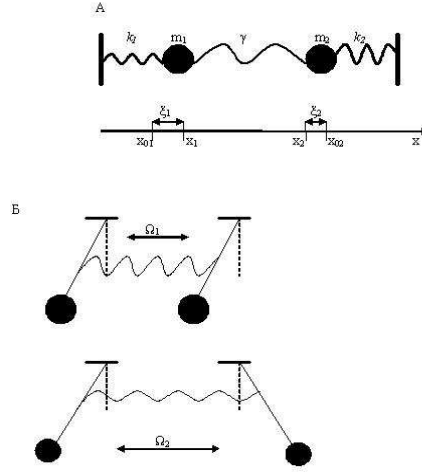


Рис. 1.1: Схематическое изображение колебательной системы двух связанных осцилляторов. А. Два тела массой m_1 и m_2 связаны пружинками жесткостью k_1 и k_2 с неподвижными стенками, а друг с другом - пружинкой жесткостью γ . Равновесные положения этих тел обозначены координатами x_{01} и x_{02} , а текущие положения - x_1 и x_2 , соответственно. Для смещений тел из положений равновесия введены обозначения $\xi_j = |x_j - x_{0j}|$, $j = 1, 2$. Б. Изображены нормальные колебательные моды для системы двух связанных осцилляторов - низкочастотная (мягкая) мода Ω_1 , соответствующая синфазным или антисимметричным колебаниям индивидуальных осцилляторов и высокочастотная (жесткая) мода Ω_2 , соответствующая противофазным или симметричным колебаниям индивидуальных осцилляторов системы.

Составим лагранжиан системы связанных осцилляторов $L = T - U$, где T - кинетическая энергия, равная

$$T = \frac{1}{2}m_1(\dot{\xi}_1)^2 + \frac{1}{2}m_2(\dot{\xi}_2)^2,$$

а U - потенциальная энергия системы, которую представим в виде

$$U = \frac{1}{2}(k_1 + \gamma)\xi_1^2 + \frac{1}{2}(k_2 + \gamma)\xi_2^2 - \gamma\xi_1\xi_2.$$

Точка над переменной означает дифференцирование по времени. Из уравнения Лагранжа 2-го рода

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{\xi}_j} \right) - \frac{\partial L}{\partial \xi_j} = 0$$

получим систему двух связанных дифференциальных уравнений ($j = 1, 2$), которую представим в виде

$$\begin{cases} \frac{d^2 \xi_1}{dt^2} + \omega_1^2 \xi_1 - \nu_1^2 \xi_2 = 0, \\ \frac{d^2 \xi_2}{dt^2} + \omega_2^2 \xi_2 - \nu_2^2 \xi_1 = 0, \end{cases} \quad (1.50)$$

где введены следующие обозначения: $\omega_1^2 = (k_1 + \gamma)/m_1$, $\omega_2^2 = (k_2 + \gamma)/m_2$, $\nu_1^2 = \gamma/m_1$, $\nu_2^2 = \gamma/m_2$. Частоты ω_1 и ω_2 называются парциальными частотами. Парциальным осциллятором называется такой осциллятор, который получается, если все осцилляторы связанной системы, кроме выделенного, зафиксировать в их положениях равновесия. Параметры ν_1 и ν_2 , имеющие размерность частоты, называются коэффициентами связи, т.к. их значение определяется жесткостью связи γ .

Система уравнений (1.50) описывает колебательный процесс, совершаемый системой связанных осцилляторов. Вместе с тем, надо понимать, что эта система представляет собой единую колебательную систему. Следовательно, нам необходимо найти такие решения системы уравнений (1.50), которые соответствуют колебаниям этой единой системы. Для этого будем искать решения в виде $\xi_j \sim A_j \exp\{\Omega t\}$, который соответствует тому, что оба груза колеблются с одинаковой, характерной для всей системы, частотой. Подставим этот вид в систему уравнений (1.50). В результате получим однородную систему алгебраических уравнений (предлагаем сделать это читателю в качестве полезного упражнения). Однородная система алгебраических уравнений имеет нетривиальные решения только при определенных условиях¹. Приравняв нулю главный определитель этой системы уравнений получим квадратное алгебраическое уравнение относительно неизвестной частоты Ω , из которого определим две частоты системы Ω_1 , Ω_2 , при которых система уравнений имеет нетривиальные решения и которые называются собственными частотами колебательной системы связанных осцилляторов,

$$\Omega_{1,2}^2 = \frac{1}{2} \left[\omega_1^2 + \omega_2^2 \pm \sqrt{(\omega_1^2 - \omega_2^2)^2 + 4\nu_1^2 \nu_2^2} \right]. \quad (1.51)$$

¹Напомним, что однородная система алгебраических уравнений имеет нетривиальные решения только в том случае, если ее главный определитель равен нулю.

Свободные колебания системы двух связанных осцилляторов, следовательно, могут происходить только на этих частотах. Отметим определенную аналогию между этим решением и решением задачи на собственные значения квантового оператора, например, оператора энергии. Если спектр собственных значений этого оператора является дискретным, то это означает, что наблюдаемая величина, т.е. энергия системы, может принимать только вполне определенные значения. Так и здесь, частоты могут быть только (1.51), и, следовательно, энергия этой колебательной системы может принимать только вполне конкретные значения (ср. (1.34)). Для дальнейшего условимся под Ω_1 понимать низкую частоту (в (1.51) это соответствует выбору знака минус), а под Ω_2 - высокую частоту, соответствующую выбору знака "+" в (1.51).

Теперь необходимо из (1.50) найти решения для смещений ξ_1 и ξ_2 . Для этого представим искомые функции смещений в виде

$$\begin{aligned}\xi_1 &= A_1 \cos(\Omega_1 t + \phi_1) + A_2 \cos(\Omega_2 t + \phi_2) \\ \xi_2 &= B_1 \cos(\Omega_1 t + \phi_1) + B_2 \cos(\Omega_2 t + \phi_2)\end{aligned}\quad (1.52)$$

где $\phi_{1,2}$ - начальные фазы и $A_{1,2}$ и $B_{1,2}$ - амплитуды колебаний, которые определяются из начальных условий. В силу того, что наша система может совершать свободные гармонические колебания только на частотах Ω_1 и Ω_2 , других решений быть не может. Отметим аналогию с квантовыми системами: решения (1.52) "похожи" на линейную комбинацию решений для "чистых" состояний Ω_1 и Ω_2 .

Подставив (1.52) в (1.50), найдем соотношения между коэффициентами A_j и B_j

$$\begin{aligned}B_1 &= \lambda_1 A_1, \quad \lambda_1 = \frac{\omega_1^2 - \Omega_1^2}{\nu_1^2} \\ B_2 &= \lambda_2 A_2, \quad \lambda_2 = \frac{\omega_1^2 - \Omega_2^2}{\nu_1^2}\end{aligned}\quad (1.53)$$

Коэффициенты λ_1 и λ_2 называются коэффициентами распределения амплитуд.

Теперь введем новые переменные, новые обобщенные координаты (см. (1.52))

$$\begin{aligned}\eta_1 &= A_1 \cos(\Omega_1 t + \phi_1), \\ \eta_2 &= A_2 \cos(\Omega_2 t + \phi_2).\end{aligned}\quad (1.54)$$

Используя (1.52), выразим η_j через ξ_j

$$\begin{aligned}\eta_1 &= \frac{1}{\lambda_1 - \lambda_2} (\xi_2 - \lambda_2 \xi_1), \\ \eta_2 &= \frac{1}{\lambda_1 - \lambda_2} (\lambda_1 \xi_1 - \xi_2).\end{aligned}\quad (1.55)$$

Обратим внимание на то, что η_1 и η_2 являются суперпозицией смещений ξ_1 и ξ_2 . С подобной ситуацией мы встретимся ниже при рассмотрении квантовых систем.

Подставим (1.55) в (1.50) и, проведя необходимые алгебраические преобразования, увидим, что исходная система связанных уравнений (1.50) расщепляется на два независимых уравнения, описывающих гармонические колебания обобщенных осцилляторов

$$\begin{cases} \frac{d^2\eta_1}{dt^2} + \Omega_1^2\eta_1 = 0, \\ \frac{d^2\eta_2}{dt^2} + \Omega_2^2\eta_2 = 0. \end{cases} \quad (1.56)$$

Таким образом, в новых координатах η_1 и η_2 система связанных осцилляторов описывается как система двух несвязанных, независимых осцилляторов. В силу этого координаты η_1 и η_2 называются нормальными координатами системы связанных осцилляторов, а собственные частоты колебаний такой системы Ω_1 и Ω_2 - нормальными частотами. Полная энергия системы связанных осцилляторов, согласно (1.56), представляется в виде суммы

$$E = \frac{1}{2}M_1A_1^2\Omega_1^2 + \frac{1}{2}M_2A_2^2\Omega_2^2,$$

где $M_j = m_1 + \lambda_j^2 m_2$ - так называемые приведенные массы.

Физический смысл нормальных колебаний состоит в следующем. Если возбудить в системе связанных осцилляторов колебание с частотой, соответствующей одной из собственных частот, например Ω_1 , то все осцилляторы этой связанной системы будут колебаться с этой частотой **нормальной частотой**, хотя амплитуда колебаний каждого из них является индивидуальной (см. (1.55)), она зависит от начальных условий и от коэффициентов распределения амплитуд (1.53). Это проиллюстрировано на рис. 1.1Б

Заметим также, что смещение каждого ξ_j индивидуального осциллятора системы, согласно (1.52), (1.53) и (1.54), представляются в виде линейной комбинации (суперпозиции) нормальных координат η_j . Это очень важная деталь, которая позволяет достаточно просто построить теорию электрон - колебательных взаимодействий, что будет продемонстрировано в следующей главе. Очевидно, что если система связанных осцилляторов возбуждена произвольным образом, то в ней возбудятся, в принципе, все возможные колебания. Для внешнего наблюдателя такой колебательный процесс будет представляться в виде сложной картины, казалось бы, хаотичных движений. Однако, это сложное, хаотичное (или тепловое) движение всегда можно представить в виде суперпозиции нормальных колебаний. В этом и состоит большой физический смысл нормальных колебаний - фононов, коллективных состояний сложных молекулярных систем, которые называют элементарными возбуждениями.

Отметим аналогию с состояниями квантовых систем, о которых говорилось во введении. Если квантовая система не находится в каком либо определенном стационарном состоянии, то ее общее состояние представляется суперпозицией (линейной комбинацией) ее стационарных состояний и при измерении регистрируется то одно, то другое значение наблюдаемой величины, принадлежащее спектру ее собственных значений. При произвольном возбуждении система связанных осцилляторов находится в состоянии, когда возбуждены все или почти все нормальные моды (суперпозиция состояний), а возбуждение колебаний на одной из собственных частот аналогично стационарному состоянию квантовой системы.

Связанность осцилляторов. Перекачка энергии. Сделаем ряд замечаний относительно коэффициентов распределения амплитуд λ_1 и λ_2 . Так как парциальная частота ω_1 удовлетворяет неравенству $\Omega_1 < \omega_1 < \Omega_2$, то из (1.53) следует, что всегда $\lambda_1 < 0$, а $\lambda_2 > 0$. В связи с этим колебания осцилляторов на частоте Ω_1 всегда происходят в фазе, а на частоте Ω_2 - в противофазе. Это видно из соотношений (1.52) и (1.53): на частоте Ω_1 амплитуды колебаний индивидуальных осцилляторов имеют одинаковые знаки $B_1 = +|\lambda_1|A_1$, следовательно, они колеблются с одинаковой фазой ($\Omega_1 t + \phi_1$) (см. (1.52)); на частоте Ω_2 амплитуды имеют разные знаки $B_2 = -|\lambda_2|A_2$, следовательно, первый осциллятор (смещение ξ_1) колеблется с фазой ($\Omega_2 t + \phi_2$) (см. (1.52)), а второй осциллятор (смещение ξ_2) колеблется с фазой ($\Omega_2 t + \phi_2 + \pi$). Таким образом, эти осцилляторы колеблются с противоположными фазами, т.к. их смещения происходят в противоположных направлениях, что легко понять из элементарной тригонометрии: $-\cos(x) = \cos(x + \pi)$.

Если парциальные частоты осцилляторов сильно различаются, например, $\omega_1 \ll \omega_2$, то, используя формулы (1.51) и (1.53), легко показать, что в этом случае $\lambda_1 \approx \frac{\nu_2^2}{\omega_2^2} \ll 1$, т.е. $A_1 \gg B_1$. Следовательно, в случае синфазных колебаний, т.е. колебаний совершаемых системой на частоте Ω_1 , амплитуда колебаний низкочастотного ("мягкого") индивидуального осциллятора больше амплитуды колебаний высокочастотного ("жесткого") индивидуального осциллятора ($A_1 \gg B_1$). Поэтому энергия синфазных колебаний в основном сосредоточена в низкочастотной индивидуальном осцилляторе, т.к. его амплитуда колебаний существенно больше, чем у другого индивидуального осциллятора связанной системы. Наоборот, энергия противофазных колебаний, т.е. колебаний совершаемых системой на частоте Ω_2 , сосредоточена в высокочастотной парциальной моде, т.к. при том же условии для парциальных частот

$\omega_1 \ll \omega_2$ имеем $\lambda_2 \approx \frac{\omega_2^2}{\nu_1^2} \gg 1$, т.е. $A_2 \ll B_2$. Это означает, что на частоте возбуждения близкой к Ω_2 "жесткий" осциллятор колеблется с большей амплитудой, чем "мягкий" индивидуальный осциллятор.

Коэффициенты распределения λ_1 и λ_2 определяют отношение амплитуд колебаний, совершаемых парциальными осцилляторами на частотах Ω_1 и Ω_2 , соответственно. Условие $\lambda_1 \ll 1$ показывает, что основная часть энергии колебания с частотой Ω_1 сосредоточена в первом индивидуальном осцилляторе, и, следовательно, взаимодействие между системами мало (в противном случае энергия распределилась бы примерно поровну между парциальными осцилляторами). Малость этого взаимодействия позволяет рассматривать колебания в двух взаимодействующих системах как собственное колебание одной из парциальных систем с большой амплитудой, вынуждающей слабые колебания во второй парциальной системе. Степень взаимодействия между связанными осцилляторами характеризуется, по предложению Л.И. Мандельштамма, параметром, который называется связанностью системы σ

$$\sigma = \frac{2\sqrt{\nu_1\nu_2}}{|\omega_1^2 - \omega_2^2|}. \quad (1.57)$$

Как видно из этого выражения, связанность определяется не только коэффициентами связи, но и парциальными частотами.

Интересным эффектом, обусловленным взаимодействием парциальных систем, является передача энергии от одного осциллятора к другому. Наиболее ярко он проявляется для систем с большой связанностью. Например, рассмотрим случай равенства парциальных частот $\omega_1 = \omega_2 = \omega$ (т.е. $\lambda_1 = |\lambda_2| = \lambda$). Для начальных условий $\xi_1(0) = \xi_0, \dot{\xi}_1(0) = 0, \xi_2(0) = 0, \dot{\xi}_2(0) = 0$ получим следующие выражения для координат $\xi_{1,2}(t)$

$$\begin{aligned} \xi_1(t) &= \xi_0 \cos \frac{(\Omega_2 - \Omega_1)t}{2} \cos \frac{(\Omega_1 + \Omega_2)t}{2}, \\ \xi_2(t) &= \xi_0 \lambda \sin \frac{(\Omega_2 - \Omega_1)t}{2} \sin \frac{(\Omega_1 + \Omega_2)t}{2}. \end{aligned} \quad (1.58)$$

Отсюда видно, что оба осциллятора совершают биения, т.е. периодически происходит перекачка энергии от одного осциллятора к другому. В полной перекачке энергии и заключен физический смысл понятия сильной связанности систем. Обмен энергией происходит независимо от величины коэффициента связи между системами. От величины коэффициента связи зависит время τ передачи энергии от одного осциллятора к другому

$$\tau = \frac{\pi}{\Omega_2 - \Omega_1} = \frac{\pi\omega}{\nu}. \quad (1.59)$$

Таким образом, время перекачки энергии обратно пропорционально коэффициенту связи. С аналогом этого эффекта мы встретимся ниже при

рассмотрении квантовых духуровневых систем. Параметр аналогичный τ там характеризует период квантовых осцилляций, а коэффициент связи аналогичен возмущению. Также ниже будет рассмотрен квантовый аналог данного явления - передача энергии возбуждения от одной квантовой системе другой без переноса частиц.

Системы квантовых связанных осцилляторов. В случае квантовых связанных осцилляторов рассмотрение вполне аналогично классическому. Мы не будем подробно его здесь приводить, а отметим только следующее. Энергия системы двух связанных осцилляторов в нормальных координатах представляется в виде

$$H = \sum_{j=1}^2 \left(\frac{P_j^2}{2M_j} + \frac{1}{2} M_j \Omega_j^2 \eta_j^2 \right), \quad (1.60)$$

где M_j - приведенные массы, $P_j = M_j \dot{\eta}_j$ - обобщенные импульсы.

Исходя из этого выражения нетрудно показать, что в квантовом случае оператор Гамильтона также представляется в виде суммы

$$\hat{H} = \sum_{j=1}^2 \hbar \Omega_j \left(\hat{a}_j^+ \hat{a}_j + \frac{1}{2} \right), \quad (1.61)$$

а волновая функция, что весьма важно, представляется в виде произведения

$$\varphi(\eta_1, \eta_2) = \varphi_1(\eta_1) \varphi_2(\eta_2), \quad (1.62)$$

что говорит о взаимной независимости нормальных квантовых осцилляторов, аналогично независимости классических нормальных осцилляторов.

Это выражение также нетрудно обобщить для системы N связанных осцилляторов. Такими системами, в частности, являются многоатомные молекулы. Если общее число атомов, входящих в молекулу, равно n , то молекула, как известно, имеет $N=3n-6$ колебательных степеней свободы. Вводя нормальные координаты, малые колебания такой молекулы можно представить в виде суперпозиции колебаний N независимых (нормальных) гармонических осцилляторов, каждый из которых колеблется со своей собственной (нормальной) частотой Ω_n . Оператор колебательной энергии молекулярной системы представляется в виде суммы энергий нормальных осцилляторов (1.49)

$$H_{ph} = \sum_{j=1}^N \hbar \Omega_j \left(\hat{a}_j^+ \hat{a}_j + \frac{1}{2} \right). \quad (1.63)$$

Полная волновая функция такой системы имеет вид

$$\Phi = \prod_{j=1}^N \varphi_j(\eta_j), \quad (1.64)$$

где φ_j - волновая функция j -го нормального осциллятора системы связанных осцилляторов.

Мы используем эти представления оператора энергии и волновой функции в следующей главе при рассмотрении квантовых состояний молекул и при описании электрон-колебательных взаимодействий в молекулах.

1.3 Стационарная теория возмущений.

Точное решение уравнения Шредингера, как мы уже отмечали, возможно только для некоторых простых потенциальных полей. При исследовании реальных систем приходится применять приближенные методы вычисления собственных значений и собственных функций гамильтонианов этих квантовых систем. Отметим, что в настоящее время широкое распространение получили численные методы решения задач квантовой механики и квантовой химии, которые излагаются в специальных руководствах. Здесь кратко рассмотрим схему аналитического отыскания приближенных решений для состояний квантовых систем при условии, что эти системы не сильно отличаются от идеализированной системы, для которой известно точное решение.

Невырожденный случай. Рассмотрим схему теории возмущений для стационарных задач с дискретным спектром энергии. Необходимым условием для применения формализма теории возмущений является знание решений для так называемой невозмущенной (или исходной, или идеализированной) квантовой системы. Обозначим гамильтониан невозмущенной системы \hat{H}_0 . Мы предполагаем, что решения уравнения Шредингера

$$\hat{H}_0 \varphi_n = E_n^0 \varphi_n \quad (1.65)$$

для невозмущенной системы нам известны, т.е. известны собственные значения E_n^0 и собственные функции φ_n гамильтониана \hat{H}_0 .

Предположим теперь, что на нашу исходную систему оказывается какое либо воздействие. Это воздействие приведет к изменению энергии невозмущенной системы $E = E^0 + V$, где E^0 - энергия исходной системы, а

V - энергия, обусловленная воздействием. Будем полагать, что $V \ll E^0$. Сопоставим величине V оператор \hat{V} и представим гамильтониан квантовой системы в виде суммы

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V},$$

где \hat{H}_0 - гамильтониан исходной системы (невозмущенной), для которой известны точные решения, \hat{V} - малая добавка к начальному гамильтониану, обусловленная оператором возмущения. Таким возмущением может быть, например, часть гамильтониана системы, которая не учитывалась в начальной задаче, или потенциальная энергия внешнего воздействия (например, электрического поля).

Задачей теории возмущений является нахождение энергии и волновых функций возмущенной (или полной) системы, выраженные через известные значения энергии E_n^0 и собственные функции φ_n гамильтониана \hat{H}_0 .

Будем полагать, что в невозмущенной системе отсутствует вырождение, т.е. каждому собственному значению E_n^0 соответствует единственная собственная функция φ_n . Введем для удобства следующее обозначение

$$\hat{V} = \lambda \hat{W}, \quad (1.66)$$

где λ - малый безразмерный параметр, \hat{W} - оператор возмущения, отличающийся от оператора \hat{V} только множителем λ . Малый параметр λ , определяемый равенством $\lambda = V/E_n^0$, играет определяющую роль в теории, позволяя применить для отыскания решений полной задачи хорошо известный метод последовательных приближений.

Возмущенное стационарное уравнение Шредингера имеет вид

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{W})\psi = E\psi. \quad (1.67)$$

Здесь E неизвестные пока собственные значения, а ψ - неизвестные собственные волновые функции возмущенного гамильтониана \hat{H} .

Далее, перейдем от координатного представления к энергетическому, выбрав в качестве базисных функций систему собственных функций φ_n гамильтониана \hat{H}_0 , т.е. разложим функции ψ по полной системе ортонормированных функций $\{\varphi_n\}$ (система собственных функций гамильтониана \hat{H}_0 всегда образует полную систему ортонормированных функций). Такое разложение формально аналогично разложению функции в ряд Фурье, только теперь в качестве базисной системы используются не тригонометрические функции, а функции φ_n . Тогда имеем

$$\psi = \sum_n a_n \varphi_n. \quad (1.68)$$

Перейдем от уравнения Шредингера к эквивалентной системе алгебраических уравнений. Для этого подставим (1.68) в уравнение (1.67), затем домножим слева это уравнение на сопряженную функцию φ_m^* и проинтегрируем почленно по всему пространству с учетом ортонормированности волновых функций φ_j , в результате получим бесконечную систему алгебраических уравнений

$$(E - E_m^0)a_m = \lambda \sum_n W_{mn}a_n, \quad (1.69)$$

где

$$W_{mn} = \langle \varphi_m | W | \varphi_n \rangle \equiv \int \varphi_m^* W \varphi_n dq \quad (1.70)$$

матричные² элементы оператора возмущения. Физический смысл недиагональных ($m \neq n$) матричных элементов типа (1.70), как будет ясно из следующего раздела, посвященному рассмотрению нестационарной теории возмущений, состоит в том, что они определяют вероятность перехода системы из состояния ϕ_n в состояние ϕ_m под действием возмущения. Диагональные матричные элементы ($m = n$), согласно (1.4), определяют среднее значение оператора возмущения в состоянии ϕ_n и приводят только к смещению энергетического уровня невозмущенной системы.

Для определения поправок к энергии и волновой функции стационарного состояния с некоторым квантовым числом l воспользуемся методом последовательных приближений, т.е. представим энергию возмущенной системы и коэффициенты разложения a_j в виде

$$\begin{aligned} E &= E_l^0 + \lambda E_l^{(1)} + \lambda^2 E_l^{(2)} + \dots \\ a_j &= \delta_{jl} + \lambda a_j^{(1)} + \lambda^2 a_j^{(2)} + \dots \end{aligned} \quad (1.71)$$

Подставив эти ряды в уравнение (1.69), получим

$$\begin{aligned} [E_l^0 - E_m^0 + \lambda E_l^{(1)} + \lambda^2 E_l^{(2)} + \dots][\delta_{ml} + \lambda a_m^{(1)} + \lambda^2 a_m^{(2)} + \dots] = \\ = \lambda \sum_n W_{mn}[\delta_{nl} + \lambda a_n^{(1)} + \lambda^2 a_n^{(2)} + \dots]. \end{aligned} \quad (1.72)$$

Положим сначала $m = l$ и приравняем члены обеих частей уравнения (1.72), стоящие у одинаковых степеней λ . Тогда получим совокупность равенств

$$\left. \begin{aligned} E_l^{(1)} &= W_{ll}, \\ E_l^{(2)} + E_l^{(1)} a_l^{(1)} &= \sum_n W_{ln} a_n^{(1)}, \\ &\dots \end{aligned} \right\} \quad (1.73)$$

²Эти элементы называются матричными потому, что их совокупность удобно располагать в виде числовых таблиц (матриц), где индекс m нумерует номер строки, а индекс n - номер столбца.

Из первого равенства следует, что поправка к энергии в первом приближении равна среднему значению оператора возмущения $V_l = \lambda \int \phi_l^* \widehat{W} \phi_l dv$ в состоянии φ_l , соответствующему нулевому приближению, т.е. состоянию невозмущенной системы. Действительно, из (1.71) с учетом первого уравнения (1.73) имеем

$$E = E_l^0 + \lambda E_l^{(1)} = E_l^0 + \lambda W_{ll} = E_l^0 + V_l.$$

Положим теперь $m \neq l$, тогда таким же образом, т.е. приравниванием членов у одинаковых степеней λ , получим

$$\left. \begin{aligned} a_m^{(1)}(E_l^0 - E_m^0) &= W_{ml}, \quad m \neq l, \\ E_l^{(1)} a_m^{(1)} + (E_l^0 - E_m^0) a_m^{(2)} &= \sum_n W_{mn} a_n^{(1)} \\ \dots\dots\dots \end{aligned} \right\} \quad (1.74)$$

Используя первое уравнение (1.74), а также (1.66) и (1.68) с учетом второй строчки (1.71), найдем волновую функцию состояния с квантовым числом l в первом приближении

$$\psi_l \approx \varphi_l + \lambda a_l^{(1)} \varphi_l + \sum_{n \neq l} \frac{V_{nl}}{E_l^0 - E_n^0} \varphi_n \quad (1.75)$$

Заметим, что согласно (1.70) $V_{nl} = \int \varphi_n \widehat{V} \varphi_l dq = \lambda W_{nl}$, причем $V_{nl} \ll |E_l^0 - E_n^0|$. Укажем также, что из полной суммы (1.68) выделен отдельно член, для которого $m = l$, а именно $\lambda a_l^{(1)} \varphi_l$. Величина $\lambda a_l^{(1)}$ определяется из условия нормировки функции ψ . Напомним, что условие нормировки имеет вид

$$\int |\psi|^2 dq = 1.$$

Функции φ_j ортонормированы, поэтому из условия нормировки с точностью до λ^2 следует равенство

$$a_l^{(1)} + a_l^{*(1)} = 0.$$

Поскольку волновые функции определены с точностью до произвольного фазового множителя, то можно принять коэффициенты $a_l^{(1)}$ действительными величинами³. Следовательно, для выполнения последнего равенства надо принять $a_l^{(1)} = 0$. Тогда, в первом приближении волновые

³ Любое комплексное число можно представить в экспоненциальной форме. Действительно, пусть $z = a + ib$, тогда, используя геометрическое представление комплексных чисел легко показать, что $z = \rho e^{i\phi}$, где $\rho = \sqrt{a^2 + b^2}$, $\phi = \arctg(b/a)$. Опуская фазовый множитель $e^{i\phi}$, мы получим действительный коэффициент ρ .

функции ψ представляются в виде (см. (1.75))

$$\psi_l \approx \varphi_l + \sum_{n \neq l} \frac{V_{nl}}{E_l^0 - E_n^0} \varphi_n \quad (1.76)$$

Подставляя далее значение $a_n^{(1)}$ из первого уравнения (1.74) во второе уравнение (1.73), найдем поправку к энергии во втором приближении

$$E_l^{(2)} = \sum_{n \neq l} \frac{W_{ln} W_{nl}}{E_l^0 - E_n^0}. \quad (1.77)$$

Следовательно, во втором порядке теории возмущений выражение для энергии принимает вид

$$E_l = E_l^0 + V_{ll} + \sum_{n \neq l} \frac{|V_{ln}|^2}{E_l^0 - E_n^0} \quad (1.78)$$

Из (1.77) следует, что поправка второго порядка к уровню энергии основного состояния $l = 0$ всегда отрицательна, $E_0^0 < E_n^0$, т.к. E_0^0 - самый низкий энергетический уровень.

В практических приложениях часто ограничиваются первым порядком теории возмущений. Метод теории возмущений оправдывается только в тех случаях, когда ряд последовательных приближений сходится. Необходимым условием сходимости этой процедуры является условие малости каждой следующей поправки по сравнению с предыдущей, т.е. необходимо выполнение неравенства

$$|V_{nm}| \ll |E_n^0 - E_m^0| \quad \forall (m \neq n). \quad (1.79)$$

Это неравенство, как указывает квантор всеобщности \forall , должно выполняться для любых $m \neq n$. Другими словами, необходимым условием применимости теории возмущений является требование малости недиагональных матричных элементов $V_{nm} \quad \forall (m \neq n)$ ⁴ оператора возмущения \hat{V} по сравнению с разностью энергий между любыми энергетическими уровнями невозмущенной квантовой системы.

Вырожденный случай. Условие (1.79) выполняется не всегда. Это условие нарушается, когда система имеет близко расположенные энергетические уровни (квазивырождение) или является вырожденной. Рас-

⁴Недиагональный матричный элемент - это элемент матрицы не стоящий на ее главной диагонали, т.е. когда индексы удовлетворяют условию $m \neq n$.

смотрим этот случай подробнее на примере двух близких уровней. Квасивырожденный (вырожденный) случай, характеризуется тем, что оператор H_0 имеет два близких собственных значения E_1 и E_2 (для вырожденного случая - собственному значению E_1 соответствуют две волновые функции), а остальные собственные значения пусть будут расположены далеко от них. Как видно из выше приведенных формул (1.76) и (1.78), при условии $E_2 - E_1 \rightarrow 0$ поправка будет большой, что противоречит условию применимости теории возмущений. Поэтому в таких случаях целесообразно уже в нулевом приближении искать решение в виде линейной комбинации⁵

$$\psi = a_1\varphi_1 + a_2\varphi_2.$$

Затем подставляем эту линейную комбинацию в возмущенное уравнение Шредингера (1.67) и проделывая стандартную процедуру (т.е. умножая уравнение слева поочередно на комплексно сопряженные функции φ_1^* и φ_2^* и интегрируя по всему пространству) получим однородную систему двух алгебраических уравнений относительно коэффициентов a_1 и a_2 (напомним, что функции ϕ_1 и ϕ_2 нам известны)⁶. Однородная система алгебраических уравнений имеет нетривиальные решения только при условии равенства нулю ее главного определителя. Составив главный определитель системы и приравняв его нулю, мы получим так называемое секулярное уравнение, из которого определим значения энергии, для которых коэффициенты a_1 и a_2 отличны от нуля (т.е. имеются нетривиальные решения). В случае двух близких уровней или в случае двукратного вырождения это уравнение будет квадратным относительно энергии E , решив его мы получим два значения

$$\begin{aligned} E_1 &= E_1^0 + V_{11} + \frac{|V_{12}|^2}{E_1^0 + V_{11} - (E_2^0 + V_{22})}, \\ E_2 &= E_2^0 + V_{22} - \frac{|V_{12}|^2}{E_1^0 + V_{11} - (E_2^0 + V_{22})}. \end{aligned} \quad (1.80)$$

Здесь, как и выше, матричные элементы вычисляются по формулам (1.70). Здесь также учтено, что $|E_1 + V_{11} - (E_2 + V_{22})| \gg |V_{12}|$, и что

⁵Подчеркнем, что представление данной функции в виде линейной комбинации является частным случаем общего математического метода отыскания решений уравнения: мы **предполагаем** тот или иной вид искомого решения и подставляем его в исходное уравнение, чтобы проверить удовлетворяет оно ему или нет; обычно, предполагаемое решение содержит другую функцию тех же переменных, что и исходная функция, (например, $\psi(x) = \phi(x)e^x$) тогда, после подстановки предполагаемого решения в исходное уравнение мы получаем уравнение относительно другой функции $\phi(x)$.

⁶Мы не будем сейчас подробно останавливаться на деталях расчета, отложив их до раздела "Модель иона молекулы водорода".

$V_{12} = V_{21}$. Таким образом, мы получили собственные значения возмущенного гамильтониана с точностью до второго порядка теории возмущений (см. (1.78)).

Отметим, что поправка второго порядка к энергии для возмущенного гамильтониана всегда увеличивает расстояние между уровнями энергии исходного гамильтониана. Иначе, всегда справедливо неравенство $E_2 - E_1 > E_2^0 - E_1^0$. Поэтому часто говорят, что энергетические уровни возмущенного гамильтониана отталкиваются, понимая под этим увеличение энергетического расстояния между соседними близко расположенными уровнями.

Для вырожденного случая это отталкивание, как нетрудно видеть, приводит к снятию вырождения, расщепляя исходный уровень на два. Энергия расщепления при этом равна $2|V_{12}|$. Более подробно мы рассмотрим вырожденную систему ниже в разделе "Модель иона молекулы водорода".

1.4 Нестационарная теория возмущений - теория переходов.

Двухуровневая система. Рассмотрим двухуровневую систему с невырожденными состояниями. На этом примере мы проиллюстрируем методы нестационарной теории возмущений, которая описывает переходы в системе между состояниями системы под действием внешнего возмущения.

Пусть имеется некоторая система, которая может находиться в двух состояниях φ_1 и φ_2 . Гамильтониан этой системы обозначим H_0 . Функции φ_1, φ_2 являются собственными функциями этого гамильтониана, т.е. они удовлетворяют уравнению Шредингера

$$H_0\varphi_n = E_n^0\varphi_n, \quad n = 1, 2. \quad (1.81)$$

Функции φ_n являются ортонормированными. Собственные значения гамильтониана E_1^0 и E_2^0 определяют энергетические уровни системы. Будем полагать состояния φ_j невырожденными и для определенности примем $E_2^0 > E_1^0$. Стационарные состояния φ_1 и φ_2 системы с гамильтонианом H_0 являются состояниями с определенной энергией E_1^0 или E_2^0 . Это значит, что если система находится, например, в состоянии φ_1 , она будет оставаться в нем вечно. Чтобы перевести систему в состояние φ_2 необходимо внешнее воздействие. Допустим в какой-то момент времени такое воздействие V возникло. Будем называть его возмущением. С учетом этого

возмущения гамильтониан системы примет вид

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}.$$

Для этого гамильтониана состояния φ_1 и φ_2 уже не являются собственными, поэтому, в принципе, становится возможным переход системы из одного состояния в другое. Для описания этого процесса необходимо рассмотреть нестационарное уравнение Шредингера с гамильтонианом \hat{H}

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = (\hat{H}_0 + \hat{V})\psi. \quad (1.82)$$

Для решения задачи разложим искомую функцию ψ по полной системе ортонормированных функций гамильтониана H_0 , которая в данном случае представлена всего двумя функциями. В силу того что волновые функции φ_1 и φ_2 не являются собственными для гамильтониана \hat{H} , коэффициенты разложения должны зависеть от времени

$$\psi = a_1(t)\varphi_1(r)e^{-i\frac{E_1^0}{\hbar}t} + a_2(t)\varphi_2(r)e^{-i\frac{E_2^0}{\hbar}t}. \quad (1.83)$$

Здесь мы явным образом выделили временную часть полных волновых функций стационарных состояний невозмущенного гамильтониана (см. (1.18)).

Подставим (1.83) в (1.82); затем проделаем стандартную процедуру для того, чтобы перейти от уравнения Шредингера к эквивалентной ему системе дифференциальных уравнений для коэффициентов a_j , $j = 1, 2$ (напомним, функции ϕ_j , $j = 1, 2$ нам известны); для этого умножим слева это уравнение на сопряженную функцию φ_1^* и проинтегрируем обе части уравнения по всему пространству, при этом учтем (1.81); потом, аналогично, умножим уравнение (1.82) на сопряженную функцию φ_2^* и также проинтегрируем по всему пространству. В результате получим систему уравнений

$$\begin{cases} i\hbar \partial a_1 / \partial t = a_1 V_{11} + a_2 V_{12} e^{i\omega_{12}t}, \\ i\hbar \partial a_2 / \partial t = a_2 V_{22} + a_1 V_{21} e^{i\omega_{21}t}, \end{cases} \quad (1.84)$$

где матричные элементы V_{ij} вычисляются по обычным правилам (1.70)

$$V_{ij} = \int \varphi_i^*(r) V \varphi_j(r) dv$$

и интегрирование производится по всему пространству. Кроме этого введены обозначения

$$\omega_{ij} = \frac{E_i^0 - E_j^0}{\hbar}.$$

Система уравнений (1.84) эквивалентна уравнению (1.82). Теперь воспользуемся теорией возмущений. Предположим, что возмущение V , благодаря которому система может переходить из одного состояния в другое, является малой величиной по сравнению с энергией исходной системы H_0 , т.е. $\frac{V}{H_0} = \alpha \ll 1$. Кроме этого введем начальные условия, а именно, предположим, что до включения возмущения система находилась, скажем, в состоянии φ_1 . С учетом разложения (1.83) это означает, что $a_1(0) = 1$, $a_2(0) = 0$. Обратимся к системе уравнений (1.84) и воспользуемся методом последовательных приближений. Представим искомые коэффициенты $a_j(t)$ в виде ряда

$$a_j(t) = a_j(0) + a_j^{(1)} + a_j^{(2)} + \dots \quad (1.85)$$

Здесь соблюдается условие: отношение члена ряда к предыдущему порядка α , т.е. $a_j^{(1)}/a_j(0) = \alpha \ll 1$. Нас интересует переход системы из состояния φ_1 в состояние φ_2 , или, другими словами, временная эволюция коэффициента $a_2(t)$. Подставим (1.85) в (1.84) и из второго уравнения этой системы в первом порядке теории возмущений (в обеих частях уравнения сохраняем члены порядка α) получим уравнение

$$i\hbar \frac{\partial a_2^{(1)}}{\partial t} = V_{22}a_2^{(1)} + V_{21}e^{i\omega_{21}t}. \quad (1.86)$$

Здесь мы учли начальные условия. Чтобы упростить вид этого уравнения перейдем к новым коэффициента $A_n(t)$ с помощью преобразования

$$a_n(t) = A_n(t) \exp \left(-\frac{i}{\hbar} \int_0^t V_{nn} dt' \right).$$

Это преобразование эквивалентно перенормировке энергии. С помощью этого преобразования мы к собственной энергии E_j^0 невозмущенной системы в состоянии φ_j добавляем энергию, равную среднему значению (диагональный матричный элемент) оператора возмущения в этом состоянии (т.е. первую поправку стационарной теории возмущений (1.78)). Возможность осуществления такого преобразования является следствием того, что диагональные матричные элементы оператора возмущения не определяют вероятность перехода из одного состояния в другое. Они могут только смещать положение энергетических уровней. При этом может, вообще говоря, измениться разность энергий между энергетическими уровнями, участвующими в переходе. С учетом этого преобразования уравнение (1.86) примет вид

$$i\hbar \frac{\partial A_2^{(1)}}{\partial t} = V_{21}(t)e^{i\Omega_{21}t}. \quad (1.87)$$

где $\Omega_{21} = \frac{1}{\hbar}(E_2^0 + V_{22} - (E_1^0 + V_{11}))$. В общем случае, если $V_{11} \neq V_{22}$, частота $\Omega_{21} \neq \omega_{21}$ (напомним, $\omega_{21} = (E_2^0 - E_1^0)/\hbar$). Такое, возможное, изменение разности энергий между уровнями, участвующими в переходе, не сказывается на вероятности перехода, т.к. при этом $|a_n(t)|^2 = |A_n(t)|^2$, поэтому коэффициенты $A_n(t)$ дают те же вероятности переходов, что и $a_n(t)$.

Тогда из (1.87) получим

$$A_2^{(1)}(\tau) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^\tau V_{21}(t) e^{i\Omega_{21}t} dt, \quad (1.88)$$

По определению, вероятность обнаружить систему в состоянии φ_j равна $p_n(\tau) = |a_n(\tau)|^2 = |A_n(t)|^2$. Ограничившись первым порядком теории возмущений, получим, что вероятность найти систему в состоянии φ_2 через время τ после включения возмущения⁷ выражается следующим образом

$$p_2(\tau) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^\tau V_{21}(t) e^{i\Omega_{21}t} dt \right|^2. \quad (1.89)$$

Случай не зависящего от времени возмущения. В общем случае возмущение $V=V(t)$ является функцией времени. Сейчас, однако, рассмотрим важный частный случай, когда возмущение явно от времени не зависит. Тогда из (1.89) получим

$$p_2(t) = \frac{2V_{21}^2}{\hbar^2} \cdot \frac{1 - \cos \Omega_{21}t}{\Omega_{21}^2}, \quad (1.90)$$

где верхний предел интеграла в (1.89) мы обозначили t .

Дифференцируя (1.90) по времени, получим вероятность перехода в единицу времени

$$\frac{dp_2(t)}{dt} = \frac{2V_{21}^2}{\hbar^2} \cdot \frac{\sin \Omega_{21}t}{\Omega_{21}}. \quad (1.91)$$

При переходе системы из одного состояния в другое должен выполняться закон сохранения энергии. В силу того, что состояния φ_j для возмущенной системы не являются стационарными, то энергия этих состояний с течением времени меняется. Следовательно, переход из состояния φ_1 в состояние φ_2 возможен при условии, когда их энергии выравниваются. Это

⁷Мы не будем здесь рассматривать различные режимы включения взаимодействия, крайними из которых являются случаи внезапного и адиабатического (плавного) включения взаимодействия. Обсуждение этих вопросов можно найти в стандартных учебниках по квантовой механике.

означает, что переход будет возможен при $\Omega_{21} \rightarrow 0$. Из (1.91) следует, что для этого должен выполняться предельный переход

$$\lim_{\Omega_{21} \rightarrow 0} \frac{\sin \Omega_{21} t}{\Omega_{21}} = \pi \delta(\Omega_{21}) = \pi \hbar \cdot \delta(E_2 - E_1). \quad (1.92)$$

Условие (1.92) отражает сохранение энергии в системе при ее переходе между состояниями. Подставив (1.92) в (1.91), получим выражение, которое называется "золотым правилом" Ферми

$$\frac{dp_2(t)}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{21}|^2 \delta(E_2 - E_1). \quad (1.93)$$

В реальных системах для выполнения условия (1.92) должны произойти те или иные процессы, восполняющие разность энергий начальных состояний $E_2 - E_1$. Как мы увидим ниже, это определяется взаимодействием выделенной системы с окружающей средой или внешними полями. Описание этого взаимодействия не всегда является простой задачей, скорее, наоборот. Однако, именно характер этого взаимодействия, как это будет показано в следующей главе, и определяет особенности, например, такого процесса, как перенос электронов в различных, в том числе и в биологических, молекулярных системах.

Допустим, что условие (1.92) выполнено. Такая ситуация реализуется, например, в вырожденных системах или в системах с близко расположенными энергетическими уровнями (см. раздел "Модель иона молекулы водорода"). Тогда формально можно положить

$$\lim_{\Omega_{21} \rightarrow 0} \frac{\sin \Omega_{21} t}{\Omega_{21}} = t.$$

Приняв это, можно проинтегрировать уравнение, получающееся из (1.91)

$$\frac{dp_2}{dt} = \frac{2|V_{21}|^2}{\hbar^2} t.$$

Интегрируя это уравнение, когда вероятность p_2 меняется в пределах от 0 до 1, а время - от 0 до τ , получим

$$\tau = \frac{\hbar}{|V_{21}|}. \quad (1.94)$$

Отсюда следует ожидаемый результат - характерная скорость перехода, т.е. величина τ^{-1} , пропорциональна возмущению. Согласно (1.90), вероятность p_2 , достигнув за время τ значения равного единице⁸, затем вновь

⁸Для этого необходимо, чтобы косинус в (1.90) обратился в ноль $\cos \Omega_{21} \tau = 0$, из чего следует, что $\tau = \frac{\pi}{2\Omega_{21}}$. Чтобы вероятность приняла значение равное единице, необходимо, чтобы $\Omega_{21} = \frac{\sqrt{2}V_{21}}{\hbar}$. Следовательно $\tau = \frac{\pi\hbar}{\sqrt{2}V_{21}}$, что практически совпадает с (1.94)

начнет уменьшаться до нуля и, далее, процесс будет носить осцилляторный характер.

Аналогичный результат мы получим в следующем разделе при рассмотрении модели иона молекулы водорода, которая является вырожденной системой. Отличие от рассмотренного здесь общего случая состоит в том, что для переходов в вырожденной системе не требуется дополнительного воздействия. Переходы осуществляются благодаря взаимодействию между частями самой системы. Отметим также, что аналогичный подход применяется для описания механизма миграции энергии возбуждения в квантовых системах, который также рассматривается в следующей главе.

Нестационарные решения. Вернемся к системе уравнений (1.84) и примем $V_{12} = V_{21} = V$, $V_{11} = V_{22} = \epsilon$. Тогда, один раз складывая эти уравнения, а другой раз - вычитая, получим два уравнения

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t}(a_1 + a_2) &= (\epsilon + V)(a_1 + a_2), \\ i\hbar \frac{\partial}{\partial t}(a_1 - a_2) &= (\epsilon - V)(a_1 - a_2). \end{aligned} \quad (1.95)$$

Отсюда легко получить выражения для коэффициентов a_1 и a_2 :

$$\begin{aligned} a_1 &= \exp(-i\frac{\epsilon}{\hbar}t) \cdot \cos \frac{V}{\hbar}t, \\ a_2 &= i \exp(-i\frac{\epsilon}{\hbar}t) \cdot \sin \frac{V}{\hbar}t. \end{aligned} \quad (1.96)$$

Из этих выражений видно, во-первых, что они удовлетворяют условию нормировки (1.109), а, во-вторых, что эти коэффициенты осциллируют с частотой $\Omega_R = \frac{V}{\hbar}$, которая называется частотой Раби. Изменение коэффициента от 0 до 1 происходит за время

$$\tau = \frac{\pi\hbar}{2V}, \quad (1.97)$$

что практически совпадает со временем τ , найденным выше (1.94).

1.5 Модель иона молекулы водорода. Природа химической связи.

