

СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА



С323

0-587

P12 - 7927

2763/2-74

В.А.Онищук, М.И.Подгорецкий

О ВОЗМОЖНОМ ВЛИЯНИИ
КВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКИХ "БИЕНИЙ"
НА СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

1974

ЛАБОРАТОРИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ

P12 - 7927

В.А.Онищук, М.И.Подгорецкий

О ВОЗМОЖНОМ ВЛИЯНИИ
КВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКИХ "БИЕНИЙ"
НА СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Объединенный институт
ядерных исследований
БИБЛИОТЕКА

Онишук В.А., Подгорецкий М.И.

P12 - 7927

О возможном влиянии квантовомеханических "биений"
на скорость химических реакций

Обсуждается принципиальная возможность обнаружения квантовомеханических "биений" в химических реакциях. В качестве объекта исследования рассматриваются молекулы, обладающие химически различными конфигурациями, разделенными проницаемыми потенциальными барьерами. Сечения реакций таких молекул могут оказаться периодическими функциями времени, что, как показывается в работе, приводит к зависимости константы скорости химической реакции от концентрации реагентов.

Количественное рассмотрение проведено на простейшем примере молекул с двумя оптически активными конфигурациями.

При получении результатов использован аппарат квантовых кинетических уравнений.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований
Дубна, 1974

Onishchuk V.A., Podgoretsky M.I.

P12 - 7927

About Possible Influence of Quantum-Mechanical
Beats on the Chemical Reaction Rate

The principal possibility of displaying the quantum-mechanical beats in chemical reaction is discussed. The molecules with stereoisomers divided by penetrating potential barriers are taken as object of investigation. The cross-sections of the chemical reactions for such molecules may be periodic functions of time. This leads to dependence of the chemical reaction rate on reagent concentrations. For quantitative consideration the molecules with two enantiomeric configurations are chosen. The quantum kinetic equations are used in obtaining the results.

Communications of the Joint Institute for Nuclear Research.
Dubna, 1974

При обсуждении динамики химических реакций обычно предполагается, что свойства реагирующих молекул не зависят от времени. Это действительно должно иметь место, если молекулы находятся в стационарных квантовомеханических состояниях. Однако состояния, в которых пребывают молекулы в промежутках между соударениями, представляют из себя суперпозицию стационарных состояний и поэтому, вообще говоря нестационарны. Такие суперпозиции, сопровождающиеся квантовомеханическими "биениями", приводят в некоторых случаях к тому, что вероятность вступления молекул в химическую реакцию является периодической функцией времени. В этих случаях должны иметь место характерные концентрационные кривые, вид которых определяется соотношением между периодом "биений" и средним временем жизни молекул по отношению к химическим превращениям. В настоящей работе природа упомянутого эффекта исследуется на одном из простейших возможных примеров.

Пусть имеется некоторое вещество C , молекулы которого обладают оптически активной правой C_R и левой C_L изомерными конфигурациями, разделенными проницаемым потенциальным барьером. Последнее означает, что, если молекула C свободна и в момент времени $t = 0$ находилась в правой конфигурации, то вероятность обнаружить ее в конфигурации C_L имеет вид:

$$W_L(t) = \sin^2 \frac{\Delta t}{h} \quad (1)$$

и периодически изменяется от нуля до единицы (см., напр., /1/). Величина Δ/h есть частота "биений", то есть переходов $C_R \rightleftharpoons C_L$, и является характеристикой проницаемости барьера. Частота переходов очень чувствительна к вариации формы барьера, так как экспоненциально зависит от его ширины. Поэтому в природе встречаются вещества и с необычайно малыми и с очень большими значениями Δ/h . И если первые воспринимаются как постоянно находящиеся в фиксированной конфигурации (правой, либо левой), то вторые – как оптически неактивные. В настоящей работе идет речь о промежуточных случаях, существование которых, в принципе, не исключено.

