

В. И. Гольданский
Л. И. Трахтенберг
В. Н. Флёров

**ТУННЕЛЬНЫЕ
ЯВЛЕНИЯ
В
ХИМИЧЕСКОЙ
ФИЗИКЕ**

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
Ордена Ленина Институт химической физики

В. И. Гольданский
Л. И. Трахтенберг
В. Н. Флёров

ТУННЕЛЬНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКЕ

Ответственный редактор
доктор физико-математических наук
М. Д. ФРАНК-КАМЕНЕЦКИЙ



МОСКВА
"НАУКА"
1986

Гольданский В.М., Трахтенберг Л.И., Флёров В.Н. Туннельные явления в химической физике. М.: Наука, 1986. – 296 с.

В монографии излагаются современные представления о туннельных процессах в различных физико-химических явлениях. Большое внимание уделено рассмотрению неаррениусовской низкотемпературной кинетики и ряду квантовых явлений в твердых телах и биологических системах.

Для специалистов, работающих в области химии, физики, биологии.

Табл. 5. Ил. 60. Библиогр. 511 назв.

Рецензенты:

доктор химических наук *Я.С. Лебедев*,

доктор физико-математических наук *И.Г. Каплан*

ПРЕДИСЛОВИЕ

К числу важнейших проявлений волновых свойств материи несомненно принадлежит туннелирование — способность квантовых частиц проникать сквозь потенциальные барьеры, высота которых превышает кинетическую энергию частиц, и преодолевать тем самым абсолютно запрещенную для них по законам классической механики подбарьерную область. Это фундаментальное свойство квантовых частиц было осознано почти сразу же, как только были сформулированы основные принципы квантовой механики, и на этой основе возникла теория альфа-распада ядер. В дальнейшем концепция туннелирования нашла широчайшее применение в различных областях ядерной физики и физики элементарных частиц, в физике и электронике твердого тела и даже в космологии.

Появление квантовой механики произвело революцию и в химии — были объяснены и количественно описаны атомные спектры и волновые функции, получили свое микроскопическое объяснение такие понятия, как химическая связь, потенциальный барьер, а микроскопическую теорию химических реакций стало возможным формулировать как количественную задачу. Естественно, что уже в конце 20-х годов возник вопрос о возможности протекания химических реакций неаррениусовского типа, сопровождающихся подбарьерными туннельными переходами реагентов.

Долгое время развитие этой области было связано с изучением простейших теоретических моделей и поиском слабых отклонений от закона Аррениуса в газо- и жидкофазных реакциях, протекающих в сравнительно высокотемпературной области. Подробное изложение результатов этих многолетних усилий можно найти в монографии Белла¹.

Качественно новый этап начался лишь после того, как исследователи обратились к изучению низкотемпературных твердофазных химических реакций. В экспериментальной области он ознаменовался обнаружением низкотемпературного плато константы скорости химических реакций сначала на примере реакции полимеризации формальдегида, а затем и в целом ряде других реакций. В теории же произошел переход от рассмотрения простейших моделей туннелирования к описанию туннельных химических реакций в рамках теории безызлучательных электронных переходов. Существенным достижением здесь, на наш взгляд, было осознание той принципиальной роли, которую играют межмолекулярные колебания — в дополнение к внутримолекулярным колебаниям, рассматриваемым в теории безызлучательных переходов в ее стандартной формулировке.

¹ Bell R.P. The Tunnel Effect in Chemistry. L.: Chapman and Hall, 1980. 222 p.

Развитие области достигло такого уровня, когда возникла необходимость в обобщающей монографии, рассматривающей с единой точки зрения многочисленные теоретические и экспериментальные результаты, которые еще не могли быть отражены в монографии Белла. Именно так мы и представляли себе нашу основную задачу при написании этой книги. Вместе с тем мы осознавали, что, помимо химических реакций, туннельный эффект играет принципиальную роль также и в ряде других — смежных — физических, физико-химических и биологических явлений. Поэтому значительная часть книги посвящена таким вопросам, как кинетические процессы в аморфных твердых телах, квантовая диффузия атомов, поверхностные явления в квантовых кристаллах, динамические свойства биополимеров.

Объединение этих, на первый взгляд разнородных, вопросов с туннельными химическими реакциями оказывается весьма плодотворным. Тот факт, что речь все время идет о туннелировании тяжелых (порядка атомных масс) частиц, позволяет придерживаться при изложении всего материала единой точки зрения и усмотреть ряд общих свойств и характеристик в широкой совокупности явлений.

Естественно, что отбор материала и способ его изложения отражают собственные научные интересы и предпочтения авторов. В определенной мере это повлияло и на отбор цитированной литературы. Мы не ставили себе целью дать исчерпывающий обзор по каждому из вопросов, затронутых в книге, а старались цитировать лишь наиболее важные оригинальные работы, содержащие принципиально новые идеи или экспериментальные результаты. При этом мы смогли отразить результаты работ, опубликованных не позднее 1983 г., и лишь небольшое число работ, появившихся в 1984 г.

Книга состоит из десяти глав. После изложения в главе 1 общих представлений о туннелировании, идут четыре главы, посвященные низкотемпературным химическим реакциям, происходящим за счет туннельного эффекта. В главе 6 рассматриваются туннельные эффекты в аморфных веществах, в главе 7 — квантовая диффузия и поверхностные явления в квантовых кристаллах. Несколько особняком стоят главы 8 и 9, где обсуждаются прыжковая диффузия и туннельный захват электронов. В главе 10 коротко рассмотрены туннельные эффекты в биологических системах.

В книге принята следующая система нумерации. Номер параграфа состоит из номера главы и порядкового номера параграфа (например, § 1.1, § 1.2. и т.д.). Номер рисунка состоит из номера главы, в которой встречается этот рисунок, и порядкового номера рисунка в пределах этой главы (например, рис. 1.1, рис. 1.2 и т.д.). Иначе пронумерованы формулы. Их номер состоит из номера параграфа и порядкового номера формулы в пределах данного параграфа (например, формула (1.1), формула (1.2) и т.д.). Поэтому в разных главах могут встретиться формулы с одинаковыми номерами. Чтобы избежать недоразумений (например, в тех случаях, когда упоминается формула из другой главы), в тексте особо оговаривается, какая именно глава имеется в виду (например, формула (2.1) в главе 3).