Природу туннельного эффекта, который определяет перенос зарядов в квантовых системах, а также природу химической связи, определяющую

все структурно - динамические свойства молекул, мы поясним на примере простой модели двухуровневой системой. В квантовой механике она играет примерно такую же фундаментальную роль, как и модель гармонического осциллятора в классической физике.

Рассмотрим двухуровневую систему на примере модели, которую будем называть моделью иона молекулы водорода, т.е. системы H_2^+ . На примере этой модели мы не только проиллюстрируем применение математического аппарата, но и получим важные соотношения, которые используем в дальнейшем для описания процессов электронного и протонного транспорта. Модель H_2^+ представляет систему, состоящую из атома водорода и протона, находящегося от него на расстоянии R (рис. 1.2 А, Б). В данном рассмотрении мы полагаем ядра системы (т.е. протоны)

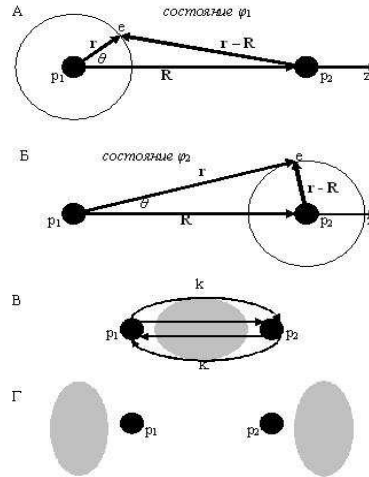


Рис. 1.2: Схематическое изображение электронных состояний в модели иона молекулы водорода H_2^+ . Состояние φ_1 , соответствующее локализации электрона на первом протоне p_1 системы H_2^+ (А), и состояние φ_2 - локализация электрона на втором протоне p_2 (Б). Два протона находятся друг от друга на фиксированном расстоянии R . Начало координат совмещено с положением первого протона p_1 . Радиус-вектор \mathbf{R} , соединяющий два протона системы p_1 и p_2 , направлен вдоль полярной оси z . Полярный угол θ - угол между полярной осью и радиус-вектором \mathbf{r} , проведенным от первого протона p_1 к электрону e . Радиус-вектор $\mathbf{r} - \mathbf{R}$ проведен к электрону от второго протона p_2 . Стационарные состояния системы H_2^+ : устойчивое состояние (связывающая орбиталь ψ_1) (В) и неустойчивое состояние (антисвязывающая орбиталь ψ_2) (Г). Серым цветом схематически изображено электронное облако - область наиболее вероятного нахождения электрона. Символы k и k_- формально указывают на константы скоростей прямого и обратного переноса электрона между протонами при решении нестационарного варианта задачи.

неподвижными. Это так называемое нулевое адиабатическое приближение. Нас интересуют вопросы о том, каковы состояния такой системы, как их можно рассчитать и как интерпретировать полученные результаты. Учет движения ядер мы проведем в следующей главе, когда будем рассматривать электрон-колебательные взаимодействия.

Постановка задачи. Введем сферическую систему координат $\{r, \theta, \phi\}$, совместив ее начало с одним из неподвижных протонов и полярную ось z направив вдоль прямой, соединяющей протоны (рис.1.2А). Радиус-вектор \vec{R} направлен вдоль полярной оси и определяет положение второго протона, $|\vec{R}| = R$. Пусть, для определенности, начальная конфигурация будет такой, что электрон локализован возле первого протона, находящегося в начале координат. Таким образом, начальным состоянием системы будет состояние, когда в начале координат находится атом водорода, а в точке \vec{R} находится протон (рис.1.2А).

Если поменять местами атом водорода и протон, то мы получим состояние, когда в начале координат находится протон, а в точке \vec{R} находится атом водорода (рис.1.2 Б). Назовем это состояние конечным. Очевидно, что энергия системы от такой перестановки не изменится, хотя состояния системы, как видно, будут различными. Этим состояниям соответствуют различные волновые функции. Следовательно наша система является вырожденной.

Если мы удалим протон в бесконечность, то энергия системы будет равна энергии основного состояния атома водорода $E_0 = -\frac{me^4}{2\hbar^2}$, а волновая функция φ будет удовлетворять стационарному уравнению Шредингера для изолированного атома водорода (возбужденные состояния атома водорода рассматривать не будем)

$$H_0^{(1,2)} \varphi_{1,2} = E_0 \varphi_{1,2}. \quad (1.98)$$

Для первого случая, т.е. когда атом водорода находится в начале координат, оператор и волновая функция имеют вид

$$H_0^{(1)} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 - \frac{e^2}{r}, \quad \varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} \exp(-r/a). \quad (1.99)$$

где $a = \hbar^2/me^2$ - так называемый боровский радиус. Для второго случая, когда атом водорода находится в точке \vec{R} , оператор и волновая функция, соответственно, имеют вид

$$H_0^{(2)} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 - \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{R}|}, \quad \varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} \exp(-|\vec{r} - \vec{R}|/a). \quad (1.100)$$

Рассмотрим теперь общую систему: протон находится на расстоянии R от атома водорода. Такую систему будем называть полной или возмущенной. Систему, в которой протон удален в бесконечность (т.е. собственно атом водорода), будем называть исходной или невозмущенной

системой. Гамильтониан полной системы запишем с учетом, что протоны неподвижны и, следовательно, их кинетическая энергия равна нулю

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_r^2 - \frac{e^2}{r} - \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{R}|} + \frac{e^2}{R}. \quad (1.101)$$

Заметим, что этот гамильтониан можно представить двумя различными способами

$$H = H_0^{(1)} + V_1 \quad (1.102)$$

где $V_1 = -\frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{R}|} + \frac{e^2}{R}$, или

$$H = H_0^{(2)} + V_2 \quad (1.103)$$

где $V_2 = -\frac{e^2}{r} + \frac{e^2}{R}$.

Для нахождения волновых функций полной системы можно использовать как стационарное, так и нестационарное (временное) уравнение Шредингера. Итоговое решение от этого выбора не зависит. От этого зависит форма представления решений - или в виде стоячих, или в виде бегущих волн. Аналогичная ситуация имеет место в классической механике при рассмотрении колебаний, например, закрепленной струны. Как известно, при возбуждении колебаний определенных частот в такой струне могут возникать стоячие волны. Это аналог стационарного состояния квантовой системы. Однако, стоячую волну всегда можно представить как результат суперпозиции (интерференции) двух бегущих навстречу волн определенной частоты.

Для гамильтониана (1.101) волновые функции φ_1 и φ_2 не являются собственными. Для нахождения собственных функций этого гамильтониана мы воспользуемся нестационарным уравнением Шредингера. В силу того, что наша система является вырожденной, т.е. разность энергий этих состояний равна нулю, мы, согласно общей схеме (см. 1.3. "Вырожденный случай"), уже в нулевом приближении будем искать решение в виде линейной комбинации, а в качестве базисных функций выберем волновые функции невозмущенного гамильтониана

$$\psi = a_1(t)\varphi_1 + a_2(t)\varphi_2, \quad (1.104)$$

где коэффициенты $a_1(t)$ и $a_2(t)$ являются функциями времени, а сама искомая функция (1.104) удовлетворяет нестационарному уравнению Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = (H_0^{(1,2)} + V_{1,2})\psi. \quad (1.105)$$

Здесь выбираются либо первые, либо вторые индексы.

Далее проделываем стандартную процедуру (см., например, (1.69)): подставим (1.104) в (1.105); затем умножим слева это уравнение на комплексно сопряженную функцию φ_1^* и проинтегрируем обе части уравнения по всему пространству, при этом учтем (1.99); потом, аналогично предыдущему, умножим уравнение (1.105) на сопряженную функцию φ_2^* и также проинтегрируем по всему пространству, учтя (1.100). Мы предлагаем читателю в качестве упражнения проделать эти несложные выкладки. В результате получим систему уравнений

$$\begin{cases} i\hbar \dot{a}_1 + i\hbar S \dot{a}_2 = (E_0 + V_{11})a_1 + (E_0 S + V_{12})a_2, \\ i\hbar S \dot{a}_1 + i\hbar \dot{a}_2 = (E_0 S + V_{21})a_1 + (E_0 + V_{22})a_2, \end{cases} \quad (1.106)$$

где для интеграла перекрывания волновых функций S и матричных элементов V_{ij} введены обозначения, аналогично (1.70)

$$\begin{aligned} S &= \int \varphi_1^* \varphi_2 dv = \int \varphi_2^* \varphi_1 dv, \\ V_{11} &= \int \varphi_1^* V_1 \varphi_1 dv, \quad V_{12} = \int \varphi_1^* V_2 \varphi_2 dv, \\ V_{21} &= \int \varphi_2^* V_1 \varphi_1 dv, \quad V_{22} = \int \varphi_2^* V_2 \varphi_2 dv. \end{aligned}$$

интегрирование производится по всему пространству.

Система уравнений (1.106) эквивалентна уравнению (1.105).

Стационарные решения. Определим стационарные состояния системы. В стационарном состоянии коэффициенты a_j , как мы отмечали выше (1.18), должны представляться в виде

$$a_1(t) = A_1 \exp\{-i\frac{E}{\hbar}t\}, \quad a_2(t) = A_2 \exp\{-i\frac{E}{\hbar}t\},$$

где коэффициенты A_j от времени уже не зависят. Значения энергии E стационарных состояний подлежат определению. Подставляя такое представление a_j в (1.106) и делая необходимые преобразования, получим алгебраическую систему уравнений

$$\begin{cases} (E_0 + V_{11} - E)A_1 + (E_0 S + V_{12} - ES)A_2 = 0, \\ (E_0 S + V_{21} - ES)A_1 + (E_0 + V_{22} - E)A_2 = 0. \end{cases} \quad (1.107)$$

Из курса линейной алгебры известно, что однородная система линейных уравнений имеет нетривиальное решение, когда ее главный определитель равен нулю. Составляя этот определитель и приравнивая его нулю,

получим квадратное уравнение для определения собственных значений энергии E гамильтониана (1.101). Легко заметить, что эта процедура вполне аналогична таковой для нахождения собственных частот системы двух связанных гармонических осцилляторов (1.50), (1.51).

Прежде чем находить решения этой системы обратим внимание на матричные элементы. Нетрудно видеть, что $V_{11} = V_{22}$ и $V_{12} = V_{21}$. Это обстоятельство существенно упрощает нахождение решений и мы получаем два значения энергии

$$\begin{aligned} E_1 &= E_0 + \frac{V_{11}+V_{12}}{1+S} \\ E_2 &= E_0 + \frac{V_{11}-V_{12}}{1-S} \end{aligned} \quad (1.108)$$

Далее, для значений энергии E_1 и E_2 из системы (1.107), можно определить коэффициенты A_j . Легко видеть, что для $E = E_1$ выполняется равенство $A_1 = A_2$, а для случая $E = E_2$ имеем, соответственно, $A_1 = -A_2$. Для получения явных выражений необходимо воспользоваться условием нормировки полной волновой функции, которое для нашей системы имеет вид

$$\int |\psi|^2 dv = A_1^2 + 2A_1A_2S + A_2^2 = 1. \quad (1.109)$$

Мы полагаем коэффициенты A_j действительными.

Теперь можно выписать волновые функции стационарных состояний. Волновая функция, соответствующая стационарному состоянию системы с энергией E_1 имеет вид

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}(\varphi_1 + \varphi_2) \exp\left(-i\frac{E_1}{\hbar}t\right), \quad (1.110)$$

а волновая функция, соответствующая состоянию с энергией E_2

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}(\varphi_1 - \varphi_2) \exp\left(-i\frac{E_2}{\hbar}t\right). \quad (1.111)$$

Функции (1.110) и (1.111) описывают стационарные состояния полной системы H_2^+ и представляют собой, как видно из этих выражений, суперпозицию состояний невозмущенной (исходной) системы. Напомним, что состояния исходной системы φ_1 и φ_2 соответствуют локализованным состояниям электрона (атом водорода) в точках $\vec{r} = 0$ и $\vec{r} = \vec{R}$, соответственно. Перемешивание этих состояний означает, что в полной системе электрон делокализуется - он одновременно (частично) находится и возле первого протона и возле второго. Это явление получило название интерференции состояний и является следствием принципа суперпозиции. Мы

можем теперь сказать только, что электрон локализован в области пространства, где располагаются оба протона, т.е. в области пространства с эффективным радиусом порядка меядерного расстояния R . Детальная информация содержится в волновых функциях. Можно указать область, в которой, например, $\int |\psi|^2 dv = 0,9$. Эта область будет соответствовать электронному облаку - области локализации электрона. Электрон, как говорят, "размазывается" между двумя центрами и мы не можем сказать более точно где находится электрон, он делокализован.

Область локализации электрона определяется волновыми функциями (1.110) и (1.111) стационарных состояний. Немного ниже мы получим явные выражения для энергий системы $E_{1,2}(R)$ (1.121) в этих состояниях, анализ которых показывает, что $E_1(R)$ имеет минимум, что соответствует устойчивому состоянию системы H_2^+ . Система в этом состоянии представляет собой действительный ион молекулы водорода и, в силу этого, волновая функция (1.110) называется связывающей орбиталью. Из этого рассмотрения становятся понятными основные идеи, лежащие в основании квантового описания химической связи. В противоположность, энергия $E_2(R)$ не имеет минимума и называется антисвязывающей или разрыхляющей орбиталью для иона молекулы водорода. В состоянии (1.110) электронная плотность сосредоточена преимущественно между протонами (рис. 1.2 В), а в состоянии (1.111) - вне этой области (рис. 1.2 Г).

Нестационарные решения. Вернемся к системе уравнений (1.106) и посмотрим на нее несколько иначе и попробуем найти нестационарные решения этой системы. Для этого воспользуемся тем, что $V_{11} = V_{22}$ и $V_{12} = V_{21}$. Тогда, сначала складывая эти уравнения, а затем вычитая их друг из друга, получим следующую систему уравнений

$$\begin{cases} i\hbar(1+S)\frac{\partial}{\partial t}(a_1+a_2) = \alpha(a_1+a_2), \\ i\hbar(1-S)\frac{\partial}{\partial t}(a_1-a_2) = \beta(a_1-a_2), \end{cases} \quad (1.112)$$

где

$$\alpha = E_0(1+S) + V_{11} + V_{12}, \quad \beta = E_0(1-S) + V_{11} - V_{12}.$$

Из (1.112) получим решения

$$\begin{aligned} a_1 + a_2 &= C_1 \exp\left(-i\frac{E_0}{\hbar}t\right) \exp\left(-i\frac{V_{11}+V_{12}}{(1+S)\hbar}t\right), \\ a_1 - a_2 &= C_2 \exp\left(-i\frac{E_0}{\hbar}t\right) \exp\left(-i\frac{V_{11}-V_{12}}{(1-S)\hbar}t\right). \end{aligned} \quad (1.113)$$

Примем начальные условия $a_1(0) = 1, a_2(0) = 0$. Тогда легко видеть, что $C_1 = C_2 = 1$. Используя условие нормировки для функции (1.104) можно также показать, что либо $C_1 = C_2 = 1$, либо $C_1 = -C_2 = 1$. Далее, если $S \ll 1$, то можно приближенно считать, что $|a_j|^2$ соответствует вероятности нахождения системы в состоянии φ_j . Малость интеграла перекрывания волновых функций S в данном случае является важным условием. Действительно, мы хотим интерпретировать результаты в терминах переноса заряда. Причем нас интересует перенос именно целого заряда, частичный перенос, как мы видели выше, осуществляется. Для нашей системы малость S эквивалентно большому межядерному расстоянию. Это позволяет говорить, что в какой-то момент времени полная система H_2^+ будет "похожа" на систему "атом водорода+протон" ($H + p^+$), т.е. на систему "локализованный электрон+другой центр".

Несложные вычисления при начальных условиях $a_1(0) = 1, a_2(0) = 0$ приводят к выражениям

$$\begin{aligned} |a_1|^2 &= \frac{1}{2} \left(1 + \cos \left(\frac{V_{11}-V_{12}}{\hbar(1-S^2)} t \right) \right), \\ |a_2|^2 &= \frac{1}{2} \left(1 - \cos \left(\frac{V_{11}-V_{12}}{\hbar(1-S^2)} t \right) \right) \end{aligned} \quad (1.114)$$

Отсюда видно, что через время τ , равное

$$\tau = \frac{\pi \hbar (1 - S^2)}{|V_{11}S - V_{12}|} \quad (1.115)$$

коэффициенты примут следующие значения $|a_1(\tau)|^2 = 0$, а $|a_2(\tau)|^2 = 1$, т.е. с вероятностью близкой к единице электрон будет локализован на втором протоне. Затем он вновь перейдет на первый протон и т.д. Возникнут, так называемые, квантовые осцилляции с частотой τ^{-1} . В данной ситуации переноса заряда, в традиционном понимании смысла слова, не происходит. Электрон, перескакивает с одного протона на другой, все время оставаясь где-то между ними. Такая ситуация схематически показана стрелочками на рис. 1.2 В, где указаны формальные константы скорости переноса электрона от одного протона к другому $k = k_- = \tau^{-1}$.

Перенос заряда в традиционном понимании, т.е. когда совершается направленный или необратимый перенос, может осуществиться в нашей модели при дополнительном условии, а именно, если в момент времени τ каким либо образом изменится состояние другого центра (например, к протону подойдет другая полярная группа). Тогда "прыгнуть" обратно на первый центр электрону будет труднее и он локализуется на этом втором центре. Здесь, как мы видим, возникает сторонний фактор, который

обычно обозначается как окружающая среда, о роли которого в процессе электронного транспорта мы поговорим в следующей главе.

Вычисление матричных элементов. Из проведенного рассмотрения можно сделать некоторые качественные выводы о механизмах, определяющих перенос заряда или осуществляющих химическую связь. Однако, чтобы получить количественные оценки и сравнить их с экспериментальными данными мы должны вычислить явным образом матричные элементы, фигурирующие в общих выражениях и содержащие важные детали квантового процесса. Для сложных молекулярных систем, которые, весьма трудно, если вообще возможно, вычислить необходимые матричные элементы. Однако, в нашей идеализированной модели, для которой известны все необходимые параметры, это сделать можно, а полученные явные выражения и сделанные на их основе числовые оценки можно (с определенными поправками) использовать для числовых оценок параметров более сложных систем. Иными словами, модель иона молекулы водорода является нулевым приближением к реальным системам, осуществляющим электронный транспорт в сложных квантовых системах, в том числе и в биологических структурах.

Вычисление интегралов, т.е. матричных элементов, можно производить в любых координатах, однако удобнее это сделать в эллиптических или, как их называют иначе, сфероидальных координатах, которые вводятся следующим образом (рис. 1.2 А, где $r' = |\vec{r} - \vec{R}|$):

$$\mu = \frac{r + r'}{R}, \quad \nu = \frac{r - r'}{R}, \quad \phi, \quad (1.116)$$

где ϕ - угол поворота вокруг оси z . Понятно, что этот координатный угол совпадает с азимутальным углом ϕ сферической системы координат. Если положить $\mu = \text{const}$, то из первого соотношения (1.116) будет следовать, что координатными линиями являются эллипсы. Если же положить $\nu = \text{const}$, то из второго соотношения (1.116) будет следовать, что координатными линиями являются гиперболы. Причем, для каждой гиперболы величина ν постоянна по модулю, но различается знаком на ее ветвях. Легко видеть, что

$$1 \leq \mu \leq \infty, \quad -1 \leq \nu \leq 1, \quad 0 \leq \phi \leq 2\pi.$$

Для вычисления интегралов необходимо выразить радиусы - векторы r , r' и $\cos \theta$, а также элемент объема dv в новых координатах μ, ν, ϕ . Из (1.116) следует, что

$$r = \frac{R}{2}(\mu + \nu), \quad r' = |\vec{r} - \vec{R}| = \frac{R}{2}(\mu - \nu). \quad (1.117)$$

Из треугольника, образованного векторами \vec{r} , \vec{r}' , \vec{R} , используя теорему косинусов, получим

$$\cos \theta = \frac{1 + \mu\nu}{\mu + \nu}$$

и, следовательно,

$$\sin \theta = \frac{1}{\mu + \nu} \sqrt{(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)}.$$

Выражение для элемента объема в эллиптических координатах получается с использованием теоремы анализа о замене переменных в n -кратном интеграле

$$\int_D f(y) dy = \int_{D'} f(\psi(x)) \left| \frac{D(y)}{D(x)} \right| dx.$$

где

$$\left| \frac{D(y)}{D(x)} \right| = |\det T|$$

модуль якобиана, который совпадает с модулем определителя матрицы линейного преобразования переменных. В нашем случае этот определитель имеет вид

$$\frac{D(r, \theta, \phi)}{D(\mu, \nu, \phi)} = \begin{vmatrix} r'_\mu & r'_\nu & r'_\phi \\ \theta'_\mu & \theta'_\nu & \theta'_\phi \\ \phi'_\mu & \phi'_\nu & \phi'_\phi \end{vmatrix} \quad (1.118)$$

Учтя, что координаты r , θ , ϕ выражаются через μ , ν , ϕ следующим образом

$$r = \frac{R}{2}(\mu + \nu), \quad \theta = \arccos \left(\frac{1 + \mu\nu}{\mu + \nu} \right), \quad \phi = \phi,$$

и проделав необходимые вычисления, получим для элемента объема, который в сферических координатах имел вид $dv = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$, выражение в эллиптических координатах

$$dv = \frac{R^3}{8} (\mu^2 - \nu^2) d\mu d\nu d\phi. \quad (1.119)$$

Используя эллиптические координаты, мы довольно легко получим для матричных элементов следующие выражения

$$\begin{aligned} V_{11} &= V_{22} = \frac{e^2}{R} (1 - (1 + \rho)e^{-2\rho}), \\ V_{12} &= V_{21} = \frac{e^2}{R} \rho (1 + \rho) e^{-\rho}, \\ S &= (1 + \rho + \frac{1}{3}\rho^2) e^{-\rho}. \end{aligned} \quad (1.120)$$

где введено обозначение $\rho = R/a$ - безразмерное расстояние между ядрами. Напомним, $a = \hbar^2/me^2 \approx 0.53\text{\AA}$ - боровский радиус.

Энергия стационарных состояний. Для энергий стационарных состояний нашей системы, используя (1.120), получим явные выражения

$$\begin{aligned} E_1(R) &= E_0 + \frac{e^2}{R} \frac{(1+\rho)e^{-2\rho} + (1-\frac{2}{3}\rho^2)e^{-\rho}}{1 + (1+\rho + \frac{1}{3}\rho^2)e^{-\rho}}, \\ E_2(R) &= E_0 + \frac{e^2}{R} \frac{(1+\rho)e^{-2\rho} - (1-\frac{2}{3}\rho^2)e^{-\rho}}{1 - (1+\rho + \frac{1}{3}\rho^2)e^{-\rho}} \end{aligned} \quad (1.121)$$

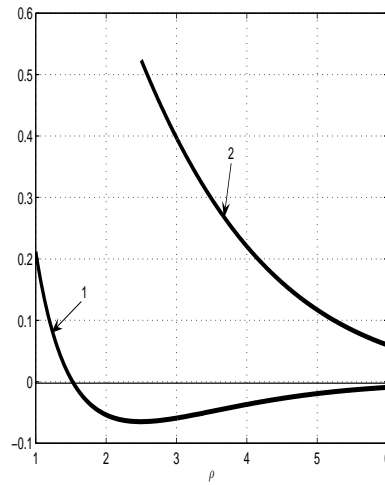


Рис. 1.3: Зависимость энергии $E(\rho)$ двух стационарных состояний системы H_2^+ за вычетом собственной энергии атома водорода E_0 , величина которой не зависит от R . Состояние ψ_1 характеризуется энергией $E_1(\rho)$ (кривая 1) и состояние ψ_2 характеризуется энергией $E_2(\rho)$ (кривая 2). Параметр $\rho = R/a$, где $a \approx 0.5 \text{ \AA}$ – борковский радиус. По оси ординат энергия измеряется в атомных единицах (Хартри).

Энергия этих состояний, как видно из (1.121), параметрически зависит от меядерного расстояния R . На рисунке 1.3 представлены графики зависимостей $E(R)$ для двух стационарных состояний модельной системы H_2^+ за вычетом собственной энергии атома водорода E_0 . Из этих графиков видно, что энергия $E_1(R)$ имеет минимум (устойчивое состояние), который достигается при $R = 2,5a$, т.е. $R \approx 1,32 \text{ \AA}$, а энергия $E_2(R)$ минимума не имеет (неустойчивое состояние), монотонно возрастая при уменьшении меядерного расстояния. Заметим также, что при $\rho \approx 6$ или, что то же самое, при $R \approx 3 \text{ \AA}$, молекулярный ион водорода диссоциирует.

Характерный период смены состояний. Используя полученные выражения для матричных элементов (1.120) выпишем явный вид вре-

мени τ (1.115), которое мы, пока условно, соотносим с характерным временем переноса электрона

$$\tau = \frac{\pi \hbar}{q_e^2} \frac{\rho a e^{\rho}}{(|\frac{2}{3}\rho^2 - 1|)}. \quad (1.122)$$

Здесь q_e - заряд электрона, $\rho = R/a$. Вычислим τ для различных значений межядерного расстояния R . Результаты представим в таблице, где расстояние представлено в Å, а время в секундах

R, Å	1,32	2	5	30
τ , с	$2,7 \cdot 10^{-16}$	$4 \cdot 10^{-16}$	$2,35 \cdot 10^{-14}$	$3,3 \cdot 10^6$

Эти числовые оценки удалось получить только после явного вычисления матричных элементов задачи. Из таблицы видно, что на малых расстояниях осцилляции быстрые, сравнимые с оптическими частотами электромагнитного излучения. Однако, когда расстояние становится существенным по сравнению с атомными размерами, осцилляции практически прекращаются. Мы можем сказать, что при расстоянии между протонами порядка 30 Å реализуется локализованное состояние - электрон "живет" возле одного протона в течение многих часов. Вместе с тем отметим, что в биологических системах, в частности в фотосинтетических реакционных центрах, электрон туннельным образом переносится на расстояния порядка 30 Å за времена существенно меньшие одной секунды, т.е. примерно на 7 - 8 порядков быстрее, чем это следует из таблицы. Причину этого мы обсудим ниже, когда будем рассматривать взаимодействие электрона со средой.

1.6 Вариационный метод нахождения стационарных состояний.

Ион водорода - это базовая модель для изучения квантовой природы химической связи и основ теории электронного переноса, поэтому проанализируем ее с помощью другого, широко используемого в квантовой теории, метода - вариационного метода, развитого в работах Ритца, Хиллерааса и др. Этот метод, в отличие от метода теории возмущений, позволяет находить энергию основного состояния возмущенной системы и в том случае, когда энергия возмущения не является малой величиной по сравнению с энергией невозмущенной системы. Суть вариационного метода состоит в следующем. Среднюю энергию системы можно вычислить

по формуле (1.4)

$$\langle E \rangle = \int \psi^* H \psi dv. \quad (1.123)$$

Легко показать, что наименьшее собственное значение E_0 гамильтониана H в состоянии ψ и его среднее значение, вычисленное по (1.123), связаны неравенством

$$\langle E \rangle \geq E_0.$$

Очевидно, необходимо найти минимальное значение интеграла (1.123), т.к. оно будет наилучшим приближением к истинному собственному значению гамильтониана. Для этого надо выбрать пробную функцию ψ как функцию некоторых параметров таким образом, чтобы данный интеграл можно было вычислить точно. После этого энергия E становится функцией введенных параметров, например $E = E(\alpha, \beta)$, где α, β - выбранные параметры. Минимальное значение E как функции α, β должно приближаться к действительному значению основного состояния E_0 .

Основная трудность в этом методе состоит в выборе пробной функции. Здесь нет никаких рецептов и, в принципе, такая функция может быть любой. При ее выборе необходимо использовать всю доступную информацию о свойствах системы. Часто пробные функции подбирают таким образом, чтобы они хотя бы по форме напоминали решения уравнения Шредингера без возмущения. Например, Хиллераас (1927 г.) с помощью вариационного метода определил энергию основного состояния атома гелия. В качестве пробной функции он выбрал функцию основного состояния атома водорода, заменив в ней заряд z некоторым эффективным зарядом z' , представлявшим собой неизвестный варьируемый параметр, который также надлежит определить из вариационной процедуры.

Модель иона молекулы водорода. Вернемся к нашей модельной системе и выберем в качестве пробной функции линейную комбинацию

$$\psi = \alpha \varphi_1 + \beta \varphi_2, \quad (1.124)$$

где α и β - параметры, а функции

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= (\pi a^3)^{-1/2} \exp(-r/a), \\ \varphi_2 &= (\pi a^3)^{-1/2} \exp(-|\vec{r} - \vec{R}|/a) \end{aligned} \quad (1.125)$$

представляют собой, как и выше (1.99), (1.100), функции основного состояния атома водорода, центрированные на первом и втором протонах, соответственно. Эти функции, как мы видели, определяют локализацию

электрона на соответствующем протоне, при условии отсутствия другого.

Определим энергию системы $E(R)$ с помощью вариационной процедуры, а именно получим условия, обращающие в нуль вариацию интеграла⁹

$$\delta \int \psi^* [H - E(R)] \psi dv = 0. \quad (1.126)$$

Подставим (1.124) в (1.126) и проведем почленное интегрирование, тогда под знаком вариации у нас получится выражение, зависящее от параметров α и β . Варьируя, т.е. дифференцируя, это выражение сначала по α и приравнявая нулю получившееся выражение, а затем дифференцируя исходное выражение по β и приравнявая нулю результат, получим два алгебраических уравнения

$$\begin{cases} 2\alpha(\epsilon(R) + V_{11}) + \beta(2S\epsilon(R) + V_{12} + V_{21}) = 0, \\ \alpha(2S\epsilon(R) + V_{12} + V_{21}) + 2\beta(\epsilon(R) + V_{22}) = 0, \end{cases} \quad (1.127)$$

где введены обозначения

$$\begin{aligned} \epsilon(R) &= E(R) - E_0 - \frac{e^2}{R}, \\ V_{11} &= \int \varphi_1^* \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{R}|} \varphi_1 dv, \\ V_{22} &= \int \varphi_2^* \frac{e^2}{r} \varphi_2 dv, \\ V_{12} &= \int \varphi_1^* \frac{e^2}{r} \varphi_2 dv, \\ V_{21} &= \int \varphi_2^* \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{R}|} \varphi_1 dv, \\ S &= \int \psi_1^* \varphi_2 dv = \int \psi_2^* \varphi_1 dv. \end{aligned}$$

Условие нормировки волновой функции (1.124)

$$\int |\psi|^2 dv = 1$$

⁹ Данная процедура аналогично нахождению экстремума некоторой функции, когда мы приравняем нулю ее первую производную. Здесь мы имеем дело не с функцией, а с функционалом, поэтому условие нахождения экстремального значения формулируется иначе, чем для функции, но смысл остается тем же. О вариационном исчислении см., например, Л.Э. Эльсгольд. Дифференциальные уравнения и вариационное исчисление. М.: Наука, 1969. - 424 с.

в нашем случае принимает вид

$$\alpha^2 + 2\alpha\beta S + \beta^2 = 1. \quad (1.128)$$

Из условия нетривиальности решения системы (1.129), т.е. из равенства нулю ее главного определителя, получим алгебраическое уравнение, из которого определим значения энергии $E(R)$, соответствующие минимуму функционала (1.126). Затем из этой системы уравнений для найденных значений $E(R)$ определим, используя (1.128), параметры α и β .

Используя эллиптические координаты, для матричных элементов получим такие же выражения, что и выше (1.120). Принимая во внимание, что $V_{11} = V_{22}$ и $V_{12} = V_{21}$, представим систему уравнений (1.127) в виде

$$\begin{cases} \alpha(V_{11} + \epsilon) + \beta(V_{12} + S\epsilon) = 0 \\ \alpha(V_{12} + S\epsilon) + \beta(V_{11} + \epsilon) = 0 \end{cases} \quad (1.129)$$

Приравнивая нулю главный определитель этой системы, получим следующие выражения для энергий

$$\begin{aligned} \epsilon_1 &= E_1(R) - E_0 - \frac{\epsilon^2}{R} = -\frac{V_{11}+V_{12}}{1+S}, \\ \epsilon_2 &= E_2(R) - E_0 - \frac{\epsilon^2}{R} = -\frac{V_{11}-V_{12}}{1-S}. \end{aligned} \quad (1.130)$$

Далее, подставив выражение ϵ_1 в любое уравнение системы (1.130), получим, что

$$\alpha = \beta,$$

а используя условие нормировки (1.128), определим α

$$\alpha = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}.$$

Волновая функция нашей модельной системы (1.124) принимает вид, аналогичный (1.110)

$$\psi_I = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}(\psi_1 + \psi_2) \exp\left(-\frac{\epsilon_1}{\hbar}t\right).$$

Аналогично для энергии ϵ_2 получим $\alpha = -\beta$, где $\alpha = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}$ и соответствующая волновая функция имеет такой же вид, как (1.111)

$$\psi_{II} = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}(\psi_1 - \psi_2) \exp\left(-\frac{\epsilon_2}{\hbar}t\right).$$

Состояния ψ_I и ψ_{II} , также как и (1.110), (1.111), являются стационарными.

Выпишем явный вид энергии $E_1(R)$, отсчитывая энергию от значения собственной энергии атома водорода E_0 , т.е. полагая $E_1(R) \equiv E_1(R) - E_0 = \epsilon_1 + \frac{e^2}{R}$. Эта энергия соответствует состоянию ψ_I

$$E_1(R) = E_0 + \frac{e^2}{R} \frac{(1 + \rho)e^{-2\rho} + \left(1 - \frac{2}{3}\rho^2\right)e^{-\rho}}{1 + \left(1 + \rho + \frac{1}{3}\rho^2\right)e^{-\rho}}. \quad (1.131)$$

который совпадает с выражением, полученным выше (ср. с $E_1(R)$ из (1.121)).

При $\rho = 2,5$ данная функция имеет минимум и состояние с энергией E_1 является устойчивым. Волновая функция ψ_I этого состояния называется связывающей орбиталью. Минимум энергии соответствует межядерному расстоянию $R_m = \rho a_0 \approx 1,32 \text{ \AA}$. Экспериментальное же значение $R_m = 1,08 \text{ \AA}$. [?]. Это расхождение обусловлено грубостью данной вариационной процедуры. Согласие с экспериментом значительно улучшается, если в пробной функции (1.124), наряду с вариационными параметрами α и β , ввести третий параметр - эффективный заряд z^* ядер молекул.

Значение энергии в минимуме $E_1(R_m) = -0,9 \text{ эВ}$. По своему смыслу она должна быть равна энергии диссоциации иона молекулы водорода на протон и атом водорода, однако экспериментальное значение в три раза больше (2,65 эВ). Это расхождение также обусловлено грубостью метода расчета. Тем не менее полученные результаты можно использовать для качественного понимания природы химической связи. В состоянии ψ_I плотность электронного облака максимальна в области пространства между ядрами и система является устойчивой (рис.12.2В).

В противоположность этому энергия E_{II} , соответствующая состоянию ψ_{II} , не имеет минимума и возрастает при уменьшении расстояния между ядрами. Это состояние не устойчиво и функция ψ_{II} называется антисвязывающей орбиталью. В этом состоянии электронная плотность сосредоточена в областях пространства вне межядерного промежутка, что и приводит к отталкиванию частей системы (рис.12.2Г).

1.7 Метод молекулярных орбиталей.

На примере модели иона водорода мы уже познакомились с основными идеями, лежащими в основании метода линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО). Здесь кратко остановимся на методе молекулярных орбиталей (МО).

Полную волновую функцию ψ_{mol} молекулы в орбитальном приближении строят из молекулярных орбиталей. Сами же молекулярные орбитали находят как линейную комбинацию атомных орбиталей. Для этого используют либо функции (1.19), либо так называемые слэтеровские функции, которые представляют собой гауссовы функции типа тех, что получены для гармонического осциллятора (1.36). Поэтому этот способ сокращенно называется методом МО ЛКАО. Перечислим основные характеристики этого метода. Во-первых, в данном методе полагается, что электрон принадлежит молекуле в целом и движется в поле всех ядер этой молекулы. Во-вторых, состояние электрона описывается одноэлектронной волновой функцией ψ_k , где k - определенный набор квантовых чисел. Именно эта функция называется молекулярной орбиталью. Очевидно, что функция ψ_k является многоцентровой (по числу ядер в молекуле). Полное состояние электрона описывается так называемой спин-орбиталью, которая есть произведение координатной функции ψ_k на спин-овую функцию электрона χ_k , т.е. $\Psi_k = \chi_k \psi_k$. В-третьих, молекулярная орбиталь описывает стационарное состояние молекулы, которому соответствует энергия E_k . Эта энергия, по теореме Купманса, примерно равна энергии ионизации с данной молекулярной орбитали. В-четвертых, электронная конфигурация молекулы, т.е. совокупность ее молекулярных орбиталей, строится на основании двух фундаментальных принципов - принципа наименьшей энергии и принципа Паули. Это означает, что для описания электронной конфигурации молекулы с $2n$ или $2n-1$ электронами, требуется n молекулярных орбиталей (или n энергетических уровней), т.к. на каждой орбитале могут располагаться два электрона. Если орбитали вырождены (т.е. соответствуют одному и тому же значению энергии), то они заполняются согласно первому правилу Гунда (или Хунда)¹⁰. Орбиталь, на которой находятся два электрона называется закрытой, в противном случае - открытой. В-пятых, координатная часть полной волновой функции молекулы задается в виде произведения одноэлектронных волновых функций

$$\psi_{mol} = \prod_{j=1}^n \psi_j.$$

И, наконец, в-шестых, энергия молекулы представляется в виде

$$E_{mol} = E_{MO} + E_{QQ} + E_{ee},$$

¹⁰ Согласно первому правилу Гунда для данной электронной конфигурации атома с эквивалентными электронами основным будет состояние с максимальным числом неспаренных электронов на вырожденных орбиталях, т.е. состояния с максимальным суммарным спином.

где E_{MO} - сумма орбитальных энергий, E_{QQ} - энергия межядерного отталкивания, E_{ee} - энергия межэлектронного отталкивания. Следует заметить, что для более точного вычисления энергии требуется учет энергии корреляции, т.к. движение электронов не является независимым. В современных вычислительных методах эту энергию можно учесть с помощью метода конфигурационного и многоконфигурационного взаимодействий, а также и с помощью других методов (подробнее см. [?]).

Как мы уже видели в предыдущем разделе, образование химической связи возможно при обобществлении электронов и переносе заряда, что существенно зависит от перекрывания атомных функций. Например, для атомов А и В интеграл перекрывания имеет вид

$$S_{AB} = \int \varphi_A \varphi_B dv.$$

Если этот интеграл равен нулю, то химическая связь не образуется. Равенство нулю этого интеграла достаточно легко установить на основании свойств симметрии молекулы и знания того, какие атомные орбитали участвуют в образовании связи. Симметрия облака перекрывания служит наглядным образом для классификации двухатомных связей σ , π , δ и др. Более строгим основанием для подобной классификации служат значения проекции момента количества движения электрона на ось молекулы, характеризующиеся квантовыми числами $\Lambda = 0, 1, 2, \dots$

Для σ -связи облако перекрывания симметрично относительно линии связи между атомами, т.е. имеет осевую симметрию. Волновая функция с такой связью не зависит от угла вращения вокруг оси молекулы и характеризуется $\Lambda = 0$. Для π -связи облако перекрывания симметрично только по отношению к плоскости, проходящей через ось молекулы, при этом $\Lambda = 1$. Для δ -связи характерно существование двух взаимно перпендикулярных плоскостей, проходящих через линию связи, относительно которых облако перекрывания симметрично, при этом $\Lambda = 2$ и т.д. Отметим, что эти понятия имеют строгий смысл для двухатомной связи, а в многоатомной системе становятся достаточно условными.

Не вдаваясь далее в более подробное рассмотрение свойств химических связей таких, например, как свойство насыщения, направленность и др., отметим два важных момента - это кратные связи и сопряженные связи. Кратные связи образуются с участием σ и π - электронов (характерным примером является молекула ацетилена). При этом связь становится жесткой относительно вращения вокруг нее. Сопряженные связи - это чередование двойных и одинарных связей в молекулярной цепи, при этом частично нарушается локализация химической связи. Характерным примером является молекула бензола C_6H_6 . Молекула бен-

зола является плоской молекулой - шесть атомов углерода располагаются в вершинах правильного шестиугольника. Три валентных электрона каждого атома углерода участвуют в образовании трех σ -связей (две с соседними углеродными атомами и одна со своим атомом водорода). Четвертый валентный электрон атома углерода является π -электроном. Каждый такой π -электрон участвует в образовании связи одновременно с двумя соседними атомами углерода, а не с одним. Такая делокализация π -электрона (π -связи) приводит к возможности перемещения шести π -электронов молекулы бензола по кольцу от одного атома углерода к другому. Таким образом образуется кольцевой ток. Если молекулу бензола поместить в магнитное поле перпендикулярное бензольному кольцу, то в молекуле возникнет кольцевой ток, приводящий к возникновению магнитного момента молекулы (диамагнетизм).

Соединения с системой сопряженных связей называются ароматическими соединениями. Вдоль системы сопряженных связей электроны могут перемещаться почти как в металлах. Это находит подтверждение в оптических экспериментах. Цепи, содержащие уже шесть сопряженных связей, поглощают свет в видимом диапазоне, т.е. соответствующие вещества окрашены. Органические красители - это всегда молекулы с системой сопряженных связей. В ряде случаев они могут обладать полупроводниковыми свойствами.

1.8 Проявление электронных свойств биополимеров.

§2 и §3 из учебника.

Глава 2

Механизмы переноса заряда и миграции энергии в биомолекулярных структурах.

2.1 Туннельный эффект.

2.1.1 Квазиклассическое приближение. Формула Гамова.

Направленный перенос электрона в том числе и в биологических структурах осуществляется по туннельному механизму, который мы рассмотрим ниже. Как известно, квантово - механическое описание переходит в классическое при условии, что дебройлевская длина волны стремится к нулю. Дебройлевская длина волны определяется следующим образом $\lambda = h/p$, где h - постоянная Планка, $p = mv$ - импульс, m - масс, v - скорость частицы. Следовательно, если $p \rightarrow \infty$, то $\lambda \rightarrow 0$. При этом условии можно воспользоваться квазиклассическим приближением, которое широко используется при описании явления туннелирования.

Рассмотрим два случая: (1) частица находится в потенциальной яме (рис. 13.1А); (2) частица налетает на потенциальный барьер (рис. 13.1Б). Волновую функцию частицы обозначим $\psi(x)$. Пусть частица обладает потенциальной энергией $U(x)$, а ее полную энергию обозначим E . Тогда, согласно классической механике, $E = p^2/2m + U(x)$. Отсюда выразим импульс частицы

$$p(x) = \pm \sqrt{2m[E - U(x)]}. \quad (2.1)$$

Из (2.1) видно, что если $E < U(x)$, то величина импульса $p(x)$ становится мнимой величиной. Таким образом, области пространства, где выпол-

ненное неравенство $E < U(x)$, с классической точки зрения являются недоступными для частицы.

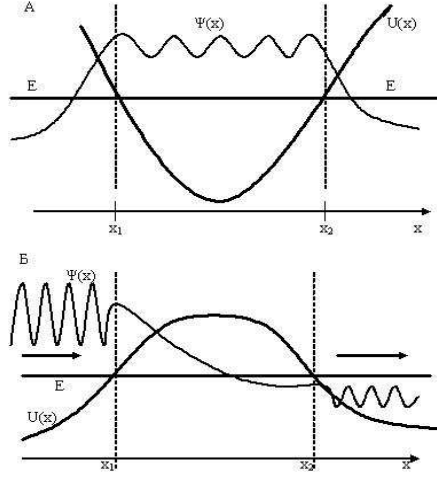


Рис. 2.1: Схематическое изображение волновой функции $\Psi(x)$ частицы, находящейся в потенциальной яме $U(x)$ (А) и частицы, налетающей на потенциальный барьер $U(x)$ (Б). Координаты x_1 и x_2 называются точками поворота и соответствуют условию $U(x_1) = U(x_2) = E$, где E - полная энергия частицы. При приближении к этим точкам импульс частицы $p \rightarrow 0$, длина дебройлевской волны $\lambda \rightarrow \infty$. В областях $x < x_1$ и $x > x_2$, где $E < U(x)$, волновая функция $\Psi(x)$ затухает.

Если дебройлевская длина волны частицы мала по сравнению с характерными размерами классически доступной области пространства и если $U(x)$ является достаточно плавной функцией координат, то движение этой частицы в классически доступной области можно описать квазиклассически. Критерий плавности изменения потенциальной энергии $U(x)$ частицы мы установим ниже. Отметим, что в тех точках пространства, где выполняется условие $E \approx U(x)$, согласно (2.1), импульс частицы близок к нулю, а дебройлевская длина волны стремится к бесконечности $\lambda \rightarrow \infty$. Вблизи этих точек, которые называются точками поворота, квазиклассическое приближение не справедливо.

Идея метода квазиклассического приближения состоит в следующем. Рассмотрим стационарное одномерное уравнение Шредингера для частицы, движущейся в потенциале $U(x)$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + U(x) \right) \psi(x) = E\psi(x) \quad (2.2)$$

Представим искомое решение для волновой функции в виде

$$\psi = \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \int p(x) dx \right\}, \quad (2.3)$$

и подставим его в уравнение (2.2), тогда получим следующее уравнение

$$\frac{p^2}{2m} + U(x) - \frac{i\hbar}{2m} \frac{\partial p}{\partial x} = E. \quad (2.4)$$

Отсюда видно, что если

$$\left| \frac{i\hbar}{2m} \frac{\partial p}{\partial x} \right| \ll \frac{p^2}{2m},$$

то этим членом можно пренебречь и мы получим чисто классическое уравнение для определения импульса частицы. Следовательно, условие, при котором уравнение (2.2) будет приближенно удовлетворяться и переходить в классическое уравнение движения при подстановке (2.3), представляется в виде

$$p^2 \gg \hbar \left| \frac{dp}{dx} \right|. \quad (2.5)$$

Выражая импульс частицы через дебройлевскую длину волны, $p(x) = h/\lambda(x)$, представим это условие в виде

$$\frac{1}{2\pi} \left| \frac{d\lambda}{dx} \right| \ll 1. \quad (2.6)$$

Таким образом, мы получили количественный критерий для оценки справедливости квазиклассического приближения (2.6) - дебройлевская длина волны частицы должна мало меняться на расстояниях порядка длины самой волны. Если обозначить через l характерные размеры классически доступной области, то приближенно $\frac{d\lambda}{dx} \sim \frac{\lambda}{l}$, и неравенство (2.6) переходит в неравенство $\lambda \ll l$.