Предположим, что в газовой смеси протекают реакции



причем вещество C рождается в правой конфигурации, а молекулы вещества E реагируют с C_R , но не вступают в реакцию с C_L^* . Покажем, что константа скорости второй химической реакции зависит от концентрации N_E молекул E . Действительно, пусть концентрация N_E настолько велика, что величина τ , являющаяся средним временем жизни молекулы C по отношению к химическим превращениям, много меньше периода h/Δ подбарьерного перехода. Тогда практически все вступающие в реакцию молекулы будут находиться в правой конфигурации. Если же N_E такова, что $\tau \gg \frac{h}{\Delta}$, то половина молекул C окажется

* Это означает, что молекула E также является оптически активной.

в правой конфигурации, половина – в левой и константа скорости будет вдвое меньше, чем в первом случае.

Выше изложена лишь принципиальная схема. В действительности необходимо учесть два важных усложняющих обстоятельства, которые, однако, не затрагивают природы обсуждаемого эффекта. Одним из них является зависимость частоты подбарьерных переходов от концентрации частиц E .

Молекулы в газе описываются, как известно, быстрорасплывающимися волновыми пакетами, охватывающими одновременно большое количество частиц газа. Это приводит к взаимодействию, эквивалентному наличию некоторого эффективного потенциала U_{eff} , различного для молекул в правой и левой конфигурациях, поскольку взаимодействие C_R и C_L с E различно. Исходя, например, из /2/, можно показать, что указанные потенциалы равны $U_{\text{eff}}^{R,L} = N_E \frac{2\pi h^2}{m C} \text{Re} f^{R,L}(0, v^2)$, где $f^{R,L}(0, v^2)$ – амплитуды рассеяния вперед C_R , либо C_L на частицах E , v – скорость молекулы C^* . Они должны быть прибавлены к исходным потенциалам, определяющим внутреннюю структуру свободных молекул. В результате потенциальные ямы, отвечающие правой и левой конфигурациям, перестают быть идентичными, меняется частота "подбарьерных" переходов и стационарными становятся состояния с преимущественным вкладом одной из конфигураций (в предельном случае очень больших N_E стационарными оказываются состояния, соответствующие чисто правым и чисто левым молекулам). По той же самой причине частота $\frac{\Delta}{h}$ "подбарьерных" переходов должна зависеть и от концентрации некоторых "нейтральных" компонентов газовой смеси – компонентов, молекулы которых не

* При написании выражения для U_{eff} молекулы E считались покоящимися, что будет справедливо, если они значительно тяжелее молекул C .

вступают в реакцию ни с C_R , ни с C_L , но по-разному взаимодействуют с C в правой и левой конфигурациях.

Другое осложняющее обстоятельство: соударение C с молекулами, не одинаково взаимодействующими с C_R и C_L , ведет к изменению фазы "биений". Пусть, например, E взаимодействует только с C_R . Тогда каждое столкновение C с E , приводящее к рассеянию, фиксирует молекулу C в правой конфигурации. Другими словами, если до соударения внутреннее состояние C описывалось суперпозицией $a_1 |R\rangle + a_2 |L\rangle$ с коэффициентами, не равными нулю, то непосредственно после него рассеянная частица оказывается в состоянии $|R\rangle$.

Последовательный учёт этого механизма, — назовем его ударным, — возможен лишь при использовании аппарата квантовых кинетических уравнений.

Еще одно замечание. Может оказаться, что переходы имеют активационную природу, то есть обусловлены тепловыми соударениями. Тогда в обоих предельных случаях* значение константы скорости химической реакции получается таким же, как и при подбарьерном механизме. В промежуточной области и зависимость константы от N_E , и вид концентрационных кривых будут иными (см. ниже). В дальнейшем, пока это не оговорено особо, переходы $C_R \leftrightarrow C_L$ считаются чисто подбарьерными.

Приступим к количественному рассмотрению обсуждаемого эффекта. Пусть в единицу объема газовой смеси, содержащую молекулы трех сортов S , E и H , каждую секунду вводится N_C молекул C , находящихся в определенной конфигурации. Вещество S — растворитель, не вступающий в реакцию с C . Молекулы E реагируют только с C_R , а H — только с C_L , то есть в смеси идет реакция



причем среди продуктов реакции (3) отсутствует F . Концентрация частиц E и H предполагается много большей концентрации молекул C .