В заключение авторы хотели бы выразить глубокую благодарность Ю.А. Берлину, В.Л. Ключихину, А.И. Михайлову и Н.И. Чекунаеву, которые просмотрели отдельные главы книги и сделали ряд ценных замечаний, а также А.Н. Лехницкой за помощь в графическом оформлении текста.

Глава 1

ОСНОВНЫЕ СВЕДЕНИЯ О ТУННЕЛИРОВАНИИ

В первой главе рассматривается квантовомеханическая задача о туннельном прохождении частицы сквозь потенциальный барьер. Отмечается, что способность частицы проникать в классически недоступную область, где высота потенциального барьера превышает полную энергию частицы, определяется ее волновыми свойствами. Проводится аналогия с оптическими явлениями при полном внутреннем отражении света.

Выделяются три основных случая туннельного перехода частицы:

- 1) прохождение свободной частицы сквозь потенциальный барьер;
- 2) туннельный переход частицы, находящейся в связанном состоянии, в свободное состояние;
- 3) туннельный переход частицы из связанного состояния в связанное.

В качестве примера приводится вывод выражения для коэффициента прохождения в случае одномерного прямоугольного потенциального барьера. При получении коэффициента прохождения для потенциального барьера произвольной формы используется квазиклассическое приближение.

Задача о туннельных переходах частицы в непрерывном спектре подробно излагается во многих монографиях и учебниках по квантовой механике (см., например, [1–3]). Поэтому основное внимание уделялось качественной стороне вопроса, а вывод формул для коэффициента прохождения носит иллюстративный характер.

Обсуждению квазистационарных состояний и туннельных переходов частицы из связанного состояния в свободное в обзорной литературе отведено гораздо меньше места, поэтому этот вопрос рассмотрен более подробно.

Что касается туннельного перехода частицы из одной потенциальной ямы в другую (именно этот случай имеет наиболее важное значение для химической кинетики), то эта задача практически не получила отражения в монографиях и учебниках по квантовой механике (исключение представляет монография [4], где обсуждается туннельный переход частицы между двумя симметричными потенциальными ямами). По этой причине туннельным переходам частицы из связанного состояния в связанное уделяется наибольшее внимание.

Коротко обсуждается вопрос о туннельных переходах частиц, когда потенциальная энергия является периодической функцией координат.

В заключение главы рассматриваются туннельные переходы в неупорядоченной системе и их связь с андерсоновской локализацией.

§ 1.1. КОЭФФИЦИЕНТЫ ПРОХОЖДЕНИЯ И ОТРАЖЕНИЯ

Как известно, при описании поведения частиц с помощью квантовой механики вскрывается возможность обнаружения эффектов, которые не проявляются при классическом описании. Одним из таких эффектов является способность квантовых частиц проникать в классически недоступную область, где полная энергия частицы E меньше потенциальной U .

Начнем рассмотрение этого явления с простого случая — движения частицы в поле одномерного потенциала, изображенного на рис. 1.1, когда потенциальная энергия зависит лишь от одной координаты x . Классическая частица в случае $E < U_0$ может находиться только в области I ($-\infty < x < 0$) и при движении слева направо упруго отражается от потенциальной стенки, начиная движение в обратном направлении. В область II ($0 \leq x < \infty$) частица не проникает, так как это означало бы, что кинетическая энергия должна стать отрицательной. При $E > U_0$ частица может находиться в любой точке пространства, а в момент перехода из одной области в другую скорость движения частицы меняется по величине, но сохраняет свое направление.

Согласно квантовой механике поведение частицы описывается уравнением Шредингера, которое в данном случае удобно записать отдельно для каждой из указанных областей:

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \Psi(x)}{dx^2} &= E \Psi(x) && \text{при } x < 0, \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \Psi(x)}{dx^2} + U_0 \Psi(x) &= E \Psi(x) && \text{при } x \geq 0, \end{aligned} \quad (1.1)$$

где m — масса частицы; \hbar — постоянная Планка, деленная на 2π ; $\Psi(x)$ — волновая функция частицы.

В области I решение уравнения имеет вид

$$\Psi_I(x) = e^{ik_I x} + A e^{-ik_I x}, \quad k_I = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE}. \quad (1.2)$$

Первый член представляет распространяющуюся в положительном направлении оси x плоскую волну, которая соответствует падающей на потенциальную стенку частице. Нормировка волновой функции выбрана таким образом, чтобы плотность потока вероятности ($j = (i\hbar/2m) \times [\Psi(d\Psi^*/dx) - \Psi^*(d\Psi/dx)]$) в падающей волне была равна скорости частицы. Коэффициент при первом члене в (1.2) оказывается в этом случае равным единице. Второй член в выражении (1.2) описывает отраженную от потенциальной стенки частицу; ей отвечает плоская волна, распространяющаяся в отрицательном направлении оси x .

В области II решения уравнений (1.1) могут быть записаны в виде

$$\Psi_{II}(x) = B e^{-\kappa x} \quad \text{при } E < U_0, \quad (1.3)$$

$$\Psi_{II}(x) = B' e^{ik_{II} x} \quad \text{при } E > U_0, \quad (1.3')$$

$$\kappa = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(U_0 - E)}, \quad k_{II} = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E - U_0)}.$$

В решении (1.3) опущено возрастающее слагаемое $\propto e^{\kappa x}$, так как волновая функция должна быть конечной во всем пространстве.

При $E > U_0$ волновая функция в области II описывает движущуюся в положительном направлении оси x частицу. Очевидно, что в области II отраженной волны нет, поэтому в решении (1.3) оставлен только член, соответствующий прошедшей волне.