Если вернуться к выражению (2.5) и воспользоваться (2.1), то условие применимости квазиклассического описания можно представить в виде

$$\left| \frac{m\hbar}{p^3} \left(-\frac{dU}{dx} \right) \right| \ll 1.$$

Отсюда видно, что классическое рассмотрение квантовомеханических систем оправдывается при движении частиц с большими импульсами в потенциальном поле с малыми градиентами. Например, движение электрона в электронно-лучевой трубке или в вакуумном диоде. Кроме этого ясно видно, что при $p \rightarrow 0$ условие квазиклассичности может нарушаться даже при малых градиентах потенциала. Например, если в вакуумный диод ввести третий электрод - сетку (получится триод), на которую подать тормозящий потенциал, то подлетая к сетке, электрон будет уменьшать свою скорость. Пока скорость будет достаточно большой

мы можем описать движение электрона классически, сопоставив этому движению классическую траекторию. Однако, когда электрон подлетая к сетке, растратит свою кинетическую энергию на преодоление тормозящего потенциала, и его классическая скорость приблизится к нулю, уже невозможно будет описать движение электрона классически. Действительно, дебройлевская длина волны электрона в этом случае будет стремиться к бесконечности и существенно превзойдет линейные размеры триода, что эквивалентно делокализации электрона в пространстве. Следовательно, в этом случае невозможно будет указать его положение внутри триода.

Формула Гамова. Пусть условие (2.6) выполнено, тогда, согласно (2.4), импульс частицы определяется выражением (2.1). Подставим (2.1) в (2.3), тогда мы получим волновую функцию частицы $\psi(x)$. Квадрат модуля волновой функции, как известно, есть плотность вероятности обнаружения частицы в заданной области пространства. Если частица находится в классически доступных областях, т.е. там, где импульс $p^2 > 0$, то волновая функция частицы $\psi(x)$ имеет осцилляторный характер, что видно из (2.3) (см. рис. 13.1), а квадрат ее модуля $|\psi(x)|^2$ есть величина постоянная, не зависящая от координаты. Это означает, что частицу с равной вероятностью можно обнаружить в любой точке классически доступной области.

Существенно иная ситуация будет в классически недоступных областях пространства, т.е. там, где $p^2(x) < 0$. В этом случае можно явно выделить мнимую единицу $p(x) = \pm i|p(x)|$ и тогда, очевидно, волновая функция примет вид затухающей экспоненты

$$\psi(x) = A \exp \left\{ -\frac{1}{\hbar} \int \sqrt{2m(U(x) - E)} dx \right\}, \quad (2.7)$$

а квадрат ее модуля примет, соответственно, вид

$$|\psi(x)|^2 = A^2 \exp \left\{ -\frac{2}{\hbar} \int \sqrt{2m(U(x) - E)} dx \right\}. \quad (2.8)$$

где A - нормировочный множитель (амплитуда волны).

Выражение (2.8) является основой для понимания туннельного эффекта. Если классически недоступная область имеет конечную протяженность, скажем от x_1 до x_2 (рис.13.1Б), то вероятность обнаружить частицу в точке x_2 , когда она наталкивается на потенциальный барьер в точке x_1 , вообще говоря, не равна нулю. Отличная от нуля вероятность нахождения частицы в классически недоступной области, там, где

$E < U(x)$, означает возможность проникновения частицы в эту область. Этот эффект имеет сугубо квантовый (вероятностный) характер и не может быть понят с точки зрения классической механики.

Если частица оказалась в точке x_2 , т.е. прошла сквозь потенциальный барьер шириной $l = |x_2 - x_1|$, то она вновь оказалась в классически доступной области. Амплитуда волновой функции A_t после прохождения барьера, согласно (2.7), будет выражаться следующим образом

$$A_t = A \exp \left\{ -\frac{1}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m(U(x) - E)} dx \right\}. \quad (2.9)$$

Отношение квадратов амплитуд прошедшей и падающей волн де Бройля $D = A_t^2/A^2$ определяет вероятность прохождения частицы сквозь потенциальный барьер. Этот эффект получил название туннельного эффекта. Используя (2.9), для вычисления коэффициента D , называющегося коэффициентом прозрачности барьера, получим формулу Гамова

$$D = \exp \left\{ -\frac{2}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m(U(x) - E)} dx \right\}. \quad (2.10)$$

Эта формула широко используется как в физике и химии, так и в биофизике. Однако следует помнить, что эта формула является феноменологической. Это обусловлено тем, что для реальных многочастичных систем точное вычисление профиля поверхности потенциальной энергии в заданном направлении $U(x)$ является практически невыполнимой задачей. Поэтому потенциальную функцию $U(x)$ обычно выбирают из тех или иных соображений, причем этот выбор стараются сделать так, чтобы интеграл в (2.10) можно было вычислить аналитически.

Из условия (2.6) следует, что квазиклассическое описание справедливо при $\lambda = h/p \ll l$, где l - характерные размеры системы. Если постоянную Планка формально положить равной нулю $\hbar \rightarrow 0$, то тогда никаких ограничений на импульс частицы или на размеры системы уже накладывать не надо. При этом, однако, вероятность проникновения в классически недоступную область обращается в нуль, что следует из (2.10), и описание системы становится чисто классическим. В силу этого квазиклассическое приближение называют иногда теорией возмущения по параметру.

Парадокс туннельного эффекта. Если частица находится в классически недоступной области, где $U(x) > E = \text{const}$, то ее кинетическая

энергия $T = p^2/2m$ формально становится отрицательной величиной, т.е. $T = E - U(x) < 0$. Этот вывод называют парадоксом туннельного эффекта. На самом деле парадокса никакого нет. Дело в том, что полную энергию частицы можно рассматривать как определенную величину только на основе классической механики. Действительно, формула $E = p^2/2m + U(x)$ предполагает, что мы одновременно точно знаем величину как кинетической энергии T , так и потенциальной $U(x)$. Это означает, что мы приписываем одновременно определенное значение координате частицы x и ее импульсу p , что противоречит основным положениям квантовой механики (принцип неопределенности Гейзенберга).

Можно попытаться обнаружить частицу внутри барьера, т.е. в области пространства, где $E < U(x)$. Однако, если измеряется положение частицы x_0 , то, согласно принципу неопределенности, возникает дополнительная дисперсия в импульсе частицы $(\Delta p)^2$, поэтому уже нельзя утверждать, что энергия частицы остается равной E . Из формулы (2.10) следует, что частица заметным образом проникает внутрь барьера на величину порядка $L \approx \left(\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m(U_m - E)}\right)^{-1}$, где U_m - максимальная высота барьера. Чтобы обнаружить частицу внутри барьера необходимо фиксировать ее координату с точностью $\Delta x < L$. Однако в этом случае дисперсия импульса $(\Delta p)^2 \geq \frac{\hbar^2}{4(\Delta x)^2} > \frac{\hbar^2}{4L^2}$. Подставляя сюда L^2 , получим

$$\frac{(\Delta p)^2}{2m} > U_m - E,$$

т.е. изменение кинетической энергии, вносимое неопределенностью в импульсе частицы при ее локализации в пространственной области $\Delta x \sim L$, оказывается больше той энергии, которой ей не достает до высоты барьера U_m .

Существует оптическая аналогия туннельного эффекта, связанная с явлением полного внутреннего отражения. Рассмотрим две одинаковые среды, например, плоскопараллельные стеклянные пластинки, разделенные тонким воздушным зазором, на который из первой среды падает световая волна под углом, большим угла полного внутреннего отражения. Опыт, проведенный еще Ньютоном, показывает, что во второй среде обнаруживается световая волна. Ньютон рассматривал этот опыт как экспериментальное доказательство проникновения света в оптически менее плотную среду при полном внутреннем отражении.

2.1.2 Расчет прозрачности потенциальных барьеров различной формы: прямоугольной, треугольной, параболической.

Оценим с помощью формулы Гамова прозрачность барьеров различной формы: прямоугольного, треугольного и параболического барьеров (рис.13.2А-В).

Прямоугольный барьер. Рассмотрим сначала наиболее простой случай прямоугольного барьера (рис.13.2А). Потенциальная энергия задается следующим образом

$$U(x) = \begin{cases} 0, & x < x_1, \\ U_m, & x_1 \leq x \leq x_2, \\ 0, & x > x_2, \end{cases} \quad (2.11)$$

где U_m - высота барьера, отсчитанная от значения энергии частицы E , которое для удобства мы принимаем за ноль (т.е. за начало отсчета энергий). Ширину барьера на уровне энергии частицы обозначим $d = |x_2 - x_1|$ (в данном случае она одинакова по всей высоте барьера). Интеграл в показателе экспоненты формулы (2.10) вычисляется элементарно и для коэффициента прозрачности прямоугольного барьера D_1 получаем

$$D_1 = \exp \left\{ -\frac{2}{\hbar} \sqrt{2mU_m} d \right\}. \quad (2.12)$$

Треугольный барьер. Рассмотрим теперь треугольный барьер (рис.13.2Б). Потенциал описывается следующим образом

$$U(x) = \begin{cases} 0 & x < x_1, \\ \frac{U_m}{d_1}(x - x_1), & x_1 \leq x \leq x_m, \\ -\frac{U_m}{d_2}(x - x_2), & x_m \leq x \leq x_2, \\ 0, & x > x_2, \end{cases} \quad (2.13)$$

где x_m - координата максимума потенциала, т.е. $U(x_m) = U_m$, $d_1 = |x_m - x_1|$, $d_2 = |x_2 - x_m|$ - частичные протяженности потенциала на уровне энергии частицы E , которую, как и в предыдущем случае, мы приняли за ноль. Интеграл в показателе экспоненты (2.10) и здесь вычисляется без труда и мы получаем

$$D_2 = \exp \left\{ -\frac{2}{\hbar} \sqrt{2mU_m} \frac{2}{3} d \right\}, \quad (2.14)$$

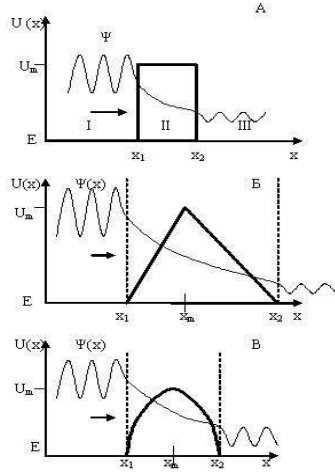


Рис. 2.2: Представлены три варианта модельных потенциальных барьеров: прямоугольного (А), Треугольного (Б), параболического (В). Отсчет энергии ведется от значения полной энергии E частицы, налетающей на барьер. Схематически изображена волновая функция частиц $\Psi(x)$. Стрелка указывает направление движения частицы. Максимальная высота барьеров обозначена U_m . Координаты x_1 и x_2 - точки поворота, x_m - координата вершины потенциала $U(x)$.

где $d = d_1 + d_2 = |x_2 - x_1|$ - полная ширина барьер на уровне энергии частицы. Из выражения (2.14) следует, что прозрачность треугольного барьера при фиксированных длинах основания и высоты, не зависит от формы треугольника.

Сравним D_1 и D_2 при условии одинаковой ширины и высоты барьеров. Получим

$$D_2 = D_1^{\frac{2}{3}} > D_1 \quad (2.15)$$

Понятно почему $D_2 > D_1$. Действительно, коэффициент прозрачности, по определению (2.10), не превосходит единицу, определяя вероятность туннелирования, и возводится в степень с показателем также меньшим единицы.

Параболический барьер. Рассмотрим параболическую форму потенциального барьера (рис.13.2В). Как и в предыдущих случаях, отсчитывая энергию от значения энергии частицы E , потенциал представим в виде

$$U(x) = \begin{cases} 0, & x < x_1, \\ -U_m \left(\frac{4}{d^2} (x - x_m)^2 - 1 \right), & x_1 \leq x \leq x_2, \\ 0, & x > x_2, \end{cases} \quad (2.16)$$

где x_m - координата вершины параболы, т.е. $U(x_m) = U_m$, как и в предыдущих случаях $d = |x_2 - x_1|$ - ширина барьера на уровне энергии частицы

Е, которую мы положили равной нулю. Вычисление интеграла не представляет затруднений и в результате получаем

$$D_3 = \exp \left\{ -\frac{2}{\hbar} \sqrt{2mU_m} \frac{\pi}{4} d \right\}. \quad (2.17)$$

Сравнение. Сравнивая коэффициенты прозрачности во всех трех случаях при условии равной ширины d и высоты U_m барьеров, мы видим, что они связаны неравенствами

$$D_2 > D_3 > D_1.$$

Насколько существенны различия этих коэффициентов, обусловленные формой барьеров? Для того, чтобы лучше это понять рассмотрим конкретный пример, но прежде немного модифицируем формулу (2.10). Вероятность просачивания сквозь барьер можно связать с характерным временем τ , по прошествии которого частица обязательно протуннелирует. Коэффициент $D(E)$ есть вероятность проникновения сквозь барьер при однократной попытке. Пусть N -я попытка увенчалась успехом, тогда можно написать условие $ND(E) = 1$. Если эти N попыток были совершены за время τ , то можно написать $\tau \frac{N}{\tau} D(E) = 1$. Отношение $\nu = N/\tau$ можно принять за частоту совершения попыток проникновения сквозь барьер, тогда

$$\tau = (\nu D(E))^{-1} = \nu^{-1} \exp \left\{ \frac{2}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m(U(x) - E)} dx \right\}. \quad (2.18)$$

Положим высоту барьеров равной $U_m \approx 1$ эВ, а их ширину $d \approx 0,7$ Å. Такие параметры характерны для барьера двухъямного потенциала водородной связи. Пусть туннелирующей частицей будет протон. В качестве частоты совершения попыток протона преодолеть барьер можно принять частоту его колебаний $\nu = 10^{14} \text{ с}^{-1}$. Тогда, используя (2.18), (2.12), (2.14), и (2.17), для характерных времен переноса протона получим $\tau_1 \approx 8 \cdot 10^{-5} \text{ с}$, $\tau_2 \approx 4 \cdot 10^{-8} \text{ с}$, $\tau_3 \approx 6 \cdot 10^{-7} \text{ с}$. Из этих оценок видно, что форма потенциального барьера драматическим образом влияет на временные характеристики процесса - времена перехода различаются на порядки величины. Характерные времена молекулярных процессов являются важным фактором, определяющим функционирование биологических молекулярных систем. Этот фактор необходимо учитывать при анализе молекулярных процессов.

Определение прозрачности прямоугольного барьера из решения уравнения Шредингера. Процесс прохождения через потенциальный барьер можно описать несколько иначе, хотя, конечно, результат от этого не изменится. Такое рассмотрение приведено во всех учебниках по квантовой механике и основано на непосредственном решении уравнения Шредингера для потенциала заданной формы. Рассмотрим самый простой случай прямоугольного барьера (рис.13.2А). Пространство разделено на три области I ($x < x_1$), II ($x_1 < x < x_2$), III ($x > x_2$). Потенциал задается формулой (2.11). Энергия частицы массой m равна E . В I и III областях уравнение Шредингера имеет одинаковый вид

$$\left\{ \frac{\partial^2}{\partial x^2} + k^2 \right\} \psi(x) = 0. \quad (2.19)$$

где $k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE}$. Формально это уравнение является уравнением для классического гармонического осциллятора. Следовательно, в областях I и III это уравнение имеет следующие решения

$$\begin{aligned} \psi_I &= A_1 e^{ikx} + B_1 e^{-ikx}, \\ \psi_{III} &= A_3 e^{ikx} + B_3 e^{-ikx}. \end{aligned} \quad (2.20)$$

В области II уравнение Шредингера имеет несколько иной вид (плюс меняется на минус и k меняется на λ)

$$\left\{ \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \lambda^2 \right\} \psi(x) = 0. \quad (2.21)$$

где $\lambda = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(U_m - E)}$, а его решения также хорошо известны

$$\psi_{II} = A_2 e^{\lambda x} + B_2 e^{-\lambda x}. \quad (2.22)$$

На границах областей должны выполняться условия непрерывности самих волновых функций и их первых производных, т.е.

$$\begin{cases} \psi_I(x_1) = \psi_{II}(x_1), \quad \psi_{II}(x_2) = \psi_{III}(x_2), \\ \psi'_I(x_1) = \psi'_{II}(x_1), \quad \psi'_{II}(x_2) = \psi'_{III}(x_2) \end{cases} \quad (2.23)$$

Кроме этого учтем условие на бесконечности: в области III нет отраженной волны, т.е. $B_3 = 0$. Используя граничные условия (2.23), найдем, интересующее нас, отношение амплитуд волн, прошедшей сквозь барьер и падающей на него $D = \left| \frac{A_3}{A_1} \right|^2$

$$D = \left| \frac{A_3}{A_1} \right|^2 = \frac{16k^2\lambda^2}{(k^2 + \lambda^2)^2 + 4k^2\lambda^2} e^{-2\lambda d}. \quad (2.24)$$

Легко видеть, что выражения для проницаемости барьера, а также (2.12) (2.14) и (2.17), полученные при помощи формулы Гамова (2.10), с точностью до коэффициента совпадают с формулой (2.24).

Частица в одномерной прямоугольной потенциальной яме. Зададим потенциал, в котором движется частица, следующим образом

$$U(x) = \begin{cases} U_m, & x \leq x_1 \\ 0, & x_1 \leq x \leq x_2 \\ U_m, & x \geq x_2 \end{cases} \quad (2.25)$$

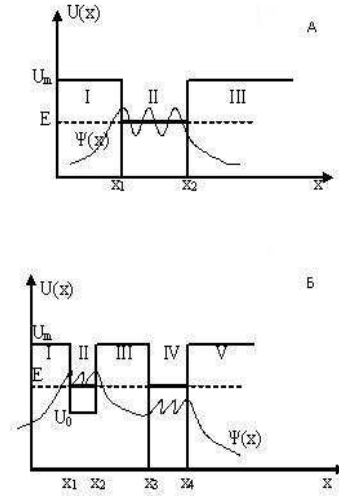


Рис. 2.3: Схематическое изображение прямоугольной потенциальной ямы (А) и двухъямного потенциала (Б). Энергия частицы, локализованной в потенциальной яме, равна E . Вне ямы потенциальная функция $\Psi(x)$ затухает. В двухъямном потенциале переход частицы из одной ямы в другую возможен только при наличии состояний с одинаковой энергией.

Этот потенциал является как бы дополнительным к потенциалу (2.11) (рис.13.3А). Аналогично предыдущему разобьем пространство на три области: I ($x < x_1$), II ($x_1 < x < x_2$), III ($x > x_2$). Теперь в областях I и III уравнение Шредингера будет иметь вид (2.21), где $\lambda = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(U_m - E)}$, точно такое же как и в случае барьера, E - энергия частицы в яме. В области II, уравнение Шредингера, наоборот, имеет вид (2.19), с таким же значением $k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE}$. Соответственно решения этих уравнений для областей I и III будут иметь вид аналогичный (2.22), а для области II - вид аналогичный (2.20), только с другими коэффициентами

$$\begin{aligned} \psi_I &= A_1 e^{\lambda x} + B_1 e^{-\lambda x} \\ \psi_{II} &= A_2 e^{ikx} + B_2 e^{-ikx} \\ \psi_{III} &= A_3 e^{\lambda x} + B_3 e^{-\lambda x} \end{aligned} \quad (2.26)$$

На границах областей должны выполняться условия (2.23). Дополним эти условия требованием конечности волновой функции на бесконечности, т.е. положим $B_1 = 0$ при $x \rightarrow -\infty$ и $A_3 = 0$ при $x \rightarrow \infty$. Кроме этого, полная волновая функция частицы должна удовлетворять условию нормировки

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx = 1. \quad (2.27)$$

Из этих условий можно определить все коэффициенты в (2.26) и энергию частицы. Проведя несложные, но громоздкие выкладки, получим уравнение для определения энергии частицы в яме

$$tg(kL) = \frac{2\lambda k}{k^2 - \lambda^2}, \quad (2.28)$$

из которого нетрудно получит

$$kL = \pi n - 2arctg(k/\lambda), \quad (2.29)$$

где $L = |x_2 - x_1|$ - ширина ямы. Это трансцендентное уравнение можно решить численно или графически. Энергии легко находятся в случае потенциальной ямы с бесконечно высокими стенками. В этом случае, когда $U_m \rightarrow \infty$, отношение $k/\lambda = 0$ и из (2.29) получаем дискретный энергетический спектр частицы в бесконечно глубокой потенциальной яме

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2mL^2}. \quad (2.30)$$

Если же потенциальная яма имеет конечную глубину U_m , то для энергетических уровней вблизи дна ямы можно получить приближенное выражение

$$E'_n \approx E_n \left(1 - \frac{4\hbar}{\sqrt{2mU_m}L} \right). \quad (2.31)$$

Кроме этого, заметим, что для потенциальной прямоугольной ямы конечной глубины количество энергетических уровней частицы в этой яме является конечным числом, максимальное из которых можно определить из условия $E = U_m$

$$n_{max} = \frac{\sqrt{2mU_m}}{\pi \hbar} L + 1. \quad (2.32)$$

Модель двухъямного потенциала. Рассмотрим модельную систему, на примере которой обсудим некоторые проблемы теоретического описания процесса переноса заряда. Пусть задан потенциал, состоящий из двух прямоугольных энергетических ям различной глубины и ширины (рис.13.3Б), который представляется следующим образом

$$U(x) = \begin{cases} U_m, & x < x_1, & I, \\ U_0, & x_1 \leq x \leq x_2, & II, \\ U_m, & x_2 \leq x \leq x_3, & III, \\ 0, & x_3 \leq x \leq x_4, & IV, \\ U_m, & x > x_4, & V. \end{cases} \quad (2.33)$$

Здесь принято, что $U_0 < U_m$. Римскими цифрами обозначены области, на которые мы разбили пространство. Обозначим $L_1 = |x_2 - x_1|$, $L_2 = |x_4 - x_3|$ - ширину первой (левой) и второй (правой) ямы, соответственно.

Обратим внимание на важное обстоятельство, которое будет предметом обсуждения на протяжении всей главы. Энергия частицы должна быть одинаковой в обеих потенциальных ямах. Как мы видели выше, энергетический спектр частицы в яме является дискретным. Следовательно, переход частицы из одной ямы в другую возможен только при выполнении условия $E_{n_1} = E_{n_2} = E$, где n_1 и n_2 номера энергетических уровней в первой и второй ямах, соответственно. Если бы ямы были одинаковыми, то эти номера совпадали бы. Однако, в общем случае различных ям может случиться так, что не найдется ни одной пары подходящих номеров уровней в этих ямах. В этом случае переход частицы из одной ямы в другую станет невозможным и она останется локализованной в одной из ям. Переход станет возможным только при действии какого-либо внешнего фактора, компенсирующего разность энергий уровней в различных ямах.

Используя выражения (2.30) и (2.31), для низколежащих уровней можно найти условие их приближенного совпадения в обеих ямах. Если мы приравняем выражения (2.31) для первой и второй ямы, то получим уравнение для определения номеров совпадающих уровней. Отметим, что для бесконечно глубоких ям разной ширины условие совпадения уровней в разных ямах имеет вид

$$\frac{n_1}{L_1} = \frac{n_2}{L_2}. \quad (2.34)$$

Вернемся к потенциалу (2.33). Энергия частицы $E = E_{n_1} = E_{n_2} > U_0$, где n_1 и n_2 - номера энергетических уровней в левой и правой ямах, соответственно. Уравнение Шредингера в областях I, III и V имеет вид (2.21),

а в областях II и IV - вид (2.19). Для областей I, III и V коэффициенты λ одинаковые и равны

$$\lambda = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(U_m - E)}.$$

Для областей II и IV коэффициенты k различаются: для области II

$$k_2 = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E - U_0)},$$

а для области IV

$$k_4 = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE}.$$

В областях I, III и V волновые функции представляются в виде (2.22), а в областях II и IV - в виде (2.20), со своими коэффициентами A_j и B_j , где j нумерует область. Учтя условия на границах, которые аналогичны (2.23), а также условия на бесконечности, можно определить волновую функцию системы. Мы не будем приводить здесь этих довольно громоздких вычислений, приведем только выражение для коэффициента прозрачности D , который определяется следующим образом

$$D = \frac{A_4^2 + B_4^2}{A_2^2 + B_2^2}.$$

В результате вычислений получим коэффициент прохождения барьера между двумя ямами в модельном прямоугольном двухъямном потенциале

$$D = \frac{1 - U_0/E}{1 - U_0/U_m} \exp\{-2\lambda d\}, \quad (2.35)$$

где $d = |x_3 - x_2|$ - ширина барьера (рис.13.1.2д)

Подчеркнем еще раз, что переход частицы из одной ямы в другую возможен только при условии сохранения энергии $E_{n_1} = E_{n_2}$. Если таких номеров нет, то необходимо внешнее влияние, чтобы скомпенсировать разность энергий при переходе между этими энергетическими уровнями. Роль такого внешнего фактора выполняет, как правило, окружающая среда, с которой взаимодействует частица. Ниже мы увидим, что вероятность процесса, в результате которого соблюдается энергетический баланс перехода частицы из одной ямы в другую, существенным образом влияет на характерную скорость процесса переноса заряда в реальных системах.

2.1.3 Адиабатическое приближение.

В биологических системах процесс электронного транспорта осуществляют сложные макромолекулярные конструкции. В большинстве случаев элементарный акт электронного переноса представляет собой туннельный переход электрона с одной молекулы (донор) на другую (акцептор). Эти молекулы - переносчики являются центрами связывания или центрами локализации электрона в процессе его межмолекулярного переноса. Свойства этих молекул, а также параметры их взаимодействия с окружением, определяют время жизни электрона на данном центре связывания и, следовательно, эффективность всего процесса направленного переноса заряда. Поэтому для понимания этого процесса нам необходимо уметь описывать квантовые состояния молекул. Молекулы состоят из электронов и ядер, причем массы ядер в десятки тысяч раз превосходят массу электрона. Это различие в массах лежит в основании приближенного описания квантовых состояний молекул. В нулевом приближении полагают ядра покоящимися, а в последующих приближениях учитывают движение ядер методами теории возмущений. Такой метод называется методом адиабатического приближения.

Нулевое (грубое) адиабатическое приближение. Рассмотрим систему, состоящую из некоторого числа электронов массой m и атомных ядер массой M . Совокупность координат всех электронов относительно центра масс системы обозначим r , а совокупность координат ядер - обозначим R . Оператор Гамильтона, определяющий внутреннее состояние системы, представим в виде

$$H = T_R + T_r + V(r, R), \quad (2.36)$$

где операторы кинетической энергии ядер (тяжелые частицы) и электронов (легкие частицы) имеют, соответственно, вид

$$T_R = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_i \frac{\partial^2}{\partial R_i^2}, \quad T_r = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \frac{\partial^2}{\partial r_i^2},$$

$V(r, R)$ - оператор потенциальной энергии взаимодействия между всеми частицами.

Адиабатическое приближение основывается на предположении, что оператор кинетической энергии T_R тяжелых частиц является малой величиной по сравнению с другими операторами (2.36)¹. Перепишем гамильтониан (2.36) в виде

$$H = H_0 + T_R, \quad (2.37)$$

¹Малость оператора по сравнению с другими операторами означает, что среднее

где

$$H_0 = T_r + V(r, R). \quad (2.38)$$

В нулевом адиабатическом приближении ядра молекулы считаются неподвижными, т.е. их массы полагаются бесконечно большими, и, следовательно, $T_R = 0$. В этом случае стационарные состояния системы находят из решения уравнения Шредингера

$$H_0 \psi_n(r, R) = \epsilon_n(R) \psi_n(r, R_0) \quad (2.39)$$

для фиксированных значений координат R_0 тяжелых частиц. Индекс n определяет совокупность квантовых чисел, характеризующих стационарное состояние системы. В каждом таком состоянии энергия электронов $\epsilon_n(R_0)$ и волновые функции $\psi_n(r, R_0)$ зависят от координат ядер как от параметров. Поэтому, функции $\psi_n(r, R_0)$ характеризуют электронные состояния молекулы при фиксированных положениях ядер R_0 . Подчеркнем, что фиксированные положения ядер R_0 не обязательно совпадают с их положениями равновесия - это любые, но фиксированные положения ядер.

Приближение Борна - Оппенгеймера. Допустим, что мы знаем решения уравнения (2.39), т.е. нам известны энергетический спектр $\epsilon_n(R_0)$ и собственные волновые функции $\psi_n(r, R_0)$ оператора нулевого приближения H_0 . Волновые функции $\psi_n(r, R_0)$ образуют полную систему ортонормированных функций. Следовательно, мы можем по системе этих функций разложить любую функцию (такое разложение, по аналогии, иногда называют разложением в ряд Фурье).

Стационарные состояния молекулярной системы с полным гамильтонианом (2.36) находятся из решения уравнения

$$(T_R + H_0) \Psi(r, R) = E \Psi(r, R). \quad (2.40)$$

Одно из возможных предположений, облегчающее поиск решения этого уравнения состоит в попытке представления искомого решения в виде произведения

$$\Psi_n(r, R) = \varphi_n(R) \psi_n(r, R_0), \quad (2.41)$$

что соответствует предположению независимости движение электронов и ядер. В (2.41) функции $\varphi_n(R)$ зависят только от координат ядер, а

значение физической величины (1.4), соответствующей этому оператору в каком-либо состоянии системы, существенно меньше аналогичных значений для других операторов. В данном случае физической величиной является энергия и, соответственно, кинетическая энергия тяжелых ядер существенно меньше энергии движения других частей системы или энергии их взаимодействия друг с другом.

функции $\psi_n(r, R)$ являются собственными функциями гамильтониана нулевого приближения (2.39) при некоторых фиксированных значениях координат ядер R_0 .

Гамильтониан в уравнении (2.40) отличается от гамильтониана (2.38) дополнительным оператором T_R , который действует только на ядерные координаты. В силу этого искомую полную волновую функцию $\Psi(r, R)$ можно представить в виде разложения в ряд по собственным функциям $\psi_n(r, R_0)$ оператора H_0 : $\Psi(r, R) = \sum_n a(R) \psi_n(r, R_0)$, где коэффициенты разложения $a(R)$ должны зависеть от координат ядер R . Вообще говоря, а priori мы не знаем вид этих коэффициентов. Однако, учитывая (2.41), в качестве коэффициентов разложения мы можем попробовать взять функции $\varphi_n(R)$

$$\Psi(r, R) = \sum_n \varphi_n(R) \psi_n(r, R_0). \quad (2.42)$$

Таким образом, $\varphi_n(R)$ - выполняют роль коэффициентов разложения, которые зависят от координат ядер. Следовательно, разложение в ряд (2.42) эквивалентно условию (2.41). Знак суммы в этом выражении означает, что энергетический спектр оператора H_0 предполагается дискретным (в случае непрерывного спектра надо писать интеграл).

Далее проделываем стандартную процедуру преобразования уравнения Шредингера. Подставим (2.42) в (2.40), затем умножим слева полученное равенство на сопряженную функцию $\psi_m^*(r, R_0)$ и проведем почленное интегрирование по координатам электронов.

Для понимания нижеследующего необходимо сделать следующее существенное замечание. Напомним, что функции $\psi(r, R)$ зависят от координат ядер R параметрически. Это означает, что мы получаем решение уравнения (2.39) при каких-то фиксированных значениях координат ядер. Подразумевая это, мы до сих пор сохраняли в аргументе функции $\psi(r, R)$ индекс "0" у координат ядер R . Однако, мы можем фиксировать различные положения ядер и получать, вообще говоря, различные решения уравнения (2.39) для фиксированного набора ядерных координат. Прделав это, мы получим набор решений для всевозможных фиксированных положений ядер, что равносильно знанию того, как зависят электронные волновые функции от ядерных координат. Именно такой смысл вкладывается в понятие параметрической зависимости². Имея это в виду, мы можем использовать в качестве электронных волновых функций не одну, полученную для данного конкретного значения $R = R_0$, а весь

²Мы уже получали параметрическую зависимость энергии от межядерного расстояния в задаче об ионе молекулы водорода $E(R)$ (1.121).

набор таких функций для всевозможных координат ядер R . Это позволяет нам рассматривать параметрическую зависимость как некоего рода функциональную зависимость и считать электронные волновые функции функциями от двух переменных $\psi(r, R)$. Тогда, в результате описанной выше процедуры, мы получим следующую систему уравнений

$$(T_R + \epsilon_m - E)\varphi_m(R) = \sum_{n \neq m} L_{nm}\varphi_n(R), \quad (2.43)$$

где ϵ_m - электронная энергия в состоянии ψ_m , оператор L_{nm} называется оператором неадиабатичности

$$L_{mn}|_{n \neq m} = \frac{\hbar^2}{M} \sum_j \int_{(r)} \psi_m^*(r, R) \frac{\partial}{\partial R_j} \psi_n(r, R) dr \frac{\partial}{\partial R_j} - \int_{(r)} \psi_m^*(r, R) T_R \psi_n(r, R) dr. \quad (2.44)$$

Если бы мы полагали $R \equiv R_0$, то тогда бы оператор неадиабатичности тождественно равнялся бы нулю. Учитывая, однако, параметрическую зависимость электронных волновых функций от ядерных координат, мы можем "отследить" как изменение положения ядер меняет электронное состояние молекулярной системы. Интегралы, входящие в этот оператор, являются матричными элементами, которые пропорциональны вероятностям перехода электронов из состояний ψ_n в состояние ψ_m под действием оператора импульса ядер (первый интеграл) и оператора кинетической энергии ядер (второй интеграл). Сам оператор L_{mn} действует только на ядерные волновые функции (см. (2.43)). На это указывает дифференциальный оператор $\partial/\partial R_j$ в первом члене оператора L_{mn} . Второй член этого оператора является просто некоторой функцией от R , действие которой на функцию $\psi(R)$ сводится к простому умножению. Если электронные уровни молекулы достаточно далеко отстоят друг от друга, то вероятность того, что движение ядер вызовет переходы между электронными состояниями, весьма мала, т.к. малы соответствующие операторы (или, что то же самое, мала энергия движения ядер). В этом случае говорят, что оператор неадиабатичности мал. Однако в случае, если какие-либо электронные уровни находятся близко друг к другу (квазивырождение), то энергии движения ядер может оказаться достаточной для перевода электронов из одного состояния в другое. Тогда надо учитывать эту возможность и уже нельзя пренебрегать оператором неадиабатичности.

Система уравнений (2.43) является точной и полностью эквивалентна уравнению Шредингера (2.40). Если правая часть (2.43) мала (т.е. мал оператор неадиабатичности), то уравнения этой системы можно решать

методом последовательных приближений (методом теории возмущений), используя L_{mn} как малое возмущение.

Если вообще пренебречь оператором неадиабатичности, т.е. положить $L_{nm} = 0$, то система уравнений (2.43) распадается на систему независимых уравнений (это означает, что мы рассматриваем ситуацию, когда электронные состояния молекулы являются невырожденными и разность между электронными энергетическим уровнями велика по сравнению с энергией движения ядер (нет квазивырождения))

$$\{T_R + \epsilon_m(R)\}\varphi_{m\nu}^0(R) = E_{m\nu}^0\varphi_{m\nu}^0(R), \quad (2.45)$$

для каждого состояния движения электронов, определяемого квантовыми числами m . Новые квантовые числа ν - это квантовые числа, определяющие состояния ядер в данном электронном состоянии. Такое приближение называется приближением Борна - Оппенгеймера. Из уравнения (2.45) видно, что движение ядер происходит в потенциальном поле с потенциальной энергией $\epsilon_m(R)$, которая является потенциальной энергией электронов при условии, что ядра фиксированы в некоторых положениях R (см. 2.39).

Таким образом, в приближении Борна - Оппенгеймера, которое будем называть просто адиабатическим приближением, полная волновая функция системы представляется в виде произведения ядерной волновой функции и электронной волновой функции

$$\Psi_{m\nu} = \varphi_{m\nu}^0(R)\psi_m(r, R). \quad (2.46)$$

Это означает, что каждому состоянию $\psi_m(r, R)$ электронов будут соответствовать состояния ядер $\varphi_{m\nu}^0$, различающиеся квантовыми числами ν . Ниже мы обсудим условия применимости адиабатического приближения, а сейчас обратимся к уравнению (2.45).

Рассмотрим основное электронное состояние системы, т.е. положим $m=0$. Равновесную конфигурацию ядер в этом состоянии обозначим R_0 . Энергию $\epsilon_0 = \epsilon_0(R)$ разложим по степеням отклонений ядер от положений равновесия, ограничиваясь квадратичными членами этого разложения

$$\epsilon_0(R) \approx \epsilon_0 + \frac{1}{2} \sum_{ij} \Gamma_{ij}(R_i - R_{0i})(R_j - R_{0j}), \quad (2.47)$$

где коэффициенты разложения Γ_{ij} суть вторые производные от энергии $\epsilon_0(R)$ по смещениям ядер $\Gamma_{ij} = \partial^2 \epsilon / \partial R_i \partial R_j |_{R=R_0}$.

Линейного члена в этом разложении не будет, т.к. R_0 соответствует минимуму потенциала. Ограничиваясь квадратичным членом в разложе-

нии потенциальной энергии, мы сводим задачу к системе связанных осцилляторов. Система уравнений (2.45), описывающая движение связанных осцилляторов, расщепляется на независимые одномерные уравнения при переходе к нормальным координатам. Поэтому мы можем представить полный гамильтониан системы в адиабатическом приближении в виде

$$\hat{H} = \sum_n \left\{ \hat{H}_{0n} + \sum_\nu \hbar \Omega_{n\nu} \left(\hat{a}_{n\nu}^+ \hat{a}_{n\nu} + \frac{1}{2} \right) \right\}, \quad (2.48)$$

где $\hat{a}_{n\nu}^+$ и $\hat{a}_{n\nu}$ - операторы рождения и уничтожения колебательных квантов (см. раздел 12.2.1 "Гармонический осциллятор (1.45)), индекс n нумерует электронные состояния, а индекс ν - колебательные состояния ядер в n -ом электронном состоянии.

Энергия молекулы, соответственно, имеет вид

$$E_{n\nu} = \sum_n \left\{ \epsilon_n + \sum_\nu \hbar \Omega_{n\nu} \left(N_{n\nu} + \frac{1}{2} \right) \right\}, \quad (2.49)$$

где $N_{n\nu}$ - число колебательных квантов в ν нормальной моде в n электронном состоянии молекулы, ϵ_n - электронная энергия в n -ом состоянии при равновесном положении ядер, т.е. $\epsilon_n = \epsilon_n(R_0)$.

Волновая функция системы в n -ом электронном состоянии представляется в виде произведения (2.46)

$$\Psi_{n\nu} = \psi_n \Phi_{n\nu} \equiv \psi_n \prod_{\nu'} \varphi_{n\nu'}, \quad (2.50)$$

Где введено обозначение для полной волновой функции, описывающей колебательные состояния ядерной подсистемы молекулы (т.е. системы связанных осцилляторов). Индекс 0 у функции $\varphi_{n\nu}$ опущен.

$$\Phi_{n\nu} \equiv \prod_{\nu'} \varphi_{n\nu'}. \quad (2.51)$$

Волновые функции $\varphi_{n\nu'}$ - это функции нормальных гармонических осцилляторов молекулы (1.36), индекс ν у функции $\Phi_{n\nu}$ обозначает совокупность всех квантовых чисел ν' .

Итак, в адиабатическом приближении нам удалось получить волновые функции (2.50) и энергии (2.49) квантовых состояний молекулы. Отметим здесь, что в таком приближении (оно называется гармоническим) удастся получить аналитическое выражение для интеграла перекрытия колебательных волновых функций молекулярной системы в разных

электронных состояниях (так называемый фактор Франка - Кондона). Этот интеграл определяет вероятность перестройки равновесной ядерной конфигурации молекулы при изменении ее электронного состояния. Этот интеграл (фактор Франка - Кондона) мы непосредственно вычислим ниже (см. 13.2.2. "Электрон - колебательные взаимодействия").

Условие применимости адиабатического приближения. Адиабатическое приближение оправдывается в тех случаях, когда решение точного уравнения (2.43) мало отличается от решения адиабатического приближения (2.45). Пользуясь теорией возмущений, можно показать, что условие применимости адиабатического приближения сводится к выполнению неравенства

$$|\langle \Phi_{n\nu} | L_{mn} | \Phi_{n\nu'} \rangle| \ll |E_{m\nu} - E_{n\nu'}|, \quad (2.52)$$

причем $m \neq n$, а квантовые числа ν и ν' могут быть любыми.

Вычислив левую часть этого неравенства с помощью (2.44), можно прийти к следующему утверждению: достаточным условием для применимости адиабатического приближения является малость энергии ядерных колебаний $\hbar\Omega_\nu$ по сравнению с энергией, соответствующей переходам молекулы между электронными состояниями, т.е. по сравнению с энергетической разностью между электронными уровнями молекулы

$$\hbar\Omega_\nu \ll |\epsilon_m - \epsilon_n|. \quad (2.53)$$

Получим выражение для малого параметра теории адиабатического приближения. Для этого качественно оценим величины электронной и колебательной энергий молекулы. Величину энергии электронов в молекуле можно качественно оценить следующим образом. Обозначим характерные линейные размеры молекулы d . Тогда, полагая, что электроны находятся в прямоугольной потенциальной яме, их энергию можно оценить по формуле (2.30)

$$\epsilon \sim \frac{\hbar^2}{m_e d^2},$$

где m_e - масса электрона.

Колебательную энергию ядер можно также оценить качественно. Действительно $E_v = \hbar\Omega = \hbar\sqrt{k/M}$, где k - коэффициент упругости, определяющий потенциальную энергию ядерных колебаний. Тогда (см. (2.47)),

$$k = \left. \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial R^2} \right|_{R=R_0}.$$

Следовательно,

$$E_v \approx \hbar \sqrt{\frac{\epsilon}{Md^2}} \approx \frac{\hbar^2}{d^2 \sqrt{m_e M}} \approx \epsilon \sqrt{\frac{m_e}{M}}.$$

Отсюда видно, что колебательная энергия E_v в $\sqrt{\frac{m_e}{M}}$ раз меньше электронной энергии ϵ .

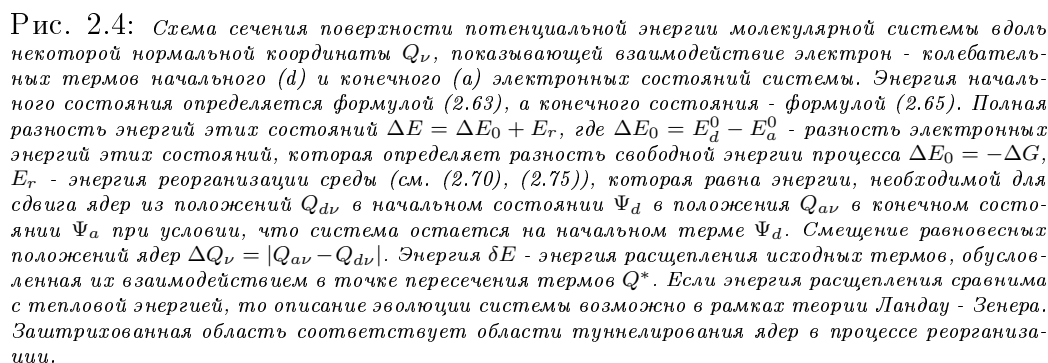
Далее, вспомним, что электронные волновые функции $\psi_n(r, R)$, которые параметрически зависят от ядерных координат, в адиабатическом приближении используются при равновесном значении параметра $R = R_0$. Такое приближение возможно только в том случае, если среднее значение амплитуды нулевых колебаний ядер $\sqrt{\langle x_0^2 \rangle}$ значительно меньше характерных размеров молекулы d . Используя выражение для амплитуды нулевых колебаний (см. (1.25)) $\langle x_0^2 \rangle = \frac{\hbar}{M\Omega} = \frac{\hbar^2}{ME_v}$, получим

$$\eta \equiv \frac{\sqrt{\langle x_0^2 \rangle}}{d} = \left(\frac{m_e}{M} \right)^{\frac{1}{4}} \ll 1. \quad (2.54)$$

Параметр η является малым параметром адиабатического приближения, предложенного Борном и Оппенгеймером. В силу большого различия в массах ядер и электронов, неравенство (2.54) хорошо выполняется. Мы уже использовали это неравенство при рассмотрении процессов люминесценции (Гл. 10.2), полагая, что, благодаря большому различию в инерционных свойствах электронов и ядер, электронное фотовозбуждение молекулы происходит при неподвижных ядрах (принцип Кондона). При этом предполагалось, что разность энергий между основным и первым возбужденным (синглетным) электронными состояниями молекулы существенно превосходит колебательную энергию ядер. Однако, как мы уже отмечали, в случаях вырождения или квивырождения электронных термов адиабатическое приближение все-таки оказывается недостаточным и необходимо учитывать оператор неадиабатичности.

Приведем графическую иллюстрацию условию применимости адиабатического приближения на примере электрон - колебательных термов (2.49). Выражение (2.49) описывает многомерную потенциальную поверхность молекулы. Рассмотрим сечение этой поверхности вдоль какой-либо нормальной координаты для двух электронных состояний (рис. 13.2.2). Взаимодействие этих термов в точке пересечения Q^* приводит к их расщеплению в этой точке δE , в результате чего происходит образование новых стационарных термов, показанных на рис. 13.4: жирной линией - нижний терм, полужирной линией - верхний терм.

Если энергия расщепления существенно превосходит колебательную энергию нормальной моды $\delta E \gg \hbar\Omega$, то в этом случае применимо приближение Борна - Оппенгеймера, т.е. адиабатическое приближение и,



³Решение подобной задачи в квазиклассическом приближении при описании безызлучательных электронных переходов в многоатомных молекулах и явления предиссоциации известно как приближение Ландау - Зинера .

са, о котором мы будем говорить ниже. Термины "адиабатический" и "неадиабатический" широко используются как в физике и в химии, так и в биофизике, поэтому надо быть внимательным при их использовании и всегда четко определять к какому процессу относится это понятие в конкретной ситуации.

В заключение отметим, что электронная и колебательная энергия молекулы, как следует из проведенных оценок, различаются в η^2 раз. Этот вывод обосновывает неравенство (1.2).

2.2 Теория переноса заряда.