Определим в стационарном режиме выход в единицу времени продукта F реакции (2). Сначала предположим, что массы частиц E , H , S много больше массы молекулы C , и что при соударениях внутренние степени свободы молекул (вращательные и колебательные) не возбуждаются; все молекулы C пусть имеют равные по величине скорости. В дальнейшем часть этих ограничений будет снята (см. приложение).

По аналогии с работой^[3] запишем систему кинетических уравнений для элементов матрицы плотности частиц C , когда вводимые в смесь молекулы находятся в правой конфигурации.

$$\frac{d\rho_{RR}}{dt} = \frac{i\Delta}{\hbar} (\rho_{LR} - \rho_{RL}) - \frac{1}{\hbar} \gamma_R \rho_{RR} + N_C$$

$$\frac{d\rho_{RL}}{dt} = \frac{i\Delta}{\hbar} (\rho_{LL} - \rho_{RR}) - \frac{1}{2\hbar} (\gamma + e + h + s) \rho_{RL} \quad (4)$$

$$\frac{d\rho_{LR}}{dt} = \frac{i\Delta}{\hbar} (\rho_{RR} - \rho_{LL}) - \frac{1}{2\hbar} (\gamma + e^* + h^* + s^*) \rho_{LR}$$

$$\frac{d\rho_{LL}}{dt} = \frac{i\Delta}{\hbar} (\rho_{RL} - \rho_{LR}) - \frac{1}{\hbar} \gamma_L \rho_{LL}$$

* То есть, когда частота переходов либо много больше, либо много меньше величины $1/\tau$.

Здесь ρ_{RR} , ρ_{LL} - концентрации C_R и C_L ;

$\gamma_R = \hbar \nu \sigma_R^r N_E$, $\gamma_L = \hbar \nu \sigma_L^r N_H$, где σ_R^r и σ_L^r - сечения реакции (2) и (3); $\gamma = \gamma_R + \gamma_L$. Величина ϵ определяется выражением

$$\epsilon = \hbar N_E \nu \{ \sigma_{RE}^{el} + \sigma_{LE}^{el} - 2 \int f_{RE}^* (\bar{\kappa}, \bar{k}) f_{LE} (\bar{\kappa}, \bar{k}) dO_{\bar{\kappa}} + i \frac{4\pi}{k} \text{Re} (f_{LE} (\bar{k}, \bar{k}) - f_{RE} (\bar{k}, \bar{k})) \}, \quad (5)$$

где

$$\sigma_{RE}^{el} = \int |f_{RE} (\bar{\kappa}, \bar{k})|^2 dO_{\bar{\kappa}} \text{ и } \sigma_{LE}^{el} = \int |f_{LE} (\bar{\kappa}, \bar{k})|^2 dO_{\bar{\kappa}} -$$

- сечения, а $f_{RE} (\bar{\kappa}, \bar{k})$ и $f_{LE} (\bar{\kappa}, \bar{k})$ - соответствующие им амплитуды упругого рассеяния C_R и C_L на E из состояния с волновым вектором \bar{K} в состояние с вектором $\bar{\kappa}$ ($|\bar{\kappa}| = |\bar{K}|$), $dO_{\bar{\kappa}}$ - элемент телесного угла. Выражения для h и s получаются из (5) заменой индекса E на H и S . Величины ϵ , h , s в общем случае комплексны, а их реальные части, как легко можно показать, положительно определены и удовлетворяют условиям

$$N_E \hbar \nu (\sqrt{\sigma_{RE}^{el}} - \sqrt{\sigma_{LE}^{el}})^2 \leq \text{Re } \epsilon \leq N_E \hbar \nu (\sqrt{\sigma_{RE}^{el}} + \sqrt{\sigma_{LE}^{el}})^2;$$

аналогичные условия выполняются для $\text{Re } h$ и $\text{Re } s$. Заметим, что отсутствие различия в рассеянии C_R и C_L на частицах определенного сорта влечет за собой обращение в нуль соответствующей этим частицам величины ϵ , h или s .