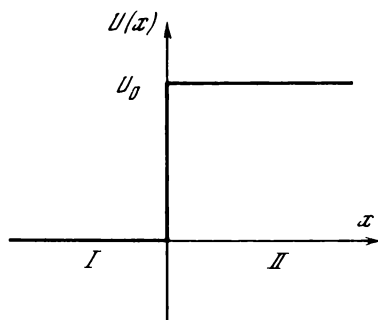
Константы A и B определяются из условий непрерывности волновой функции и ее производной на границе областей I и II:

$$A = \frac{k_I - i\kappa}{k_I + i\kappa}, \quad B = \frac{2k_I}{k_I + i\kappa} \quad \text{при } E < U_0, \quad (1.4)$$

$$A = \frac{k_I - k_{II}}{k_I + k_{II}}, \quad B' = \frac{2k_I}{k_I + k_{II}} \quad \text{при } E > U_0. \quad (1.4')$$

Легко видеть, что даже в случае $E < U_0$ волновая функция в области II не равна нулю, и, следовательно, имеется отличная от нуля вероятность

Рис. 1.1. Прямоугольная одномерная потенциальная стенка



найти частицу в классически запрещенной области; соответствующая плотность вероятности имеет вид

$$|\Psi_{II}(x)|^2 = 4k_I^2 \exp[-2\kappa x] / (k_I^2 + \kappa^2). \quad (1.5)$$

Плотность вероятности экспоненциально затухает с увеличением x , и глубина проникновения, при которой еще имеется заметная вероятность обнаружить частицу, определяется величиной $1/\kappa = \lambda/2\pi$ (λ — де-Бройлевская длина волны частицы).

Таким образом, способность частицы проникать в область запрещенных энергий определяется ее волновыми свойствами и является специфическим квантовым эффектом.

Коэффициенты прохождения и отражения определяются следующим образом. Коэффициент прохождения D_0 — это отношение плотности потока вероятности в прошедшей волне к плотности потока в падающей. Коэффициент отражения R — это отношение отраженного потока к падающему. Другими словами, если на потенциальный барьер падает стационарный поток частиц, то отношение величины прошедшего потока к падающему равно D_0 , а отраженного к падающему — R .

В случае $E < U_0$ коэффициент отражения равен единице, а коэффициент прохождения — нулю, как и при классическом описании. Отличие, как

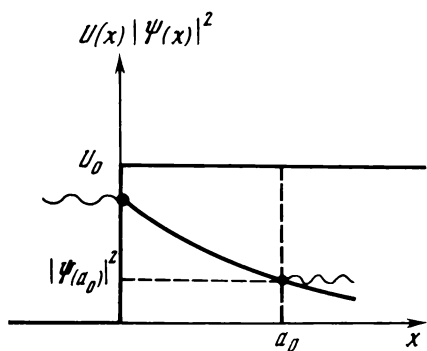


Рис. 1.2. Прохождение частицы сквозь прямоугольный одномерный потенциальный барьер

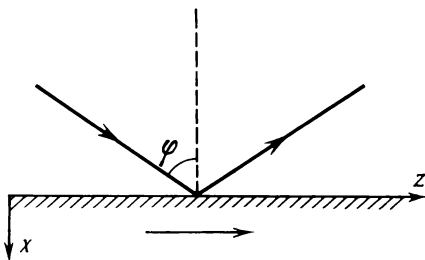


Рис. 1.3. Распространение электромагнитной волны при полном внутреннем отражении

отмечалось выше, заключается лишь в отсутствии запрета частицам находиться в области II. Однако такое, казалось бы, небольшое отличие приводит к нетривиальному следствию — прохождению квантовой частицы через потенциальный барьер конечной ширины. Качественно это можно понять следующим образом. Если барьер имеет конечную ширину a_0 , то существует отличная от нуля плотность вероятности ($|\Psi_{II}(a_0)|^2$) обнаружить частицу справа от границы барьера (рис. 1.2), т.е. частица может пройти через классически недоступную область с вероятностью экспоненциально затухающей с увеличением ширины барьера (см. соотношение (1.5)). От правой границы потенциального барьера начинает распространяться новая волна, источник которой определяется амплитудой вероятности найти частицу в точке a_0 .

Таким образом, справа от границы барьера имеется ненулевая плотность потока в положительном направлении оси x , что и приводит к конечной величине коэффициента прохождения. При классическом описании движения частицы для рассмотренного случая, так же как и для бесконечно протяженного барьера, коэффициент прохождения равен нулю.

Прохождение частиц сквозь классически недоступную область играет важную роль в различных физических и химических процессах, и изучению этого явления посвящено большое число теоретических и экспериментальных работ. Однако лишь недавно удалось провести прямые измерения зависимости коэффициента прохождения от ширины барьера. Наблюдалось [5] преодоление электронами вакуумного промежутка между двумя поверхностями, причем электронный ток, который определяется величиной коэффициента прохождения, экспоненциально уменьшался при увеличении промежутка.

Явление, аналогичное описанному, имеет место в оптике в случае полного внутреннего отражения. Согласно геометрической оптике свет не проникает во вторую среду, если угол падения (φ) на границу раздела двух сред превышает предельное значение (угол Брюстера), которое определяется условием $\sin \varphi_0 = n_2/n_1$ ($n_{1,2}$ — показатели преломления первой и второй среды). Рассмотрение, проведенное на основе волновой опти-

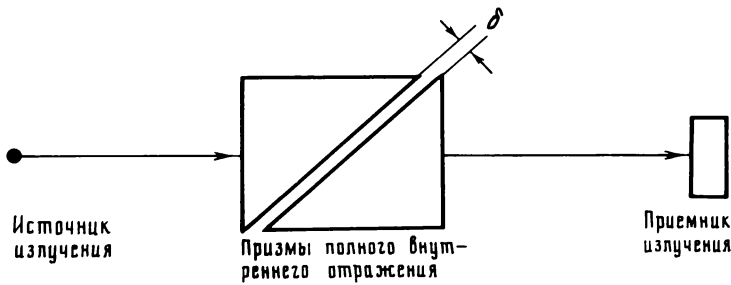


Рис. 1.4. Схема эксперимента, позволяющего обнаружить преломленную волну при полном внутреннем отражении

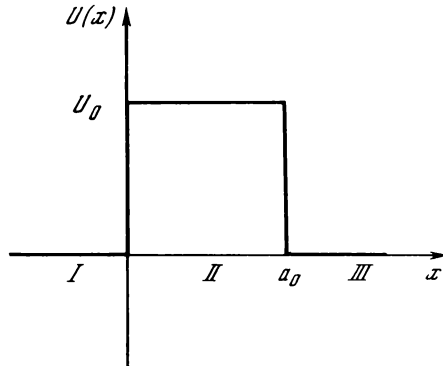


Рис. 1.5. Прямоугольный одномерный потенциальный барьер

ки, показывает, что во второй среде возникает электромагнитная волна, которая распространяется вдоль границы раздела (рис. 1.3). Амплитуда этой волны

$$E = E_0 \exp \left[-\frac{2\pi}{\lambda_0} x \sqrt{\left(\frac{n_1}{n_2} \sin \varphi \right)^2 - 1} \right] \quad (1.6)$$

быстро убывает по мере проникновения во вторую среду (ср. с формулой (1.5)). Здесь λ_0 — длина волны электромагнитного излучения; E_0 — амплитуда падающей волны.