Введение. Перенос заряда представляет практический интерес только в том случае, если это направленный перенос, т.е. электрический ток. Это относится как к техническим приложениям, так и к биологическим системам. Практическая значимость электрического тока определяется тем, что он может совершать полезную работу. Известно, что в проводящей среде электрический ток возникает между точками с разными электрическими потенциалами. Создание такой разности потенциалов сопряжено с затратой определенной энергии - работы по разделению зарядов, которую совершают так называемые сторонние силы.

Основу элементарного акта процесса переноса заряда в биосистемах составляет туннельный перенос. Энергизации электрона соответствует началу процесса. Далее перенос осуществляется последовательными квантовыми прыжками между центрами локализации - донорами и акцепторами электрона, образующими электрон-транспортную цепь. На каждом из этих центров электрон "живет" некоторое время, прежде чем перейти дальше. Время жизни электрона на данном доноре определяется вероятностью его перехода на акцептор, которая зависит от многих факторов, в том числе от взаимодействия с окружением. В силу того, что среда обладает инертностью, начальное состояние системы после появления электрона на данном центре будет неравновесным. Взаимодействие электрона с окружением вызовет релаксационные процессы, переводящие систему в равновесное состояние. Благодаря этому электрон потеряет часть своей энергии. Каждый этап процесса переноса сопровождается релаксацией системы из неравновесного состояния в равновесное. Эти потери энергии делают процесс переноса электрона необратимым, т.е. направленным.

Релаксационные процессы могут быть различными как по природе, так и по характерным временам протекания. Например, диссипация энергии в тепло определяется распределением энергии по колебательным

степеням свободы системы и происходит за пикосекунды, а конформационные изменения молекулярной структуры белка могут оказаться существенно более медленными. Именно релаксационные процессы во многих случаях определяют общую скорость процесса электронного транспорта. Поэтому в настоящее время большую актуальность в изучении процессов переноса заряда в биосистемах приобрели исследования структурных микроскопических деталей релаксационных процессов, сопровождающих перенос заряда. В силу этого на современном этапе исследования молекулярных механизмов биологических процессов все больший вес приобретают численные методы квантовой химии и компьютерного моделирования. Ниже мы обсудим основные теоретические представления, лежащие в основе описания процесса переноса электрона. Некоторые иллюстративные расчеты мы проведем, используя в качестве примера подробно рассмотренную выше модель "ион водорода".

2.2.1 Формулировка проблемы. Локализованные состояния.

Прежде всего поясним понятие локализованного состояния. Интуитивно понятно, что состояние является локализованным в том случае, когда квантовая частица находится в пространственно ограниченной области. При этом волновая функция частицы вне этой области затухает с расстоянием по какому-либо закону, например, по экспоненциальному (2.62). Однако, существенное значение имеет соотношение между характерным линейным размером пространственной области локализации квантовой частицы (радиусом локализации) и характерным линейным размером рассматриваемой квантовой системы. Возьмем, например, молекулу бензола. Если нас интересует молекула как целое, то очевидно, что все ее электроны, в том числе и электроны верхней занятой молекулярной орбитали, сосредоточены в пространственной области, совпадающей с объемом, занимаемым этой молекулой. Другими словами, электроны локализованы в этой области пространства. Однако, если нас интересуют детали строения самой молекулы, то мы увидим, что электроны верхней занятой молекулярной орбитали не связаны жестко ни с одним ядром углеродного атома, входящего в структуру молекулы. Другими словами, эти электроны делокализованы в структуре молекулы, что делает их похожими на электроны проводимости в металлах (см. раздел 12.7).

Для случая многочастичной квантовой системы существует следующий образный пример, поясняющий понятие локализации. Предположим мы находимся в гористой местности, представляющей собой поверхность

потенциальной энергии многочастичной системы. Уровни высоты местности соответствуют уровням потенциальной энергии электронов. Эту гористую местность может заливать вода. При низком уровне в мелкой воде существуют только озера. Эти озера соответствуют локализованным состояниям электронов. Если уровень воды поднимется, то могут образоваться каналы, которые свяжут некоторые озера. Такая ситуация будет соответствовать состояниям частичной делокализации электронов. Полностью делокализованным состояние электронов становится тогда, когда образуется океан. Вершины гор, поднимающиеся из воды, будут являться центрами рассеяния для делокализованных электронов. И, наконец, если и вершины гор будут затоплены, то частица сможет двигаться где и как угодно - она будет свободной. В биологических системах мы имеем дело с ситуацией мелкой воды. Попасть из одного озера в другое частица может только туннельным образом.

Задача описания электронного транспорта в конденсированных средах с локализованными состояниями сводится к решению задачи переноса электрона от одного центра локализации к другому - от донора D к акцептору A . Отметим, что для биосистем этот процесс относится, как правило, к классу процессов межмолекулярного безызлучательно-го электронного переноса. Как уже говорилось, сложность этой задачи определяется тем, что в конденсированных средах процесс переноса электрона между двумя центрами локализации не является чисто электронным процессом. Он также включает в себя движение ядерной составляющей молекулярной системы, что проявляется в реализации различных релаксационных процессов, влияющих на скорость собственно электронного переноса. Процесс переноса электрона между локализованными состояниями можно представить в схематическом виде $D^-A \rightarrow DA^-$. Эта схема подразумевает, что многомерная поверхность (гиперповерхность) потенциальной энергии всей молекулярной системы имеет два минимума, соответствующих состояниям D^-A и DA^- системы. Переход между этими состояниями и означает пространственный перенос электрона на расстояние R от донора к акцептору.

Процесс переноса электрона между двумя локализованными состояниями D^-A и DA^- можно представить в виде кинетической схемы, как это делается для химической реакции



Прямая реакция $D^-A \rightarrow DA^-$ описывается константой скорости k_1 , а обратная $D^-A \leftarrow DA^-$ - константой скорости k_2 . Обозначим $n_1(t)$ и $n_2(t)$ заселенности первого D^-A и второго DA^- состояний соответственно. Тогда с константами скоростей в реакции (2.55) можно сопоставить

скорости перехода в двухуровневой системе. Это вполне резонно, т.к. в реальной системе конкретный туннельный переход всегда осуществляется между двумя уровнями. Какие это уровни зависит от различных условий, которые мы обсудим несколько позже.

В двухуровневой системе заселенности состояний удовлетворяют условию нормировки $n_1(t) + n_2(t) = 1$. Система кинетических уравнений имеет обычный вид

$$\begin{cases} \dot{n}_1 = -k_1 n_1 + k_2 n_2, \\ \dot{n}_2 = k_1 n_1 - k_2 n_2. \end{cases} \quad (2.56)$$

Точка обозначает дифференцирование по времени. Выберем начальные условия $n_1(0) = 1, \dot{n}_1(0) = k_1, n_2(0) = 0$. Решения этой системы находятся без труда

$$\begin{aligned} n_1(t) &= \frac{k_2}{k_1 + k_2} \left(1 + \frac{k_1}{k_2} \exp(-t/\tau) \right), \\ n_2(t) &= \frac{k_1}{k_1 + k_2} (1 - \exp(-t/\tau)), \end{aligned} \quad (2.57)$$

где $\tau = (k_1 + k_2)^{-1}$ - время релаксации. Реакция (2.55) будет практически необратимой при условии $k_1 \gg k_2$. Задача теории, таким образом, заключается в вычислении констант скоростей k_1 и k_2 , для чего надо определить вероятность туннельного перехода электрона от донора к акцептору. При рассмотрении модельной системы "ион водорода" мы определили частоты квантовых осцилляций и, по-существу, нашли значения этих констант. Для этой симметричной модели они равны друг другу (1.115) и (1.122), поэтому направленного (или необратимого) переноса электрона, как отмечалось, не происходит, а возникают квантовые осцилляции.

В реальных молекулярных системах, осуществляющих электронный транспорт, электронная энергия начального и конечного состояний, как правило, различна. Однако, энергия всей молекулярной системы должна сохраняться при осуществлении электронного переноса. Для этого в системе должны происходить другие молекулярные процессы, компенсирующие разность энергий начального и конечного электронных состояний системы. Одним из таких процессов является процесс колебательной релаксации, к рассмотрению механизма которого мы и переходим.

2.2.2 Электрон-колебательные взаимодействия.

Теория процесса колебательной релаксации электронного состояния молекул, основанная на рассмотрении механизмов электрон-колебательных взаимодействий, является наиболее разработанной с точки зрения применения математического аппарата. Выводы этой теории, сформулиро-

ванные в виде аналитических выражений для параметров электронных состояний молекулярных систем, находятся в хорошем согласии с экспериментальными наблюдениями и применимы к широкому классу электронных процессов - к электрон-колебательным спектрам молекул, к процессам электронного транспорта, к окислительно-восстановительным реакциям и др. В связи с этим данный раздел является основным в нашем рассмотрении.

Нашей задачей, как уже было отмечено в предыдущем разделе, является вычисление констант скоростей реакций прямого k_1 и обратного k_2 электронного переноса в кинетической схеме, описываемой системой уравнений (2.57), при условии выполнения энергетического баланса.

Постановка задачи. Запишем полный гамильтониан системы \hat{H}_{EN} в общем виде

$$\hat{H}_{EN} = \hat{T}_r + \hat{T}_R + V_E(\vec{r}) + V_N(\vec{R}) + W_{EN}(\vec{r}, \vec{R}), \quad (2.58)$$

где через \vec{r} и \vec{R} обозначены совокупности координат всех электронов и всех ядер, соответственно. Операторы кинетической энергии имеют вид

$$\hat{T}_r = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \frac{\partial^2}{\partial r_i^2}, \quad \hat{T}_R = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{j=1}^N \frac{1}{m_j} \frac{\partial^2}{\partial R_j^2}.$$

Операторы потенциальной энергии представим в общем виде, предположив только, что они могут быть записаны в виде суммы двухчастичных взаимодействий, которые сами зависят только от разности координат

$$V_E(r_{ij}) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|},$$

$$V_N(\vec{R}) = \frac{1}{2} \sum_{k \neq l} V_N(\vec{R}_k - \vec{R}_l), \quad W_{EN} = \sum_{i,k} W_{EN}(\vec{r}_i - \vec{R}_k),$$

где \vec{r}_i, \vec{R}_k - координаты электронов и ядер, а m и m_j - массы электрона и ядер, соответственно, e - элементарный заряд, V_E , V_N и W_{EN} - потенциальная энергия электрон - электронного, ядер - ядерного и электрон - ядерного взаимодействий, соответственно.

Очевидно, что в общем виде уравнение Шредингера с таким гамильтонианом решить невозможно. Необходимо сделать существенные упрощения. Первым шагом в этом упрощении будет переход к одноэлектронному приближению. Это возможно сделать, если переносится один электрон, а все остальные электроны системы достаточно жестко связаны со

своими ядерными центрами (корами). Тогда можно попытаться описать взаимодействие переносимого электрона со всеми остальными с помощью некоторого эффективного потенциала.

В качестве следующего шага выделим из энергий V_N и W_{EN} постоянную и переменную части. Для этого представим их в следующем виде

$$V_N(\vec{R}) = V_N^0(\vec{R}_0) + V_v, \quad (2.59)$$

где $V_N^0(\vec{R}_0)$ - потенциальная энергия ядер при условии, что они покоятся в своих положениях равновесия \vec{R}_0 , V_v - колебательная энергия молекулярной системы.

$$W_{EN}(\vec{r}, \vec{R}) = W_{EN}^0(\vec{r}, \vec{R}_0) + W_{el-v}, \quad (2.60)$$

где $W_{EN}^0(\vec{r}, \vec{R}_0)$ - энергия взаимодействия электронов с ядрами, покоящимися в своих положениях равновесия, W_{el-v} - энергия электрон-колебательного взаимодействия. Это взаимодействие, как будет видно из дальнейшего, определяет переходы между колебательными подуровнями системы в данном электронном состоянии.

Кроме этого, из общей потенциальной энергии системы мы выделим энергию V'_e , которая определяется электростатическим взаимодействием переносимого электрона с акцептором – небольшим молекулярным фрагментом, на котором локализуется электрон после квантового прыжка. Благодаря именно этому взаимодействию, которое обычно называют резонансным, электрон переходит с донора на акцептор. Выделение из общей потенциальной энергии рассматриваемой системы потенциала V'_e вытекает из представления о локализованных состояниях и, естественно, является модельным элементом для упрощения описания сложной молекулярной системы. Локализованное состояние электрона осуществляется благодаря взаимодействию всех частиц системы друг с другом и на потенциальной поверхности оно соответствует локальному минимуму (потенциальной яме). Такие потенциальные ямы для электрона существуют, по меньшей мере, в двух пространственных областях рассматриваемой молекулярной системы, одну из которых мы называем донором, а другую акцептором, хотя обе эти ямы и принадлежат единой молекулярной системе (супермолекуле). Когда электрон переходит из одной потенциальной ямы в другую, то вся система переходит из одного электронного состояния в другое. Первое из этих электронных состояний супермолекулы мы называем состоянием донора (состояние d), а другое - состоянием акцептора (состояние a). Обратим внимание на то важное обстоятельство, что эти электронные потенциальные ямы **не являются**

электронными термами. С понятием электронного терма мы встретимся ниже.

Локализованное состояние электрона описывается некоторой волновой функцией ψ , вид которой в подавляющем числе случаев заранее не известен. Для оценочных вычислений вид этой волновой функции можно предположить, основываясь на тех или иных физических соображениях. Если в системе существуют две (или больше) потенциальные ямы, то между ними всегда существует взаимодействие. Это взаимодействие мы и обозначаем V'_e . Точный вид этого взаимодействия, также как и вид точных волновых функций локализованного электрона, заранее не известен. Однако, исходя из некоторых общих соображений вид этого взаимодействия можно предположить. Таким образом, адекватность количественных, а, возможно, и качественных выводов из теоретического рассмотрения конкретных процессов существенным образом зависит от принятых допущений и предположений относительно ψ и V'_e . Однако, этот вопрос относится, говоря образно, к "отладке" соответствующих допущений. Принципиальная сторона теоретического описания при этом не меняется.

Если соответствующие предположения сделаны, то можно вычислить (или оценить) электронный матричный элемент перехода системы из одного электронного состояния в другое и, используя аппарат нестационарной теории возмущений ("золотое правило" Ферми (1.93)), определить вероятность перехода электрона из одной потенциальной ямы в другую (вероятность перехода электрона с донора на акцептор). Подчеркнем, что в приближении Борна - Оппенгеймера, а также при учете только колебательного движения ядер (гармоническое приближение), туннельный переход электрона осуществляется без какого - либо участия ядерного движения молекулярной системы. В данной ситуации ядра участвуют только в создании потенциальной ямы как таковой, но их движение не влияет на вероятность резонансного перехода электрона из одной ямы в другую. Эта вероятность полностью определяется резонансным взаимодействием V'_e . Движение (колебание) ядер необходимо для другого процесса - процесса "настройки" системы для резонансного туннелирования электрона. В данном приближении эти события - туннелирование электрона и создание условий для его осуществления - являются независимыми, т.к. в нашем приближении мы полагаем движения ядер и электронов независимыми (см. (2.46), (2.50)). В данной книге мы не будем обсуждать неадиабатическую теорию, т.к. для большинства биопроцессов адиабатическое приближение справедливо.

В качестве примера рассмотрим реакцию рекомбинации в цепи фотосинтеза, когда донором является восстановленная молекула хинона Q_A^- ,

а акцептором - положительно заряженная часть супермолекулы - димер бактериохлорофилла P^+ (см. Гл. 27 и 28). В этом случае в качестве потенциала V'_e естественно выбрать кулоновское взаимодействие между переносимым (избыточным) электроном и "дыркой" т.е. положительным точечным зарядом локализованным на акцепторе. Если "избыточный" электрон переходит на нейтральный донор (например, восстанавливает первичный хинон Q_A), то потенциал V'_e будет другим, например, его можно представить в виде электрон - дипольного взаимодействия и т.п. Основываясь на этих соображениях, мы предполагаем, что вид потенциала V'_e преимущественно определяется электростатическими взаимодействиями в системе. Если предположить, что $V'_e = 0$, то переноса электрона не будет вовсе (как бы интенсивно при этом ни двигались бы ядра супермолекулы). Равенство нулю этого потенциала будет соответствовать бесконечно высоким стенкам потенциальной ямы, в которой локализован электрон, и, следовательно, вероятность туннельного (и любого другого) выхода электрона из этой ямы будет равна нулю. Таким образом, еще раз подчеркнем, что перенос электрона от донора к акцептору (и обратно) осуществляется только благодаря взаимодействию **электрона** с донором и акцептором. Ядерные движения при этом полагаются замороженными (принцип Кондона). Состояния супермолекулы, соответствующие резонансным состояниям донора и акцептора, являются вырожденными, т.е. энергия системы (супермолекулы) одинакова в этих двух состояниях. Количественную роль ядерных движений в электронном транспорте мы выясним ниже. Из сказанного следует, что вычисление вероятности собственно электронного переноса между донором и акцептором представляет собой сложную задачу, которую аналитически точно решить невозможно, однако, используя те или иные модельные представления, можно сделать оценки этой величины. Справедливы или нет сделанные предположения можно будет сказать только из сопоставления расчетных значений с экспериментальными данными.

В связи со сказанным гамильтониан (2.58) представим в следующем виде

$$\hat{H}_{EN} = \hat{H}_{EN}^0 + \hat{T}_R + \hat{V}_v + \hat{W}_{el-v} + V'_e, \quad (2.61)$$

где

$$\hat{H}_{EN}^0 = \hat{T}_r + V_E(\vec{r}) + V_N(\vec{R}_0) + W_{EN}(\vec{r}, \vec{R}_0)$$

гамильтониан системы при условии, что ядра покоятся в своих положениях равновесия. Гамильтониан \hat{H}_{EN} определяет электронный энергетический спектр E_n^0 молекулярной системы.

Дальнейший анализ задачи предполагает следующие шаги. Сначала надо решить уравнение Шредингера с гамильтонианом \hat{H}_{EN}^0 для состоя-

ний D^-A и DA^- . Затем, используя адиабатическое приближение Борна - Оппенгеймера, выразить полные волновые функции системы в этих состояниях. Далее, используя получившиеся волновые функции, определить вероятности переходов системы между различными состояниями под действием операторов \widehat{W}_{el-v} и V'_e .

Первый шаг можно осуществить следующим образом. Используя различные вариации метода Хартри - Фока (здесь этот метод описывать не будем, отсылая читателя к многочисленной литературе), уравнение Шредингера

$$\hat{H}_{EN}^0 \psi = E^0 \psi$$

можно решить численно. При этом может быть получена весьма подробная информация об энергии системы, молекулярных орбиталях и распределении электронной плотности по орбиталям, т.е. об электронных волновых функциях. Естественнo предположить, что электрон переносится с верхней занятой молекулярной орбитали. Энергию этой орбитали в дальнейшем будем обозначать E_d^0 для состояния донора или E_a^0 для состояния акцептора. Эти энергии определяют электронные уровни системы для данного состояния без учета колебательной энергии ядер и энергии V'_e . Здесь уместно сказать, что расчетное значение энергии не всегда численно совпадает с экспериментальным значением. В этой связи значения энергий E_d^0 и E_a^0 лучше брать из экспериментальных данных, если таковые имеются.

Существенной проблемой при описании туннельного переноса является вопрос о параметрах области локализации электрона. Эту информацию содержит волновая функция системы. Например, волновая функция φ для основного состояния атома водорода имеет вид (1.21)

$$\varphi(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \exp(-r/a_0), \quad (2.62)$$

где $a_0 = \hbar^2/mc^2$ - боровский радиус. Эта функция спадает с увеличением расстояния по экспоненциальному закону. Расстояние a_0 , на котором эта функция уменьшается в e раз ($e \approx 2,718281828...$ - основание натурального логарифма), обычно называют радиусом локализации электрона. Как видим, в случае атома водорода радиус локализации совпадает с боровским радиусом. Как мы увидим ниже, радиус локализации электрона существенным образом влияет на вероятность туннельного перехода электрона из одной области локализации в другую.

Состояния переносимого электрона, соответствующие терму E_j , ($j = a, d$), являются локализованными, т.е. реализуются при наличии пространственно ограниченной потенциальной ямы, глубина которой превышает энергию электрона. Ширина этой потенциальной ямы на уровне

энергии электрона определяет пространственную область его локализации и характеризуется радиусом локализации a . Значение радиуса локализации электрона, как правило, не превышает 1 Å. Вне области локализации волновая функция ψ является затухающей. Во многих случаях это затухание является экспоненциальным, например, имеет вид затухающей экспоненты $\psi \sim A(r) \exp(-r/a)$, где $A(r)$ - степенная функция координат. Центры связывания электрона часто отстоят друг от друга на расстоянии R существенно превышающие радиус локализации электронного состояния и, следовательно, перекрывание волновых функций электрона, локализованного на доноре и акцепторе, определяется только их затухающими частями.

Дополнив гамильтониан \hat{H}_{EN}^0 членами $\hat{T}_R + \hat{V}_v$, мы, используя приближение Борна-Оппенгеймера для решения уравнения Шредингера, получим энергию и волновые функции системы в адиабатическом приближении. Выпишем их для интересующих нас состояний системы D^-A и DA^- . Начальное состояние D^-A - электрон локализован на доноре - характеризуется энергией

$$E_d(Q) = E_d^0 + \frac{1}{2} \sum_{\nu} M_{\nu} \Omega_{d\nu}^2 (Q_{\nu} - Q_{d\nu})^2, \quad (2.63)$$

где E_d^0 - чисто электронная энергия d-состояния (минимальное значение электронного терма), разность $|Q_{\nu} - Q_{d\nu}|$ - характеризует отклонения нормальных ядерных координат Q_{ν} от их положений равновесия $Q_{d\nu}$ в этом электронном состоянии, $\Omega_{d\nu}$ - частоты нормальных колебаний в d-состоянии, M_{ν} - приведенные массы нормальных колебаний ν - номер нормальной моды.

Полная волновая функция этого состояния системы (супермолекулы) выражается как произведение электронной волновой функции на ядерные волновые функции (2.50)

$$\Psi_{d\nu} = \psi_d \Phi_d \equiv \psi_d \prod_{\nu} \varphi_{d\nu}, \quad (2.64)$$

где посредством Φ_d мы обозначили произведение функций $\varphi_{d\nu}$, которые являются функциями нормальных гармонических осцилляторов вида (1.36).

Энергия состояния DA^- системы, когда электрон локализован на акцепторе (конечное состояние) имеет вид

$$E_a(Q) = E_a^0 + \frac{1}{2} \sum_{\nu} M_{\nu} \Omega_{a\nu}^2 (Q_{\nu} - Q_{a\nu})^2, \quad (2.65)$$

где E_a^0 - чисто электронная энергия системы в а-состоянии, т.е. энергия электронного терма в конечном состоянии за вычетом колебательной энергии, Q_{av} - равновесные положения ядер системы в этом состоянии, причем Q_{av} , вообще говоря, отличаются от Q_{dv} . Выражение (2.65) выписано в предположении, что приведенные массы нормальных осцилляторов M_ν не изменились, хотя частоты соответствующих нормальных колебаний Ω_{av} , вообще говоря, отличны от Ω_{dv} .

Волновая функция этого состояния выражается аналогично (2.64)

$$\Psi_{av} = \psi_a \Phi_a \equiv \psi_a \prod_{\nu} \varphi_{av}, \quad (2.66)$$

где Φ_a произведение функций φ_{av} , которые являются также функциями нормальных гармонических осцилляторов, но уже в новом электронном состоянии. Отметим, что функции φ_{dv} и φ_{av} неортогональны (т.е. $\int \varphi_{dv} \varphi_{av} \neq 0$), т.к. они относятся к различным электронным состояниям.

Вычисление вероятности перехода системы из одного электронного состояния в другое. Теперь нам необходимо вычислить вероятность перехода системы из состояния Ψ_{dv} в состояние Ψ_{av} . Этот переход осуществляется под действием взаимодействия V'_e , энергия которого, по предположению, является малой величиной по сравнению с энергиями E_d и E_a . Подчеркнем важную деталь. При обсуждении резонансного электронного переноса с донора на акцептор, обусловленного взаимодействием V'_e , мы полагали электронные состояния системы вырожденными. При этом мы не интересовались как такие состояния возникли. В общем случае электронные энергетические уровни $E_d^0 \neq E_a^0$. Создание условий для резонансного туннелирования электрона эквивалентно выполнению равенства энергий электронных термов $E_d = E_a$. Из выражений (2.63) и (2.65) легко видеть, что это условие можно выполнить, подбирая подходящие колебательные энергии системы. Здесь и проявляется роль ядерных движений, энергия которых используется для выполнения энергетического баланса (создания условий для резонансного туннелирования), т.к. полная энергия системы при электронном переносе должна сохраняться.

Для вычисления вероятности перехода воспользуемся теорией возмущений, ограничившись первым порядком, т.е. воспользуемся "золотым правилом" Ферми (1.93). Согласно этому правилу вероятность перехода в единицу времени (т.е. константа скорости кинетической схемы, рас-

смотренной выше (2.57)) определяется следующим образом

$$k_{da} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\nu, \nu'} P_{\nu} |(V'_e)_{\nu\nu'}^{da}|^2 \delta(E_{d\nu} - E_{a\nu'}), \quad (2.67)$$

где с учетом закона сохранения энергии (на это указывает δ - функция) производится усреднение по начальным состояниям системы и суммирование по конечным состояниям (т.к. теперь у электронных термов появляются колебательные подуровни). Взаимодействие V'_e выполняет ту же задачу, что и прежде - определяет вероятность туннелирования электрона, соответствующую переходу системы из d-начального в а-конечное электронное состояние, $(V'_e)_{\nu\nu'}^{da}$ - матричный элемент этого взаимодействия, детальную структуру которого мы рассмотрим ниже (2.76), P_{ν} - вероятность реализации ν -го начального колебательного состояния (больцмановский фактор усреднения). Используемые здесь индексы ν и ν' , для сокращения записи, содержат информацию как о номере нормальной колебательной моды, так и о количестве возбужденных в ней колебательных квантов. Обратим внимание на то, что величина k_{da} соответствует константе скорости k_1 реакции прямого переноса электрона в кинетической схеме (2.57).

Прежде чем переходить к вычислению вероятности перехода по формуле (2.67), необходимо сделать ряд замечаний и математических подготовок. Во-первых, при вычислении матричного элемента предполагается, что изменение состояния электрона (в нашем случае это перенос между локализованными состояниями) происходит при неизменном положении ядер. Это, так называемое, кондоновское приближение, означающее для нашего процесса, что в момент, когда электрон оказался на акцепторе (а-электронное состояние), ядра системы еще находятся в равновесных положениях, характерных для начального d-электронного состояния. Другими словами предполагается, что собственно туннельный переход электрона с донора на акцептор происходит мгновенно. Этот переход не следует путать с вероятностью его реализации. Вероятность может быть весьма малой величиной и ее значение определяет время жизни электрона на данном локальном центре. Однако когда реализуются необходимые условия сам процесс квантового прыжка происходит практически мгновенно. Во-вторых, учет движения ядер производится в гармоническом приближении, когда пренебрегается оператором неадиабатичности (2.44), т.е. в приближении Борна - Оппенгеймера (см. раздел 13.1.3). В-третьих, полагается, что единственным следствием электронного перехода для ядерной подсистемы является сдвиг равновесного положения нормальных координат. При этом пренебрегается возможными

изменениями собственных частот и, вообще, самой системы нормальных координат.

Первые два допущения основаны на разложении энергии системы и ее волновых функций по малому параметру $\eta = (m_e/M)^{\frac{1}{4}}$, где m_e - масса электрона, а M - масса ядра (см. раздел 13.1.3 "Адиабатическое приближение"). Третье допущение является произвольным, т.к. оно не основано на разложении по малому параметру η . Его используют исключительно ради упрощения математических вычислений, которые, в противном случае, представляли бы значительные трудности.

Перенос электрона с донора на акцептор соответствует переходу системы из состояния $\Psi_{d\nu}$ в состояние $\Psi_{a\nu'}$. Как уже отмечалось выше, электронные энергии в этих состояниях, как правило, различны, т.е. разность $\Delta E^0 = E_d^0 - E_a^0 \neq 0$. Величина ΔE^0 может быть как положительной, так и отрицательной. Вместе с тем, при переносе электрона полная энергия системы должна сохраняться. Это означает, что перенос электрона происходит при условии

$$E_d(Q) = E_a(Q),$$

т.е. разность электронных энергий компенсируется колебательной энергией системы. Это равенство не означает, что перенос электрона возможен только в точке пересечения термов. Необходимо только чтобы энергии электрон - колебательных состояний до и после переноса были одинаковыми. При переносе электрона молекулярная система переходит из какого-то колебательного состояния $d\nu$ начального электронного состояния (чаще всего из основного) в какое-то колебательное состояние $a\nu'$ конечного электронного состояния. Следовательно, для определения вероятности перехода необходимо усреднить начальное электронное состояние по колебательным состояниям. После туннельного переноса электрона система переходит на новый электронный терм. При этом она часто оказывается на достаточно высоко возбужденном колебательном подуровне ν' этого терма, т.е. в неравновесном состоянии $a\nu'$. Переход в равновесное колебательное состояние осуществляется благодаря взаимодействию с термостатом. Как правило переход в равновесное состояние связан с передачей термостату избытка энергии. В этом случае система будет переходить в равновесное колебательное состояние спускаясь, как "по ступенькам по колебательным подуровням электронного терма.

Энергия реорганизации, оператор электрон-колебательного взаимодействия. Этот раздел имеет важное значение для понимания широко используемых в теории электронного транспорта понятий энер-

гии реорганизации среды и механизма электрон - колебательных взаимодействий. Здесь существенным образом используются теории квантового гармонического осциллятора и адиабатического приближения. Мы рекомендуем читателю еще раз просмотреть эти разделы (12.2.1 и 13.1.3). В качестве иллюстративного материала мы будем использовать рис. 13.2.2.

Согласно принципу Кондона, туннельный переход электрона с донора на акцептор (при реализации всех необходимых условий) произошел "мгновенно" т.е. система "мгновенно" перешла в новое электронное а-состояние, а ядра системы остались при этом пока в прежних положениях, соответствующих d-состоянию. Выразим энергию системы, находящуюся в конечном электронном состоянии (а-состоянии), при условии, что ядра находятся в положениях, соответствующих их равновесным значениям в начальном d-электронном состоянии. Понятно, что в таком а-электронном состоянии ядерная конфигурация системы деформирована, а сама система находится в неравновесном состоянии. Последующая эволюция системы заключается в переходе упругой энергии этой деформации в тепловую форму, т.е. в колебательные степени свободы системы.

Составим разность энергий конечного (2.65) и начального (2.63) состояний системы

$$\Delta E = E_a - E_d = \Delta E^0 + \frac{1}{2} \sum_{\nu} M_{\nu} \Omega_{a\nu}^2 (Q_{\nu} - Q_{a\nu})^2 - \frac{1}{2} \sum_{\nu} M_{\nu} \Omega_{d\nu}^2 (Q_{\nu} - Q_{d\nu})^2. \quad (2.68)$$

Здесь индекс ν нумерует нормальные моды, причем мы полагаем, что система нормальных колебательных координат не меняется при изменении электронного состояния системы. Обозначим для каждой нормальной координаты Q_{ν} разность между равновесными значениями в конечном $Q_{a\nu}$ и начальном $Q_{d\nu}$ состояниях

$$\Delta Q_{\nu} = Q_{a\nu} - Q_{d\nu}.$$

Подставив в (2.68) вместо $Q_{a\nu}$ сумму $Q_{a\nu} = Q_{d\nu} + \Delta Q_{\nu}$, раскрыв, затем, квадрат разности $[(Q_{\nu} - Q_{d\nu}) - \Delta Q_{\nu}]^2$ и сгруппировав члены, представим это выражение в виде

$$\begin{aligned} \Delta E = & \Delta E^0 + \frac{1}{2} \sum_{\nu} M_{\nu} \Omega_{a\nu}^2 (\Delta Q_{\nu})^2 - \\ & - \sum_{\nu} M_{\nu} \Omega_{a\nu}^2 (Q_{\nu} - Q_{d\nu}) \Delta Q_{\nu} + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\nu} M_{\nu} (\Omega_{a\nu}^2 - \Omega_{d\nu}^2) (Q_{\nu} - Q_{d\nu})^2. \end{aligned} \quad (2.69)$$

Обратим внимание на то, что второй член справа от равенства в этом выражении представляет собой энергию равную сумме энергий нормаль-

ных осцилляторов, смещенных из своих равновесных положений, соответствующих а-электронному состоянию, в положения, соответствующие положениям равновесия в d-состоянии, т.к. $\Delta Q_\nu = Q_{av} - Q_{dv}$. Эта энергия представляет собой энергию упругой деформации молекулярной системы и называется энергией реорганизации

$$E_r = \frac{1}{2} \sum_{\nu} M_{\nu} \Omega_{av}^2 (\Delta Q_{\nu})^2. \quad (2.70)$$

Используем безразмерные операторы смещения нормальных координат (см. (1.25)) и представим их через операторы рождения \hat{a}^+ и уничтожения \hat{a} колебательных квантов (1.46). Тогда выражение (2.69) можно представить в виде

$$\begin{aligned} \Delta E = & \Delta E^0 + \frac{1}{2} \sum_{\nu} \hbar \Omega_{\nu} (\Delta_{\nu})^2 - \\ & - \sum_{\nu} \hbar \Omega_{av} (\Omega_{av}/2\Omega_{dv})^{1/2} \Delta_{\nu} (\hat{a}_{\nu}^+ + \hat{a}_{\nu}) + \\ & + \sum_{\nu} \frac{\hbar \Omega_{dv}}{4} \left(\left(\frac{\Omega_{av}}{\Omega_{dv}} \right)^2 - 1 \right) (\hat{a}_{\nu}^+ + \hat{a}_{\nu})^2, \end{aligned} \quad (2.71)$$

где величина безразмерного сдвига между равновесными положениями ядер дается выражением

$$\Delta_{\nu} = \sqrt{M_{\nu} \Omega_{av} / \hbar} \Delta Q_{\nu}. \quad (2.72)$$

(см. процедуру перехода к безразмерным координатам в разделе 12.2.1. "Гармонический осциллятор").

Последние два члена выражения (2.71) мы представили в операторной форме. Эти члены являются переменной частью данной разности энергий, т.к. зависят от значений нормальных координат (см. (2.69)). Эти координаты мы выразили через операторы рождения и уничтожения колебательных квантов. Благодаря этим операторам происходит энергообмен между осцилляторами и окружающей средой (термостатом) и, следовательно, происходит переход системы в равновесное колебательное состояние. Выпишем этот оператор электрон - колебательного взаимодействия

$$\begin{aligned} W_{el-v} = & \sum_{\nu} \hbar \Omega_{av} (\Omega_{av}/2\Omega_{dv})^{1/2} \Delta_{\nu} (\hat{a}_{\nu}^+ + \hat{a}_{\nu}) + \\ & + \sum_{\nu} \frac{\hbar \Omega_{dv}}{4} \left(\left(1 - \frac{\Omega_{av}}{\Omega_{dv}} \right)^2 \right) (\hat{a}_{\nu}^+ + \hat{a}_{\nu})^2. \end{aligned} \quad (2.73)$$

Использование оператора электрон-колебательного взаимодействия в виде (2.73) связано с большими математическими трудностями. Поэтому

для упрощения полагают, что частоты колебаний молекулярной системы $\Omega_{n\nu}$ не зависят от ее электронного состояния, т.е. принимается условие $\Omega_{d\nu} = \Omega_{a\nu} = \Omega_\nu$, тогда второй член в (2.73) становится равным нулю, а первый член, благодаря тому, что отношений частот становится равным единице, принимает более простой вид

$$W_{el-v} = \sum_{\nu} \lambda_{\nu} (\hat{a}_{\nu}^{+} + \hat{a}_{\nu}). \quad (2.74)$$

где введено обозначение $\lambda_{\nu} = \hbar \Omega_{\nu} \Delta_{\nu} / \sqrt{2}$. Этот оператор мы используем ниже при рассмотрении процесса релаксации системы по колебательным состояниям (раздел 13.2.3.). Отметим, что использованный здесь способ введения оператора электрон - колебательного взаимодействия не является единственно возможным. Преимущество этого метода состоит, во-первых, в наглядности, а во-вторых, в том, что параметр λ_{ν} , характеризующий интенсивность электрон - колебательных взаимодействий, был получен без дополнительных предположений.

Первые два члена разности энергий (2.71) являются постоянными для данного перехода системы между состояниями. Разность $\Delta E^0 = E_a^0 - E_d^0 < 0$ представляет собой разность электронных энергий конечного и начального состояний системы. По своему смыслу это есть разность свободной энергии процесса электронного переноса ΔG . Заметим, что в литературе часто под ΔE^0 понимают обратную разность $E_d^0 - E_a^0$. В этом случае будет выполняться равенство $\Delta E^0 = -\Delta G$. Энергия реорганизации системы, т.е. энергия необходимая для перестройки равновесной конфигурации ядерной подсистемы молекулы при ее переходе из состояния Ψ_d в состояние Ψ_a в безразмерных переменных принимает следующий вид

$$E_r = \frac{1}{2} \sum_{\nu} \hbar \Omega_{\nu} (\Delta_{\nu})^2. \quad (2.75)$$

Отметим еще раз, что по своему смыслу энергия реорганизации равна работе, необходимой для сдвига ядер из равновесных положений в а-электронном состоянии к положению равновесия этих ядер, которые они занимают в d-электронном состоянии.

Величинам ΔE_0 и E_r можно дать наглядную графическую иллюстрацию, используя выражения для энергий начального (2.63) и конечного (2.65) состояний (рис.13.5). На этом рисунке представлено сечение электрон-колебательных термов начального и конечного состояний системы вдоль некоторой нормальной координаты Q_{ν} .

После этих предварительных определений обратимся к вычислению матричного элемента, определяющего вероятность перехода системы из состояния донора в состояние акцептора.

Фактор Франка - Кондона. Обратимся к формуле (2.67). Матричный элемент $(V'_e)_{\nu\nu'}^{da}$, с учетом волновых функций (2.64) и (2.66), имеет вид

$$(V'_e)_{\nu\nu'}^{da} = \int \Psi_{a\nu'} V'_e \Psi_{d\nu} dr dQ, \quad (2.76)$$

где r - электронные координаты и интегрирование производится по всему пространству, Q - нормальные координаты осцилляторов и интегрирование производится по всему конфигурационному пространству.

Оператор возмущения V'_e по определению действует только на электронные функции ψ_j , поэтому квадрат модуля матричного элемента (2.76) можно представить в виде

$$|V_{\nu\nu'}^{da}|^2 = \left| \int_{(r)} \psi_a^* V'_e \psi_d dr \right|^2 \left| \int_Q \Phi_a^* \Phi_d dQ \right|^2 \equiv |V'_e|^2 F_{da}. \quad (2.77)$$

Здесь для квадрата электронного матричного элемента введено обозначение $|V'_e|^2$, а также введено обозначение

$$F_{da} = \left| \int_Q \Phi_a^* \Phi_d dQ \right|^2.$$

Величина F_{da} - это так называемый фактор Франка - Кондона, который есть квадрат интеграла перекрытия колебательных волновых функций молекулярной системы. Используя функции (2.64) и (2.66), фактор Франка - Кондона представим в виде произведения факторов для каждого нормального колебания. Для этого мы расшифруем индекс ν , введенный в (2.67) - теперь индекс k нумерует нормальные моды, а индексы ν_k и ν'_k соответствуют числу возбужденных колебательных квантов (номер колебательного уровня) этой моды в начальном и конечном электронных состояниях. Тогда

$$\begin{aligned} F_{da} &= \left| \int \Phi_{a\nu'}^* \Phi_{d\nu} dQ \right|^2 = \\ &= \prod_k \left| \int \varphi_{d\nu_k}(Q_k - \Delta Q_k^0/2) \varphi_{a\nu'_k}(Q_k + \Delta Q_k^0/2) dQ_k \right|^2. \end{aligned} \quad (2.78)$$

Здесь волновые функции нормальных осцилляторов молекулярной системы $\varphi_{d\nu_k}$ и $\varphi_{a\nu'_k}$ представлены в системе координат удобной для интегрирования, а именно начало координат для каждой нормальной моды помещено в точку $Q_k^0 = \Delta Q_k^0/2$.

Теперь, согласно (2.67), проведем усреднение по начальным состояниям системы. Введем обозначение $v_k = \nu'_k - \nu_k$ - разность между числом возбужденных колебательных квантов в k -й нормальной моде в конечном и начальном состояниях системы (см. рис.13.5). Забегая вперед скажем, что в одномодовом приближении энергия $v_k \hbar \Omega_k = \Delta E^0 = -\Delta G$. Для процедуры усреднения воспользуемся распределением Больцмана, согласно которому вероятность нахождения осциллятора в состоянии ν_k имеет вид

$$P_{n_k} = n_k^{\nu_k} (1 - n_k), \quad (2.79)$$

где $n_k = \exp(-\hbar \Omega_k / k_b T)$. Легко, показать, что для гармонического осциллятора (эквидистантный энергетический спектр) вероятность достижения энергии $\nu \hbar \Omega$ (ν - номер уровня) действительно определяется выражением (2.79).

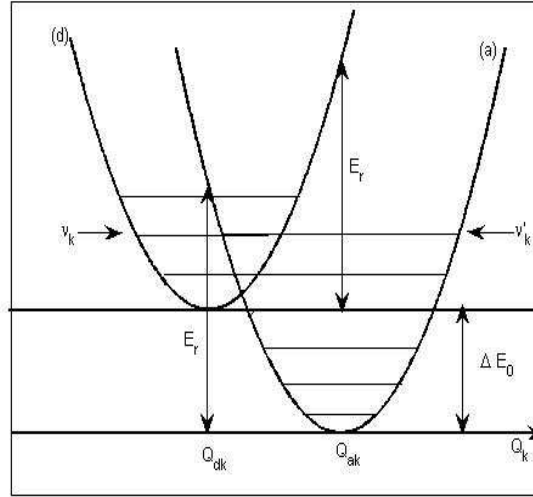


Рис. 2.5: Схема сечения поверхности потенциальной энергии молекулярной системы вдоль некоторой нормальной координаты Q_k . Для лучшего пояснения величины v_k колебательные подуровни термов в состояниях d и a изображены для случая энергетического резонанса. Обозначены величины $\Delta E_0 = E_d^0 - E_a^0$ - разность электронных энергий этих состояний, которая определяет разность свободной энергии процесса и $\Delta E_0 = -\Delta G$, E_r - энергия реорганизации среды. Переход с терма d на терм a не изменяет нормальной колебательной моды, но при этом меняется занимаемый электроном колебательный подуровень $\nu_k \rightarrow \nu'_k$ и, следовательно $\nu'_k - \nu_k = v_k$.

Суммирование по начальным состояниям производится для каждого нормального осциллятора. В результате для усредненного фактора

Франка - Кондона получим выражение

$$W_v \equiv \langle F_{da} \rangle = \prod_k W_{v_k} = \prod_k (1 - n_k) \sum_{\nu_k=0}^{\infty} n_k^{\nu_k} |\langle \nu_k + v_k | \nu_k \rangle|^2, \quad (2.80)$$

где для краткости записи введено обозначение

$$|\langle \nu_k + v_k | \nu_k \rangle|^2 = \left| \int \varphi_{a(\nu_k+v_k)}(Q_k - \Delta Q_k^0/2) \varphi_{d\nu_k}(Q_k + \Delta Q_k^0/2) dQ_k \right|^2.$$

Рассмотрим сначала случай когда $v_k \geq 0$. Записав функции φ_j в явном виде через полиномы Эрмита (см. (1.36)) и воспользовавшись формулой (7.377) из справочника Градштейна и Рыжика⁴, получим для квадрата интеграла перекрывания следующее выражение

$$|\langle \nu_k + v_k | \nu_k \rangle|^2 = e^{-\Delta_k^2} \frac{\nu_k!}{(\nu_k + v_k)!} \Delta_k^{2v_k} |L_{\nu_k}^{v_k}(\Delta_k^2)|^2, \quad (2.81)$$

где L_n^m - полиномы Лагерра, $\Delta_k = (M_k \Omega_k / 2\hbar)^{1/2} \Delta Q_k^0$ - безразмерное смещение положения равновесия (см. (2.72)).

Подставим (2.81) в (2.80) и проведем суммирование, используя формулу (8.976.1) из того же справочника⁴, получим

$$\langle F_{da} \rangle \equiv W_v = \prod_k \exp \left(-\Delta_k^2 \frac{1+n_k}{1-n_k} \right) n_k^{-v_k/2} I_{v_k} \left(\frac{2\Delta_k^2 n_k^{1/2}}{1-n_k} \right), \quad (2.82)$$

где I_{v_k} - функции Бесселя чисто мнимого аргумента (или, иначе, функции Инфельда). Выражение $\frac{2\Delta_k^2 n_k^{1/2}}{1-n_k}$ - является аргументом этой функции. Для случая $v_k < 0$ получается идентичное выражение, за исключением того, что функции Бесселя имеют вид I_{-v_k} . Однако, т.к. v_k является целым числом, то имеет место равенство $I_{v_k} = I_{-v_k}$. Поэтому выражение (2.82) справедливо для любых v_k .

Заметим, что используя больцмановский фактор $n_k = \exp(-\hbar \Omega_k / k_b T)$, выражения, входящие в аргументы экспоненциальной функции и функции Инфельда в (2.82), можно представить в виде более удобном для анализа температурной зависимости константы скорости электронного переноса (мы их используем ниже)

$$\begin{aligned} \frac{1+n_k}{1-n_k} &= cth \left(\frac{\hbar \Omega_k}{2k_b T} \right). \\ \frac{2n_k^{1/2}}{1-n_k} &= sh^{-1} \left(\frac{\hbar \Omega_k}{2k_b T} \right). \end{aligned} \quad (2.83)$$

⁴И.С. Градштейн, И.М. Рыжик. Таблицы интегралов, сумм и рядов. М.: Физматгиз, 1963. - 1108 с.

Формула (2.82) представляет собой усредненный по начальным состояниям системы фактор Франка - Кондона и является основной формулой теории электрон-колебательных взаимодействий. Эта формула неоднократно выводилась различными методами. Одним из первых такой подход применил Пекар (Пекар С.И., 1953) для описания спектров люминесценции примесных центров в кристаллах. Затем этот подход был успешно применен для описания формы спектральных полос поглощения и излучения молекул, а затем и для построения теории процессов безызлучательной релаксации энергии возбужденных электронных состояний в молекулах. Позднее эта теория была использована для описания электрон-транспортных процессов в молекулярных системах, в том числе и в биологических молекулярных структурах. В силу того, что Джортнер (Jortner J., 1976), по-видимому, одним из первых применил эту теорию для описания процессов электронного переноса в биологических системах, в биологической литературе, посвященной процессам электронного транспорта, формула (2.82) известна как формула Джортнера.