Поскольку ρ_{RR} есть концентрация молекул C в правой конфигурации, выход в единичном объеме за единицу времени продукта F равен:

$$N_F = N_E \nu \sigma_R^r \rho_{RR} = \frac{\gamma_R}{\hbar} \rho_{RR}$$

В стационарном случае величина ρ_{RR} , необходимая для вычисления N_F , получается из решения системы (4), в которой левые части всех уравнений полагаются равными нулю. Она имеет вид

$$\rho_{RR} = \frac{\gamma_L + 4\Delta^2 a}{\gamma_L \gamma_R + 4\gamma \Delta^2 a} \hbar N_C, \quad (6)$$

где

$$a = \frac{\gamma + \text{Re}(\epsilon + h + s)}{|\gamma + \epsilon + h + s|^2}. \quad (7)$$

Следовательно, выход N_F равен

$$N_F = \gamma_R \frac{\gamma_L + 4\Delta^2 a}{\gamma_L \gamma_R + 4\gamma \Delta^2 a} N_C. \quad (8)$$

Из этой формулы следует, что если период подбарьерных переходов много больше "химического времени жизни" молекулы в рассматриваемой газовой смеси ($4\Delta^2 a \ll \ll \gamma_L \gamma_R$), то $N_F = N_C$.

При $4\Delta^2 a \gg \gamma_L \gamma_R \gamma$ выход $N_F = [\gamma_R / (\gamma_R + \gamma_L)] N_C$.
 Во всех остальных случаях значение для N_F лежит между указанными двумя. Отметим следующие особенности выражения (8):

1. Величины γ_R , γ_L и γ , а также e , h и s , входящие в определение a , линейны по концентрациям частиц. Это означает, что при неизменных соотношениях между концентрациями N_E , N_H и N_S величины γ_R , γ_L , γ , e , h и s пропорциональны давлению p , в то время как $a \sim 1/p$. Следовательно, в указанных условиях $N_F = \frac{p^2 + a}{p^2 + b}$, где a и b - положительные константы, причём $\frac{a}{b} = \frac{\gamma_R}{\gamma_R + \gamma_L}$ *.

2. Величина a , а вместе с нею выход N_F , зависят от s , то есть от концентрации N_E . Эта зависимость исчезает, если сечения рассеяния C_R и C_L на частицах S совпадают. Если же разница в сечениях C_R и C_L на S будет порядка самих сечений, то при достаточно больших N_S влияние вещества S на выход N_F может оказаться существенным.

Оценим теперь, какие значения Δ/\hbar отвечают промежуточной области концентрационной кривой (8). Будем исходить из условия $4\Delta^2 a \sim \gamma_L \gamma_R \gamma$, записанного в виде $\frac{\Delta}{\hbar} \sim \sqrt{\frac{\gamma_L \gamma_R}{4 \gamma a \hbar^2}}$.

Полагая концентрации частиц различных сортов величинами одного порядка, а также считая

$$|\sigma_{RE}^{el} - \sigma_{LE}^{el}| / \sigma_{LE}^{el} \sim 1 \quad \text{и} \quad \sigma_R^r < \sigma_{RE}^{el}$$

* Заметим, что для чисто активационного механизма переходов $C_R \rightleftharpoons C_L$ значение N_F оказалось бы вообще не зависящим от p , поскольку при варьировании давления газовой смеси соотношение между частотой переходов $C_R \rightleftharpoons C_L$ и величиной $1/\tau$ оставалось бы без изменения.

придем к

$$\frac{\Delta}{\hbar} \sim \frac{N_E v}{2} \sqrt{\sigma_{LE}^{el} \frac{\sigma_R^r \sigma_L^r}{\sigma_R^r + \sigma_L^r}} \quad (9)$$

Для $v = 3,5 \cdot 10^4$ см/сек, $\sigma_{EL}^{el} = 10^{-15}$ см², $\sigma_R^r = \sigma_L^r = 10^{-n} \sigma_{LE}^{el}$ и давления смеси в P атм. с помощью (9) получаем оценку

$$\frac{\Delta}{\hbar} = 3 \cdot 10^{8-n/2} \text{ сек}^{-1}$$

Здесь n указывает, на сколько порядков сечение реакции меньше сечения упругого рассеяния.