Эту волну можно обнаружить, если на ее пути поставить две призмы полного внутреннего отражения, как это показано на рис. 1.4. Между призмами остается небольшой зазор; в зависимости от ширины зазора δ меняется величина сигнала, зарегистрированного приемником излучения. При увеличении ширины зазора сигнал уменьшается и при $\delta \gg \lambda_0$, согласно (1.6), становится экспоненциально малым.

Таким образом, имеется аналогия между описанием явлений в оптике и механике. Проникновение частиц и света в области, запрещенные законами классической механики и геометрической оптики, оказывается разрешенным при учете их волновых свойств.

Отметим также, что, как следует из формул (1.4'), в случае $E > U_0$ квантовомеханическое описание приводит к отличному от нуля коэффициенту отражения. Это также чисто квантовый эффект, который не проявляется при классическом описании. В дальнейшем нас будет интересовать только случай $E < U$.

Рассмотрим прохождение частицы через одномерный прямоугольный потенциальный барьер конечной протяженности. При решении уравнения Шредингера выделяем три области (см. рис. 1.5) и аналогично тому, как это делалось в случае барьера бесконечной протяженности, находим волновую функцию, описывающую поведение частицы:

$$\begin{aligned}\Psi_I(x) &= e^{ik_I x} + A_I e^{-ik_I x} && \text{при } -\infty < x < 0, \\ \Psi_{II}(x) &= B_{II} e^{-\kappa x} + A_{II} e^{\kappa x} && \text{при } 0 \leq x \leq a, \\ \Psi_{III}(x) &= B_{III} e^{ik_I x} && \text{при } a < x < \infty,\end{aligned}\tag{1.7}$$

k_I и κ определены в (1.2) и (1.3).

Сшивая волновую функцию и ее производную на границах областей, можно найти постоянные A_I , A_{II} , B_{II} и B_{III} . Используя B_{III} , получаем коэффициент прохождения

$$D_0 = \frac{4k_I^2 \kappa^2}{(k_I^2 + \kappa^2) \operatorname{sh}^2 \kappa a_0 + 4k_I^2 \kappa^2}.\tag{1.8}$$

Если выполняется условие $\kappa a_0 \gg 1$, то $D_0 \sim e^{-2\kappa a_0}$ и вероятность того, что частица преодолеет потенциальный барьер, экспоненциальным образом зависит от высоты и ширины барьера.

Описанное выше явление — прохождение частицы сквозь потенциальный барьер — получило название туннельного эффекта.

§ 1.2. КОЭФФИЦИЕНТ ПРОХОЖДЕНИЯ В КВАЗИКЛАССИЧЕСКОМ ПРИБЛИЖЕНИИ

Перейдем к рассмотрению тунелирования частицы в случае барьера произвольной формы (рис. 1.6). Пусть потенциальная энергия меняется от одного постоянного значения ($U_{-\infty}$ при $x \rightarrow -\infty$) до другого (U_{∞} при $x \rightarrow +\infty$). Коэффициент прохождения можно вычислить, если найти решения соответствующего уравнения Шредингера, имеющие асимптотический вид:

$$\Psi_{-\infty}(x) = e^{ikx} + A e^{-ikx} \quad \text{при } x \rightarrow -\infty,\tag{2.1}$$

$$\Psi_{\infty}(x) = B e^{ik'x} \quad \text{при } x \rightarrow \infty,\tag{2.1'}$$

$$k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E - U_{-\infty})}, \quad k' = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E - U_{\infty})}, \quad E > U_{-\infty}, U_{\infty}.$$

Коэффициент прохождения получается обычным путем с использованием значения плотности падающего (j_0) и прошедшего (j_D) потоков:

$$D_0 = j_D / j_0.\tag{2.2}$$

Точную волновую функцию системы можно найти только в случае нескольких специальных видов зависимости $U(x)$. Однако существует ме-

тод нахождения приближенных решений уравнения Шредингера, если потенциал достаточно плавный, т.е. мало меняется на расстояниях порядка длины волны частицы (для прямоугольного потенциального барьера результаты, полученные с помощью этого метода, совпадают с точными). Речь идет о квазиклассическом (или ВКБ) приближении, которое широко применяется в теории туннельных переходов.

Мы не будем останавливаться на обосновании метода и выводе формул для волновых функций — подробное изложение этого вопроса имеется во всех учебниках по квантовой механике (см., например, [1–3]), получим только выражение для коэффициента прохождения.

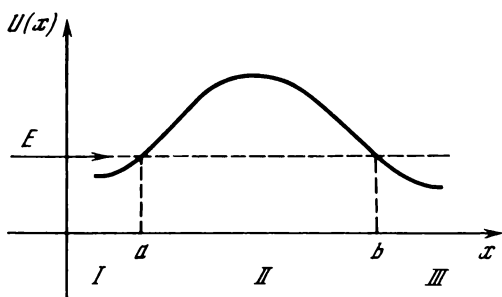


Рис. 1.6. Одномерный потенциальный барьер

Если выполняется условие квазиклассичности $(1/2\pi)|\partial\tilde{\lambda}/\partial x| \ll 1$; $\tilde{\lambda} = 2\pi\hbar/\sqrt{2m(E-U)}$, то слева от точки $x=a$ (см. рис. 1.6) поведение частицы описывается двумя линейно независимыми волновыми функциями:

$$\begin{aligned}\Psi_I(x) &= \frac{2C}{\sqrt{p}} \cos\left(\frac{1}{\hbar} \int_x^a p dx - \frac{\pi}{4}\right), \\ \Psi_I'(x) &= \frac{C'}{\sqrt{p}} \cos\left(\frac{1}{\hbar} \int_x^a p dx + \frac{\pi}{4}\right).\end{aligned}\tag{2.3}$$