Усредненный по начальным состояниям фактор Франка - Кондона W_v представляет собой вероятность перехода молекулярной системы из начального электронного состояния в конечное с изменением совокупности колебательных квантовых чисел v . Теперь, подставив формулу (2.77) с учетом (2.82) в формулу (2.67), выпишем окончательное выражение для константы скорости переноса электрона с донора на акцептор

$$k_{da} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_e'|^2 \sum_{v=-\infty}^{\infty} W_v \delta(E_d - E_a). \quad (2.84)$$

Вычисление электронного матричного элемента $|V_e'|$, входящего в это выражение, мы проведем после обсуждения температурной зависимости величины W_v . Здесь отметим, что дельта функция позволяет выбрать из всевозможных значений W_v только такие, при которых энергия системы до и после переноса электрона равны, т.е. когда выполнено равенство $E_d = E_a$ (соблюдается закон сохранения энергии). Выполнение процедуры такого выбора и означает суммирование по конечным состояниям.

Суммирование по конечным состояниям. Представим здесь качественные рассуждения. Колебательная энергия системы E_{vibr} в данном электронном состоянии за вычетом энергии нулевых колебаний, т.е. за вычетом энергии основного колебательного состояния (см. раздел

12.2.1. "Гармонический осциллятор"), представляется выражением

$$E_{vibr} = \sum_{\nu} \hbar \Omega_{\nu} N_{\nu},$$

где N_{ν} - число колебательных квантов в ν -ой нормальной моде. Каждый нормальный осциллятор обладает эквидистантным энергетическим спектром с расстоянием между соседними уровнями равным $\hbar \Omega_{\nu}$. Число колебательных квантов N_{ν} в каждой нормальной моде, в принципе, может быть любым $0 \leq N_{\nu} \leq \infty$. Сумма E_{vibr} соответствует суперпозиции энергетических уровней нормальных мод молекулярной системы при всевозможных комбинациях чисел заполнения N_{ν} . Минимальное расстояние между энергетическими уровнями этой суперпозиции будет $\Delta \varepsilon_{min} \leq \hbar \Omega_{min}$, где Ω_{min} - частота нормального колебания, вносящего минимальный вклад в энергию электронного терма. Следовательно, оценка величины энергетической плотности конечных состояний имеет вид

$$\rho \simeq \frac{1}{\hbar \Omega_{min}}.$$

Частоту Ω_{min} , в свою очередь, можно оценить из следующих соображений. Низкочастотные колебательные моды соответствуют продольным акустическим фононам - звуковым волнам. Волны, которые еще могут вызвать в молекулярной системе неоднородную деформацию и, тем самым, изменить энергию электронного терма, должны иметь длину волны порядка линейных размеров этой молекулярной системы. Более длинные волны такой деформации практически не создают, смещая молекулярную систему как целое. Обозначим характерный размер молекулярной системы d_s . Тогда для интересующей нас частоты колебаний получим выражение

$$\Omega_{min} \simeq \frac{2\pi c_s}{d_s},$$

где c_s - скорость звука. Плотность конечных состояний принимает вид

$$\rho \simeq \frac{d_s}{2\pi \hbar c_s},$$

а для константы скорости прямой реакции переноса электрона получаем выражение, в котором проведено суммирование по конечным состояниям

$$k_1 \equiv k_{da} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{|V'_e|^2}{\hbar \Omega_{min}} W_v = \left| \frac{V'_e}{\hbar} \right|^2 \frac{d_s}{c_s} W_v. \quad (2.85)$$

В результате этой реакции, как мы уже говорили выше, электрон попадает на какой-то N -й, возможно высоко возбужденный, колебательный подуровень конечного электронного терма E_a . Возможны два сценария дальнейшей эволюции этого состояния - либо электрон туннелирует обратно на донор, либо в результате колебательной релаксации он перейдет на основной колебательный уровень нового терма и локализуется на акцепторе.

2.2.3 Распад возбужденного состояния квантовых систем.

Рассмотрим эволюцию электронного состояния системы после того, как электрон перешел на акцептор. Если бы после перескока электрона в системе ничего не происходило (т.е. система была бы заморожена), то электрон вернулся бы обратно на донор с такой же скоростью и в системе возникли бы квантовые осцилляции. Однако заселение электронном высокого колебательного подуровня электронного терма означает создание в системе неравновесной ситуации, т.к. средние положения ядер еще соответствуют равновесным положениям, характерным для исходного d-электронного состояния системы. Следовательно после квантового прыжка электрона начинается процесс релаксации - процесс установления равновесия в системе, который осуществляется благодаря электрон - колебательным взаимодействиям и протекает с определенной скоростью. Если скорость релаксационного процесса превышает скорость квантового прыжка электрона, то процесс переноса может стать необратимым, т.к. за время пребывания на акцепторе электрон успеет рассеять часть своей энергии в колебания и, следовательно, перейти обратно на донор ему станет труднее. Таким образом от скорости релаксационного процесса будет зависеть константа скорости обратной реакции k_2 (2.56), т.е. обратного переноса электрона с акцептора на донор. Очевидно, что эффективность обратного переноса электрона определяется соотношением между временем жизни электрона на акцепторе и характерным временем электрон-колебательной релаксации. Время жизни электрона на акцепторе $\tau_e \simeq k_2^{-1}$. Если $\tau_e \ll \tau_r$, где τ_r - характерное время распада возбужденного электрон-колебательного состояния, то направленного переноса не будет, возникнут квантовые осцилляции. В обратном случае, когда $\tau_e \gg \tau_r$, электрон успеет за время жизни на акцепторе рассеять избыток своей энергии, опустившись на основной подуровень электронного терма E_a . Если $E_a^0 < E_d^0$, то константа скорости обратного переноса пропорциональна больцмановскому фактору $k_2 \sim \exp(-\Delta E^0/k_b T)$, где

$\Delta E^0 = E_d^0 - E_a^0$, и, следовательно, k_2 может стать весьма малой величиной по сравнению с k_1 .

Переходы в гармоническом осцилляторе. Для исследования вопроса о скорости колебательной релаксации рассмотрим переходы между состояниями в квантовом гармоническом осцилляторе. Согласно нестационарной теории возмущений вероятность перехода системы из одного состояния в другое в единицу времени под действием не зависящего от времени возмущения определяется выражением (1.93) (первый порядок теории возмущений – "золотое правило" Ферми). Рассмотрим переходы в гармоническом осцилляторе под действием оператора \hat{x} – оператора координаты. Такой оператор называют также оператором дипольного момента, а соответствующие переходы – дипольными переходами. Эта терминология позаимствована из теории оптических спектров, где при описании электронного возбуждения атомов (или молекул) в поле электромагнитной волны потенциал электрического поля представляют в виде $\phi(x) = Ex$ (E – напряженность электрического поля, x – координата). Энергия электрона в таком поле, которую рассматривают в качестве возмущения, есть $V = e\phi = Eex$, где $ex = \mu_x$ имеет смысл дипольного момента (x – компонента).

Вычислим для гармонического осциллятора матричные элементы, определяющие вероятность перехода из состояния ψ_n в состояние ψ_m

$$x_{nm} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_m x \psi_n dx.$$

Действие оператора \hat{x} на волновую функцию гармонического осциллятора можно рассчитать, используя выражение (1.40), где $\xi = x/x_0$ (x_0 – амплитуда нулевых колебаний (см. (1.26) и (1.37)). Используя явный вид волновых функций гармонического осциллятора (1.36) и учитывая, что эти функции являются ортонормированными (1.11), легко показать, что отличными от нуля значениями дипольных матричных элементов будут следующие

$$x_{n-1,n} = x_0 \sqrt{\frac{n}{2}},$$

$$x_{n+1,n} = x_0 \sqrt{\frac{n+1}{2}},$$

Таким образом, дипольные переходы в гармоническом осцилляторе возможны лишь между соседними уровнями и правила отбора для таких

переходов имеют вид

$$\Delta n = n - n' = \pm 1.$$

В гармоническом осцилляторе возможны также квадрупольные переходы, совершающиеся под действием квадрупольного оператора, который пропорционален квадрату координаты. Для квадрупольных переходов правила отбора следующие $\Delta n = 0, \pm 2$. Заметим, что оператор W_{el-v} (2.74) является дипольным оператором. Действительно, как видно из выражения (2.69), мы выразили координату смещения $Q_\nu - Q_{d\nu} = x$ (т.е. оператор дипольного перехода) через операторы рождения и уничтожения фононов (колебательных квантов), согласно формуле (1.46). В связи с тем, что мы пренебрегли изменением частот при переходе системы из одного состояния в другое, оператор квадрупольного момента обратился в нуль (см. последнее слагаемое в (2.73)).

Полагая оператор дипольного перехода W_{el-v} малой величиной, воспользуемся теорией возмущений для оценки времени перехода осциллятора из состояния $|n\rangle$ в состояние $|n-1\rangle$ под действием этого оператора. Согласно "золотому правилу" Ферми, получим

$$\frac{1}{\tau_\nu} = \frac{2\pi}{\hbar} |W_{n-1,n}^\nu|^2 \delta(\hbar\Omega_\nu - \Delta\varepsilon).$$

Используя матричные элементы для дипольных переходов гармонического осциллятора и учитывая явный вид коэффициентов λ_ν , получим оценочное выражение для времени перехода гармонического осциллятора с n -го возбужденного уровня на $n-1$

$$\tau_n \simeq \frac{1}{\pi n \Omega_\nu}. \quad (2.86)$$

Отсюда видно, что время перехода между уровнями гармонического осциллятора обратно пропорционально номеру уровня n и частоте осциллятора Ω_ν . Если гармонический осциллятор в начальный момент времени находился в возбужденном состоянии N , то переход его на основной уровень под действием дипольного оператора представляется в виде последовательных переходов на все более низко лежащие уровни. Полное время перехода найдется как сумма

$$\tau = \sum_{n=1}^N \tau_n = \frac{1}{\pi \Omega_\nu} \sum_{n=1}^N \frac{1}{n}.$$

Для $n=1$ и $\Omega_\nu \sim 10^{13} \text{с}^{-1}$ получим оценку времени $\tau_1 \sim 3 \cdot 10^{-14} \text{с}$. Эта оценка показывает с какой скоростью совершаются переходы в гармоническом осцилляторе под действием возмущения.

Отметим, что в нашем рассмотрении, оператор W_{el-v} при больших частотах и/или больших смещениях может представлять существенную величину. Поэтому теория возмущений может оказаться не применимой. Для строгого рассмотрения следует перенормировать этот оператор соответствующим выбором начального уровня отсчета энергии системы. Мы не будем здесь этого делать. Кроме этого заметим, что оператор W_{el-v} определяет не внешнее воздействие на систему, а отражает релаксационный процесс, протекающей внутри системы. Это следует из способа введения этого оператора (2.69) и (2.71). С точки зрения внешнего наблюдателя наша система самопроизвольно (спонтанно) перейдет из возбужденного состояния в основное. Другими словами, благодаря этому взаимодействию возбужденное состояние нашей системы не будет являться стационарным состоянием, а будет иметь конечное время жизни, т.е. затухать с течением времени. В результате через некоторое время система перейдет в равновесное состояние.

Распад возбужденных состояний квантовых систем. Для квантовых систем существует возможность спонтанного перехода из возбужденного состояния в более низкое энергетическое состояние. Причина этого заключается в невозможности полной изоляции системы от внешнего мира, так что возбужденные состояния, видимо, не являются строго стационарными. Их называют квазистационарными и характеризуют некоторым законом распада $L(t)$.

Заметим, что эта проблема тесно переплетается со спектроскопической проблемой определения формы линии излучения (поглощения) квантовых объектов. Измерение энергии состояния системы должно проводится за время, не превышающее время жизни τ квантовой системы в этом состоянии (иначе само состояние исчезнет). Следовательно, точность определения энергии состояния, согласно соотношению неопределенностей, принципиально не может превзойти погрешность $\Delta E \geq \hbar/\tau$. Эта принципиальная неточность определения энергии состояния приводит к разбросу наблюдаемых частот перехода $\Delta\omega = \tau^{-1}$. Спонтанное излучение (т.е. излучение при отсутствии внешних воздействий) определяется собственным временем жизни возбужденного состояния, а наблюдаемая при этом неопределенность частоты $\Delta\omega$ называется естественной шириной спектральной линии. Естественное время жизни возбужденного состояния изолированного атома составляет примерно 10^{-8} с. Понятно, что если система (атом) находится в среде, то время жизни возбужденного состояния будет существенно меньше благодаря взаимодействию этой системы с окружением.

В квантовой механике решение вопроса о затухании возбужденных состояний, по сути, аналогично задаче об излучении классического затухающего осциллятора. Введем функцию $L(t)$, которая определяет вероятность того, что через время t система все еще будет находиться в данном возбужденном состоянии. При достаточно больших временах по сравнению с периодом $T = h/E$, характерным для осцилляций полной волновой функции данного возбужденного состояния, закон распада (или затухания) этого состояния полагается экспоненциальным

$$L(t) = \exp(-\Gamma t), \quad (2.87)$$

где величина Γ^{-1} называется временем жизни возбужденного состояния.

Рассматривая ансамбль одинаковых частиц, мы будем наблюдать процесс дезактивации возбуждения, аналогичный процессу ядерного распада. Другими словами, скорость распада будет пропорциональна числу частиц. Предполагая, что среднее по времени равно среднему по ансамблю (эргодичность системы), мы применяем этот же закон и для описания распада возбужденного состояния одной частицы.

Теоретическое рассмотрение проведем на примере двухуровневой системы. Для этого воспользуемся системой уравнений (1.84). Чтобы убрать диагональные матричные элементы, перенормируем коэффициенты a_j также, как это сделано в (1.87), сохранив при этом строчные буквы для обозначения коэффициентов. Кроме этого, примем начальное условие $a_2(0) = 1, a_1(0) = 0$, т.е. в начальный момент времени заселено верхнее энергетическое состояние $E_2 > E_1$. Для коэффициентов $a_j(t)$ получим эволюционные уравнения

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial a_1}{\partial t} &= a_2 V_{12}(t) e^{-i\Omega t}, \\ i\hbar \frac{\partial a_2}{\partial t} &= a_1 V_{21}(t) e^{i\Omega t}. \end{aligned} \quad (2.88)$$

где $\Omega = (E_2 - E_1)/\hbar$. Эти уравнения определяют изменение вероятности данного состояния системы с течением времени. Для совпадения закона распада с (2.87), необходимо чтобы выполнялось соотношение

$$L(t) = |a_2(t)|^2 = \exp(-\Gamma t). \quad (2.89)$$

Для этого достаточно положить

$$a_2(t) = \exp\left(-\frac{1}{2}\Gamma t\right). \quad (2.90)$$

Напомним, что $p_2 = |a_2|^2$ - есть вероятность обнаружить систему в возбужденном состоянии (см. раздел 12.4 "Нестационарная теория возмущений"). Дальнейшие вычисления проводят при условии, что возмущение

зависит от времени по гармоническому закону, т.е. $V(t) = V \exp(i\omega t)$. Тем самым, мы исследуем вынужденное излучение, но спектральная линия этого излучения будет отражать специфику спонтанного распада возбужденного состояния.

Подставим (2.90) в первое уравнение (2.88). Оно легко интегрируется и после несложных выкладок получим выражение для $|a_1|^2|_{t \rightarrow \infty}$ при условии $t \rightarrow \infty$

$$q(\omega) \equiv |a_1|^2|_{t \rightarrow \infty} = \frac{V_{12}^2}{\hbar^2((\Omega - \omega)^2 + \frac{1}{4}\Gamma^2)}. \quad (2.91)$$

Очевидно, форм-фактор $q(\omega)$ определяет форму линии излучения, обусловленную спонтанным распадом (затуханием) возбужденного состояния. Это так называемая лоренцева форма линии. Она имеет вид резонансной кривой с максимумом на частоте $\omega = \Omega$, спадающей до уровня половины максимальной величины при частотах $\omega = \Omega \pm \Gamma/2$. Таким образом, полуширина кривой совпадает с Γ . Ее можно определить из эксперимента. Форм-фактор $q(\omega)$ называется лоренцевским по той простой причине, что совершенно аналогичное выражение для формы линии поглощения, еще до создания квантовой механики, было получено Г.А. Лоренцем в представлении атома как классического затухающего гармонического осциллятора.

Более полное рассмотрение позволяет выразить Γ через матричные элементы дипольных переходов системы между соседними уровнями

$$\Gamma = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{n \neq m} V_{nm} \rho(E_m - E_n),$$

где $\rho(E_m - E_n)$ - плотность числа состояний испущенных квантов с энергией $\hbar\Omega$ (фотонов, в случае электромагнитного излучения; фононов, в случае излучения колебательных квантов). Как видим, это выражение совпадает с полученным нами выше выражением для суммарного времени перехода осциллятора с N-го возбужденного уровня на основной энергетический уровень.

Колебательная релаксация. На этом мы завершим рассмотрение распада возбужденного состояния изолированной квантовой системы и вернемся к обсуждению колебательной релаксации в макромолекулярной системе, которая представляется в виде суперпозиции нормальных осцилляторов. Такую суперпозицию можно представить в виде газа невзаимодействующих квазичастиц - фононов. Как и любая многочастичная система такой газ будет характеризоваться некоторой функцией

распределения частиц по энергиям. Фононный газ подчиняется статистике Бозе - Эйнштейна и в условиях равновесия характеризуется планковской функцией распределения

$$N(\Omega) = \frac{1}{\exp(\hbar\Omega/k_bT) - 1}, \quad (2.92)$$

где $N(\Omega)$ - число фононов с энергией $\hbar\Omega$. Следовательно, если осциллятор переходит с верхнего уровня на соседний нижний, то при этом рождается фонон с энергией равной энергии перехода и число фононов с такой энергией увеличивается на единицу. Поэтому вероятность такого перехода будет пропорциональна фактору $N(\Omega) + 1$ (см. раздел "Переходы в гармоническом осцилляторе"). Вероятность обратного процесса, т.е. возбуждения осциллятора, связана с поглощением фонона и будет пропорциональна числу фононов в системе с частотой возбуждения, т.е. $N(\Omega)$.

Вообще говоря, процесс релаксации в макромолекулярных системах носит несколько более сложный характер, чем описано выше. Этот процесс можно исследовать экспериментально с помощью явления комбинационного рассеяния света. Это явление было открыто в 1928 г. советскими учеными Л.И. Мандельштамом и Г.С. Ландсбергом (кристаллы) и независимо индийским физиком Ч. Раманом (жидкости). Суть явления состоит в том, что в спектре рассеянного света наблюдаются, помимо линии на основной частоте ω_0 , линии на смещенных частотах ω'

$$\omega' = \omega_0 \pm \omega_k,$$

где знак минус соответствует так называемой стоксовой компоненте, а плюс - антистоксовой. Такая модуляция рассеянного света происходит благодаря внутренним молекулярным колебаниям.

Современные спектроскопические методы комбинационного рассеяния света, в частности нестационарная активная спектроскопия, позволяет измерять времена колебательной релаксации в молекулах. Колебания в молекулах возбуждают с помощью излучения импульсного лазера (импульса накачки). При этом заселяются верхние колебательные подуровни нормальных мод. После окончания действия импульса эти колебания затухают под действием релаксационных процессов. Различают два времени релаксации T_1 и T_2 (эти времена по своему смыслу аналогичны временам спин-решеточной и спин-спиновой релаксации в спиновых системах см. 10.2). Время T_1 обусловлено потерей (излучением) колебательного кванта энергии, а время T_2 - это время дефазировки,

т.е. время, в течение которого молекула теряет фазу колебания, заданную исходно в среде возбуждающим лазерным импульсом. В спектроскопии принято называть время T_1 временем продольной релаксации, а T_2 - временем поперечной релаксации. Затухание колебаний молекулы существенным образом зависит от свойств ее окружения. Так, для молекулы бензола C_6H_6 время релаксации энергии $T_1 = 4,7 \cdot 10^{-12}$ с, а время дефазировки $T_2 = 2,5 \cdot 10^{-12}$ с; для молекулы CH_3CCl_3 , соответственно, $T_1 = 5,2 \cdot 10^{-12}$ с и $T_2 = 1,0 \cdot 10^{-12}$ с. Сравнивая эти данные с оценкой релаксации возбуждения осциллятора τ_n , полученной нами выше (2.86), видим, что в реальной системе распад возбужденного колебательного состояния происходит существенно медленнее. Это расхождение обусловлено структурными особенностями реальных систем. Например, данные для T_1 молекулы CH_3CCl_3 относятся к полносимметричному колебанию связи $C-H$, причем молекула находится в растворителе CCl_4 . Увеличение относительной концентрации CCl_4 приводит к увеличению времени релаксации, поскольку в CCl_4 нет колебательных уровней, допускающих резонансный обмен с данным колебанием молекулы CH_3CCl_3 . Вообще, в неупорядоченных средах возможно такое интересное явление, как локализованные колебания, т.е. существование таких колебаний среды, которые не распространяются по всей системе, хотя колеблющаяся область связана химическими связями с окружением.

Заключительные замечания. Итак, из всего вышесказанного следует, что если константа скорости прямой реакции переноса электрона с донора на акцептор k_1 существенно превышает скорость колебательной релаксации τ_n^{-1} , т.е. $k_1 \gg \tau_n^{-1}$, то направленного переноса электрона в течение времени $T < \tau_n$ не будет, т.к. при этом будет сохраняться примерное равенство $k_1 = k_2$ и, следовательно, в течение времени T будут происходить квантовые осцилляции электрона между донором и акцептором. Заметим, что если выполняется условие $k_1 \gg \tau_n^{-1}$, то процесс переноса электрона называется адиабатическим⁵, т.е. перенос происходит со скоростью существенно превышающей скорость релаксации среды, среда как бы заморожена. Если по прошествии времени $T > \tau_n$ электрон все же локализуется на акцепторе, то это, скорее всего, происходит под влиянием других факторов, которые мы не учитывали в нашем рассмотрении. Например, мы не учитывали возможные микроконформационные перестройки структуры локального окружения центров связывания, не учитывали возможное влияние водородных связей и полярности окружения и др. Если бы релаксация среды определялась только колебательной

⁵ Не путать с адиабатическим приближением.

релаксацией, то направленного переноса электрона могло бы и не иметь места при условии $k_1 \gg \tau_n^{-1}$.

В обратном случае, когда $k_1 \ll \tau_n^{-1}$, перенос электрона станет практически необратимым, т.к. при этом константа обратного перехода будет равна $k_2 = k_1 \exp(-\Delta E/k_b T)$, где $\Delta E = v_n \hbar \Omega$. В этом случае процесс переноса электрона называется неадиабатическим. Величину ΔE можно соотнести с величиной свободной энергии Гиббса данной реакции ΔG . Тогда мы получаем стандартное термодинамическое утверждение - самопроизвольно реакция будет идти в сторону уменьшения свободной энергии, но не наоборот. Конечно, константа k_2 может быть малой величиной по сравнению с k_1 , но, тем не менее, она все же не равна нулю строго. Поэтому, в принципе, обратная реакция возможна, однако вероятность ее может оказаться настолько малой, что прямую реакцию можно будет считать практически необратимой.

2.2.4 Анализ температурной зависимости скорости реакции электронного переноса.

Выше были получены основные формулы для константы скорости электронного переноса с донора на акцептор (2.82) и (2.84). Эти формулы содержат функции, в которые явным образом входит температура среды (2.83), что позволяет представить зависимость константы скорости электронного переноса от температуры $k_{da} = k_{da}(T)$ и провести экспериментальную проверку теории.

Анализ основного теоретического результата (2.82) мы проведем для случая одной нормальной моды, т.е. в представленных ниже выражениях мы будем опускать индекс k и, соответственно, символ произведения. Произведение в этих формулах отражает тот факт, что данная колебательная энергия молекулярной системы может быть накоплена в результате суммирования энергий возбуждения различных нормальных колебательных мод с различными числами заполнения. Это ясно видно из формулы (2.49): если колебательная энергия имеет определенное значение $E_v = const$, то величину этой энергии можно задать бесчисленным числом способов, выбирая различные Ω_j и N_j . Следовательно, одна и та же колебательная энергия может быть обусловлена возбуждением различного числа различных колебательных квантов (фононов). На практике, исходя в основном из соображений простоты, стараются подобрать одну, так называемую акцептирующую, нормальную моду, называя ее "мягкой" или "жесткой" в зависимости от ее частоты Ω . Эти понятия достаточно условны и не имеют четких границ определения. Такой "одно-

модовый" подход, возможно, оправдывается тем, что поскольку нормальные колебания являются независимыми, то вероятность одновременного возбуждения нескольких таких колебаний равна произведению вероятностей возбуждения каждого из них (2.82) и может быть мала. Заметим также, что вопрос о числе активных нормальных мод относится в основном к проблеме "сброса" избытка колебательной энергии при изменении электронного состояния системы. Действительно, при вычислении фактора Франка - Кондона (2.82) мы уже провели усреднение по начальным состояниям системы, где учли, что вероятность возбуждения нормальных колебаний определяется больцмановским фактором.

При анализе температурной зависимости скорости электронного транспорта мы, по традиции, выделим два крайних случая, определяемых величиной безразмерного смещения положения равновесия нормальных осцилляторов Δ (2.72), - случаи сильной и слабой электрон-колебательной связи. Классификация этих случаев определяется соотношением между амплитудой нулевых колебаний $x_0 = (\hbar/m\omega)^{\frac{1}{2}}$ (см. (1.26)) нормальных осцилляторов и величиной смещения ядер ΔQ при релаксации к новому равновесному состоянию. Амплитуды нулевых колебаний атомов в молекулах определяются в основном их характеристическими частотами (инфракрасный спектр). Так, для атомов углерода, образующих ковалентную связь типа $sp^3 - sp^3$, характеристическая частота $\omega = 1,45 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$ и, следовательно, $x_0 \sim 0,06 \text{ \AA}$. Таким образом, если в процессе перестройки ядерной системы к новому состоянию ядра смещаются на существенно меньшую величину, чем $0,06 \text{ \AA}$, то это соответствует слабой электрон-колебательной связи (равновесные положения ядер остаются практически в положениях начального состояния). Если же перестройка ядерной системы к новому состоянию требует, наоборот, смещения равновесных положений ядер на существенно большую величину, чем $0,061 \text{ \AA}$, то такая ситуация соответствует сильной электрон-колебательной связи. Заметим, что для протона, самого легкого ядра, амплитуда нулевых колебаний в типичной ковалентной связи составляет примерно $0,1 / \text{AA}$. Графическая иллюстрация различных вариантов электрон-колебательной связи представлена на рисунке 13.6.

Прежде, чем переходить к анализу температурной зависимости константы скорости электронного переноса, поясним некоторые обозначения, которые были нами введены при рассмотрении общей теории. Ниже мы будем рассматривать одномодовое приближение, т.е. ограничимся учетом одной колебательной нормальной моды частоты Ω (акцептирующая мода). Во-первых, из формулы (2.75) получим выражение для квадрата безразмерного смещения равновесных положений ядер при элект-

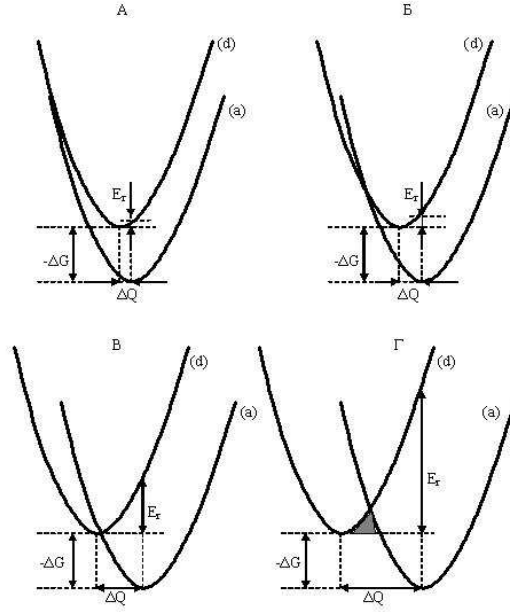


Рис. 2.6: Схематическое изображение взаимного расположения электронных термов начального (d) и конечного (a) состояний: (A), (Б) слабая электрон - колебательная связь, (В), (Г) сильная электрон - колебательная связь. Отличие этих случаев друг от друга состоит только в величине сдвига равновесного положения ядер при изменении электронного состояния системы. Указаны величина свободной энергии процесса $\Delta G = \Delta E_0$, энергия реорганизации среды E_r , а также смещение равновесных положений нормальных координат ΔQ . Рис.(В) соответствует случаю безактивационного переноса электрона, когда $E_r = -\Delta G$. На рис (Г) затемнена область туннелирования ядер.

тронном переходе

$$\Delta^2 = \frac{\Delta_\Omega}{\sqrt{2}} = \frac{E_r}{\hbar\Omega}. \quad (2.93)$$

Если известна энергия реорганизации процесса, то можно оценить величины смещений ядер при перестройке. Действительно, используя (2.72), получим для смещения нормальных координат ядер

$$\Delta Q = \sqrt{\frac{2E_r}{M\Omega^2}}. \quad (2.94)$$

Выше (см. (2.80)) нами была введена величина $\nu_k = \nu'_k - \nu_k$, характеризующая изменение числа возбужденных колебательных квантов k-й нормальной моды при изменении электронного состояния системы. Очевидно, что число ν_k связано с разностью электронных энергий $\Delta E^0 = E_d^0 - E_a^0$, которая соответствует разности свободной энергии процесса (см. рис.13.5). Используем общепринятое обозначение для разности

свободных энергий состояний системы ΔG , тогда $-\Delta G = \Delta E^0$, а число v_k вычисляется простым образом

$$v_k = \frac{\Delta E^0}{\hbar\Omega} = \frac{|\Delta G|}{\hbar\Omega}. \quad (2.95)$$

По поводу обозначений заметим, что в биологической литературе, посвященной рассмотрению электронного переноса величина Δ^2 часто обозначается S , т.е. $\Delta^2 \equiv S$; энергию реорганизации E_r часто обозначают λ , т.е. $E_r \equiv \lambda$; параметр v_k , который для одномодового приближения обозначается просто v , часто обозначают p , т.е. $v \equiv p$. Отметим также, что член $n_k^{-v_k/2}$, входящий в основное выражение (2.82), часто выражают следующим образом (одномодовое приближение)

$$n^{-v/2} \equiv \left(\frac{N+1}{N} \right)^{p/2},$$

где введенная нами величина (см. раздел "Фактор Франка - Кондона") $n = \exp(-\hbar\Omega/k_bT)$ - бoльцмановский фактор, а величина $N = (\exp(\hbar\Omega/k_bT) - 1)^{-1}$ - число фононов в данной нормальной моде (2.92), о котором мы говорили в разделе "Колебательная релаксация". Из этого выражения видно, что константа скорости электронного переноса пропорциональна отношению вероятности излучения фонона к вероятности поглощения фонона в степени $v/2 \equiv p/2$. Кроме этого обратим внимание на тождественные равенства (см. формулы (2.82) и (2.83))

$$\frac{1+n}{1-n} \equiv 2N+1,$$

$$\frac{n^{\frac{1}{2}}}{1-n} \equiv (N(N+1))^{\frac{1}{2}}.$$

Выпишем теперь общее выражение для константы скорости электронного переноса (2.84) с учетом выражения (2.82) в одномодовом приближении, которое будем условно называть формулой Джортнера и индексировать буквой J, т.е. k_J

$$k_J = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{|V_e'|^2}{\hbar\Omega} \exp\left(\frac{v\hbar\Omega}{2k_bT}\right) \exp\left(-\Delta^2 cth\left(\frac{\hbar\Omega}{2k_bT}\right)\right) I_v\left(\Delta^2 sh^{-1}\left(\frac{\hbar\Omega}{2k_bT}\right)\right). \quad (2.96)$$

Здесь использовано свойство δ -функции:

$$\delta(\Delta E - \hbar\Omega) = \frac{1}{\hbar\Omega} \delta\left(\frac{\Delta E}{\hbar\Omega} - 1\right).$$

Это выражение соответствует тому, что мы δ -функцию в выражении (2.84) заменяем плотностью конечных состояний $\rho_E = \frac{1}{\hbar\Omega}$, что очевидно для гармонического осциллятора, у которого энергетический спектр является эквидистантным. Как видно из (2.96), константа скорости электронного переноса, за исключением электронного матричного элемента, представляет собой фактор Франка - Кондона (2.82).

Фактор Франка - Кондона, в отличие от электронного матричного элемента, определяет вероятность перехода ядер системы в новые положения равновесия. Ядра могут достигать новых положений равновесия, как благодаря туннелированию (т.е. подбарьерному просачиванию), так и при помощи надбарьерного (активационного) перехода. Туннелирование ядер не следует путать с туннелированием электрона, т.к. это совершенно различные процессы. Действительно, туннельный переход электрона с донора на акцептор - это процесс переноса заряда, а туннелирование ядер характеризует перестройку ядерной конфигурации молекулы (релаксация). Нижеприведенные предельные случаи показывают, что при низких температурах фактор Франка - Кондона не зависит от температуры. Следовательно, в случае низких температур ядра перестраиваются при помощи туннелирования, т.е. безактивационно. Величина фактора F_{da} в этом случае равна вероятности этого процесса. Другой предельный случай - случай высоких температур, наоборот, показывает, что ядра способны преодолевать барьер активационно, т.к. их кинетической энергии в этом случае может оказаться достаточно для надбарьерного прыжка. Туннелирование ядер в этом случае, естественно, также имеет место. Однако вероятность надбарьерного перехода при высоких температурах может оказаться сравнимой или даже выше.

Ниже мы проведем анализ различных предельных случаев для формулы (2.96). Подробное рассмотрение этих предельных случаев есть, до некоторой степени, дань традиции, уходящей корнями в те времена, когда еще не существовало широко доступных вычислительных ресурсов и соответствующего программного обеспечения. В настоящее время, используя персональный компьютер и, например, пакет прикладных программ Matlab, можно провести исчерпывающий анализ формулы (2.96) во всех диапазонах изменения любых параметров. Однако, аналитическое рассмотрение предельных случаев полезно для овладения формализмом теории и проведения рассуждений, наполняющих формальную сторону теории физическим содержанием.

При рассмотрении предельных случаев потребуются знание асимптотического поведения функций, входящих в выражение (2.96), при больших и малых значениях аргументов. Приведем необходимые справочные

формулы

$$I_n(z)|_{z \rightarrow 0} \sim (z/2)^n (n!)^{-1},$$

$$I_n(z)|_{z \rightarrow \infty} \sim (2\pi z)^{-\frac{1}{2}} e^z,$$

$$cth(z)|_{z \rightarrow 0} \simeq \frac{1}{z} + \frac{z}{3},$$

$$cth(z)|_{z \rightarrow \infty} \simeq 1,$$

$$sh(z)|_{z \rightarrow 0} \sim z + \frac{z^3}{3!},$$

$$sh(z)|_{z \rightarrow \infty} \sim \frac{1}{2} e^z.$$

Кроме этого следует понимать, что случай низких температур соответствует условию

$$k_b T \ll \hbar \Omega,$$

а случай высоких температур - условию

$$k_b T \gg \hbar \Omega,$$

где Ω - частота акцептирующей моды.

Случай слабой электрон-колебательной связи $\Delta \ll 1$. Электронные термы начального и конечного состояния для этого случая представлены на рис. 13.6(А,Б).

1⁰. Низкие температуры. Используя асимптотическое представление функций, в предельном случае низких температур из (2.96) мы получаем следующее выражение

$$k_{da}^0|_{\Delta \ll 1}^{T \rightarrow 0} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{|V'_e|^2}{\hbar \Omega} e^{-\Delta^2} \frac{\Delta^{2v}}{v!}. \quad (2.97)$$

Как видно, температура не входит в это выражение. Следовательно, скорость переноса электрона в этом пределе не зависит от температуры. Ядерная система в этом случае достигает нового равновесного состояния посредством туннелирования (т.е. безактивационно).

2⁰. Высокие температуры. В случае высоких температур и слабой электрон-колебательной связи вопрос об аппроксимации функций Бесселя нельзя решить однозначно, т.к. аргумент этих функций представляет собой отношение двух малых величин Δ^2 и $\hbar \Omega / 2k_b T$. Рассмотрим сначала ситуацию, когда выполняется неравенство $\Delta^2 \ll \hbar \Omega / 2k_b T \ll 1$. Это означает, что смещения ядер должны быть малыми и акцептирующая

мода должна быть низкочастотной или должна быть высокой температура ($\hbar\Omega \ll k_bT$). С учетом неравенства $\Delta^2 \ll \hbar\Omega/2k_bT \ll 1$, можно положить экспоненту равной примерно единице. Тогда константа скорости примет вид

$$k_{da}^0|_{\Delta \ll 1}^{T \rightarrow \infty} \approx \frac{2\pi}{\hbar} \frac{|V'_e|^2}{\hbar\Omega} \left(\Delta^2 \frac{k_bT}{\hbar\Omega} \right)^v \frac{1}{v!} \sim T^v. \quad (2.98)$$

В этом предельном случае получается степенная температурная зависимость скорости реакции переноса электрона. Сделаем оценку, основываясь на неравенстве $\Delta^2 \ll \hbar\Omega/2k_bT \ll 1$, для величины ΔQ смещения равновесных положений ядер. Из неравенства $\Delta^2 \ll \hbar\Omega/k_bT$ вытекает, что смещение ΔQ должно удовлетворять условию $\Delta Q \ll \hbar/\sqrt{Mk_bT}$. Тогда для атома углерода при $T=300$ К получим $\Delta Q \ll 0,08$ Å. Это находится в согласии с предположением слабости связи. Энергия колебательных квантов при этом должна удовлетворять неравенству $\hbar\Omega \ll k_bT$, т.е. при 300 К $\Omega \ll 8 \cdot 10^{13}$ с⁻¹. Такое условие вполне выполнимо. Таким образом, новые равновесные положения ядер должны не сильно отличаться от исходных равновесных положений ($\Delta \ll 1$). В такой ситуации будет наблюдаться достаточно сильное перекрывание ядерных волновых функций. Поэтому переход ядер в новые равновесные состояния будет носить, как туннельный, так и активационный характер.

Другая ситуация будет если выполняется примерное равенство этих малых величин $\Delta \approx \hbar\Omega/2k_bT$. В этом случае надо рассматривать точное выражение (2.96).

Рассмотрим теперь другой предельный случай, когда выполняется неравенство $\hbar\Omega/2k_bT \ll \Delta^2 \ll 1$. Отсюда следует, что при температуре 300 К ΔQ должно лежать в пределах $0,08 \ll \Delta Q \ll 0,2$ Å, т.е. допустимый диапазон ядерных смещений является достаточно узким. С помощью формулы (2.96) для константы скорости мы получим формальную аппроксимацию

$$k_{da}^0|_{\Delta \ll 1}^{T \rightarrow \infty} \approx \frac{|V'_e|^2}{\hbar} \frac{1}{\Delta} \sqrt{\frac{\pi}{\hbar\Omega k_bT}} \exp \left(\frac{v\hbar\Omega}{2k_bT} \right). \quad (2.99)$$

Если $v\hbar\Omega \ll 2k_bT$, то экспоненту в (2.99) можно аппроксимировать единицей. При условии низких частот акцептирующей моды неравенство $v\hbar\Omega \ll 2k_bT$ означает, что разность свободной энергии реакции электронного переноса достаточно мала, т.к. $-\Delta G = \Delta E^0 = v\hbar\Omega$. Следовательно, при этих условиях константу скорости электронного переноса можно считать обратно пропорциональной корню квадратному из температуры

$$k_{da}^0|_{\Delta \ll 1}^{T \rightarrow \infty} \sim \frac{1}{\sqrt{T}}, \quad (2.100)$$

т.к. температура в (2.99) остается только в предэкспоненциальном множителе.

Проанализируем подробнее предельные условия, при которых такой случай реализуется. Из неравенства $\hbar\Omega/2k_bT \ll \Delta^2 \ll 1$ для величины смещения равновесных положений ядер получим

$$\left(\frac{\hbar^2}{2Mk_bT}\right)^{\frac{1}{2}} \ll \Delta Q \ll \left(\frac{\hbar}{M\Omega}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

Для атома углерода и температуры среды $T=300$ К получим оценку $0,08 \cdot 10^{-8} \ll \Delta Q \ll 0,22 \cdot 10^{-2} \Omega^{-\frac{1}{2}}$ см. Это неравенство будет удовлетворяться для частот $\Omega \leq 10^{12} \text{ с}^{-1}$, т.е. для весьма "мягких" осцилляторов. Для низкочастотных акцептирующих мод при условии достаточно большой величины ΔG число ν может оказаться очень большим, т.к. $-\Delta G = \Delta E^0 = \nu\hbar\Omega$. Следовательно, температурная зависимость типа (2.100) должна, видимо, наблюдаться для процессов, характеризующихся достаточно малой величиной разности свободной энергии.

В случае же, когда ΔG процесса велика (т.е. велика разность между электронными энергиями начального и конечного состояний и, следовательно, число ν является большим), то показатель экспоненты в (2.99) также может достичь заметной величины и эту экспоненту уже нельзя полагать равной единице. Тогда, константа скорости будет зависеть от температуры по закону (2.99), который можно представить в виде

$$k_{da}^0|_{\Delta \ll 1}^{T \rightarrow \infty} \approx \frac{|V_e'|^2}{\hbar} \frac{1}{\Delta} \sqrt{\frac{\pi}{\hbar\Omega k_bT}} \exp\left(-\frac{\Delta G}{2k_bT}\right). \quad (2.101)$$

Энергия реорганизации при этом остается малой величиной (ее можно считать практически равной нулю, см. рис. 13.6(A)). Следовательно, переход системы из состояния "d" в состояние "a" на схеме термов соответствует тому, что, образно говоря, оставаясь на месте, система оказалась над более глубокой потенциальной ямой (внезапно образовалась яма), в которую система скатывается, причем, чем более глубокая яма (чем больше $-\Delta G$), тем стремительнее падение в нее.

Забегая вперед, заметим, что и в случае сильной электрон-колебательной связи возможна ситуация, когда выполнено равенство $|\Delta G| = E_r$ (см. рис. 13.6(B)). Возникает вопрос, можно ли, имея экспериментальную кривую $k(T) \sim \frac{1}{\sqrt{T}}$, определить какой вид связи, сильной или слабой, реализуется в эксперименте? В принципе, это, по-видимому, возможно, хотя практически весьма сложно. В случае слабой связи энергия реорганизации должна быть малой величиной $E_r \ll 1$ и, следовательно, предэкспоненциальный множитель в (2.103) должен быть значительным, а если при этом еще и разность свободной энергии процесса

$|\Delta G|$ достаточно большая (см. (2.101)), то константа скорости для слабой связи должна превзойти по величине константу скорости для случая сильной связи. Действительно, в случае сильной связи должно выполняться равенство $|\Delta G| = E_r$, которое для сильной связи может быть выполнено только для достаточно большого значения $|\Delta G|$, а, следовательно, и E_r . Поэтому константа скорости в этом случае будет меньше, т.к. предэкспоненциальный множитель в (2.103) не будет большим. Трудность разделения этих случаев состоит в том, что мы заранее не знаем, какой должна быть скорость для этих случаев. Поэтому, имея экспериментальные данные о скорости процесса, мы не можем сказать велика она или мала. Для этого надо вычислить скорость для этих случаев и сравнить экспериментальные данные с вычисленными значениями. Однако мы не можем точно вычислить эти скорости, хотя бы потому, что мы не можем точно вычислить электронный матричный элемент. Именно вычисление электронного матричного элемента представляет собой в настоящее время актуальную задачу теории переноса электрона в биологических системах. К анализу этого вопроса мы обратимся в следующем разделе.

Случай сильной электрон-колебательной связи $\Delta \gg 1$. Здесь мы также рассмотрим отдельно случаи низких и высоких температур. Электронные термы начального и конечного состояния для этого случая представлены на рис. 13.6(В,Г).

1⁰. Низкие температуры. В пределе низких температур и сильной электрон-колебательной связи вопрос об аппроксимации функций Бесселя, аналогично предыдущему, однозначно решить нельзя, т.к. аргумент этих функций теперь представляет отношение двух больших чисел Δ^2 и $\delta = \frac{1}{2} \exp(\hbar\Omega/2k_bT)$ (см. (2.96)). Рассмотрим, как и выше, последовательно три случая.

Если $1 \ll \Delta^2 \ll \delta$, то частота акцептирующей моды должна удовлетворять условию $\hbar\Omega \gg 2k_bT \ln(2\Delta^2)$, которое выполняется, как легко видеть, либо при высоких частотах, либо при низких температурах). Используя формулу (2.96), мы получим выражение для константы скорости такую же, как и (2.97). Действительно, неравенство $1 \ll \Delta^2 \ll \delta$, как легко проверить, при достаточно низких температурах всегда справедливо. Таким образом, в этом пределе нет различий в проявлении слабой и сильной электрон-колебательной связи.

Если $\Delta^2 \approx \delta$, то для вычисления константы скорости необходимо обращаться к формуле (2.96) и проводить более точные вычисления.