Если от реакции в газе перейти к реакциям, протекающим в жидкой фазе, то там рассматриваемый эффект может быть обнаружен для веществ с частотой подбарьерных переходов

$$\sim (10^{11} \div 10^{12}) \cdot 10^{-n/2} \text{ сек}^{-1}$$

Проведенное рассмотрение предполагало, что молекулы вещества C , вводимые в смесь, находятся в определенной конфигурации. Обсуждаемый эффект будет иметь место и в том случае, когда правых и левых молекул вводится поровну (рацемат). Причина заключена в различной скорости "выгорания" каждой из конфигураций и происходящей за счёт переходов $C_R \rightleftharpoons C_L$ перекачки из более медленно вымирающей конфигурации в быстро вымирающую. Так, если частота $\frac{\Delta}{\hbar}$ достаточно мала, то правое и левое "выгорают" независимо и $N_F = N_C/2$. Если величина Δ/\hbar очень велика, то C присутствуют в смеси всегда в виде рацемата и $N_F = \frac{\gamma_R}{\gamma_R + \gamma_L} N_C$ *.

* Результат, как и следовало ожидать, совпадает со случаем, когда в смесь реагентов C вводилось в правой конфигурации.

Использование аппарата квантовых кинетических уравнений дает для промежуточной области

$$N_F = \frac{1}{2} \gamma_R \frac{\gamma_L + 8\Delta^2 a}{\gamma_R \gamma_L + 4\gamma \Delta^2 a} N_C \quad (10)$$

В заключение отметим, что оптически активные молекулы были выбраны ради удобства рассмотрения. Обсуждаемый эффект может иметь место и для молекул, обладающих какими-либо различными конфигурациями другого типа, разделенными проницаемыми потенциальными барьерами.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Снимем все ограничения с молекул С, не считая их больше моноэнергетическими и допуская, что при соударениях могут возбуждаться внутренние степени свободы этих молекул. Для простоты предположим, что σ^r - сечения реакции С с частицами среды много меньше σ^{tot} - полных сечений рассеяния. Обозначим через j набор квантовых чисел, описывающих внутренние степени свободы. Снова, по аналогии с [3], можно написать систему квантовых кинетических уравнений для элементов матрицы плотности $\rho_{r_j, t_j}(\bar{k})$, диагональных по j и по волновому вектору \bar{k} центра тяжести молекулы С. Здесь каждый из индексов r и t может принимать два значения R и L. Элементы $\rho_{R_j, R_j}(\bar{k})$ и $\rho_{L_j, L_j}(\bar{k})$ имеют смысл плотностей молекул в состояниях $|j, \bar{k}\rangle$, принадлежащих либо правой, либо левой конфигурациям, концентрации C_R и C_L равны соответственно $\sum_j \int \rho_{R_j, R_j}(\bar{k}) d\bar{k}$ и $\sum_j \int \rho_{L_j, L_j}(\bar{k}) d\bar{k}$.

Не выписывая системы кинетических уравнений, отметим следующее. При $\sigma^r \ll \sigma^{\text{tot}}$ все функции $\bar{\rho}_{r_j, t_j}(\bar{k}) = \frac{\rho_{r_j, t_j}(\bar{k})}{\rho_{rt}}$, где $\rho_{rt} = \sum_j \int \rho_{r_j, t_j}(\bar{k}) d\bar{k}$, могут лишь незначительно отличаться от соответствующих

ших равновесных Больцмановских функций распределения $F_j(\bar{k})$.

Если положить $\bar{\rho}_{r_j, t_j}(\bar{k}) = F_j(\bar{k})$ и произвести в каждом из уравнений системы интегрирование по \bar{k} и суммирование по j , то придём к системе, формально совпадающей с (4). Приведём выражения для входящих в нее величин.