Справа от точки $x=a$ соответствующие решения имеют вид:

$$\begin{aligned}\Psi_{II}(x) &= \frac{C}{\sqrt{|p|}} \exp\left[-\frac{1}{\hbar} \int_a^x |p| dx\right], \\ \Psi_{II}'(x) &= \frac{C'}{\sqrt{|p|}} \exp\left[\frac{1}{\hbar} \int_a^x |p| dx\right].\end{aligned}\tag{2.4}$$

Аналогично для областей справа и слева от точки $x=b$ имеем линейно независимые решения

$$\begin{aligned}\Psi_{III}(x) &= \frac{2D}{\sqrt{p}} \cos\left(\frac{1}{\hbar} \int_b^x p dx - \frac{\pi}{4}\right), \\ \Psi_{III}'(x) &= \frac{D'}{\sqrt{p}} \cos\left(\frac{1}{\hbar} \int_b^x p dx + \frac{\pi}{4}\right)\end{aligned}\tag{2.5}$$

и соответственно

$$\Psi_{II}(x) = \frac{D}{\sqrt{|p|}} \exp \left[-\frac{1}{\hbar} \int_x^b |p| dx \right],$$

$$\Psi'_{II}(x) = \frac{D'}{\sqrt{|p|}} \exp \left[\frac{1}{\hbar} \int_x^b |p| dx \right].$$
(2.6)

В выражениях (2.3)–(2.6) $p = \sqrt{2m(E - U)}$.

Если частица движется слева направо, то в области *III* волновая функция должна иметь асимптотический вид (2.1'). Линейная суперпозиция функций (2.5) описывает распространяющуюся в положительном направлении оси x волну лишь при выполнении условия $D' = -2iD$.

Слева от точки $x = b$ волновую функцию с учетом найденного соотношения между D и D' можно представить в виде суперпозиции решений (2.6):

$$\Psi(x) = \frac{D}{\sqrt{|p|}} \left\{ \exp \left[-\frac{1}{\hbar} \int_x^b |p| dx \right] + \frac{2}{i} \exp \left[\frac{1}{\hbar} \int_x^b |p| dx \right] \right\}. \quad (2.7)$$

Состояние частицы в области *II* можно описать также, используя линейную суперпозицию решений (2.4). Исходя из этого, выразим константы C и C' через D :

$$C = -2iD \exp[S_0], \quad C' = D \exp[-S_0], \quad (2.8)$$

$$S_0 = \frac{1}{\hbar} \int_a^b |p| dx.$$

Используя выражения (2.8) и решения (2.3), представим волновую функцию в области *I* в виде суперпозиции падающей и отраженной волн:

$$\Psi(x) = \frac{2D}{\sqrt{p}} \left(e^{S_0} + \frac{1}{4} e^{-S_0} \right) \exp \left[-i \left(\frac{1}{\hbar} \int_x^a p dx + \frac{\pi}{4} \right) \right] +$$

$$+ \frac{2D}{\sqrt{p}} \left(e^{S_0} - \frac{1}{4} e^{-S_0} \right) \exp \left[i \left(\frac{1}{\hbar} \int_x^a p dx + \frac{3\pi}{4} \right) \right]. \quad (2.9)$$

Вычисляя плотности потока в падающей и прошедшей волнах и подставляя эти выражения в формулу (2.2), получаем коэффициент прохождения

$$D_0 = \frac{1}{\left(e^{S_0} + \frac{1}{4} e^{-S_0} \right)^2}. \quad (2.10)$$

Если выполняется условие $e^{S_0} \gg 1$, что обычно имеет место в рассматриваемых в химической кинетике туннельных переходах, то

$$D_0 \simeq \exp \left[-\frac{2}{\hbar} \int_a^b |p| dx \right]. \quad (2.11)$$

Таким образом, экспоненциальная зависимость коэффициента прохождения от параметров потенциального барьера, полученная для прямоугольного барьера, сохраняется и в случае барьера произвольной формы.

Выражение (2.11) выведено в предположении, что выполняется условие квазиклассичности, однако с точностью до предэкспоненциального множителя это выражение остается справедливым и в случае, когда потенциальная энергия с одной из сторон барьера меняется настолько быстро, что условие квазиклассичности нарушается [1].

Рассмотрим несколько примеров вычисления коэффициента прохождения частицы через потенциальный барьер.

1. Треугольный барьер:

$$U(x) = U_0 + F_0 x \quad \text{при} \quad -U_0/F_0 \leq x \leq 0,$$

$$U(x) = U_0 - F_0 x \quad \text{при} \quad 0 \leq x \leq U_0/F_0,$$

$$U(x) = 0 \quad \text{при} \quad |x| > U_0/F_0.$$

Экспоненциальный множитель в коэффициенте прохождения (2.11) легко вычисляется и равен

$$D_0 = \exp \left[(-8 \sqrt{2m/3\hbar} F_0) (U_0 - E)^{3/2} \right].$$

2. Параболический барьер:

$$U(x) = U_0 - \frac{1}{2} k_0 x^2.$$

Коэффициент прохождения имеет вид

$$D_0 \simeq \exp \left[-\frac{2\pi}{\hbar} \sqrt{\frac{m}{k_0}} (U_0 - E) \right]. \quad (2.12)$$

3. Симметричная форма так называемого потенциала Эккарта:

$$U(x) = U_0 / \cosh^2 k_0 x.$$

Вычисляя интеграл в выражении (2.11), получаем коэффициент прохождения

$$D_0 \simeq \exp \left[-\frac{2\pi}{\hbar k_0} \sqrt{2m} (\sqrt{U_0} - \sqrt{E}) \right]. \quad (2.13)$$

Отметим, что в приведенных выше примерах уравнение Шредингера допускает точное решение, и, следовательно, можно получить коэффициент прохождения, не прибегая к квазиклассическому приближению (см., например, [6]).