Случай, когда выполняется неравенство обратное первому $1 \ll \delta \ll$

Δ^2 представляется маловероятным. Действительно, из этого неравенства получим оценку величины смещения равновесных положений ядер $\Delta Q \gg (\hbar/m\Omega)^{\frac{1}{2}} \exp(\hbar\Omega/4k_bT)$. Оценим минимальную частоту колебаний, которые еще могут быть значимы для внутримолекулярного энергообмена. Длина волны звуковых волн (фононов), обусловленных нормальными колебательными модами и вызывающих деформацию молекулярной системы, не должна превышать линейные размеры этой системы. В низкочастотном звуковом поле, длина волны которого существенно превышает характерные линейные размеры системы она будет смещаться как целое. Обозначим L максимальный линейный размер молекулярной системы, осуществляющей данный конкретный акт туннельного переноса электрона. Тогда минимальная значимая частота равна $\Omega_{min} \approx \frac{2\pi c_s}{L}$, где c_s - скорость звука. Возьмем $L=30 \text{ \AA}$, тогда $\Omega_{min} \approx 3 \cdot 10^{12} \text{ c}^{-1}$. Используя эту частоту для температуры жидкого азота $T=77 \text{ K}$, получим $\Delta Q \gg 1 \text{ \AA}$. Такое большое смещение равновесных положений ядер кажется совершенно нереальным. Соответственно, чем ниже температура, тем большим должно быть это смещение ΔQ , для того, чтобы удовлетворить неравенству. Полагая такую ситуацию невозможной, мы, тем не менее, приведем формальное выражение для константы скорости в этом случае, отметив индексом *imp* нереальный характер этой величины

$$k_{imp} \approx \frac{|V'_e|^2}{\hbar} \frac{\sqrt{\pi}}{\Delta} \exp\left(-\Delta^2 + \frac{\hbar\Omega}{2k_bT} \left(1 + \frac{v}{2}\right)\right).$$

Отметим вместе с тем, что если предположить участие низкочастотных фононов (практически ультразвуковых колебаний) в процессе, то вышеприведенному неравенству можно будет удовлетворить и при меньших значениях смещения равновесных положений ядер. Для этого придется привлечь к участию в процессе переноса надмолекулярные системы, существенно превосходящие по размерам реакционный центр, например, клеточную мембрану, в которую встроен реакционный центр. Однако мы не будем здесь детально обсуждать этот аспект.

Итак, для случая низких температур и сильной электрон-колебательной связи реальным предельным случаем представляется ситуация, описываемая неравенством $1 \ll \Delta^2 \ll \delta$. Этот случай характеризуется такой же аппроксимацией для константы скорости электронного переноса, как и для случая слабой электрон-колебательной связи (2.97), т.е. при этих условиях константа скорости не зависит от температуры. Другими словами, для случая низких температур нет существенного различия в том какая, сильная или слабая, электрон - колебательная связь реализуется в процессе переноса электрона.

2⁰. Высокие температуры. При высоких температурах и сильной электрон-колебательной связи функции Бесселя допускают однозначную аппроксимацию для большого значения аргумента. В этом случае переход ядер в новые равновесные положения носит как туннельный, так и активационный характер. Вероятность надбарьерного переноса при высоких температурах может даже превысить вероятность туннелирования на большое расстояние тяжелых ядер (сильная электрон-колебательная связь). Для константы скорости в этом предельном случае высоких температур и сильной электрон-колебательной связи получим выражение

$$k_{da}|_{\Delta \gg 1}^{T \rightarrow \infty} \approx \frac{2\pi}{\hbar} |V_e'|^2 \frac{1}{\sqrt{4\pi E_r k_b T}} \exp \left(-\frac{(\Delta E_0 - E_r)^2}{4E_r k_b T} \right), \quad (2.102)$$

где, $\Delta E_0 = E_d^0 - E_a^0$ - разность электронных энергий до и после переноса электрона, $E_r = \hbar\Omega\Delta^2$ - энергия реорганизации среды. Если ввести обозначение $\Delta E_0 = -\Delta G$ для свободной энергии, то мы получим формулу, совпадающую с известной формулой Р.А. Маркуса для константы скорости электронного переноса, которую будем обозначать k_M

$$k_M \equiv k_{da}|_{\Delta \gg 1}^{T \rightarrow \infty} \approx \frac{2\pi}{\hbar} |V_e'|^2 \frac{1}{\sqrt{4\pi E_r k_b T}} \exp \left(-\frac{(E_r + \Delta G)^2}{4E_r k_b T} \right), \quad (2.103)$$

где величина

$$U_a = \frac{(\Delta G + E_r)^2}{4E_r} \quad (2.104)$$

имеет смысл энергии активации процесса. Этот случай, как видно из данного выражения, носит активационный характер и реализуется при участии всех возможных колебательных мод (и мягких, и жестких), т.к. неравенство $\hbar\Omega/2k_bT \ll 1$ предполагается выполненным для любых частот колебаний. Таким образом, при высоких температурах кривые, описываемые общей формулой (2.96) и ее предельным случаем (2.103), должны совпадать (см. рис. 13.7).

2.2.5 Общий анализ формул Джортнера и Маркуса.

В этом разделе мы проведем более подробное обсуждение выражений для констант скорости электронного переноса k_J и k_M , которые наиболее широко используются при анализе экспериментальных данных, полученных при изучении электрон - транспортных процессов в биологических системах. Выпишем выражения (2.96) и (2.103), введя в них явным образом энергию реорганизации среды E_r и разность свободной энергии

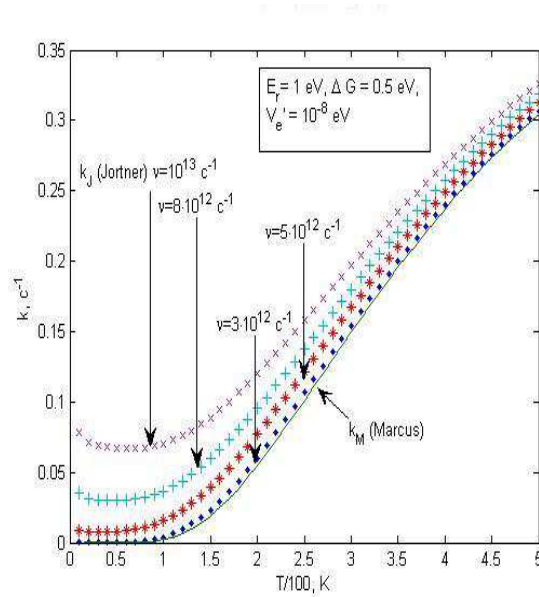


Рис. 2.7: Сравнение кривых температурной зависимости константы скорости $k_J(T)$ и $k_M(T)$, получаемых с помощью формул (2.105) и (2.106), соответственно. Величины параметров, использованных при расчете, указаны на рисунке. Для константы скорости k_J кривые приведены для четырех различных частот нормальной акцептирующей моды: $10^{13}(\times)$, $8 \cdot 10^{12}(+)$, $5 \cdot 10^{12}(*)$ и $3 \cdot 10^{12}(\bullet)$. Кривая $k_M(T)$ - нижняя сплошная кривая.

процесса электронного переноса ΔG . Тогда, одномодовое приближение общей формулы примет вид (формула Джортнера)

$$k_J = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{|V'_e|^2}{\hbar\Omega} \exp \left\{ -\frac{E_r}{\hbar\Omega} \cdot \text{cth} \left(\frac{\hbar\Omega}{2k_bT} \right) + \frac{|\Delta G|}{2k_bT} \right\} I_v \left(\frac{E_r}{\hbar\Omega \cdot \text{sh} \left(\frac{\hbar\Omega}{2k_bT} \right)} \right). \quad (2.105)$$

Формула Маркуса (2.103) останется без изменений

$$k_M = \frac{2\pi}{\hbar} |V'_e|^2 \frac{1}{\sqrt{4\pi E_r k_b T}} \exp \left(-\frac{(\Delta G + E_r)^2}{4E_r k_b T} \right). \quad (2.106)$$

Из выражения (2.105) видно, что величина константы скорости k_J зависит от пяти параметров: от температуры T , разности свободной энергии ΔG , энергии реорганизации E_r , частоты колебания нормальной акцептирующей моды Ω и от величины электронного матричного элемента V'_e . Константа k_M зависит от тех же параметров. Единственно, в выражение (2.106) явным образом не входит частота нормального колебания.

Рассмотрим несколько подробнее эти параметры. Температура среды T является вполне определенным параметром, который может быть достаточно точно измерен в эксперименте.

Величина разности свободной энергии ΔG может быть измерена, например, с помощью титрования, где с величиной ΔG соотносят средноточечный потенциал окислительно - восстановительной реакции. Проблема, которая обсуждается в связи с этими измерениями, состоит в том, что средноточечный потенциал определяют в равновесных условиях, а в реальном процессе электронного транспорта молекулярная система может не находиться в состоянии равновесия. В связи с этим экспериментальное значение ΔG является не точным, а ориентировочным значением. Мы обсудим это подробнее на конкретном примере ниже, в разделе "Применение теории электронного переноса к биологическим системам".

Энергию реорганизации E_r невозможно непосредственно измерить в эксперименте, следовательно, энергия реорганизации является ненаблюдаемой величиной. Энергию реорганизации невозможно вычислить в данной теории. Следовательно, энергия реорганизации является подгоночным параметром, а сама теория - феноменологической.

Из экспериментальных измерений также невозможно извлечь информацию о частоте акцептирующей нормальной моды Ω , хотя сам спектр нормальных колебаний, в принципе, может быть измерен (инфракрасная спектроскопия) и даже вычислен с помощью компьютерных методов. Однако выделить из этого спектра то колебание, которое аккомпанирует процессу переноса, невозможно. Кроме того, в реальном процессе, в той или иной мере задействованы все нормальные колебания системы.

Наконец, электронный матричный элемент, который определяет вероятность собственно электронного квантового прыжка с донора на акцептор, также невозможно измерить непосредственно в эксперименте. При анализе экспериментальных данных величину электронного матричного элемента V_e' "выбирают" из соображений количественного совпадения измеренной и рассчитанной константы скорости. Таким образом, в данной теории существуют, по меньшей мере, три подгоночных параметра: энергия реорганизации E_r , частота нормального колебания Ω и величина электронного матричного элемента V_e' .

Имея три варьируемых параметра, в принципе, всегда возможно подобрать их таким образом, чтобы расчетная кривая более - менее удовлетворительно "легла" на экспериментальные точки. Хотя, как мы увидим ниже, в разделе 13.2.7, посвященном анализу конкретных экспериментов, даже при наличии трех варьируемых параметров не всегда удается удовлетворительно согласовать наблюдаемые данные с расчетными оценками. Следует отметить, что формула (2.105) является одномодовым приближением. Поэтому, вообще говоря, при анализе экспериментальных данных можно предположить двухмодовый (или даже более) режим, т.к. общее выражение (2.82) является произведением "одномодо-

вых" констант скоростей. Такой подход в некоторых случаях позволяет лучше "подогнать" наблюдаемые данные к расчетным. Однако этот подход также не является однозначным. Он просто увеличивает число варьируемых параметров. Поэтому, при анализе экспериментов мы можем говорить только о качественном согласии расчетных и наблюдаемых данных, т.е. можем говорить только о качественной картине явления. Например, наблюдаемое в конкретном процессе увеличение константы скорости электронного переноса с ростом температуры находится в качественном согласии с предсказаниями теории при определенных значениях параметров. Другой пример, постоянство скорости при изменении температуры также находится в согласии с теорией, но, вообще говоря, при других значениях параметров и т.п. Вообще, при анализе температурных зависимостей экспериментальных кривых скорости электронного переноса с помощью формул (2.105) и (2.106), часто возникает вопрос: зависят ли сами эти параметры от температуры или они сохраняют свои значения постоянными?

Могут ли параметры, упомянутые выше, зависеть от температуры? Во-первых, мы сразу должны отбросить частоту Ω , т.к. для гармонического осциллятора эта частота определяется только его жесткостью, которая, по определению, от температуры не зависит. Мы здесь не будем касаться вопроса о возможном изменении жесткости осцилляторов, например, вследствие растяжения химических связей при тепловом расширении среды, а также вопроса об учете ангармоничности осцилляторов. Эти вопросы требуют отдельного рассмотрения. Единственно, можно предположить, что поправки, обусловленные этими эффектами, в большинстве случаев будут малыми.

Во-вторых, мы также должны исключить энергию реорганизации $E_r = \hbar\Omega\Delta^2$, т.к. ни одна величина, входящая в это выражение, не зависит от температуры (напомним, что Δ - это безразмерное смещение равновесного положения ядерной конфигурации при изменении электронного состояния системы). Однако здесь необходимо сделать важное замечание. В теории Маркуса, в которой константа скорости описывается выражением (2.106), и которое было получено Маркусом (1985) независимо, предполагается, что энергия реорганизации среды состоит из двух частей

$$E_r = E_r^o + E_r^i,$$

где E_r^o - так называемая равновесная внешнесферная энергия реорганизации, которая определяется перестройкой растворителя, а E_r^i - внутрисферная энергия реорганизации, определяемая изменением длин связей внутри системы. Последняя полагается не зависящей от температуры и

для конкретного процесса считается постоянной. Именно этой части маркусовской энергии реорганизации соответствует энергия реорганизации введенная в нашем общем рассмотрении (формула Джортнера). Однако внешнесферная часть энергии реорганизации, которая соотносится с "мягкими" колебательными модами растворителя, по предположению, может зависеть от температуры. У Маркуса она выражается следующим образом

$$E_r^o = e^2 \left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_s} \right) \left(\frac{1}{2r_1} + \frac{1}{2r_2} - \frac{1}{r_{12}} \right), \quad (2.107)$$

где e - заряд электрона, r_1 и r_2 - радиусы двух реагирующих молекул, r_{12} - расстояние между центрами сферических молекул, ε_∞ и ε_s - диэлектрические проницаемости растворителя на оптических частотах и на нулевой частоте (статическая), соответственно. Статическая диэлектрическая проницаемость ε_s , вообще говоря, может зависеть от температуры, а через нее и сама энергия реорганизации E_r^o . Здесь, следовательно, для биологических систем возникает проблема определения диэлектрической проницаемости как таковой и ее зависимости от температуры, в частности (этот вопрос мы обсудим ниже, в разделе, посвященном релаксационным процессам в биологических средах). Однако, важно то, что возникает принципиальная возможность зависимости E_r от температуры. Таким образом, энергия реорганизации подразделяется на две части, одна из которых соотносится с "жесткими" модами нормальных осцилляторов и от температуры не зависит, а другая часть соотносится с "мягкими" модами и может, в принципе, зависеть от температуры. В литературе, о чем мы будем говорить ниже, так обычно и поступают в ситуации, когда невозможно согласовать наблюдаемые данные с теорией при условии постоянства энергии реорганизации среды.

Третьим параметром является разность свободной энергии процесса переноса электрона ΔG . Может ли ΔG зависеть от температуры? Другими словами, может ли от температуры зависеть разность энергий электронных уровней $\Delta E^0 = E_d^0 - E_a^0$ (напомним, что в этой разности не присутствует колебательная энергия ядер молекулярной системы)? Ответ здесь такой: ΔG , которая характеризует равновесные начальное и конечное состояния системы, не может зависеть от температуры. Однако, как мы уже отмечали, реальные условия эксперимента могут отличаться от равновесных условий, в которых измеряется величина ΔG (среднеточечный потенциал). Это определяется скоростью релаксационных процессов в системе, которая, естественно, может зависеть от температуры. Поэтому реальное значение ΔG^* и равновесное значение ΔG могут не совпадать, а величина этого несовпадения может зависеть от температуры. Таким образом, в эксперименте может про-

явиться кажущаяся зависимость ΔG от температуры. Мы употребили слово "кажущееся" по той причине, что в действительности за эту зависимость ответственны релаксационные процессы в системе, которые достаточно медленно переводят ее в равновесное состояние. Заметим, что здесь под релаксационными процессами понимаются любые процессы, переводящие систему в равновесное состояние, кроме процессов колебательной релаксации, т.к. последние при любых температурах происходят весьма быстро - за десятки, может быть, сотни пикосекунд. В качестве кандидатов в неколебательные процессы релаксации наиболее часто предлагают процессы переориентации дипольных моментов малых молекул растворителя (например, воды) и полярных атомных групп. В силу того, что такая переориентация диполей связана с реорганизацией среды, то иногда высказывают мнение, что, например, уменьшение величины энергии реорганизации равно увеличению ΔG , и наоборот. С такой ситуацией мы встретимся при обсуждении конкретного процесса в разделе 13.2.7. В качестве другого процесса неколебательной релаксации также часто предлагают процессы конформационной перестройки макромолекул. Конформационные перестройки предполагают те или иные изменения структурной организации молекулярной системы. Они могут быть обусловлены, как минорными сдвигами молекулярных групп в архитектуре молекулы, так и более существенными изменениями структуры, связанными, например, с вращением молекулярных групп вокруг одинарных связей. В настоящее время в теории конформационных переходов нет развитого математического аппарата, т.к. проблема описания конформационной подвижности макромолекулы наталкивается на существенные трудности анализа многомерных поверхностей потенциальной энергии молекул. Здесь могут помочь методы компьютерного моделирования, в частности, методы молекулярной динамики и вычислительной квантовой химии. Однако, даже имея достаточно полную картину молекулярного движения, полученную с помощью компьютерной модели, трудно вычленить то изменение структуры, которое вносит вклад в изучаемый процесс электронного транспорта. Это обусловлено тем, что сам процесс электронного переноса невозможно смоделировать на компьютерной модели, т.к. это туннельный процесс квантовой частицы. Поэтому приходится делать те или иные предположения о структурных изменениях в системе и пытаться проверить значимость этих изменений по косвенным признакам. Среди многообразия возможных структурных изменений в молекулярных системах в настоящее время особое внимание привлекают такие, в которых принимают участие водородные связи, существующие в системе. Водородные связи относятся к широко распространенному в биологических молекулярных системах типу связей. Они

отличаются лабильностью и широкой вариабильностью свойств, например, энергии. Энергия водородной связи в различных соединениях может изменяться от значения 0,065 эВ (очень слабая связь) до значения 1,74 эВ (очень сильная связь, сравнимая по энергии с ковалентной). Типичные значения энергии водородной связи лежат в районе 0,13 - 0,35 эВ. Мы подробно будем говорить о свойствах водородных связей и о релаксационных процессах, в которые они могут быть вовлечены, ниже, в разделе, посвященном релаксационным процессам в молекулярных биосистемах.

Наконец, обратимся к четвертому параметру теории электронного переноса, электронному матричному элементу V'_e . По определению этот параметр не может зависеть от температуры, т.к. описывает туннельный переход электрона с донора на акцептор в условиях энергетического резонанса. Такой переход принципиально от температуры не зависит. Однако, величина электростатического взаимодействия электрона с акцептором зависит от диэлектрической проницаемости среды ϵ . Как мы видели выше, величина диэлектрической проницаемости может зависеть от температуры. Следовательно, величина V'_e также может параметрически зависеть от температуры. Такие идеи высказывались, например, Нэппом (Кнарр E.W., 1987). К обсуждению этого вопроса мы вернемся ниже.

После сделанных замечаний относительно возможной температурной зависимости параметров, входящих в формулы (2.105) и (2.106), проведем сравнительный анализ зависимости этих констант от каждого параметра, при условии постоянства других. Сначала, используя эти формулы, построим кривые $k_J(T)$ и $k_M(T)$ (остальные параметры сохраняют свои значения постоянными во всем температурном интервале). Температурный диапазон, представленный на графиках, простирается от 0,1 К до 500 К. На рис. 13.7 представлена температурная зависимость $k_J(T)$ (также условно обозначенная Jortner) и $k_M(T)$ (условно обозначенная Marcus) при следующих значениях параметров: $\Delta G = 0,5$ эВ, $E_r = 1$ эВ, $V'_e = 10^{-8}$ эВ. Для константы скорости k_J кривые приведены для четырех различных частот нормальной акцептирующей моды: 10^{13} , $8 \cdot 10^{12}$, $5 \cdot 10^{12}$ и $3 \cdot 10^{12}$ с $^{-1}$. Из рисунка видно, что для всех этих частот при высоких температурах кривые сходятся, что подтверждает вышеприведенную аппроксимацию при $T \rightarrow \infty$. Вместе с тем заметим, что при выборе подходящей частоты акцептирующей моды, можно совместить кривые для этих двух констант. Следовательно, различие между формулами Маркуса и Джортнера является чисто качественным и определяется тем, что формула Джортнера содержит дополнительный варьируемый параметр - частоту нормальной акцептирующей моды. Это, в частности, проявляется в том, что при $T \rightarrow 0$ маркусовская "уходит" в ноль, а кривая

$k_J(T \rightarrow 0)$ ведет себя по разному, в зависимости от частоты (рис.13.7).

Такая же ситуация показана на рис. 13.8, где представлены кривые для этих констант при условии $E_r = \Delta G$, что соответствует безактивационному процессу электронного переноса. В этом случае, в отличие показанного на рис. 13.7, мы имеем уменьшение константы скорости с ростом температуры по закону $k \sim \frac{1}{\sqrt{T}}$, о котором мы упоминали выше. Из рис. 13.8 видно, что подбором частоты нормальной моды, можно совместить кривые температурной зависимости констант скорости электронного переноса, определяемые по теории Джортнера и Маркуса.

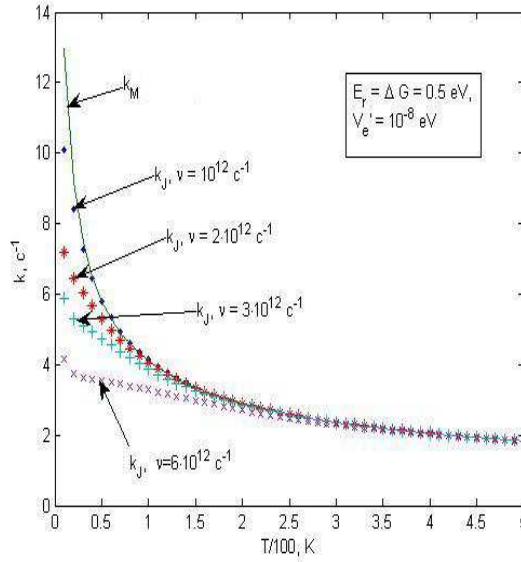


Рис. 2.8: Сравнение кривых температурной зависимости константы скорости $k_J(T)$ и $k_M(T)$, получаемых с помощью формул (2.105) и (2.106), соответственно, при условии $\Delta G = E_r$ (безактивационный процесс). Величины параметров, использованных при расчете, указаны на рисунке. Для константы скорости k_J кривые приведены для четырех различных частот нормальной акцептирующей моды: $6 \cdot 10^{12}$ (x), $3 \cdot 10^{12}$ (+), $2 \cdot 10^{12}$ (*) и 10^{12} c^{-1} (•). Кривая $k_m(T)$ - верхняя сплошная кривая.

Из этих графиков следует, что при условии постоянства параметров, температурные зависимости констант скоростей показывают либо монотонный рост, либо монотонное уменьшение с ростом температуры.

Теперь посмотрим на зависимость констант скоростей от других параметров. На рис. 13.9 построены кривые зависимости констант k_J и k_M от величины энергии реорганизации E_r при постоянных других параметрах: $T = 280 \text{ K}$, $\Delta G = 0.5 \text{ эВ}$, частота нормальной моды выбрана равной $6 \cdot 10^{12} \text{ c}^{-1}$, величина электронного матричного элемента везде принимается одинаковой, равной $V'_e = 10^{-8} \text{ эВ}$. На рис. 13.10 представлена анало-

гичная зависимость констант скоростей от величины свободной энергии ΔG , где принято $E_r = 0.5$ эВ. Из этих рисунков видно, что эти зависимости практически одинаковые (небольшие расхождения имеются на "хвостах"). Такие кривые получили в литературе название "маркусовых парабол": левая ветвь от максимума называется восходящей ветвью, а правая - нисходящей ветвью. Понятно, что подбором частоты нормального колебания эти кривые можно совместить. Из этих кривых следует, что максимум скорости переноса достигается при условии равенства энергии реорганизации и разности свободной энергии $E_r = \Delta G$. Из этих кривых также следует, что если при рассмотрении температурной зависимости константы скорости допустить, что E_r или ΔG также зависят от температуры, то мы, вообще говоря, можем получить различный температурный ход кривых для константы скорости электронного переноса, в том числе и немонотонный. Ниже мы вернемся к обсуждению этого вопроса, отметив здесь только то, что для этого надо знать механизм зависимости от температуры E_r или ΔG .

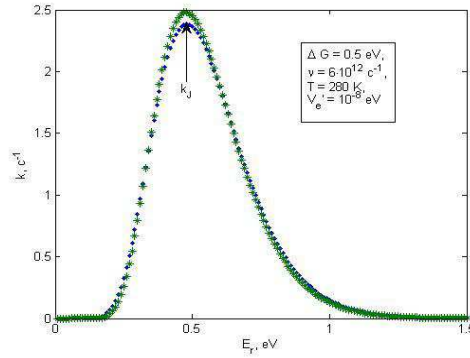


Рис. 2.9: Зависимость $k_J(\bullet)$ и $k_M(*)$ от величины энергии реорганизации E_r .

Теперь посмотрим на то, как зависит от частоты нормальной акцептирующей моды константа скорости k_J . На рис. 13.11 показан пример такой зависимости для значений параметров: $T = 280K$, $\Delta G = 0.5$ эВ, $E_r = 0.5$ эВ. Эта зависимость не монотонная, имеет пологий максимум. Следовательно, скорость переноса электрона, при прочих равных условиях, определяется тем, какова частота акцептирующей моды, которая сопряжена с электронным переносом.

Заметим, что во всех рассмотренных случаях величина самой константы скорости меняется примерно в одинаковых пределах. Это говорит о том, что все рассмотренные параметры примерно эквивалентны по силе влияния на скорость электронного процесса. Поэтому а priori

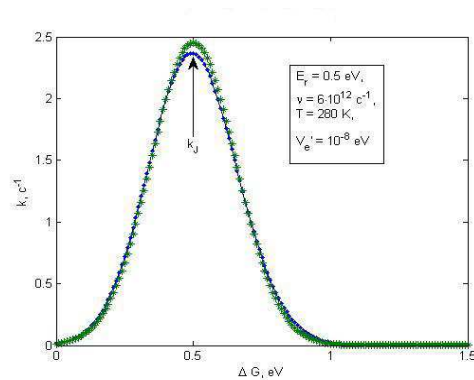


Рис. 2.10: Зависимость $k_J(\bullet)$ и $k_M(*)$ от величины разности свободной энергии ΔG . Это гауссово распределение получило название "маркусовой параболы". Эта зависимость аналогично зависимости от энергии реорганизации (рис.13.9)

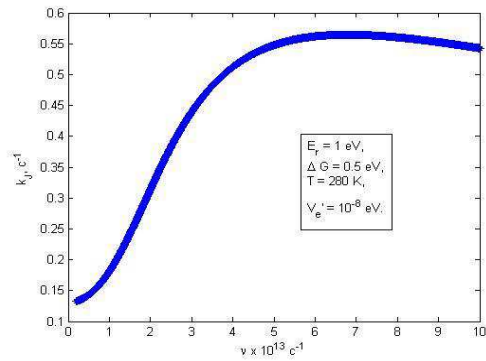


Рис. 2.11: Зависимость k_J от частоты акцептирующей моды.

невозможно отдать предпочтение ни одному из них. Следовательно, выяснение механизмов, определяющих числовое значение скорости электронного переноса в каждом конкретном процессе, предполагает анализ всех возможностей. Это вопрос мы будем подробно обсуждать ниже.

2.2.6 Электронный матричный элемент V_e' .

Вводные замечания. Выше мы обсудили механизм процесса электрон-колебательной релаксации. Благодаря этому процессу происходит компенсация разности энергий электронных состояний системы до и после акта переноса электрона с донора на акцептор. Очевидно, что роль компенсирующего фактора могут выполнять и другие релаксационные процессы, однако, процесс электрон-колебательной релаксации имеет универсальный характер и, в той или иной мере, проявляется в

любых электронных процессах. Электрон - колебательная релаксация обуславливает подстройку ядерной составляющей молекулярной системы под ее новое электронное состояние. Этот релаксационный процесс, равно как и любой другой, имеет определенную **температурную** зависимость, что сказывается на интегральной величине константы скорости электронного переноса.

Однако, важно подчеркнуть, что вероятность собственно туннельного перехода электрона между центрами локализации целиком определяется электронным матричным элементом, величина которого принципиально не зависит от температуры. Электронный матричный элемент определяет вероятность туннелирования электрона при условии равенства электронных энергий системы до и после туннельного перехода, т.е. в условиях так называемого резонанса энергетических уровней, аналогично тому, которое наблюдается в вырожденной квантовой системе.

Величина электронного матричного элемента определяется взаимодействием электрона с центрами локализации и его вычисление представляет собой фундаментальную проблему, которая в полной мере не решена и в настоящее время. Трудность этой проблемы, с одной стороны, обусловлена сложностью электронной структуры макромолекулярных систем, для которых практически невозможно получить аналитические выражения для электронных волновых функций. С другой стороны, эта трудность обусловлена тем, что зачастую не вполне понятен характер взаимодействия центров локализации электрона, т.е. вид взаимодействия, ответственный за туннельный переход электрона.

Если центры локализации электрона находятся на значительном расстоянии друг от друга, то в этом случае можно воспользоваться концепцией локализованных состояний и использовать аппроксимацию волновых функций, затухающих на больших расстояниях от центров локализации (см. раздел 13.2.1). Если же расстояние между центрами связывания электрона сравнимо с его радиусом локализации, то перекрытие электронных волновых функций донора и акцептора будет значительным и для вычисления матричного элемента V'_e необходимо знать точный вид электронных волновых функций. Современные методы вычислительной квантовой химии, в принципе, позволяют получить информацию о величине радиуса локализации и виде электронных волновых функций для конкретных молекулярных структур, используя которые можно рассчитать соответствующие интегралы перекрытия. Однако из данных численного анализа не всегда удается прийти к обобщению, аналогично тому, как это удалось сделать для электрон-колебательных взаимодействий. Поскольку нас интересует главным образом качественная картина процесса, то мы не будем подробно останавливаться на де-

талях численного расчета. На практике, при рассмотрении конкретных процессов, часто ограничиваются грубой оценкой электронного матричного элемента, основываясь на формуле Гамова для прямоугольного барьера или просто фитируя его, исходя из экспериментальных данных.

Обсуждение проблемы на конкретном примере. Рассмотрим конкретный пример вычисления электронного матричного элемента $|V'_e|^2$, который, по определению данному выше (2.61), представляется, согласно (2.64), (2.66), (2.76) и (2.77), следующим образом

$$|V'_e|^2 = \left| \int \psi_a^*(r) V'_e(r) \psi_d(r) dr \right|^2, \quad (2.108)$$

где $\psi(r)$ - одноэлектронная волновая функция, зависящая только от электронных координат, V'_e - потенциальная энергия взаимодействия с акцептором электрона, локализованного на доноре.

Для вычисления этого матричного элемента необходимо знать волновые функции ψ_d электрона в d-состоянии (локализация на доноре) и ψ_a в а-состоянии (локализация на акцепторе), а также вид потенциала взаимодействия $V'_e(r)$. Наиболее ясный смысл это взаимодействие имеет в случае реакции рекомбинации, т.е. когда избыточный электрон, локализованный на доноре (D^-), переносится обратно на ионизованный акцептор (A^+) (дырку). В этом случае взаимодействие имеет вид кулоновского потенциала

$$V'_e(r) = V_c = -\frac{e^2}{\varepsilon |\vec{r} - \vec{R}|}, \quad (2.109)$$

где e - элементарный заряд, ε - диэлектрическая проницаемость среды, \vec{r} - радиус-вектор электрона, \vec{R} - радиус-вектор центра области локализации электрона на акцепторе. Начало координат совмещено с центром области локализации электрона на доноре. Следовательно $R = |\vec{R}|$ - это расстояние, на которое переносится электрон при туннелировании. В дальнейшем, для краткости, центры области локализации электрона на доноре и акцепторе будем называть просто донором и акцептором, соответственно.

Если акцептор является нейтральным, то вид потенциала взаимодействия не является таким же очевидным, как в предыдущем случае. При достаточно большом расстоянии R , т.е. когда выполнено условие $R \gg a_e$ (a_e - радиус локализации электрона), потенциал $V'_e(r)$ можно представить как электрон-дипольное взаимодействие

$$V'_e(r) = V_{dip} = -(\vec{\mu} \vec{E}) = -\frac{e\mu \cos \alpha}{\varepsilon |\vec{r} - \vec{R}|^2}, \quad (2.110)$$

где μ - точечный дипольный момент акцептора, \vec{E} - поле избыточного электрона, α - угол между вектором напряженности поля и дипольным моментом. Такое представление потенциала взаимодействия основано на общем утверждении электростатики, согласно которому, нейтральная система точечных зарядов, занимающая ограниченную область пространства, на больших расстояниях от центра этой области представляется в виде точечного диполя, т.е. когда размеры диполя существенно меньше расстояния до точки наблюдения.

Вопрос об одноэлектронной волновой функции локализованного состояния электрона обсуждался нами в начале раздела 13.2.1. Мы не будем повторять сказанного там, а, полагая расстояние между донором и акцептором достаточно большим ($R \gg a_e$), выберем в качестве приближенных волновых функций водородоподобные волновые функции

$$\begin{aligned}\psi_d(r) &\approx \frac{1}{\sqrt{\pi a_{ed}^3}} \exp(-r/a_{ed}), \\ \psi_a(r) &\approx \frac{1}{\sqrt{\pi a_{ea}^3}} \exp(-|\vec{r} - \vec{R}|/a_{ea}).\end{aligned}\tag{2.111}$$

Радиусы локализации электрона на доноре a_{ed} и на акцепторе a_{ea} в общем случае являются различными. В дальнейшем, для упрощения математических формул, примем их одинаковыми $a_{ea} = a_{ed} = a_e$. При условии $\rho = R/a_e \gg 1$ величину матричного элемента можно, в принципе, грубо оценить как произведение потенциальной энергии $V'_e(r = R)$ на интеграл перекрывания одноэлектронных волновых функций донора и акцептора S. Для случая водородоподобных функций этот интеграл имеет вид (1.120). Следовательно, можно сразу выписать приближенные выражения

$$\begin{aligned}|V_c|^2 &\approx \left(\frac{e^2 \rho^2}{3\epsilon R} \right)^2 \exp(-2\rho), \\ |V_{dip}|^2 &\approx \left(\frac{e\mu \cos(\alpha_0) \rho^2}{3\epsilon R^2} \right)^2 \exp(-2\rho),\end{aligned}$$

где α_0 - угол между дипольным моментом акцептора и радиус-вектором \vec{R} .

Для потенциалов (2.109), (2.110) и волновых функций (2.111) эти интегралы можно вычислить точно. Вычисление удобно производить в эллиптической системе координат, направив радиус-вектор \vec{R} вдоль прямой, соединяющей донор и акцептор ((см. 1.116) и далее). Тогда, для случая кулоновского взаимодействия квадрат электронного матричного

элемента (2.108), примет вид

$$|V_c|^2 = \left(\frac{e^2}{\varepsilon R} \rho(1 + \rho) \right)^2 \exp(-2\rho). \quad (2.112)$$

При заданных параметрах электрон-колебательных взаимодействий и конкретной температуре константа скорости электронного переноса (2.84) будет иметь вид

$$k_{da} = \text{const} \cdot |V_e'|^2 = \text{const} \cdot \left(\frac{e^2}{\varepsilon R} \rho(1 + \rho) \right)^2 \exp(-2\rho). \quad (2.113)$$

Используя (2.113), проиллюстрируем как изменяется константа скорости при изменении расстояния R между центрами локализации при фиксированном значении радиуса локализации, т.е. получим зависимость $k_{da}(R)|_{a=\text{const}}$. Затем, наоборот, получим зависимость константы скорости от величины радиуса локализации при фиксированном расстоянии между донором и акцептором, т.е. $k_{da}(a)|_{R=\text{const}}$. Используя формулу (2.85), константу скорости представим в виде

$$k_{da} = k_0(1 + \rho)^2 \exp(-2\rho),$$

где k_0 имеет вид

$$k_0 = \left(\frac{e^2}{\varepsilon a \hbar} \right)^2 \frac{d_s}{c_s} W_v.$$

Для оценки примем следующие значения параметров $d_s \approx 30 \text{ \AA}$, $c_s = 1,5 \cdot 10^5 \text{ см/с}$, $\varepsilon = 3$, $W_v \approx 10^{-4}$. При этих значениях параметров величина $k_0 = 4,7 \cdot 10^{16} \text{ с}^{-1}$. Радиус локализации примем равным $a_e = 0,5 \text{ \AA}$. Значения константы скорости $k_{da}(R)|_{a=\text{const}}$ при различных расстояниях между донором и акцептором представим в таблице

R, \AA	3	5	9	10	12,5	15
$k_{da}(R) _{a=0,5}, \text{ с}^{-1}$	$1,4 \cdot 10^{12}$	10^9	$4 \cdot 10^2$	10	$6 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-8}$

Из этой таблицы видно, что с изменением расстояния между центрами локализации константа скорости электронного переноса (при прочих равных условиях) существенным образом меняется. Так, при изменении расстояния в 5 раз, константа скорости меняется на 20 порядков. Следовательно, даже минорные (доли ангстрема) сдвиги центров локализации из своих начальных положений могут вызвать существенные изменения в скорости процесса. Это, в принципе, ожидаемый результат. В

свое время Хэйлис пытался объяснить наблюдаемые изменения скорости электрон-транспортных процессов в биосистемах именно с помощью этого фактора теплового расширения (Hales B.J., 1976).

Зафиксируем теперь расстояние между центрами локализации, приняв его значение равным $R = const = 15 \text{ \AA}$, и будем варьировать величину радиуса локализации a_e . В приведенной ниже таблице представлены результаты оценки изменения скорости переноса в зависимости от величины радиуса локализации электрона на центрах связывания

$a_e, \text{ \AA}$	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,5
$k_{da}(a) _{R=15, c^{-1}}$	$4 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-4}$	0,3	37	$1,5 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^8$

Из этой таблицы видно, что минорные изменения радиуса локализации драматическим образом сказываются на скорости процесса электронного переноса. Изменение радиуса локализации всего на $0,1 \text{ \AA}$ приводит к изменению константы скорости на 4 порядка. Если сравнить крайние значения в таблице, соответствующие изменению радиуса локализации в 3 раза, то мы увидим, что константа скорости при этом меняется на 16 порядков.

Величина радиуса локализации весьма чувствительна к структуре ближайшего микроокружения локального центра связывания. Микроконформационные изменения в структуре этого окружения (например, изменение ориентации полярных групп, сдвиги протонов в системе водородных связей, изменение диэлектрической проницаемости и т.п.) могут привести к вариации локального потенциала, что отразится на величине радиуса локализации электрона и, как следствие, на скорости электрон-транспортного процесса. Отметим, что величина радиуса локализации электрона мало чувствительна к колебательному состоянию молекулярной системы, особенно если это состояние не сильно отличается от равновесного.

В настоящее время стало понятным, что многие особенности электрон-транспортных процессов обусловлены изменениями в структуре локального микроокружения центров связывания электронов. Такие микроконформационные переходы в интерьере локального окружения центра связывания электрона могут вызвать минорные изменения межцентрового расстояния или величины радиуса локализации, что, как мы видели, драматическим образом может сказаться на скорости электрон-транспортного процесса. Заметим также, что эта проблема тесно связана с вопросом классификации по признаку адиабатичности - неадиабатичности конкретного электрон-транспортного процесса. Если элек-

тронный матричный элемент является достаточно большой величиной, то скорость переноса электрона может быть высокой, а сам процесс - адиабатическим. Если же этот матричный элемент мал, то, скорее всего, процесс переноса будет неадиабатическим. Вместе с тем, стоит заметить, что при изменении состояния микроокружения ситуация может принять обратный характер. Это положение иллюстрируют данные, приведенные в таблицах. В силу большого структурного различия локального микроокружения конкретных центров связывания электронов, определение скорости процесса переноса для каждого элементарного акта представляет собой отдельную задачу. Таким образом, вычисление электронного матричного элемента в теории электронного транспорта является в настоящее время актуальной задачей, тесно примыкающей к проблеме учета реальной молекулярной структуры центров локализации электрона.

2.2.7 Применение теории электронного переноса к биологическим системам.

Общие замечания. Теория электрон-колебательных взаимодействий первоначально была разработана для описания электрон-колебательных спектров многоатомных молекул, где основное внимание сосредоточивалось на **внутримолекулярных** колебаниях. Затем эта теория была использована для описания механизмов уширения спектральных линий молекулярных спектров, а также для описания спектров кругового дихроизма, люминесценции эксимеров и для описания механизмов внутримолекулярных безызлучательных переходов. Успехи теории в объяснении этих явлений стимулировали попытки применения этой теории к проблеме электронного транспорта в биологических системах. Следует подчеркнуть, что процесс переноса электрона в биологических системах связан с **межмолекулярными** переходами электрона по системе переносчиков, образующих электрон-транспортную цепь. В результате реализации такого процесса электрон уходит на большое расстояние (сотни ангстрем) от своего первичного центра локализации - донора электрона. В силу этого проблема электронного транспорта в биосистемах имеет свою специфику, обусловленную различной молекулярной структурой последовательных центров локализации и их микроокружения. Поэтому при рассмотрении электрон-транспортных процессов в биосистемах учет только электрон-колебательных взаимодействий может оказаться недостаточным и будет необходимо учитывать и другие взаимодействия, связанные с релаксационными процессами.

Характерным примером в этом отношении является процесс ди-

электрической релаксации среды, рассмотрение которой необходимо проводить с учетом существенной неоднородности и гетерогенности молекулярной системы. Другим примером являются электрон-конформационные взаимодействия, вызывающие структурные изменения в молекулах, участвующих в организации электрон-транспортного процесса. В частности, в этих взаимодействиях большую роль играют водородные связи. Поэтому применительно к биологическим процессам электронного транспорта учет электрон-колебательных взаимодействий является **необходимым**, но отнюдь **не достаточным**.

Основным фактором, определяющим значение теории электрон-колебательных взаимодействий в биосистемах, является относительное согласие с экспериментальными данными общих выводов теории по температурной зависимости скорости электронного переноса. Именно, при низких температурах скорость процесса от температуры практически не зависит, а при высоких (как правило, выше 200 К) - во многих, но далеко не во всех, случаях наблюдается экспоненциально подобный рост скорости процесса с увеличением температуры. Наибольшую популярность для интерпретации экспериментальных результатов получила формула (2.106), являющаяся предельным случаем формулы (2.105) для сильной электрон-колебательной связи при высоких температурах - так называемое неадиабатическое приближение теории Маркуса. Термин "неадиабатический" в данном контексте понимается в смысле малости электронного матричного элемента по сравнению с энергией реорганизации среды. Другими словами, это означает, что скорость переноса электрона с донора на акцептор, определяемая резонансным взаимодействием, существенно меньше скорости релаксации среды, происходящей благодаря электрон-колебательным взаимодействиям. Следовательно, в неадиабатическом случае переход электрона с донора на акцептор происходит в условиях равновесного состояния системы (за время жизни электрона на доноре система успевает достичь равновесного состояния)⁶.

При комнатных температурах колебательная релаксация происходит за время τ_v порядка нескольких пикосекунд (см. 13.2.3. "Переходы в гармоническом осцилляторе"), однако при более низких температурах оно может существенно возрасти. Повторим, что если характерное вре-

⁶Обратим внимание на то, что не следует путать применение терминов адиабатический и неадиабатический к электрон - транспортному процессу и применение этих терминов в теории адиабатического приближения, т.е. приближения Борна - Оппенгеймера. Здесь предполагаются выполненными условия приближения Борна - Оппенгеймера, т.е. расщепление электрон - колебательных термов полагается достаточно большим, что не требует учета оператора неадиабатичности L_{mn} (см. раздел "Адиабатическое приближение").

мя τ_0 туннельного перехода электрона с донора на акцептор, определяемое электронным матричным элементом (резонансным взаимодействием), существенно превышает характерное время колебательной релаксации, т.е. $\tau_0 \gg \tau_v$, то процесс переноса электрона считается неадиабатическим. Если же выполняется обратное условие $\tau_0 \ll \tau_v$, то процесс переноса электрона будет адиабатическим, т.е. он будет происходить в условиях когда молекулярная система не успевает достичь равновесного состояния за время жизни электрона на доноре (замороженная или неотрелаксированная среда). В этом случае для анализа скорости электронного переноса можно использовать предельные случаи низких температур, например, (2.97) или общие выражения (2.84) и (2.82). Если же времена τ_0 и τ_v соизмеримы, то описание переноса электрона с донора на акцептор необходимо производить, используя общие формулы (2.84) и (2.82).

Неадиабатическое приближение аналогично известному в спектроскопии так называемому правилу Каша, которому следует большинство органических молекул. Согласно этому правилу, независимо от способа возбуждения (и, в частности, от длины волны возбуждающего света при фотовозбуждении) излучение всегда происходит из низшего электронного состояния данной мультиплетности. Другими словами, флуоресценция всегда происходит из состояния S_1 , а фосфоресценция - из T_1 . Правило Каша объясняют существованием безызлучательных переходов между возбужденными состояниями одинаковой мультиплетности (внутренняя конверсия). В этих процессах безызлучательных переходов существенную роль играют электрон-колебательные взаимодействия, благодаря которым и происходит конверсия электронной энергии возбуждения в колебательную энергию молекулы, которая затем рассеивается в окружающую среду.

Проблема применимости неадиабатического приближения к описанию электрон-транспортных процессов в биосистемах обсуждался в ряде работ (см., например, Котельников А.И., 2002), где на примере анализа экспериментальных данных продемонстрирована ограниченность этого приближения. В разделе 13.2.5. мы привели оценку величины электронного матричного элемента, определяющего вероятность резонансного туннелирования электрона с донора на акцептор. Из приведенных там оценок видно, что величина электронного матричного элемента существенным образом зависит не только от расстояния между центрами локализации электрона, но и от характерных линейных размеров пространственной области локализации электрона, т.е. от радиуса локализации. Эта величина, как правило, не рассматривается при анализе скорости электрон-транспортных процессов. Также не конкретизируется вид

резонансного взаимодействия. Такое положение дел, как мы уже отмечали в 13.2.5., обусловлено главным образом техническими трудностями в строгом определении этих величин, которое предполагает решение многочастичной квантово-механической задачи. Грубые оценки этих величин иногда проводились в приближении прямоугольных потенциалов (Чернавский Д.С., 1999), что, конечно, не дает необходимой точности. В настоящее время эту проблему, по крайней мере частично, можно пытаться решать с помощью численных методов квантовой механики, хотя и здесь из-за больших размеров молекулярных систем могут быть трудности технического характера.

Сравнение теории с экспериментальными данными. В этом разделе мы обсудим проблемы, связанные с применением теории электронного переноса, основанной на учете только электрон - колебательных взаимодействий, к конкретным биологическим процессам. Представленный ниже анализ относится к данным по температурной зависимости скорости реакции рекомбинации в фотосинтетических реакционных центрах (РЦ) пурпурных бактерий. Опишем сначала структуру РЦ.

Структура фотосинтетического РЦ пурпурных бактерий *Rhodobacter sphaeroides*. Фотосинтетический реакционный центр осуществляет преобразование световой энергии в электрическую энергию, создавая трансмембранную разность потенциалов посредством серии электрон - транспортных реакций между кофакторами электронного переноса в РЦ и последующим трансмембранным переносом протонов. Одним из наиболее хорошо изученных является РЦ фотосинтезирующих бактерий *Rhodobacter (Rb.) sphaeroides*, которые являются анаэробными несерными пурпурными бактериями.