1. $\Delta = \sum_j \Delta_j \int F_j(\bar{k}) d\bar{k}$, где Δ_j - умноженная на \hbar частота переходов $C_R \rightarrow C_L$ в состоянии, описываемом набором квантовых чисел j .

$$2. \gamma_R = \hbar N_E \sum_j v \int F_j(\bar{k}) \sigma_R^r(j, \bar{k}) d\bar{k},$$

$$\gamma_L = \hbar N_H \sum_j v \int F_j(\bar{k}) \sigma_L^r(j, \bar{k}) d\bar{k}.$$

Здесь $\sigma_R^r(j, \bar{k})$ и $\sigma_L^r(j, \bar{k})$ - сечения реакции для молекул в состояниях $|R_j, \bar{k}\rangle$ и $|L_j, \bar{k}\rangle$ соответственно, v - скорость молекулы.

$$3. e = \hbar N \sum_E \int d\bar{k} \left[\sum_{j', j} v_{j', j} (\sigma_{j', j}^{(RE)}(\bar{k}) + \sigma_{j', j}^{(LE)}(\bar{k})) - \right.$$

$$\left. - 2 \int f_{j', j}^{(RE)}(\bar{k}_j, \bar{k}) f_{j', j}^{(LE)}(\bar{k}_{j'}, \bar{k}) d\Omega_{\bar{k}_{j'}} F(\kappa_{j'}) - \right.$$

$$\left. - i \frac{4\pi\hbar}{m_C} \text{Re} (f_{j', j}^{(RE)}(\bar{k}, \bar{k}) - f_{j, j}^{(LE)}(\bar{k}, \bar{k})) F_j(\bar{k}) \right].$$

Используемые выше обозначения имеют следующий смысл: $\kappa_{j'}$ - волновой вектор молекулы в состоянии с квантовыми числами j' , причём

$$|\kappa_{j'}| = \sqrt{\frac{2m_C}{\hbar^2} (E_{j'} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_C} - E_{j'})},$$

где E_j и $E_{j'}$ - энергии уровней; $v_{j'} = \frac{\hbar |\bar{\kappa}_{j'}|}{m_C}$; j' - нумерует все вращательные и колебательные состояния молекул, для которых $E_{j'} \geq E_j + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_C}$; $f_{j,j'}^{(RE)}(\bar{\kappa}_{j'}, \bar{k})$ - амплитуда, а $\sigma_{j',j}^{(RE)} = \int |f_{j',j}^{(RE)}(\bar{\kappa}_{j'}, \bar{k})|^2 dO_{\bar{\kappa}_{j'}}$ - сечение перехода из состояния $|Rj\bar{k}\rangle$ в состояние $|Rj'\bar{k}'\rangle$ при рассеянии C на E ; $f_{j',j}^{(LE)}(\bar{\kappa}_{j'}, \bar{k})$ и $\sigma_{j',j}^{(LE)}(\bar{k})$ - сходные величины для перехода $|Lj\bar{k}\rangle \rightarrow |Lj'\bar{k}'\rangle$.

4. Выражения для h и s аналогичны выражению для e .

Следовательно, и в этой физически более реальной ситуации выход N_F будет по-прежнему описываться выражениями (8) и (10). Важно подчеркнуть, что, поскольку величины γ_R , γ_L , γ , e , h и s продолжают оставаться линейно зависящими от концентраций, не изменяется и общий вид концентрационной кривой. Остаются также в силе все оценки, касающиеся порядка величины частот, при которых можно попасть в промежуточную область кривой.

Переход к ситуации, когда массы m_E , m_H и m_S одного порядка с массой m_C , не дает ничего нового по сравнению с уже описанными идеализированными случаями, приводя лишь к еще большему усложнению конкретных выражений для γ_R , γ_L , γ , e , h и s .

Литература

1. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц. Квантовая механика, стр.169, "Физматгиз", 1963.
2. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц. Статистическая физика, стр. 278, "Наука", 1964.
3. В.А.Алексеев, Т.Л.Андреева, И.Н.Собельман. ЖЭТФ, 62, 614 (1972).

Рукопись поступила в издательский отдел
8 мая 1974 года.