§ 1.3. ТУННЕЛЬНЫЙ ПЕРЕХОД ЧАСТИЦ ИЗ СВЯЗАННОГО СОСТОЯНИЯ В СВОБОДНОЕ

Рассмотрим туннелирование частицы, находящейся в потенциале, изображенном на рис. 1.7. В начальный момент времени частица находится в связанном состоянии, а затем, пройдя потенциальный барьер, выходит в непрерывный спектр. Возникает задача о нахождении вероятности в еди-

ницу времени выхода частицы из потенциальной ямы. Эта задача отличается от рассмотренной в предыдущих параграфах, так как здесь речь идет о выходе частицы из ограниченной области пространства, а не о падении на потенциальный барьер частицы, приходящей из бесконечности. В данном случае задача о прохождении частицы через потенциальный барьер является существенно нестационарной. Остановимся на этом вопросе подробнее, для чего выпишем временное уравнение Шредингера рассматриваемой системы:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + U(x) \Psi. \quad (3.1)$$

Уравнение для Ψ^* запишем в виде

$$i\hbar \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi^*}{\partial x^2} - U(x) \Psi^*. \quad (3.2)$$

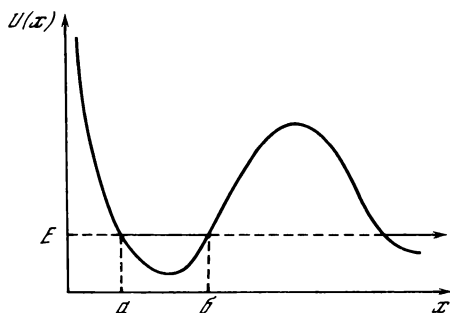


Рис. 1.7. Потенциальная энергия, соответствующая переходу частицы из связанного состояния в свободное

Умножая уравнение (3.1) на Ψ^* , а (3.2) на Ψ и складывая полученные уравнения, найдем

$$i\hbar \frac{\partial |\Psi|^2}{\partial t} = \frac{\hbar^2}{2m} \left[\Psi \frac{\partial^2 \Psi^*}{\partial x^2} - \Psi^* \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} \right]. \quad (3.3)$$

Проинтегрировав обе части уравнения (3.3) от $-\infty$ до некоторой достаточно удаленной от барьера точки $x = x_0$ (см. рис. 1.7) и проведя сокращения подобных членов, получаем

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{-\infty}^{x_0} |\Psi|^2 dx = \frac{\hbar}{2mi} \left[\Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial x} - \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right] \Big|_{-\infty}^{x_0} \quad (3.4)$$

Учитывая, что $\Psi(-\infty) = 0$, а справа от барьера асимптотика волновой функции должна соответствовать волне, распространяющейся в положительном направлении оси x : $\Psi(x) \sim Be^{ikx}$ (см. уравнение (2.1')), и подставляя это выражение для волновой функции в правую часть формулы (3.4), имеем

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{-\infty}^{x_0} |\Psi|^2 dx = -\frac{\hbar k}{m} |B|^2 < 0. \quad (3.5)$$

Таким образом, мы видим, что вероятность нахождения частицы в области $(-\infty, x_0)$ убывает с течением времени, и, следовательно, уравнение Шредингера не может иметь стационарных решений.

Нестационарное решение будем искать в виде разложения

$$\Psi(x, t) = \int_0^{\infty} dE c(E) \Psi_E(x) e^{-iEt/\hbar}, \quad (3.6)$$

где $\Psi_E(x)$ — нормированные на δ -функцию собственные функции оператора

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + U(x). \quad (3.7)$$

Начальное условие $\Psi(x, 0) = \Psi_0(x)$ выбирается таким образом, чтобы частица в момент времени $t = 0$ была локализована в потенциальной яме.

Функцию $c(E)$ можно легко найти. Для этого следует умножить обе части равенства (3.6) на $\Psi_E^*(x)$ и проинтегрировать по x от $-\infty$ до $+\infty$, после чего положить $t = 0$ и воспользоваться начальным условием. Таким образом,

$$c(E) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \Psi_0(x) \Psi_E^*(x). \quad (3.8)$$

Амплитуда вероятности найти частицу в начальном состоянии равна

$$a(t) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \Psi_0^*(x) \Psi(x, t). \quad (3.9)$$

Используя амплитуду (3.9), получаем выражение для вероятности в единицу времени выхода частицы из потенциальной ямы:

$$\dot{W} = -\frac{d}{dt} |a(t)|^2. \quad (3.10)$$

Тем самым задача оказывается решенной, если удастся найти собственные функции гамильтониана (3.7).

Существует и другой метод нахождения вероятности туннельного перехода частицы из связанного состояния в непрерывный спектр. Считают, что имеется установившийся процесс истечения частиц из потенциальной ямы. Из эксперимента известно, что вероятность найти частицу в связанном состоянии, при возможности выхода в непрерывный спектр, имеет вид $W(t) \propto \exp[-\gamma t]$ (например, закон радиоактивного распада), а так как $W(t) \propto \int_a^b dx |\Psi|^2$ (пределы интегрирования a и b определены на рис. 1.7),

то волновую функцию следует искать в виде

$$\Psi(x, t) = \Psi(x) \exp \left[-\frac{i \tilde{E} t}{\hbar} - \frac{\gamma t}{2} \right]. \quad (3.11)$$

Это сразу позволяет провести разделение переменных; подставляя выражение (3.11) в уравнение (3.1), получаем

$$-\frac{\hbar}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2} + U(x) \Psi(x) = \left(\tilde{E} - \frac{i \hbar \gamma}{2} \right) \Psi(x). \quad (3.12)$$

Как будет показано ниже, величина γ определяет ширину квазистационарного уровня и при $\gamma t \ll 1$ совпадает с вероятностью в единицу времени туннельного перехода. Для того чтобы вычислить γ и получить некоторое представление о свойствах квазистационарных состояний, рассмотрим эту задачу для наиболее простой формы зависимости потенциальной энергии от координаты:

$$U(x) = \begin{cases} \infty & \text{при } x < 0 \\ 0 & \text{при } 0 \leq x < a \\ U_0 & \text{при } a \leq x \leq b \\ 0 & \text{при } x > b \end{cases} \quad (3.13)$$