Структура *Rb. sphaeroides* определена с помощью рентгено - структурного анализа. В целом РЦ представляет собой интегральный мембранный белково - пигментный комплекс, состоящий из трех белковых субъединиц L, M, H и 10 кофакторов. Субъединицы L и M встроены в мембрану и каждая из них состоит из пяти трансмембранных спиралей. H - субъединица присоединена к цитоплазматической поверхности мембраны.

Девять из десяти кофакторов: димер бактериохлорофилла (P), две вспомогательных мономерных молекулы бактериохлорофилла (B_A, B_B), две молекулы бактериофеофетина (H_A, H_B), две молекулы хинона (Q_A, Q_B) (в нативных РЦ это молекулы убихинона-10) и атом негемового железа (Fe) - образуют симметричную структуру с осью симметрии C_2 ,

проходящей через димер Р и атом негемового железа. Эта симметричная структура состоит из двух цепей, которые обозначаются индексами А (левая ветвь) и В (правая ветвь) рис. 13.12. На рис. 13.13 представлено стереоизображение системы кофакторов РЦ. Кофакторы индексируются по их принадлежности к левой или правой цепи. Десятым кофактором является молекула каротиноида, располагающаяся вблизи мономера бактериохлорофилла B_B . Димер бактериохлорофилла Р расположен вблизи внешней (периплазматической) поверхности мембраны. Хиноны Q_A и Q_B с атомом железа между ними расположены вблизи внутренней (цитоплазматической) поверхности мембраны.

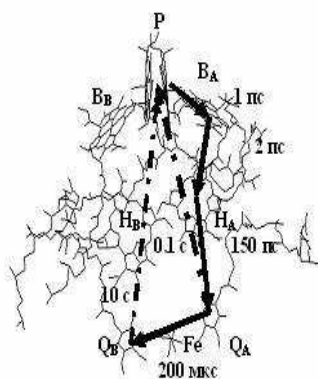
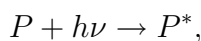
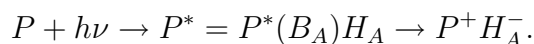


Рис. 2.12: Структура кофакторов электронного переноса в бактериальном фотосинтетическом центре. Сплошными стрелками схематически указан путь электрона при прямом разделении зарядов в РЦ. Штрих - пунктирными стрелками указаны пути рекомбинации зарядов при создании необходимых условий. Указаны характерные времена различных этапов электрон - транспортного процесса.

После возбуждения электронного состояния димера Р в результате поглощения кванта электромагнитного излучения



электрон примерно через 3 пс оказывается на феофетине левой цепи H_A , при этом формируется промежуточное состояние с разделенными зарядами $P^+ H_A^-$



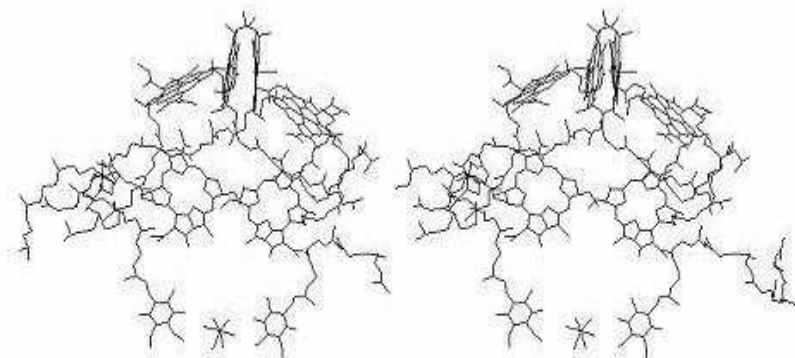
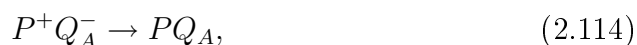


Рис. 2.13: Стереои́зобра́жение системы кофакторов электронного переноса.

Этот процесс происходит через формирование состояния $P^+B_A^-$, которое, возникнув, быстро распадается с переносом электрона на феофетин.

Время жизни состояния $P^+H_A^-$ составляет примерно 150 - 200 пс. Затем электрон переходит на первичный хинонный акцептор Q_A . При этом формируется состояние с разделенными зарядами $P^+H_AQ_A^-$. Время жизни этого состояния существенно, на шесть порядков, превышает время жизни предыдущего состояния и составляет примерно 150 - 200 мкс. После этого электрон переходит на вторичный хинонный акцептор Q_B . При этом формируется конечное в цепи кофакторов РЦ состояние с разделенными зарядами $P^+Q_AQ_B^-$. Этот путь электрона условно изображен жирными стрелочками на рис. 13.13. Там же указаны характерные времена процесса переноса для нативного РЦ. Дальнейшие функциональные процессы в РЦ связаны с работой сложного молекулярного механизма, результатом работы которого является трансмембранный перенос протонов и образование $\Delta\mu H$.

В нативных РЦ восстановление фотоокисленного димера P^+ происходит с помощью внешнего агента – цитохрома c^{2+} . Если удалить цитохром из РЦ, то восстановление P^+ может осуществиться в результате реакции рекомбинации



при условии, что путь переноса электрона на Q_B заблокирован, напри-

мер, химически с помощью О-фенантролина или тербтрина или в результате экстракции Q_B из РЦ.

В том случае, когда электрон локализуется на Q_B в процессе разделения зарядов в РЦ, но дальнейший путь электрона блокирован, то восстановление димера возможно в результате реакции рекомбинации, аналогичной (2.114)



Для того, чтобы экспериментально наблюдать прямую реакцию рекомбинации (2.114) или (2.115), необходимо предпринять ряд шагов по предотвращению обратного перехода электрона на феофетин, в случае реакции (2.114), или на Q_A , в случае реакции (2.115). Реакции (2.114) и (2.115) схематически изображены штриховыми стрелочками на рис. 13.13; там же указаны характерные времена этих процессов для нативных РЦ при комнатных температурах: характерное время реакции (2.114) составляет 0,1 с, а характерное время переноса электрона в реакции (2.115) на два порядка больше, примерно 10 с.

Реакции рекомбинации (2.114) и (2.115) подробно исследованы экспериментально. Для скоростей этих реакций получены не только температурные данные, но также зависимости этих скоростей от величины разности свободной энергии ΔG состояний с разделенными и не разделенными зарядами. При помощи техники точечного мутагенеза изучено влияние на скорость реакций тех или иных структурных модификаций в интерьере белкового окружения кофакторов. Мы подробно рассмотрим все эти данные, проведем сравнительный анализ с теорией и обсудим возникающие здесь проблемы.

Анализ температурных данных для реакций рекомбинации (2.114) и (2.115). На рис. 13.14 представлены экспериментальные данные по температурной зависимости скорости реакции рекомбинации (2.114) (ромбы, соединенные прямыми отрезками для лучшего восприятия), которые взяты из работы (Ortega J.M. et al. 1996). Характер этой зависимости таков, что с повышением температуры скорость процесса уменьшается. В литературе такие зависимости называются "аномальными" или безактивационными. В разделах 13.2.4 и 13.2.5 мы видели, что "аномальный" характер температурной зависимости предсказывается теорией электрон - колебательных взаимодействий. Для этого должно быть выполнено условие $E_r = \Delta G$, т.е. мы должны находиться на вершине маркусовой параболы и, следовательно, энергия активации процесса равно нулю.

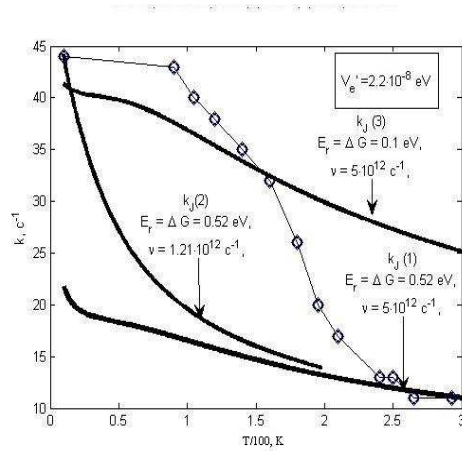


Рис. 2.14: Фитирование с помощью формулы (2.105) экспериментальной кривой $k(T)$, полученной в работе (Ortega J.M. et al., 1996), при различных значениях параметров, указанных на рисунке..

Исходя из этого условия попытаемся "подогнать" экспериментальные данные под теоретическую кривую. Для этого выберем какую либо температуру, например, 293 К. Экспериментальное значение константы скорости для этой температуры равно 11 с^{-1} . Известно, что для этой реакции в РЦ дикого типа $\Delta G = 0.52 \text{ эВ}$. Если положить энергию реорганизации E_r равной ΔG , т.е. принять $E_r = 0.52 \text{ эВ}$, то тогда при частоте нормальной моды⁷ $\nu = 5 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$ и величине электронного матричного элемента $V_e' = 2.2 \cdot 10^{-8} \text{ эВ}$ получим из формулы (2.105) для температуры 293 К значение константы скорости равное 11 с^{-1} .

Если предположить теперь, что параметры, входящие в формулу (2.105), от температуры не зависят, то получим теоретическую кривую температурной зависимости константы скорости $k_J(1)$ (см. рис. 13.14). Мы видим из рисунка, что ход этой кривой сильно расходится с экспериментальными значениями. Попробуем взять за исходную температуру 10 К. Для этой температуры экспериментальное значение константы скорости равно 44 с^{-1} . Из формулы (2.105) получим, что совпадение констант при этой температуре возможно при частоте нормальной моды $\nu = 1.21 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$, значения остальных параметров такие же, как и в первом случае. На рис. 13.14 представлена теоретическая температурная кривая $k_J(2)$ при этих значениях параметров. Из рисунка видно, что и в этом случае расчетные данные совершенно не соответствуют экспериментальным, причем, не соответствует наблюдаемому сам характер теор-

⁷Напомним, что циклическая частота Ω связана с линейной частотой ν простым соотношением $\Omega = 2\pi\nu$

ретиической кривой - противоположная кривизна. Неудачей оканчивается и попытка использовать параметры, вычисленные для температуры 160 К. Для этой температуры удастся получить совпадение значений констант при $E_r = \Delta G = 0.1$ эВ и частоте нормальной моды такой же как в первом случае $\nu = 5 \cdot 10^{12} \text{с}^{-1}$. Из рисунка видно, что и в этом случае расчетные данные не согласуются с наблюдаемыми.

Все попытки "подогнать" данные эксперимента под одномодовый вариант теории Джортнера, также потерпели неудачу. Следовательно, этот пример показывает, что теория межмолекулярного переноса электрона, основанная на учете только колебательной релаксации является ограниченной. Необходимо, наряду с колебательной релаксацией, учесть другие релаксационные механизмы. Это означает, что если оставаться в рамках развитого формализма, то необходимо вводить зависимость от температуры параметров, входящих в теорию. Конечно, это вполне допустимо, но это говорит о недостаточности теории, в которой не учитываются важные особенности динамики системы.

Оставаясь в рамках теории электрон - колебательных взаимодействий, выход из этой ситуации можно пытаться найти, используя многомодовое приближение, т.е. полагая, что в процессе переноса электрона принимает участие не одна нормальная мода, а несколько. Например, можно предположить, что с переносом электрона связано возбуждение относительно мягкой моды ν_s из частотного интервала $10^{11} < \nu_s < 10^{13} \text{с}^{-1}$ и жесткой моды с частотой $\nu_h > 10^{13} \text{с}^{-1}$. Многомодовое приближении теории обсуждали, например, Джортнер (Jortner J., 1980), Сараи (Sarai A., Yomosa S., 1980), Какитани (Kakitani T, Kakitani H., 1981). Для анализа экспериментальных данных (Ortega J.M. et al., 1996) применялось также двухмодовое приближение, при этом формула (2.82) с учетом мягкой ν_s и жесткой ν_h мод преобразовывалась к виду (Sarai A., Yomosa S., 1980)

$$k_p = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{|V'_e|^2}{\hbar\omega_s} \sum_{j=0}^{\infty} \left\{ \left[e^{S'} \frac{(S')^j}{j!} \right] [e^{-S(2N+1)}] \left[\frac{N+1}{N} \right]^{p/2} I_p (2S[N(N+1)]^{1/2}) \right\}, \quad (2.116)$$

где

$$S' = \frac{E_{rh}}{\hbar\nu_h}$$

квадрат безразмерного смещения положения равновесия жесткой моды, E_{rh} - энергия реорганизация для жесткой колебательной моды,

$$S = \frac{E_{rs}}{\hbar\nu_s}$$

квадрат безразмерного смещения положения равновесия мягкой моды, E_{rs} - энергия реорганизации для мягкой колебательной моды,

$$N = \frac{1}{\exp(h\nu_h/k_bT) - 1}$$

заселенность жесткой моды (число фононов в жесткой моде),

$$p = -\frac{\Delta G + jh\nu_h}{h\nu_s}$$

число низкочастотных (мягких) колебательных квантов, суммарная энергия которых равна эффективной разности свободной энергии процесса переноса электрона $\Delta G^* = \Delta G + jh\nu_h = -\Delta E^0 + jh\nu_h$,

$$E_r = E_{rs} + E_{rh}$$

полная энергия реорганизации среды при переносе электрона.

Попытка с помощью формулы (2.116) описать наблюдаемую температурную зависимость константы скорости электронного переноса в реакции рекомбинации (2.114) при условии, что параметры, входящие в эту формулу сами от температуры не зависят, не увенчалась успехом. Для того, чтобы согласовать экспериментальные и расчетные данные необходимо было предположить, что какие-то параметры также меняются с изменением температуры. В качестве такого параметра была предложена энергия реорганизации, обусловленная перестройкой мягкой акцептирующей моды, E_{rs} . Энергия реорганизации жесткой моды E_{rh} при этом оставалась постоянной величиной (значение ее определялось из процедуры фитирования)⁸. В этом случае ситуация несколько исправилась по сравнению с той, что представлена на рис. 13.14. Был сделан вывод, что температурная зависимость константы скорости электронного переноса в реакции (2.114), полностью определяется температурной зависимостью энергии реорганизации мягкой нормальной моды $E_{rs}(T)$. Наибольшие изменения энергии реорганизации претерпевала в температурном интервале $175 < T < 225$ K, т.е. в том же интервале, где константа скорости испытывала наибольшие изменения.

Важно отметить существенную неоднозначность процедуры фитирования и, следовательно, интерпретации экспериментальных данных. Можно описать экспериментальные данные, используя только высокочастотную нормальную моду ($\nu_h = 5 \cdot 10^{13} \text{с}^{-1}$), однако при этом необходимо потребовать чтобы полная энергия реорганизации E_r уменьшалась с понижением температуры. Этот вариант не обсуждался авторами

⁸Напомним, что по своему определению (см. (2.75)) энергия реорганизации принципиально не зависит от температуры.

подробно по той причине, что совершенно не ясны физические причины, вызывающие такое поведение энергии реорганизации (напомним, что по своему определению, энергия реорганизации для высокочастотных (жестких) мод принципиально не может зависеть от температуры). Из этого замечания следует неоднозначность теории - одни и те же экспериментальные данные можно объяснить исходя из совершенно различных предпосылок.

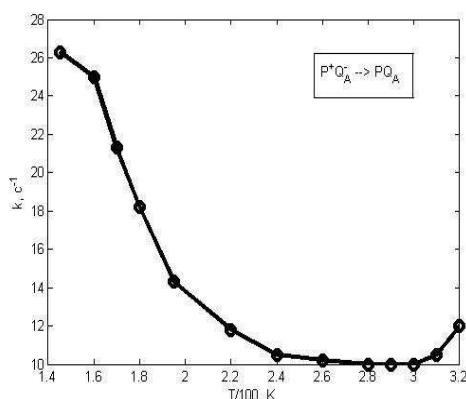


Рис. 2.15: Немонотонный характер температурной зависимости $k_e(T)$ реакции (2.114) (Красильников П.М. и др., 2002) При повышении температуры образцов от криогенных до комнатных наблюдается уменьшение скорости реакции рекомбинации. Однако, при дальнейшем увеличении температуры до 50°C скорость начинает возрастать.

Ограниченность теории электрон - колебательных взаимодействий для описания электрон - транспортных процессов в биосистемах подтверждают также экспериментальные исследования скорости реакции рекомбинации (2.114), проведенные на кафедре биофизики Биологического факультета МГУ (Красильников П.М. и др., 2002). В этих экспериментальных исследованиях был обнаружен нетривиальный эффект в характере температурной зависимости скорости реакции рекомбинации (2.114). Оказалось, что аномальный характер температурной кривой скорости реакции (2.114) при нагревании образцов выше 300 К меняется на нормальный (рис. 13.15). Таким образом, температурный ход кривой $k_e(T)$ для реакции (2.114) имеет немонотонный характер. Этот эффект невозможно понять, оставаясь в рамках теории электрон - колебательных взаимодействий, т.к. согласно (2.105) и (2.106), зависимость $k_e(T)$ является либо монотонно возрастающей, либо монотонно убывающей. Было показано (Krasilnikov P.M. et al., 2007), что немонотонный характер температурной зависимости скорости реакции (2.114) можно интерпретировать в рамках гипотезы температурной зависимости энер-

гии реорганизации, обусловленной релаксационным процессом с участием протонов водородных связей системы (в частности, водородных связей, образуемых хиноном Q_A с ближайшим белковым окружением). Этот релаксационный механизм мы обсудим ниже.

Продолжая сравнительный анализ экспериментальных и теоретических данных, обратимся теперь к рассмотрению температурной зависимости скорости реакции рекомбинации (2.115). В нативных РЦ рекомбинация с Q_B^- на P^+ идет через промежуточное состояние $P^+Q_A^-Q_B$, т.е. прежде чем попасть на димер электрон возвращается на первичный хинон Q_A и только затем переходит на димер. В связи с этим, для наблюдения процесса непосредственного (прямого) переноса электрона с Q_B^- на P^+ , первичный хинонный акцептор Q_A (убихинон) необходимо заместить другими, низкопотенциальными, хинонами. В качестве таких низкопотенциальных заместителей можно использовать, например, нафтахиноны. Разность свободной энергии ΔG_{AB} между состояниями $P^+Q_A^-Q_B$ и $P^+Q_AQ_B^-$ составляет примерно $\Delta G_{AB} \approx -0.06$ эВ. Это означает, что электронное состояние $P^+Q_AQ_B^-$ выше по энергии состояния $P^+Q_A^-Q_B$, т.е. $\Delta E_{AB}^0 \approx 0.06$ эВ. В силу того, что разность свободной энергии между состоянием с разделенными зарядами $P^+Q_A^-Q_B$ и состоянием с неразделенными зарядами PQ_A равно $\Delta G_{AP} \approx 0.52$ эВ, то разность свободной энергии между состоянием с разделенными зарядами $P^+Q_AQ_B^-$ и состоянием с неразделенными зарядами PQ_A равно $\Delta G_{BP} \approx 0.46$ эВ. Замещение убихинона Q_A нафтохиноном увеличивает ΔG_{AB} , которая достигает значения $\Delta G_{AB} \approx -0.178$ эВ, и сдвигает равновесие к преимущественному образованию состояния $P^+Q_AQ_B^-$. При комнатной температуре константа скорости k_{BP} прямой реакции рекомбинации (2.115) примерно равна $k_{BP} \approx 0.12\text{с}^{-1}$. Между тем, как мы видели выше, константа скорости k_{AP} прямой реакции рекомбинации (2.114) при комнатной температуре примерно равна $k_{AP} \approx 11\text{с}^{-1}$, что на два порядка превышает величину k_{BP} . Отметим, что такое большое различие между k_{AP} и k_{BP} является неожиданным, т.к., с одной стороны, хиноны Q_A и Q_B находятся примерно на одинаковых расстояниях от димера P (см. рис. 13.12), а, с другой стороны, состояния с разделенными зарядами $P^+Q_A^-Q_B$ и $P^+Q_AQ_B^-$ являются примерно эквиэнергетичными. В настоящее время этот вопрос является предметом дискуссии. Мы также обсудим этот вопрос ниже, а сейчас рассмотрим температурную зависимость скорости этой реакции рекомбинации.

Экспериментальные данные для нативного реакционного центра Rb. *sphaeroides* представлены на рис. 13.16 (кружки). Из этого рисунка видно, что зависимость $k_{BP}(T)$ имеет немонотонный характер, достигая условного минимума в области 220 К. Начиная с этой температуры кон-

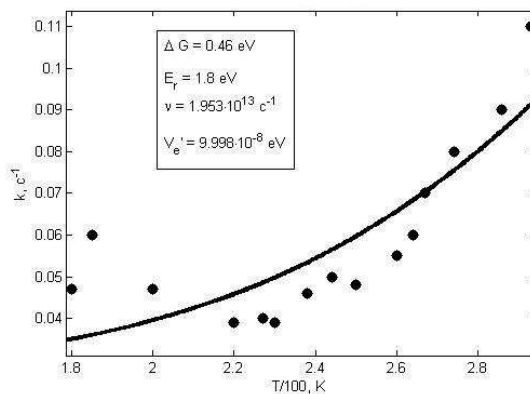


Рис. 2.16: Экспериментальные данные (•) температурной зависимости реакции рекомбинации (2.115) (Schmid R, Labahn A., 2000). Сплошная кривая - результат фитирования этих данных с помощью формулы Джортнера (2.105)

станта скорости монотонно увеличивается с ростом температуры, т.е. процесс электронного переноса носит активационный характер. Кривая, представленная на рис. 13.16, является результатом фитирования методом наименьших квадратов этих данных с помощью формулы одномодового приближения (2.105). Видно, что кривая фитирования достаточно плохо ложится на экспериментальные точки, при этом получаются следующие параметры: $E_r = 1.8$ эВ, $\nu \approx 2 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1}$, $V_e' \approx 10^{-7}$ эВ. Напомним, что разность свободной энергии для этой реакции $\Delta G_{BP} = 0.46$ эВ. Однако, для того, чтобы получить более точное согласование экспериментальных данных с теорией одномодового приближения, необходимо предположить что какие-либо параметры (например, энергия реорганизации) сами зависят от температуры. Таким образом, в этом примере, также как и в предыдущем, мы сталкиваемся с ситуацией, что учет только электрон - колебательных взаимодействий в описании процесса межмолекулярного переноса электрона на большие расстояния оказывается недостаточным (напомним, что расстояние между димером Р и каждым из хинонов Q_A и Q_B составляет примерно 27 \AA).

Из приведенных примеров следует вывод: теория электронного транспорта в биосистемах, основанная на учете только электрон - колебательных взаимодействий, недостаточна для полного описания этого процесса. Эта теория, отражая общую качественную картину процесса, не учитывает многих факторов, влияющих на его реализацию в конкретных системах. В первую очередь это относится к структурно - динамическим особенностям конкретных молекулярных систем, их конформационной подвижности, а также к деталям релаксационных процессов, обуслов-

ленных изменением электронного состояния системы. Вместе с тем следует отметить, что эта теория сыграла существенную роль в понимании механизмов процессов электронного транспорта в биологических системах, установив туннельный характер этого процесса и выявив в нем роль процесса колебательной релаксации.

2.3 Роль релаксационных процессов с участием водородных связей в переносе электронов

Как мы уже неоднократно отмечали, на скорость или эффективность электронного транспорта в биологических молекулярных структурах существенное влияние могут оказывать различные релаксационные процессы, обусловленные изменением электронного состояния молекул, входящих в эти структуры. В данном разделе мы рассмотрим один из возможных механизмов такой релаксации, который может иметь место в молекулярных системах с водородными связями, и который обусловлен перераспределением протонов между двумя устойчивыми положениями в двухъямном потенциале на линиях водородных связей. Это перераспределение происходит в ответ на изменение параметров двухъямного потенциала водородной связи, которое, в свою очередь, вызывается изменением электронного состояния молекулярной системы. Особенностью релаксационного процесса является то, что он осуществляется благодаря туннельному переносу протонов вдоль линии связей. Туннельный перенос протона вдоль линии водородной связи означает перенос элементарного положительного заряда на расстояние примерно 0,6 - 0,8 Å. Такое смещение заряда (поляризация) вызывает изменение электростатического потенциала в области локализации электрона - образуется полярон. Это приводит к сдвигу энергетических уровней молекулярной системы и, следовательно, к изменению ее редокс потенциала, что естественным образом может отразиться на эффективности реакции переноса электрона. Характерное время установления (т.е. время релаксации) протонной поляризации существенным образом зависит от динамики молекулярной системы, в частности, от величины деформации изгиба водородных связей. Такая деформация увеличивается с ростом температуры, что резко уменьшает эффективность процесса перераспределения протонов вдоль линий водородных связей. Это приводит к тому, что при повышении температуры данный релаксационный процесс замедляется, в отличие от активационного процесса. Данный релаксационный процесс, как бу-

дет показано ниже, может определять температурную зависимость энергетических параметров (разности свободной энергии ΔG и/или энергии реорганизации λ) реакции электронного переноса.

2.3.1 Изменение локального электростатического потенциала при переносе протона вдоль линии водородной связи

Рассмотрим молекулярную систему, содержащую водородные связи. Сечение поверхности потенциальной энергии этой системы вдоль линии водородной связи имеет профиль, который может содержать как один, так и два минимума. В последнем случае этот профиль называется двухъямным, и говорят, что водородная связь имеет двухъямный потенциал. Наличие двухъямного потенциала водородной связи является необходимым условием для переноса протона вдоль этой связи. Этот перенос обусловлен возможностью туннельного и/или активационного перехода протона из одной потенциальной ямы в другую. На рис.13.17 схематически представлен двухъямный профиль поверхности потенциальной энергии молекулярной системы вдоль линии водородной связи. Точки минимумов потенциала, отмеченные x_1 и x_2 , соответствуют 1 и 2 устойчивым положениям протона на линии водородной связи.

Переход протона из одной потенциальной ямы в другую означает перенос заряда $+e$ (e - элементарный заряд) на расстояние $d = |x_2 - x_1|$ вдоль линии водородной связи. Такой перенос заряда изменяет величину электростатического потенциала в некоторой точке наблюдения А, которая находится на расстоянии r_1 от положения первого минимума и на расстоянии r_2 - от второго (рис. 13.17). В дальнейшем мы будем полагать, что в окрестности точки А локализуется электрон. На этом рисунке через α обозначен угол, образуемый радиусом вектором r_1 с линией водородной связи. В связи с тем, что заряд протона частично экранирован электронной плотностью ковалентной связи, то для внешнего наблюдателя заряд протона представляется в виде так называемого парциального заряда e_p . Парциальный заряд e_p в большинстве случаев имеет величину, заключенную в интервале $0.3e \leq e_p \leq 0.5e$. Если протон локализован в j -ом ($j = 1, 2$) минимуме, то в точке наблюдения он создает электростатический потенциал

$$\varphi_j = \frac{e_p}{\epsilon r_j}, \quad (2.117)$$

где ϵ - диэлектрическая проницаемость среды. Обозначим $n_1(t)$ и $n_2(t)$ заселенности, соответственно, первой и второй потенциальной ямы. Эти

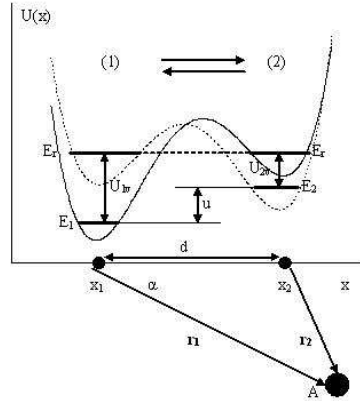


Рис. 2.17: Схематичное изображение двухъямного профиля гиперповерхности потенциальной энергии молекулярной системы при сечении ее вдоль линии водородной связи x . При локализации протона в первом минимуме x_1 энергия основного состояния равна E_1 , а при его локализации во втором минимуме x_2 , соответственно, E_2 . Расстояние между минимумами потенциала $d = |x_2 - x_1|$. Туннелирование протона происходит в состоянии с энергией E_t , эквиэнергетичном для обоих положений протона на линии водородной связи. Разность энергий равновесных положений протона в x_2 и x_1 обозначена $u = E_2 - E_1$. Для достижения состояния с энергией E_t протону необходимо получить энергию U_{1v} от термостата при его локализации в первом минимуме и U_{2v} - при его локализации во втором минимуме потенциала. В нижней части рисунка представлены радиус-векторы r_1 и r_2 , проведенные от центров локализации протона в точках x_1 и x_2 до некоторой точки наблюдения A , расположенной внутри молекулярной системы. Угол, образуемый радиус-вектором r_1 с линией водородной связи, обозначен α .

величины являются функциями времени t и характеризуют вероятность локализации протона в соответствующем минимуме. Электростатический потенциал, создаваемый зарядом протона в точке A , будет выражаться следующим образом

$$\varphi(A, t) = n_1(t)\varphi_1 + n_2(t)\varphi_2. \quad (2.118)$$

Для получения явного вида функции (2.118) необходимо найти явный вид зависимости от времени $n_1(t)$ и $n_2(t)$. На рис.13.17 жирными горизонтальными отрезками показаны энергетические уровни основных состояний E_1 и E_2 при локализации протона в 1-й и 2-й потенциальных ямах, соответственно. Энергетическая разность этих состояний обозначена $u = E_2 - E_1$. Протон может перейти из одной ямы в другую только при условии, что эта разность энергий будет скомпенсирована в результате взаимодействия протона с окружением. Такая компенсация может осуществиться, например, благодаря взаимодействию протона с колебаниями молекулярной системы. Процесс туннельного перехода протона из одной потенциальной ямы в другую качественно можно представить следующим образом (см. рис.13.17). В начальный момент времени протон, находясь в первой яме и взаимодействуя с колебательными модами моле-

кулы, приобретает дополнительную энергию U_{1v} и достигает некоторого промежуточного состояния с энергией $E_r = E_1 + U_{1v}$, которое является эквиэнергетичным состоянию с энергией равной $E_r = E_2 + U_{2v}$ при локализации протона во втором потенциальном минимуме. Такое промежуточное состояние соответствует так называемому условию резонанса энергетических уровней, т.е. является вырожденным. При соблюдении этого условия может произойти туннельный переход протона из первой ямы во вторую. Вероятность туннельного перехода в единицу времени характеризуется параметром k_0 . Величина $\tau = (k_0)^{-1}$ определяет среднее время жизни протона в каждой потенциальной яме. Если промежуточное состояние сохраняется достаточно долго по сравнению со временем τ , то возникнут квантовые осцилляции, когда протон совершает периодические прыжки туда и обратно. Такие осцилляции соответствуют состоянию делокализации протона между двумя положениями. Если же за время жизни протона во второй яме он успеет отдать избыток энергии U_{2v} термостату, например, благодаря взаимодействиям с колебательными модами системы, то он локализуется в этой яме в состоянии с энергией E_2 .

Поскольку мы не полагаем значения величин U_{jv} ($j=1,2$) малыми, то процесс поглощения и излучения колебательной энергии при взаимодействии протона с окружением надо рассматривать как многофононный процесс. Это позволяет с достаточно хорошим приближением использовать распределение Больцмана для вычисления вероятностей заселения состояний с соответствующими значениями энергий.

В связи с этим, кинетику туннельного переноса протона из одной потенциальной ямы в другую можно описать обычным образом, рассматривая этот процесс аналогично прямой и обратной реакции с константами скоростей k_1 и k_2 , соответственно. Для потенциала, представленного на рис.13.17, константа k_1 прямой реакции $1 \rightarrow 2$ и константа k_2 обратной реакции $2 \rightarrow 1$ могут быть представлены в виде

$$\begin{aligned} k_1 &= k_0 \cdot \exp(-U_{1v}/k_b T), \\ k_2 &= k_0 \cdot \exp(-U_{2v}/k_b T), \end{aligned} \quad (2.119)$$

где k_0 - введенный выше параметр, характеризующий скорость процесса туннелирования протона или, другими словами, вероятность туннельного перехода протона в единицу времени при условии выполнения энергетического баланса (т.е. в состоянии с энергией E_r), k_b - постоянная Больцмана, T - абсолютная температура.

Заселенности $n_1(t)$ и $n_2(t)$ связаны условием нормировки

$$n_1(t) + n_2(t) = 1. \quad (2.120)$$

Выражения для величин $n_1(t)$ и $n_2(t)$ находятся из решения системы уравнений

$$\begin{cases} \dot{n}_1 = -k_1 n_1 + k_2 n_2, \\ \dot{n}_2 = -k_2 n_2 + k_1 n_1, \end{cases} \quad (2.121)$$

где точка означает дифференцирование по времени. Используя начальные условия $n_1(0) = n_{01}, n_2(0) = n_{02}$, из системы (2.121) получим

$$n_1(t) = n_{01} \exp(-t/\tau) + (1 + K)^{-1} (1 - \exp(-t/\tau)), \quad (2.122)$$

где $K = k_1/k_2 = \exp(-u/k_b T)$ - константа равновесия, $\tau = (k_1 + k_2)^{-1}$ - время релаксации. Выражение для $n_2(t)$ легко получается из (2.120) и (2.122). Время релаксации τ , которое играет важную роль в дальнейшем обсуждении, представим в виде

$$\tau = k_0^{-1} (1 + \exp(-|u|/k_b T))^{-1} \exp(u_{ph}/k_b T). \quad (2.123)$$

Здесь введено обозначение $u_{ph} = U_{2v}$ - энергия поглощаемых фононов (колебательных квантов), необходимая протону для достижения состояния с энергией E_r , когда он находится в яме с более высоким энергетически уровнем (правой на рис.13.17). Заметим, что в формулу (2.123) входит модуль $|u|$, в отличие от константы равновесия. Это продиктовано удобством использования формулы (2.123) для различных форм двухъямного потенциала, т.к. создание состояния с энергией E_r , необходимое для осуществления туннельного переноса протона, всегда является активационным процессом - независимо от того, какой потенциальный минимум является более глубоким. Для окончательного определения времени релаксации необходимо вычислить константу k_0 , что мы и сделаем в следующем разделе.

Сейчас же обратим внимание на тот факт, что профиль поверхности потенциальной энергии вдоль линии водородной связи может измениться, например, при изменении электронного состояния молекулярной системы, при исчезновении или появлении электрона в области локализации, например на молекуле хинона Q_A . Так, было показано (Krasilnikov R.M. et al., 2007), что при восстановлении молекулы хинона Q_A потенциалы водородных связей, образуемых Q_A с гистидином (His(M219)) и дипептидом (Asn(259)-Ala(M260)), трансформируются из одноямных в двухъямные потенциалы. Энергетическим параметром, характеризующим возможные изменения потенциала водородной связи, является разность и равновесных значений энергий при локализации протона в разных минимумах потенциала.

Используя (2.122), запишем теперь выражение для временной эволюции заселенности $n_1(t)$ при изменении электронного состояния системы.

Пусть в начальном состоянии разность энергетических уровней в первой и второй ямах характеризуется параметром u_1 , а после изменения электронного состояния системы - параметром u_2 , тогда

$$n_1(t) = (1 + K_1)^{-1} \exp(-t/\tau) + (1 + K_2)^{-1} (1 - \exp(-t/\tau)), \quad (2.124)$$

где $n_1(0) = (1 + K_1)^{-1}$, $K_1 = \exp(-u_1/k_bT)$ - константа равновесия в начальном состоянии, а константа равновесия в конечном состоянии $K_2 = \exp(-u_2/k_bT)$.

Электростатический потенциал (2.118), создаваемый в точке наблюдения А зарядом протона e_p , с учетом (2.122) можно представить в виде

$$\varphi(A, t) = n_1(t)(\varphi_1 - \varphi_2) + \varphi_2. \quad (2.125)$$

Пусть в области с центром в точке А локализован электрон, допустим, что этой областью является молекула хинона Q_A . Часть энергии, обусловленная электростатическим взаимодействием этого электрона с протоном водородной связи

$$E_m = -e\varphi(A, t), \quad (2.126)$$

является частью редокс потенциала. Электрон, который переносится по транспортной цепи, находится на данном центре связывания некоторое время - время жизни τ_e . В связи с этим, значение редокс потенциала $E_m(\tau_e)$, которое успевает установиться в результате релаксации окружения за время τ_e , может не совпадать с равновесным значением этого потенциала $E_m(t \rightarrow \infty) = E_{m0}$. Следовательно, в общем случае $E_m(\tau_e) \neq E_{m0}$. Соотношение между этими величинами определяется соотношением между временем релаксации τ молекулярного окружения (в данном случае протонной релаксации водородной связи) и временем жизни τ_e электрона на данном центре связывания.

Если значение электростатического потенциала отсчитывать от начального значения $\varphi(A, 0)$, то получим выражение для временной эволюции разности потенциала в точке наблюдения относительно начального значения

$$\begin{aligned} \Delta\varphi(A, t) &= \varphi(A, t) - \varphi(A, 0) = \\ &= (\varphi_2 - \varphi_1) [(1 + K_1)^{-1}(1 + K_2)^{-1}] [1 - \exp(-t/\tau)] \end{aligned} \quad (2.127)$$

Величина w , равная

$$w = -e\Delta\varphi(A, t) \quad (2.128)$$

определяет сдвиг энергетических уровней центра связывания электрона, обусловленного взаимодействием электрона с протоном водородной

связи. Это важный параметр, который может играть ключевую роль в процессе тонкой настройки молекулярной системы для организации туннельного перехода электрона с одного центра связывания на другой (с донора на акцептор).

2.3.2 Туннелирование протона в двухъямном потенциале (вычисление k_0).

Для завершения описания эволюции электростатического потенциала в процессе протонной релаксации водородной связи необходимо вычислить величину параметра k_0 , определяющего вероятность туннельного переноса протона из одной потенциальной ямы в другую в двухъямном потенциале водородной связи. Для вычисления величины k_0 в симметричном модельном потенциале, приближенно соответствующим состоянию водородной связи с энергией E_r , рассмотрим модельный двухъямный потенциал $U(x)$, который определим следующим образом

$$U(x) = \begin{cases} U_1(x) = \frac{1}{2}m\omega^2(x+l)^2, x \leq 0, \\ U_2(x) = \frac{1}{2}m\omega^2(x-l)^2, x \geq 0, \end{cases} \quad (2.129)$$

где m - масса протона, ω - частота колебаний протона в потенциальной яме, $\pm l$ - положения минимумов потенциала на линии водородной связи. Из (2.129) следует, что модельный потенциал $U(x)$ представляет собой суперпозицию двух полупарабол, сшитых в точке $x = 0$. Будем полагать, что энергия протона E_r , локализованного в той или другой яме, удовлетворяет условию $E_r \ll U(0) = \frac{1}{2}m\omega^2 l^2$, т.е. много меньше высоты барьера, разделяющего ямы. Поэтому, рассматривая локализацию протона в отдельной яме, будем полагать ее параболической. Таким образом, в нашей модели вырожденный энергетический уровень, соответствующий переходному состоянию, совпадает с энергетическим уровнем основного состояния гармонического осциллятора, т.е. $E_r = \frac{1}{2}\hbar\omega$. Для гармонического квантового осциллятора решения уравнение Шредингера хорошо известны (см. раздел 12.2.1), поэтому, используя метод нестационарной теории возмущений (раздел 12.4) или вариационный метод (раздел 12.6), мы получим для вероятности перехода протона из одной потенциальной ямы в другую в единицу времени (или, что то же самое, для константы скорости этого процесса) следующее выражение

$$k_0 \approx \frac{2\nu}{\sqrt{\pi}} \cdot \delta \cdot \exp(-\delta^2), \quad (2.130)$$

где $\nu = \omega/2\pi$ - линейная частота колебаний протона в потенциальной яме, $\delta = l/x_0$. Это выражение получено при условии, что инте-

грал перекрытия волновых функций S протона при его локализации в различных минимумах потенциала является малой величиной, т.е. $S = \exp(-\delta^2) \ll 1$. Формула (2.130) является приближенным выражением для вероятности туннелирования протона, т.к., во-первых, мы не учитывали возбужденные состояния осциллятора, и, во-вторых, реальный потенциал можно аппроксимировать гармоническим потенциалом только вблизи дна потенциальной ямы. Поэтому значения k_0 , вычисленные по формуле (2.130) надо рассматривать как оценку по порядку величины данного параметра. Выражения (2.130) и (2.123) полностью определяют время релаксации τ в двухъямном потенциале водородной связи.

2.3.3 Деформация водородной связи

Выше мы рассмотрели процесс туннелирования протона вдоль линии водородной связи в двухъямном потенциале. При этом молчаливо предполагалось, что протон расположен на отрезке прямой, соединяющей два электроотрицательных атома, образующих водородную связь. Это случай так называемой недеформированной водородной связи. Экспериментальные исследования показывают, что такая связь является наиболее сильной. Между тем, в реальных средах в результате теплового движения атомов или конформационных изменений структуры может произойти переориентация молекул или их фрагментов. Это может вызвать относительный сдвиг фрагментов молекул, образующих водородную связь. В результате водородная связь может деформироваться или даже вообще разорваться. Нас интересует деформация изгиба водородной связи, которая соответствует смещению протона с прямой, соединяющей два электроотрицательных атома этой связи (рис.13.18). При такой деформации меняются параметры водородной связи и, следовательно, меняется вероятность туннелирования протона и время релаксации.

Одним из наиболее очевидных следствий деформации изгиба водородной связи является увеличение расстояния между минимумами двухъямного потенциала. Другими словами, деформация водородной связи увеличивает ширину энергетического барьера, разделяющего потенциальные ямы. На рис. 13.18 представлена схема деформации изгиба водородной связи, образуемой молекулярными фрагментами $R_1 - O - - - H - - - N - R_2$ (R_1 и R_2 не изображены, **O**, **H**, **N** - атомы кислорода, водорода и азота, соответственно). На этом рисунке введены следующие обозначения: кружки p' , p'' символизируют области локализации протона в двухъямном потенциале деформированной водородной связи; затемненный кружок p'' обозначает область, в которой протон локали-

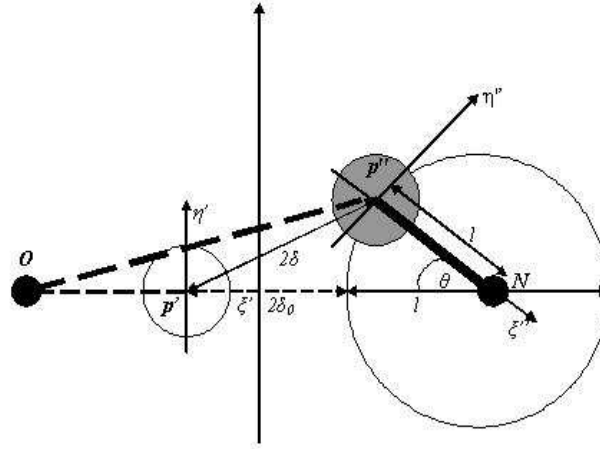


Рис. 2.18: Схематическое изображение деформированной водородной связи $O \cdots H \cdots N$, образуемой электроотрицательными атомами кислорода O и азота N . Обозначения: l - длина ковалентной связи $H-N$, $2\delta_0$ - расстояние между минимумами потенциала недеформированной водородной связи, 2δ - расстояние между этими минимумами при деформации водородной связи, ϑ - угол деформации водородной связи. Кружки, обозначенные буквами p - две области локализации протона. Зачерненный кружок соответствует области, в которой протон локализован в данный момент времени. Пунктирная прямая Op'' символизирует водородную связь. Координатные плоскости (ξ', η') и (ξ'', η'') описывают пространство, в котором совершаются двумерные гармонические осцилляции протона в области локализации (см. текст).

зован в данный момент времени; l - длина ковалентной связи $H-N$; $2\delta_0$ - расстояние между минимумами потенциала при отсутствии деформации; 2δ - это же расстояние при деформации водородной связи; ϑ - угол деформации, т.е. угол между направлением ковалентной связи $H-N$ и прямой ON , соединяющей атомы кислорода и азота. Из треугольника $Op''N$ (рис.13.18) легко получить выражение для расстояния 2δ между минимумами потенциала при повороте связи $H-N$ на угол ϑ . В связи с тем, что в выражение (2.130) входит только половина этого расстояния, представим выражение для δ

$$\delta(\vartheta) = [\delta_0^2 + (2\delta_0 + l)^2 l \sin^2(\vartheta/2)]^{\frac{1}{2}}. \quad (2.131)$$

Выражение (2.131) входит в показатель экспоненты выражения (2.130), поэтому даже небольшие вариации угла ϑ могут привести к существенному увеличению характерного времени туннелирования протона и, следовательно, к увеличению времени релаксации (2.123).

Очевидным фактором, вызывающим деформацию водородных связей, является тепловое движение атомов и молекул. Увеличение температуры всегда, за небольшим исключением (например, вода в диапазоне $0 - 4^\circ$), приводит к тепловому расширению тел. Это является следствием

интенсификации колебаний атомов и молекул среды, что можно характеризовать увеличением средних межатомных и межмолекулярных расстояний или длин связей. Можно формально ввести фактор теплового расширения. Например, для водородной связи мы можем написать

$$\delta_0(T) = \delta_0(0)(1 + \alpha_t T), \quad (2.132)$$

где α_t - линейный коэффициент теплового расширения, T - абсолютная температура.

В конденсированных средах колебательными движениями молекул, вызывающими периодические изменения взаимной ориентации молекулярных групп, являются крутильные и либрационные колебания. Этим степеням свободы соответствуют вращательные движения свободных молекул. Учтем, что в среднем на одну степень свободы приходится энергия $\frac{1}{2}k_b T$. Тогда, обозначив через g жесткость водородной связи при деформации изгиба ($[g] = \text{Дж/рад}^2$), для среднего за период колебаний угла отклонения либрационного осциллятора от положения равновесия получим

$$\langle \vartheta \rangle \approx \sqrt{\frac{k_b T}{2g}}. \quad (2.133)$$

Из (2.132) и (2.133) следует, что эффективное расстояние (2.131) между минимумами потенциала при деформации водородной связи (эффективная ширина потенциального барьера) меняется в зависимости от температуры среды. Следовательно, от температуры также зависят константа k_0 (2.130) и время τ протонной релаксации (2.123).