Как обычно, уравнение Шредингера записывается отдельно для каждой из областей:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2} + \tilde{k}^2 \Psi &= 0 & \text{при } 0 \leq x < a, \\ \frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2} + \tilde{\kappa}^2 \Psi &= 0 & \text{при } a \leq x \leq b, \\ \frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2} + \tilde{k}^2 \Psi &= 0 & \text{при } x > b, \\ \tilde{k}^2 &= \frac{2m}{\hbar^2} \left(E - \frac{i\gamma}{2} \right), & \tilde{\kappa}^2 &= \frac{2m}{\hbar^2} \left(U_0 - E + \frac{i\gamma}{2} \right). \end{aligned} \quad (3.14)$$

Решения имеют вид:

$$\begin{aligned} \Psi(x) &= A_I e^{i\tilde{k}x} + B_I e^{-i\tilde{k}x} & \text{при } 0 \leq x < a, \\ \Psi(x) &= A_{II} e^{\tilde{\kappa}x} + B_{II} e^{-\tilde{\kappa}x} & \text{при } a \leq x \leq b, \\ \Psi(x) &= A_{III} e^{i\tilde{k}x} & \text{при } x > b. \end{aligned} \quad (3.15)$$

Так как в точке $x = 0$ потенциальная энергия обращается в бесконечность, то волновая функция $\Psi(0) = 0$ и, следовательно, $A_I = -B_I$. Остальные условия равенства волновых функций и их производных на границах областей приводят к трансцендентному уравнению для определения допустимых значений E и γ :

$$\frac{i\tilde{k} + \tilde{\kappa}}{i\tilde{k} - \tilde{\kappa}} \left(\frac{\tilde{\kappa}}{\tilde{k}} \operatorname{tg} \tilde{\kappa}a - 1 \right) e^{-\tilde{\kappa}(b-a)} + \left(\frac{\tilde{\kappa}}{\tilde{k}} \operatorname{tg} \tilde{\kappa}a + 1 \right) e^{\tilde{\kappa}(b-a)} = 0. \quad (3.16)$$

Если выполняется условие $\tilde{\kappa}(b-a) \gg 1$, что соответствует сильному затуханию волновой функции под барьером, то величина γ будет малой, и уравнение (3.16) может быть решено методом последовательных приближений.

Нулевое приближение получается отбрасыванием первого члена в уравнении (3.16), пропорционального малому множителю $e^{-\tilde{\kappa}(b-a)}$. Решения \tilde{k}_0 в этом случае соответствуют собственным значениям для потенциальной ямы, которая получается из (3.13) при $b = \infty$.

Разлагая в (3.16) член, пропорциональный $e^{\tilde{\kappa}(b-a)}$, по степеням $(\tilde{\kappa}-\tilde{\kappa}_0)$ и подставляя $\tilde{\kappa}=\tilde{\kappa}_0$ в член $\propto e^{-\tilde{\kappa}(b-a)}$, получим уравнение для определения $\tilde{\kappa}$. Используя (3.14), найдем еще одно выражение для $\tilde{\kappa}$ и, приравнявая мнимые части этого и предыдущего выражений, получаем величину γ :

$$\gamma = \frac{8 \hbar \tilde{\kappa}_0^3 \tilde{\kappa}_0}{m (\tilde{\kappa}_0^2 + \tilde{\kappa}_0^2)^2 (1 + \tilde{\kappa}_0 a)} \exp [-2 \tilde{\kappa}_0 (b-a)], \quad \tilde{\kappa}_0 = \tilde{\kappa}(\tilde{\kappa}_0). \quad (3.17)$$

Легко видеть, что при $U_0 \gg E$ справедливо неравенство $\tilde{\kappa}_0 a \gg 1$. Воспользовавшись этим неравенством и учитывая, что $\hbar \tilde{\kappa}_0/m = v$ (v — скорость частицы в потенциальной яме), из (3.17) и (1.8) получим

$$\gamma = v D_0, \quad v = v/2 a. \quad (3.18)$$

Эта формула имеет простой физический смысл — вероятность туннельного перехода в единицу времени равна произведению коэффициента прохождения (D_0) на частоту ударов (v) частицы о стенку в потенциальной яме. Для оценок этой формулой пользуются и в случае барьера произвольной формы.

Нетрудно убедиться, что γ действительно определяет вероятность в единицу времени выхода частицы из потенциальной ямы. Подставляя выражение (3.11) в интеграл (3.9) и считая, что $\int dx \Psi_0^*(x) \Psi(x) \simeq 1$, находим

$$a(t) = \exp [-\gamma t/2] \exp [-i \tilde{E} t/\hbar]. \quad (3.19)$$

Зная $a(t)$, из формулы (3.10) получаем выражение для вероятности туннельного перехода в единицу времени:

$$\dot{W}(t) = \gamma \exp [-\gamma t]. \quad (3.20)$$

При малых временах ($\gamma t \ll 1$) $\dot{W} \simeq \gamma$. Величина $\tau = 1/\gamma$ называется временем жизни квазистационарного уровня.

Состояние, которое описывается волновой функцией (3.11), не является состоянием с определенным значением энергии. В данном случае имеется распределение частиц по энергиям, т.е. существует вероятность $\rho_E dE = |c(E)|^2 dE$ (см. формулу (3.6)) найти частицу в интервале энергий от E до $E+dE$. Для нахождения функции ρ_E подставим в формулу (3.9) выражения для $\Psi_0^*(x)$ и $\Psi(x, t)$ из (3.6) и используя ортонормированность функций $\Psi_E(x)$, получим

$$a(t) = \int_0^\infty dE \rho_E \exp [-iEt/\hbar]. \quad (3.21)$$

Для того чтобы амплитуда $a(t)$ имела вид (3.19), необходимо, чтобы распределение по энергиям

$$\rho_E = \frac{1}{2\pi} \frac{\hbar \gamma}{(E - \tilde{E})^2 + (\hbar \gamma/2)^2}. \quad (3.22)$$

Таким образом, ширина квазистационарного уровня ($\hbar \gamma$) определяется вероятностью в единицу времени туннельного выхода частицы из потенциальной ямы.