2.3.4 Деформация водородных связей и конформационная динамика белка

Деформация водородных связей может вызываться не только тепловым движением молекул среды, но также конформационными перестройками молекулярной структуры. В этом случае возникновение деформированного состояния водородной связи будет определяться активационным процессом перехода структуры из одной конформации в другую. Такие переходы описываются теорией переходного комплекса. Кинетическая схема, описывающая изменение заселенностей N_1 и N_2 конформационных состояний, соответственно с недеформированной и деформированной на угол ϑ водородной связью, аналогична системе (2.121). Исходя из этого, для средней величины параметра $\langle \delta(\vartheta_C) \rangle$ можно написать выражение

$$\langle \delta(\vartheta_C, t) \rangle = N_1 \delta_0 + N_2 \delta(\vartheta_C) = \delta(\vartheta_C) - N_1 (\delta(\vartheta_C) - \delta_0), \quad (2.134)$$

где временная эволюция с характерным временем релаксации τ_r заселенности конформационного состояния с недеформированной водородной связью дается выражением, аналогичным (2.122)

$$N_1(t) = N_{10} \exp(-t/\tau_r) + (1 + K_C)^{-1}(1 - \exp(-t/\tau_r)). \quad (2.135)$$

Здесь K_C - константа равновесия процесса конформационного перехода, определяемая разностью свободной энергии ΔG_C между соответствующими состояниями

$$K_C = \exp(-\Delta G_C/k_b T). \quad (2.136)$$

Если при изменении электронного состояния молекулярной системы меняется профиль поверхности потенциальной энергии вдоль конформационной координаты, то выражение (2.135) преобразуется в выражение аналогичное (2.124)

$$N_1(t) = (1 + K_{1C})^{-1} \exp(-t/\tau_r) + (1 + K_{2C})^{-1}(1 - \exp(-t/\tau_r)), \quad (2.137)$$

где K_{1C} и K_{2C} - константы равновесия (2.136), характеризующие соответствующими разностями свободной энергии ΔG_{1C} и ΔG_{2C} . Механизмы деформации водородной связи, обусловленные либрационными колебаниями молекул и конформационными переходами, существенным образом различаются между собой. Первый из них носит универсальный характер, имеет место в любых системах и вызывает любые по величине деформации водородной связи. В противоположность этому, конформационный механизм имеет место только при условии существования конформационного перехода, и деформация водородной связи происходит только на определенную величину - угол деформации ϑ_C . Проведенное ниже подробное рассмотрение либрационного механизма деформации водородных связей (2.133) с учетом теплового расширения среды (2.132), дает качественное представление о характере такого влияния.

2.3.5 Анализ температурной зависимости величин τ, φ и $\Delta\varphi$

Время релаксации τ . Числовое значение времени протонной релаксации τ , согласно (2.123), (2.130) - (2.133), определяется параметрами $\nu, l, \delta, \alpha_t, g, u, u_{ph}$. Частота колебаний ν протона в потенциальной яме соответствует частоте его валентных колебаний, и ее значения лежат в интервале $(1,05 - 0,75) \cdot 10^{14-1}$, а амплитуда его нулевых колебаний лежит, соответственно, в пределах $0,098 \leq x_0 \leq 0,116$ Å. Длину ковалентной связи можно принять в качестве постоянной величины, равной $l = 1$ Å.

Типичные значения расстояния d между минимумами потенциала заключены в пределах $0,7 < d < 1,1 \text{ \AA}$. Линейный коэффициент теплового расширения водородной связи равен $\alpha_t = 1,7 \cdot 10^{-4} K^{-1}$. Параметр жесткости на изгиб водородной связи g является наименее определенной величиной. Числовую оценку по порядку величины этого параметра можно получить из спектроскопических данных о частотах крутильных и деформационных колебаний молекул, образующих водородную связь: $10^{-21} \leq g \leq 10^{-19} \text{ Дж/рад}^2$. Величина энергетического зазора u и энергия поглощаемых фононов u_{ph} также являются неопределенными величинами. Если будет выполнено условие $u_{ph} \gg k_b T$, то процесс туннелирования протона будет практически заторможен. Однако, учитывая высокую спектральную плотность нормальных колебаний многоатомной молекулярной системы, можно без ограничения общности допустить, что $u_{ph} \approx k_b T$. Параметр u мы обсудим ниже.

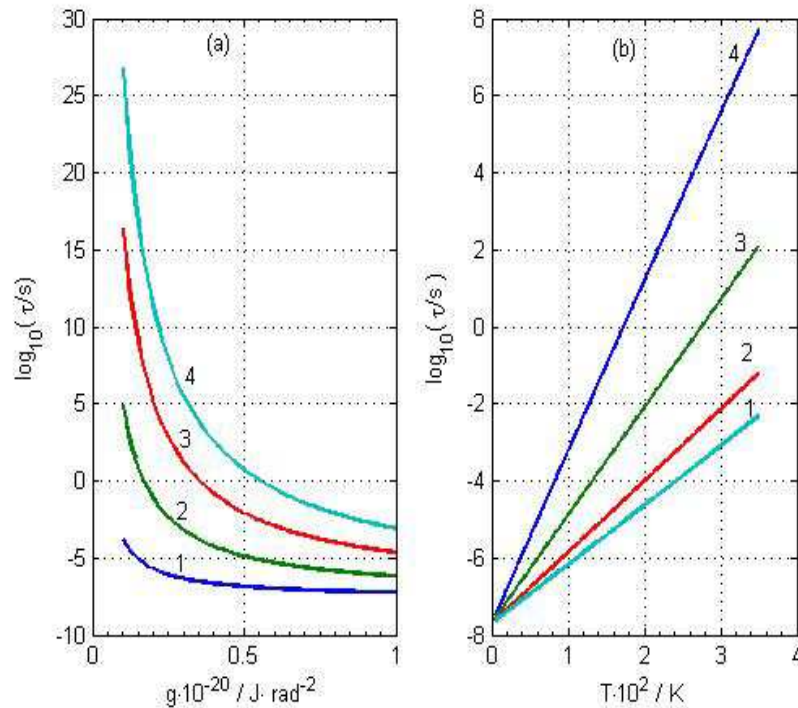


Рис. 2.19: Зависимость $\lg(\tau)$ от величины жесткости на изгиб g водородной связи (a) и от температуры (b). Кривые на рис.(a) представлены для четырех значений температур: 1 - 30, 2 - 100, 3 - 200 и 4 - 300 K. Кривые на рис.(b) представлены для четырех значений параметра g : 1 - $1 \cdot 10^{-20}$, 2 - $0.8 \cdot 10^{-20}$, 3 - $0.5 \cdot 10^{-20}$ и 4 - $0.3 \cdot 10^{-20} \text{ Дж} \cdot \text{рад}^2$.

На рисунке 13.19 представлены зависимости $\lg(\tau)$ ⁹ от величины жест-

⁹Здесь, естественно, предполагается, что величина τ нормирована на единицу вре-

кости на изгиб g водородной связи (а) и от температуры T (б). На рис.13.19(а) кривые представлены для четырех значений параметра g : 1 – $1 \cdot 10^{-20}$, 2 – $0,8 \cdot 10^{-20}$, 3 – $0,5 \cdot 10^{-20}$, 4 – $0,3 \cdot 10^{-20}$ Дж/рад². Из графиков видно, что время протонной релаксации τ критическим образом зависит от жесткости изгиба водородной связи. Так, например, при температуре среды 300 К (кривая 4) изменение g на порядок вызывает изменения τ на 30 порядков. Даже при температуре 30 К (кривая 1), время протонной релаксации меняется на несколько порядков величины. Таким образом, процесс протонной релаксации очень чувствителен к этому параметру водородной связи.

На рис.13.19(б) кривые приведены для четырех значений температур: 1 - 30, 2 - 100, 3 - 200, 4 - 300 К. Из представленных графиков видно, что при изменении температуры от 5 до 350 К время протонной релаксации также меняется на много порядков. Так, например, при $g = 0,3 \cdot 10^{-20}$ Дж/рад² (кривая 4) время релаксации меняется почти на 15 порядков. Чем больше жесткость связи, тем менее значительны изменения времени протонной релаксации при изменении температуры (кривая 1).

Отсюда следует, что жесткость изгиба водородной связи g является существенным параметром, определяющим скорость релаксации среды, обусловленную механизмом туннельного перераспределения протонов водородных связей молекулярной системы.. Температура среды, очевидно, является другим существенным параметром..

Электростатический потенциал φ . Обратимся теперь к анализу величины электростатического потенциала (2.125) и (2.127). Значение электростатического потенциала в точке наблюдения в первую очередь зависит от величины парциального заряда протона e_p . Из квантово-химических расчетов следует, что e_p может составлять от $0,3e$ до $0,5e$ (e - элементарный заряд). Геометрические параметры r_1 , r_2 и угол α , образуемый радиус-вектором r_1 с линией недеформированной водородной связи можно считать не зависящими от температуры, т.к. мы полагаем выполненным условие $|r_{1,2}| \gg d$, где d - расстояние между минимумами потенциала водородной связи (рис.13.17). Эти параметры задаются структурой молекулярной системы и для данной структуры считаются постоянными. Диэлектрическая проницаемость среды ϵ является весьма важным параметром. При изучении биологических молекулярных систем под диэлектрической проницаемостью обычно понимают среднюю (макроскопическую) статическую диэлектрическую проницаемость, причем часто пренебрегают ее зависимостью от температуры. Например,

мени.

для водных растворов ее принимают равной примерно 80, а для белковых или мембранных сред - от 2 до 5^{10} .

Наименее определенными, но весьма важным, являются параметр u , характеризующий энергетическую разность состояний локализации протона в первом и втором минимумах двухъямного потенциала водородной связи (рис.13.17). На рис.13.20 представлены возможные варианты изменения профиля потенциальной поверхности молекулярной системы вдоль линии водородной связи при изменении электронного состояния системы. Первый вариант соответствует переходу формы профиля (а) в форму (b). При этом происходит сдвиг энергетических уровней, но уровень первой ямы после изменения электронного состояния системы остается ниже уровня второй ямы, т.е. разность энергий уровней $u_1 > 0$ и $u_2 > 0$. Второй случай соответствует переходу формы профиля (с) в форму (d). При этом энергетический уровень первой ямы после изменения электронного состояния системы сдвигается вверх относительно уровня второй ямы и располагается выше последнего, т.е. разность энергий уровней $u_1 > 0$ и $u_2 < 0$. Эти случаи различаются характером релаксации системы при установлении новых равновесных значений заселенностей (2.124). Если $|u_{1,2}| \gg k_b T$, то имеет место одноямный потенциал водородной связи.

На рис.13.21. приведена иллюстрация температурной зависимости электростатического потенциала $\varphi(A)$ в точке наблюдения для первого варианта изменения профиля потенциала вдоль линии водородной связи, соответствующему переходу (a) \rightarrow (b) (рис.13.20). При этом учтено конечное время жизни электрона на центре связывания. Различные кривые соответствуют различным значениям жесткости изгиба водородной связи g : $1 - g = 0, 1 \cdot 10^{-20}$, $2 - g = 0, 3 \cdot 10^{-20}$, $3 - g = 0, 5 \cdot 10^{-20}$, $4 - g = 0, 7 \cdot 10^{-20}$ Дж/рад². Немонотонный характер зависимости $\varphi(T)$ обусловлен тем, что с повышением температуры заселенность второй ямы начинает уменьшаться из-за интенсификации обратных переходов протона. При достаточно высоких температурах деформация водородной связи становится значительной, поэтому кривая для более жесткой водород-

¹⁰ Следует, однако, заметить, что биологические среды - это сильно неоднородные системы. Поэтому локальное значение ϵ может существенно отличаться от среднего для системы. Кроме того, надо иметь в виду, что диэлектрическая проницаемость биологических сред, обусловленная ориентационным механизмом дипольной поляризации, обладает дисперсией в частотном диапазоне примерно от 10^7 до 10^{12} Гц. Следовательно, для процессов, характерные времена протекания которых лежат в нано- или пикосекундном диапазоне, необходимо учитывать инерцию среды при формировании диэлектрического отклика. В силу того, что инерционные свойства среды зависят от температуры, то и величина ϵ зависит от температуры.

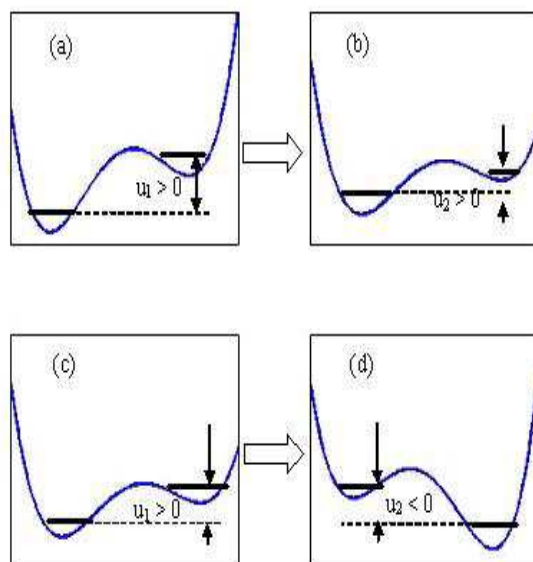


Рис. 2.20: Схема, иллюстрирующая возможные изменения профиля поверхности потенциальной энергии молекулярной системы вдоль линии водородной связи, при изменении электронного состояния системы. Первый случай соответствует переходу формы профиля (a) в форму (b). При этом энергетический уровень первой ямы после изменения электронного состояния системы остается ниже уровня второй ямы, т.е. разность энергий уровней $u_1 > 0$ и $u_2 > 0$. Вторым случаем соответствует переходу формы профиля (c) в форму (d). При этом энергетический уровень первой ямы после изменения электронного состояния системы сдвигается вверх относительно уровня второй ямы и располагается выше последнего, т.е. разность энергий уровней $u_1 > 0$ и $u_2 < 0$.

ной связи плавно переходит в кривую, характерную для малой жесткости. В области высоких температур основным фактором, определяющим изменение электростатического потенциала, является релаксация в условиях деформированной водородной связи, что обусловлено существенной зависимостью времени протонной релаксации от жесткости изгиба водородной связи и температуры (рис.13.19). При увеличении значения параметра g возрастает амплитуда изменения потенциала, а максимум кривой сдвигается в область высоких температур. Например, для кривой 3 максимум лежит в области 230 К, а амплитуда изменения потенциала составляет 13 мВ.

На рис. 13.22 приведена иллюстрация температурной зависимости электростатического потенциала $\varphi(A)$ в той же точке наблюдения А, но для второго варианта изменения профиля потенциала вдоль линии водородной связи, соответствующего переходу (c) \rightarrow (d) (рис.13.20). Различные кривые, также как и на рис.13.3.5, соответствуют различным значе-

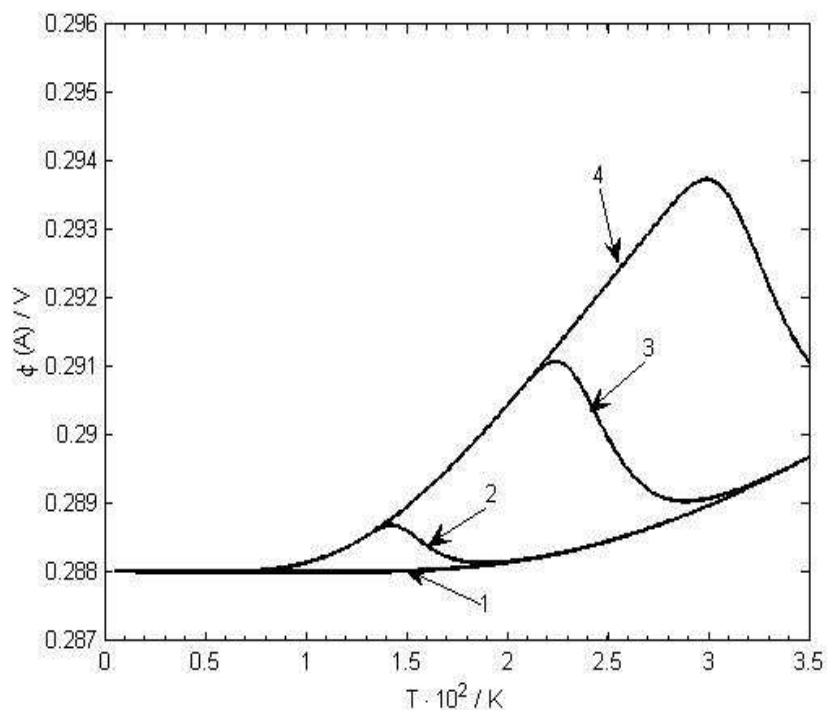


Рис. 2.21: Иллюстрация температурной зависимости электростатического потенциала $\phi(A)$ в точке наблюдения A . Кривые представлены для первого варианта изменения профиля потенциала вдоль линии водородной связи, соответствующему переходу $(a) \rightarrow (b)$ (рис.13.20). Различные кривые соответствуют различным значениям жесткости изгиба водородной связи g : $1 - g = 0,1 \cdot 10^{-20}$, $2 - 0,3 \cdot 10^{-20}$, $3 - 0,5 \cdot 10^{-20}$, $4 - 0,7 \cdot 10^{-20}$ Дж/рад². Немонотонный характер зависимости $\phi(T)$ обусловлен тем, что с повышением температуры заселенность второй ямы начинает уменьшаться из-за интенсификации обратных переходов протона.

ниям жесткости изгиба водородной связи g : $1 - g = 0,1 \cdot 10^{-20}$, $2 - g = 0,3 \cdot 10^{-20}$, $3 - g = 0,5 \cdot 10^{-20}$, $4 - g = 0,7 \cdot 10^{-20}$ Дж/рад². В отличие от первого варианта, здесь наблюдается монотонное уменьшение потенциала с ростом температуры. Аналогично первому варианту, при низких температурах, когда деформация водородной связи незначительна, кривые, соответствующие различным значениям g совпадают, что соответствует быстрой протонной релаксации. При повышении температуры деформация водородной связи увеличивается, и тем значительнее, чем меньше g . Когда деформация водородной связи достигает критического уровня, процесс протонной релаксации замедляется. Этому соответствует переход к кривым для малых значений g . Таким образом, чем более жесткой является водородная связь, тем в более широком температурном диапазоне значение потенциала будет сохранять примерно постоянное значение. Насколько резким будет переход к случаю сильной деформации

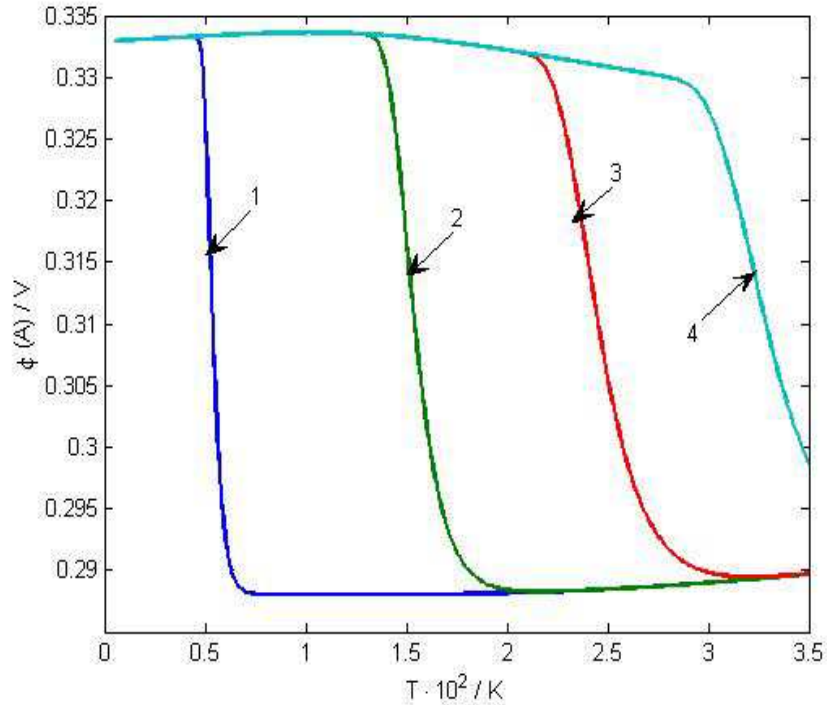


Рис. 2.22: Иллюстрация температурной зависимости электростатического потенциала $\varphi(A)$ в точке наблюдения A для второго варианта изменения профиля потенциала вдоль линии водородной связи, соответствующему переходу (c) \rightarrow (d) (рис.13.20). Различные кривые соответствуют различным значениям жесткости изгиба водородной связи g :: 1 – $g = 0.1 \cdot 10^{-20}$, 2 – $0.3 \cdot 10^{-20}$, 3 – $0.5 \cdot 10^{-20}$, 4 – $0.7 \cdot 10^{-20}$ Дж/рад². В отличие от первого варианта (рис.13.21), здесь наблюдается монотонное уменьшение потенциала с ростом температуры.

связи, зависит от соотношения u_1 и u_2 .

Характер температурной зависимости $\varphi(A)$ в зависимости от продолжительности времени жизни электрона на центре связывания. Интересным аспектом температурного хода изменения потенциала $\varphi(T)$ в процессе протонной релаксации является изменение значения температуры резкого перехода в зависимости от времени жизни электрона на центре связывания τ_e . Это время ограничивает временной интервал, в течение которого протекает процесс протонной релаксации. В силу того, что характерное время процесса протонной релаксации τ увеличивается с возрастанием температуры (см. рис.13.19.b), то при достаточно высокой температуре за ограниченный промежуток времени процесс релаксации может не успеть завершиться. На рис. 13.23 представлена иллюстрация температурной зависимости электростатического потенциала $\varphi(T)$ при различных временах жизни электрона на центре

связывания τ_e . Кривые представлены для второго варианта изменения профиля потенциала вдоль линии водородной связи, соответствующего переходу (с) \rightarrow (d) (рис.13.20). Кривые 1, 2, 3, 4, 5, 6 отвечают следующим значениям времени τ_e : 10^{-3} , 10^{-2} , 10^{-1} , 1, 10, 10^2 с. Такой ход кривых обусловлен соотношением между временем жизни электрона на центре связывания τ_e и временем протонной релаксации τ . Например, если температура системы составляет 250 К, то полная релаксация произойдет за время равное примерно 1 с. Соответственно, если при этой температуре время $\tau_e < 1$ с, то система не достигнет равновесного состояния в смысле протонной релаксации, и, следовательно, значение электростатического потенциала в точке А не достигнет своего максимального значения.

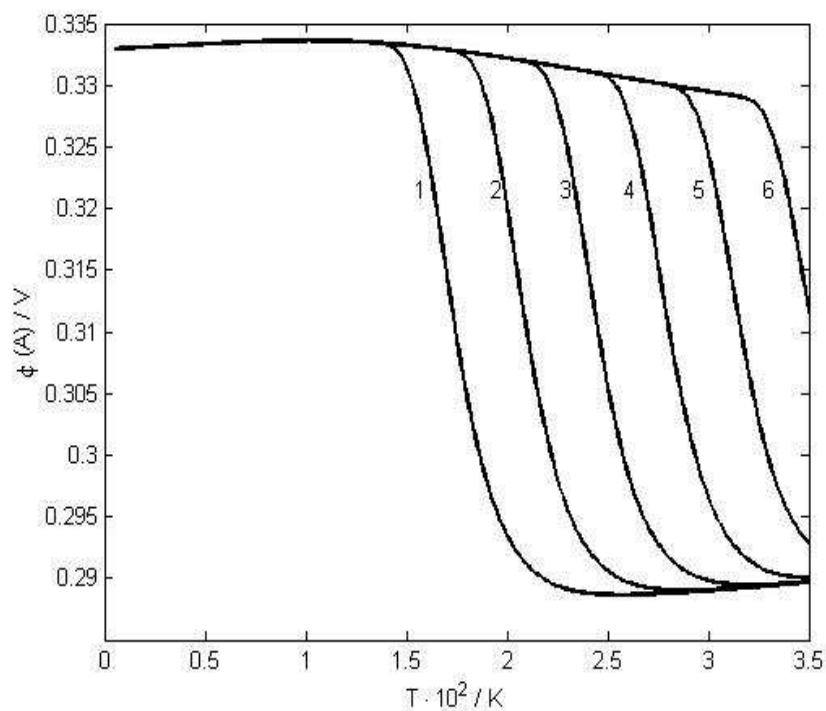


Рис. 2.23: Иллюстрация температурной зависимости электростатического потенциала $\varphi(A)$ при различных временах жизни электрона на центре связывания τ_e . Кривые представлены для второго варианта изменения профиля потенциала вдоль линии водородной связи, соответствующему переходу (с) \rightarrow (d) (рис.13.20). Кривые 1, 2, 3, 4, 5, 6 соответствуют следующим значениям времени τ_e : 10^{-3} , 10^{-2} , 10^{-1} , 1, 10, 10^2 с.

2.3.6 Температурная зависимость разности свободной энергии

Электростатический потенциал $\varphi(A)$, создаваемый молекулярным окружением в области локализации электрона, вносит определенный вклад в энергетическое состояние системы, тем самым оказывая влияние на положение электронных энергетических уровней. Это отражается как на величине окислительно-восстановительного потенциала системы, так и на величине разности свободной энергии ΔG молекулярных процессов.

Обратимся к формуле (2.128), которая описывает изменение энергии w электростатического взаимодействия электрона, локализованного в точке A , с парциальным зарядом протона водородной связи. Используя формулы (2.127), (2.132), (2.133) и значения соответствующих параметров, можно рассчитать сдвиг электронного энергетического уровня системы, обусловленного этим взаимодействием. Сдвиг электронного энергетического уровня означает изменение окислительно-восстановительного (среднеточечного) потенциала системы, т.е. изменение ΔG реакции. Величина ΔG зависит от температуры постольку, поскольку от температуры зависит величина $\Delta\varphi(A)$. Для реакции (2.114) было показано (Krasilnikov P.M. et al., 2009), что ход кривой температурной зависимости скорости этой реакции можно интерпретировать в рамках представленного здесь механизма релаксации в системе водородных связей. На рис. 13.24 представлена кривая изменения ΔG от температуры, полученная в работе (Krasilnikov P.M. et al., 2009). Для сравнения кружками на этом рисунке обозначены экспериментальные точки данной зависимости, представленные в (Ortega J.M. et al., 1996).

Мы рассмотрели один из возможных механизмов релаксации молекулярной системы, который обусловлен перераспределением протонов между двумя устойчивыми положениями в двухъямном потенциале водородной связи. Это перераспределение происходит при изменении параметров двухъямного потенциала, которое вызывается изменением электронного состояния молекулярной системы. Особенностью процесса перераспределения является то, что он осуществляется благодаря туннельному переносу протонов вдоль линии связей и его эффективность существенным образом зависит от деформации изгиба водородной связи, т.к. это приводит к увеличению эффективного расстояния между минимумами двухъямного потенциала. При повышении температуры деформация изгиба водородных связей увеличивается из-за интенсификации теплового движения атомов среды. Благодаря этому резко уменьшается эффективность процесса перераспределения протонов. Следовательно, при повышении температуры данный релаксационный процесс замедляется

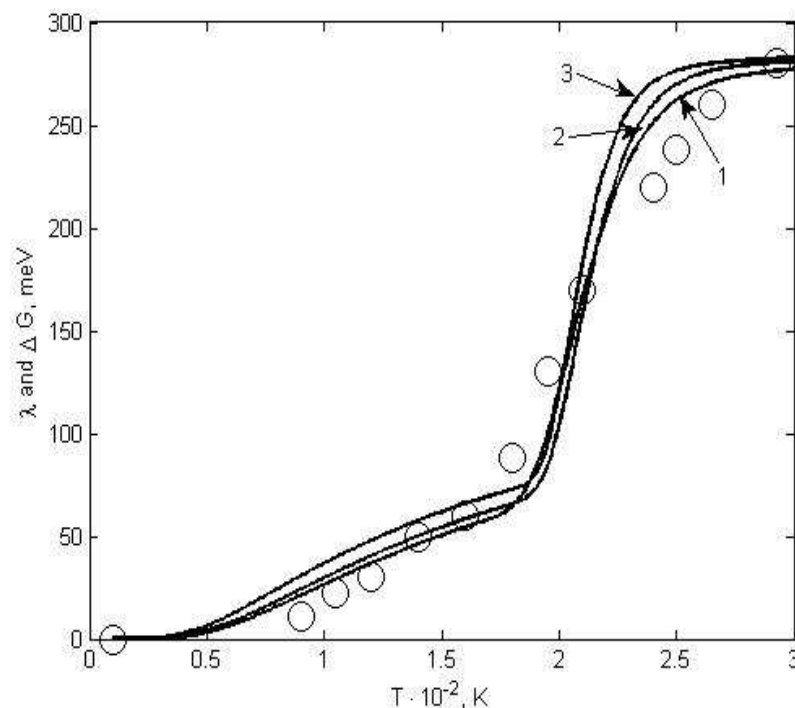


Рис. 2.24: Экспериментальные (кружки, (Ortega J.M. e.al., 1996).) и теоретические кривые (Krasilnikov P.M. et al., 2009) температурной зависимости ΔG реакции (2.114). Кривые представлены для различных типов водородной связи: слабая водородная связь (1), промежуточная (2) и сильная водородная связь (3).

в отличие от активационного.

Перераспределение протонов на линиях водородных связей приводит к изменению создаваемого ими электростатического потенциала в области локализации электрона. Большую роль здесь играют протоны водородных связей, непосредственно образуемых структурным центром локализации электрона с окружением. Более удаленные водородные связи, существующие, например, в водных кластерах, расположенных вблизи центра локализации электрона, также могут вносить определенный вклад. Величина вариации электростатического потенциала зависит от ориентации водородной связи относительно центра локализации электрона. Очевидно, что наибольший эффект будет от водородной связи радиальной ориентации.

Наиболее важным фактором, определяющим величину эффекта, является изменение формы профиля потенциала водородной связи при изменении электронного состояния системы, т.е. при появлении или исчезновении электрона в области локализации. При появлении электрона в

области локализации (восстановление акцептора) наиболее вероятным изменением формы профиля потенциала водородной связи будет углубление ближайшего к центру локализации минимума двухъямного потенциала (рис.13.20с,d). Такой вариант изменения профиля был рассмотрен при исследовании температурной зависимости энергии реорганизации, представленной на рис.13.24.

Обсуждаемый сдвиг энергетических уровней можно связать не только с изменением редокс - потенциала системы, но его можно отнести к энергии реорганизации среды, обусловленной высокочастотными колебательными модами. Действительно, частота колебаний протона, локализованного в одном из минимумов двухъямного потенциала водородной связи, составляет примерно 10^{14}с^{-1} (3300 см^{-1}). При изменении электронного состояния системы происходит туннельный перенос протона в новое равновесное положение. Следовательно, описанный выше процесс релаксации заселенности состояний протона в двухъямном потенциале водородных связей, можно рассматривать, как релаксационный процесс реорганизации ядерной подсистемы полной молекулярной системы.

Температурная зависимость энергии реорганизации, представленная на рис. 13.24 (экспериментальные данные), соответствует температурной зависимости изменения электростатического потенциала в области локализации электрона, представленной на рис.13.22. Из этого рисунка следует, что абсолютная величина энергии электростатического взаимодействия протонов водородных связей с избыточным электроном $w = | -e\varphi(T) |$ уменьшается с ростом температуры. Это означает, что понижается редокс потенциал системы (повышается ее электронный энергетический уровень). Вследствие этого возрастает величина разности свободной энергии $-\Delta G$ реакции рекомбинации (2.114).

Существует некоторая неопределенность и неоднозначность в интерпретации самой энергии реорганизации. Например, если допустить (Ortega J.M. e.al., 1996)., что взаимодействие, которое стабилизирует состояние с разделенными зарядами, **увеличивается** с понижением температуры, то тогда должны иметь место уменьшение λ и увеличение $-\Delta G$. С другой стороны авторы этой же работы указывают, что данные их экспериментов можно фитировать с помощью стандартной теории, если использовать только одну нормальную моду 1600 см^{-1} при допущении, что λ **уменьшается** на несколько сотен мэВ с повышением температуры. Экспериментальные точки, представленные на рис.13.24, получены в работе (Ortega J.M. e.al., 1996).соответствуют двухмодовому приближению теории, где энергия реорганизации **увеличивается** с ростом температуры.

Механизм протонной релаксации водородных связей, представлен-

ный здесь, соответствует взаимодействию, которое с понижением температуры усиливает стабилизацию электрона на центре связывания. Если допустить, что данная релаксация связана с реорганизацией среды, то энергия реорганизации должна уменьшаться с понижением температуры (рис.13.24). Это может быть обусловлено тем, что рассмотренный процесс релаксации включает в себя туннельный перенос протона вдоль линии водородной связи, а не только активационный, как это обычно подразумевается для релаксационных процессов.

2.4 Современное состояние теории электронного переноса в конденсированных средах (проблемы и перспективы)

Макромолекулярные биологические структуры можно в полной мере отнести к таким объектам, которые являются предметом изучения мезофизики или нанофизики. Так называется область физика, которая изучает свойства объектов, имеющих мезоскопические (промежуточные) пространственные размеры - это уже не микроскопический объект, но еще и не макроскопический объем вещества. В физике есть понятие физически бесконечно малого объема вещества, которое противопоставляется математической бесконечно малой величине. Это такой объем вещества, который включает в себе достаточно много атомов или молекул, но, тем не менее, который еще нельзя назвать макроскопическим телом. Поэтому объекты изучения мезофизики можно назвать физически бесконечно малыми объемами вещества. Атомно-молекулярная структура вещества в таком объеме может иметь различную структуру. Например, это может быть "кусочек" кристаллического твердого тела (нанокристаллы) или молекулярный агрегат, типа реакционного центра в биологических системах (например, фотосинтетический реакционный центр) и т.п..

Физические свойства наночастиц, так называемых квантовых точек, могут существенно отличаться от свойств макроскопических тел. Теоретическое осмысление этих свойств требует развития представлений квантовой теории. Одним из направлений такого развития в настоящее время является концепция **квантового хаоса**. Под влиянием новых идей некоторые процессы, имеющие место в биологических и химических системах, также пытаются рассматривать под углом зрения, отличным от традиционного. Так, например, процессы электронного и протонного транспорта в биосистемах представляют в данном контексте значительный интерес, причем не только в аспекте фундаментальных

исследований, но и перспектив практических приложений. В последнем убеждают и обнадеживают значительные успехи в нанотехнологиях и их приложениях к объектам неорганического мира. Биологические макромолекулярные структуры представляют в этом отношении безграничное поле для творческого поиска новых возможностей современной науки. В этом разделе мы кратко рассмотрим некоторые новые подходы к описанию процессов электронного транспорта в конденсированных средах.

Здесь мы чисто качественно опишем суть проблемы¹¹. В работе (Егоров В.В, Алфимов М.В., 2007), в частности, обсуждается вопрос о проблеме применимости адиабатического приближения Борна-Оппенгеймера для описания процесса переноса электрона. В этом обсуждении ставится под сомнение один из основных элементов теории электронного переноса, представленной нами выше. То, что такая проблема действительно существует, иллюстрируется следующим. Адиабатическое приближение описывает стационарное состояние молекулы, в котором легкий электрон адиабатически (т.е. очень быстро) подстраивается под медленное движение тяжелых ядер, а само распределение электронной плотности создает потенциал, в котором движутся ядра. Перенос электрона соответствует переходу молекулярной системы из одного стационарного состояния в другое. Перенос электрона означает перераспределение электронной плотности молекулярной системы, в результате которого создается новый потенциал для ядер и, соответственно, новые положения равновесия, относительно которых ядра будут совершать колебательное движение. Изменение положений равновесия ядер определяет энергию реорганизации среды. Принимая во внимание несоизмеримость массы электрона и массы всей совокупности ядер молекулярной системы, возникает вопрос: "каким образом очень легкому электрону удастся вызвать движение тяжелых ядер к новым положениям равновесия?". Далее авторы статьи (Егоров В.В, Алфимов М.В., 2007) пишут: "в случае удачного ответа на этот вопрос сразу же возникает следующий: каким образом электрону удастся остановить движение ядер, когда они уже достигли новых положений равновесия?".

В стандартной теории, основанной на принципе Франка-Кондона, электронный переход из одного состояния в другое происходит "мгновенно" а затем ядра относительно медленно достигают новых положений равновесия. Авторы работы (Егоров В.В, Алфимов М.В., 2007) справедливо замечают, что с из общих физических соображений такая картина

¹¹ Для более детального знакомства рекомендуем монографию: Х.-Ю. Штокман. Квантовый хаос. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004 - 376 с, а также обзорную статью: В.В. Егоров, М.В. Алфимов. УФН. 2007. Т.177. No 10. С. 1033-1081. Теория J-полосы: от экситона Френкеля к переносу заряда.

представляется абсурдной, т.к. вследствие громадного различия в массах не ядра будут подстраиваться под новое электронное состояние, а электрон будет возвращен обратно в исходное состояние, что означает нулевую вероятность электронного переноса.

Концепция авторов (Егоров В.В, Алфимов М.В., 2007), снимающая этот вопрос, состоит в том, что "вероятность перехода существенно зависит от динамики переходного состояния, решение которой находится за рамками адиабатического приближения". Качественно эта концепция состоит в следующем. "В результате возмущения, инициирующего квантовый переход, распределение электронного заряда (например, в системе донор-акцептор) сильно изменяется (например, становится вытянутым по направлению от донора к акцептору). Это приводит к модуляции колебательного движения ядер электронным движением. Вследствие модуляции и взаимодействия между атомами в ядерном движении возникает элемент хаоса. Это означает, что движение ядер перестает быть чисто колебательным около положений равновесия и из него "выделяется" поступательное движение положений равновесия" по направлению к своим новым положениям, отвечающим конечному состоянию. Это и есть причина, благодаря которой очень легкому электрону удастся сместить ансамбль тяжелых ядер из начальных положений равновесия. В процессе локализации электрона в конечное состояние возникающий в переходном состоянии виртуальный хаос вызывает также и обратную трансформацию ядерного движения: появившееся поступательное движение возвращается в колебательное движение, но уже около новых положений равновесия. Поэтому электрону удастся сначала "затормозить" а затем "остановить" обладающие громадной инерцией ядра. Таким образом, через создание хаоса в движении ядер в переходном состоянии электрону удастся управлять их движением". Этот хаос, возникающий в ядерной системе в переходном состоянии, авторы данной работы называют дремлющим.

Они отмечают, что в рассмотренном ими новом механизме электрон-колебательных переходов речь в действительности идет о динамической самоорганизации движений в сложных физических системах. Подобные вопросы обсуждаются в настоящее время в теории квантовой информации и кибернетической физике (см.(Егоров В.В, Алфимов М.В., 2007) и ссылки там). "В переходном состоянии электрон, обмениваясь с окружающими ядрами движением и энергией, по существу обменивается с ними информацией о текущем состоянии движения.... Новая теория переноса заряда представляет собой первый шаг на пути к созданию теоретической электрон-колебательной спектроскопии с учетом динамики

переходного состояния"¹².

Данным примером мы проиллюстрировали тот важный момент, что наука и создаваемая ей картина природы является живой и развивающейся областью человеческой деятельности, в полном соответствии с философским принципом о постепенном и никогда не заканчивающемся приближении к абсолютной истине.

¹² Отметим еще раз, что в обзоре (Егоров В.В, Алфимов М.В., 2007) представлено подробное теоретическое описание данного подхода. К этому обзору мы и отсылаем заинтересованного читателя

ЛИТЕРАТУРА

1. В.В. Егоров, М.В. Алфимов // УФН. 2007. Т.177. №10. С. 1033-1081. Теория J-полосы: от экситона Френкеля к переносу заряда.
2. П.М. Красильников, П.П. Нокс, В.З. Пащенко, Г. Ренгер, А.Б. Рубин // Биофизика. 2002. Т. 47. № 3. С. 474 - 481. Влияние релаксационных процессов на температурную зависимость скорости восстановления фотоокисленного бактериохлорофилла от первичного хинона в реакционных центрах *Rhodobacter sphaeroides*.
3. А.И. Котельников, Х.М. Ортега, Э.С. Медведев и др. // Электрохимия. 2002. Т. 38. № 1. С. 90 - 102.; А.И. Котельников, В.Р. Фогель // Биофизика. 1996. Т. 41. № 3. С. 596 - 605.; А.И. Котельников // Биофизика. Т. 38. № 2. С. 228 - 232.
4. P.M. Krasilnikov, P.A. Mamonov, P.P. Knox, V.Z. Paschenko, A.B. Rubin. The influence of hydrogen bonds on electron transfer rate in photosynthetic RCs. // *Biochimica et Biophysica Acta*. 2007. V. 1767. P. 541 - 549.
5. P.M. Krasilnikov, P.P. Knox, A.B. Rubin. Relaxation mechanism of molecular systems containing hydrogen bonds and free energy temperature dependence of reaction of charges recombination within *Rhodobacter sphaeroides* RC. // *Photochem. Photobiol. Sci.* 2009. V. 8. P. 181 - 195.
6. J.M. Ortega, P.Mathis, J.C. Williams, J.P. Allen // *Biochemistry*. 1996. V. 35. P. 3354 - 3361. Temperature dependence of the reorganization energy for charge recombination in the reaction centers from *Rhodobacter sphaeroides*.
7. A. Sarai, S. Yomosa // *Photochemistry and Photobiology*. 1980. V. 31. P. 579 - 583. Temperature dependence of photosynthetic excitation transfer - activationless transfer
8. R. Schmid, A. Labahn // *J. Phys. Chem. (B)*2000. V. 104. P. 2928 - 2936. Temperature and free energy dependence of the direct charge recombination rate from secondary quinone in bacterial reaction centers from *Rhodobacter sphaeroides*.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

Монографии

1. Г. Голдстейн. Классическая механика. М.: ГИТТЛ, 1957. - 408 с.
2. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Механика. М.: Наука, 1988. - 216 с.
3. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Квантовая механика. М.: Наука, 1989. - 768 с. Гл. VII.
4. Р. Фейнман, Лэйтон, Сэндс. Фейнмановские лекции по физике. .
5. А. С. Давыдов. Квантовая механика. М.: ФМ, 1963. - 748 с.
6. Д. И. Блохинцев. Основы квантовой механики. М.: Наука, 1983. - 664 с. Гл. XVI, §97.
7. М.В. Волькенштейн, Л.А. Грибов, М.А. Ельяшевич, Б.И. Степанов. Колебания молекул. М.: Наука, 1972. - 699 с.
8. М.В. Волькенштейн, И.Б. Голованов, В.М. Соболев. Молекулярные орбитали в энзимологии. М.: Наука, 1982. - 240 с.
9. В.И. Минкин, Б.Я. Симкин, Р.М. Миняев. Теория строения молекул. Ростов-на-Дону: Феникс, 1997. - 560 с.
10. Физическая химия. Под ред. К.С. Краснова. М.: Высшая Школа, 1982. - 687 с.
11. Д. В. Сивухин. Общий курс физики. Электричество. М.: Наука, 1977. - 687 с. Гл.1, §4.
12. Д. В. Сивухин. Общий курс физики. Оптика. М.: Наука, 1980. - 752 с. Гл.5, §66.
13. Н.В. Карлов. Лекции по квантовой электронике. М.: Наука, 1983. - 320 с.
14. Э.С. Медведев, В.И. Ошеров. Теория безызлучательных переходов в многоатомных молекулах. М.: Наука, 1983. - 280 с.
15. Д.С. Чернавский, Н.М. Чернавская. Белок - машина. М.: МГУ, 1999. - 248 с.
16. Дж. Пиментел, О. Мак-Клеллан. Водородная связь. М.: Мир, 1964. - 462 с.
17. G. Zundel, Proton polarizability of hydrogen bonds and proton transfer processes, their role in electrochemistry and biology, Institute fur Physikalische Chemie der Universitat Munchen, 1997, 250 p.
18. Х.-Ю. Штокман. Квантовый хаос. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004 - 376 с.

Обзорные статьи

1. С.И. Пекар //УФН. 1953. Т. 50. С. 197-252.
2. Ю.Е. Перлин //УФН. 1963. Т. 80. С. 563-595.
3. М.Д. Франк-Каменецкий, А.В. Лукашин //УФН. Т. 116. С. 193-229.

4. R.A. Marcus, N. Sutin. Electron transfer in chemistry and biology. // *Biochimica et Biophysica Acta*. 1985. V. 811. P. 265 - 322.
5. J. Jortner. Dynamics of electron transfer in bacterial photosynthesis. // *Biochimica et Biophysica Acta*. 1980. V. 594. P. 193 - 230.

Справочники

1. Краткий справочник физико - химических величин. Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. - Л.: Химия, 1983. - 232 с.
2. И.С. Градштейн, И.М. Рыжик. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. М.: Физматгиз, 1963. - 1108 с.

Оглавление

1	Основы квантового описания молекул.	1
1.1	Введение	1
1.2	Стационарные и нестационарные состояния квантовых систем. Принцип суперпозиции состояний.	7
1.2.1	Гармонический осциллятор.	12
1.2.2	Нормальные координаты и нормальные частоты системы связанных осцилляторов.	18
1.3	Стационарная теория возмущений.	26
1.4	Нестационарная теория возмущений - теория переходов. . .	32
1.5	Модель иона молекулы водорода. Природа химической связи.	37
1.6	Вариационный метод нахождения стационарных состояний.	48
1.7	Метод молекулярных орбиталей.	52
1.8	Проявление электронных свойств биополимеров.	55
2	Механизмы переноса заряда и миграции энергии в биомолекулярных структурах.	56
2.1	Туннельный эффект.	56
2.1.1	Квазиклассическое приближение. Формула Гамова. .	56
2.1.2	Расчет прозрачности потенциальных барьеров различной формы: прямоугольной, треугольной, параболической.	62
2.1.3	Адиабатическое приближение.	70
2.2	Теория переноса заряда.	79
2.2.1	Формулировка проблемы. Локализованные состояния.	80
2.2.2	Электрон-колебательные взаимодействия.	82
2.2.3	Распад возбужденного состояния квантовых систем.	100
2.2.4	Анализ температурной зависимости скорости реакции электронного переноса.	108
2.2.5	Общий анализ формул Джортнера и Маркуса. . . .	118
2.2.6	Электронный матричный элемент V_e'	127

2.2.7	Применение теории электронного переноса к биологическим системам.	133
2.3	Роль релаксационных процессов с участием водородных связей в переносе электронов	146
2.3.1	Изменение локального электростатического потенциала при переносе протона вдоль линии водородной связи	147
2.3.2	Туннелирование протона в двухъямном потенциале (вычисление k_0).	152
2.3.3	Деформация водородной связи	153
2.3.4	Деформация водородных связей и конформационная динамика белка	155
2.3.5	Анализ температурной зависимости величин τ , φ и $\Delta\varphi$	156
2.3.6	Температурная зависимость разности свободной энергии	164
2.4	Современное состояние теории электронного переноса в конденсированных средах (проблемы и перспективы)	167