Все полученные в этом параграфе результаты справедливы и в трехмерном случае для движения частицы в центрально-симметричном поле. Действительно, соответствующее уравнение Шредингера записывается следующим образом:

$$i \hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi + U(|\mathbf{r}|) \Psi, \quad (3.23)$$

где \mathbf{r} — радиус-вектор, определяющий положение частицы; Δ — оператор Лапласа.

Далее удобно ввести сферические координаты (r, θ, φ) и искать решение в виде: $\Psi = \tilde{R}(r, t) Y_{lm}(\theta, \varphi)$, где \tilde{R} — радиальная, а Y_{lm} — угловая

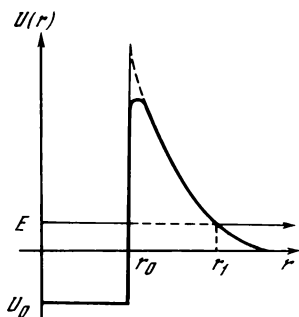


Рис. 1.8. Потенциальная энергия α -частицы

часть волновой функции, l, m — квантовые числа, соответствующие собственным значениям момента импульса и его проекции на ось z . Переменные при этом разделяются, и получается уравнение для радиальной части волновой функции:

$$i \hbar \frac{\partial \tilde{R}}{\partial t} = - \frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \tilde{R}}{\partial r} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \tilde{R} \right] + U(r) \tilde{R}. \quad (3.24)$$

Поведение частицы в трехмерном случае описывается функцией $\chi = r\tilde{R}$ (интегралы типа (3.8), (3.9) в трехмерном случае $\propto \int dr (r\tilde{R})(r\tilde{R})$), уравнение для которой имеет вид

$$i \hbar \frac{\partial \chi}{\partial t} = - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \chi}{\partial r^2} + \left[U(r) + \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \chi. \quad (3.25)$$

Это уравнение при $l = 0$ совпадает с (3.1), а если $l \neq 0$, то под потенциальной энергией следует понимать функцию $\tilde{U}(r) = U(r) + l(l+1)/r^2$.

Легко видеть, что ширина квазистационарного уровня для частицы в потенциале типа (3.13) будет и в трехмерном случае иметь вид (3.17), так как уравнения и все граничные условия для $\chi(r)$ и $\Psi(x)$ совпадают (в точке $r = 0$ условие $\chi(0) = 0$ вытекает из условия конечности радиальной части волновой функции $\tilde{R}(r)$).

В качестве примера процесса перехода частицы из связанного состояния в непрерывный спектр коротко рассмотрим α -распад тяжелых ядер. Подробное изложение этого вопроса дано в учебнике по квантовой меха-

нике [7] и в монографиях [8, 9], там же имеются ссылки на оригинальные работы.

Потенциал, в котором происходит движение α -частицы, приближенно можно описать следующим выражением (рис. 1.8):

$$U(r) = \begin{cases} U_0 & \text{при } 0 \leq r \leq r_0, \\ \frac{2Ze^2}{r} & \text{при } r > r_0, \end{cases} \quad (3.26)$$

где Z — заряд ядра продукта α -распада.

Вероятность в единицу времени вылета α -частицы согласно формуле (3.18) имеет вид

$$\gamma = \frac{v}{2r_0} \exp \left\{ -\frac{2}{\hbar} \int_{r_0}^{r_1} dr \sqrt{2m[U(r) - E]} \right\}, \quad U(r_1) = E. \quad (3.27)$$

Проводя интегрирование и полагая, что $r_0/r_1 \ll 1$, получаем

$$\gamma = \frac{v}{2r_0} \exp \left\{ -\frac{4\pi Ze^2}{\hbar v} + \frac{4e\sqrt{Zmr_0}}{\hbar} \right\}. \quad (3.28)$$

§ 1.4. ТУННЕЛЬНЫЙ ПЕРЕХОД ЧАСТИЦ ИЗ СВЯЗАННОГО СОСТОЯНИЯ В СВЯЗАННОЕ

Обратимся теперь к случаю туннелирования частиц между двумя потенциальными ямами (рис. 1.9). Потенциальную энергию можно представить в виде суммы двух потенциалов U_L и U_R . Пусть известны волновые функции $\Psi_{L,n}$ и собственные значения энергии $E_{L,n}$ для уравнения Шредингера с потенциалами U_L и U_R :

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi_L + U_L \Psi_L &= E_{L,n} \Psi_L, \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi_R + U_R \Psi_R &= E_{R,n} \Psi_R. \end{aligned} \quad (4.1)$$

Функции Ψ_L и Ψ_R нормированы на единицу, но не ортогональны, так как являются решениями уравнений Шредингера с разными гамильтонианами. В общем случае потенциальные ямы имеют различную глубину и $E_{L,n} \neq E_{R,n}$.

Нас будет интересовать вероятность в единицу времени туннельного перехода частицы из одной потенциальной ямы в другую. При решении этой задачи не удастся использовать хорошо разработанный аппарат стандартной теории квантовых переходов под действием возмущений, так как в данном случае нельзя выделить возмущение, вызывающее переход. Действительно, в начальный момент времени (если при $t = 0$ частица находится в левой яме) возмущением является наличие потенциала U_R , а в конечный момент времени, когда частица находится в правой яме, возмущающее действие оказывает потенциал U_L . Не говоря о том, что эти возмущения нельзя считать малыми, они к тому же оказываются различными в начальном и конечном состояниях. Поэтому будем исходить из уравнения

Шредингера с полным гамильтонианом

$$H = -\frac{\hbar}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + U_{\text{л}} + U_{\text{п}}. \quad (4.2)$$

Если расстройка резонанса $\Delta E = E_{\text{л}} - E_{\text{п}}$ мала по сравнению с расстоянием до ближайшего к $E_{\text{л}}$ и $E_{\text{п}}$ уровня в потенциальной яме, то волновую функцию системы следует искать в виде линейной комбинации

$$\Psi = a_{\text{л}} \Psi_{\text{л}} + a_{\text{п}} \Psi_{\text{п}}. \quad (4.3)$$

Подставляя выражение (4.3) в уравнение Шредингера с гамильтонианом (4.2) и используя то, что волновые функции $\Psi_{\text{л}}$, $\Psi_{\text{п}}$ являются решениями

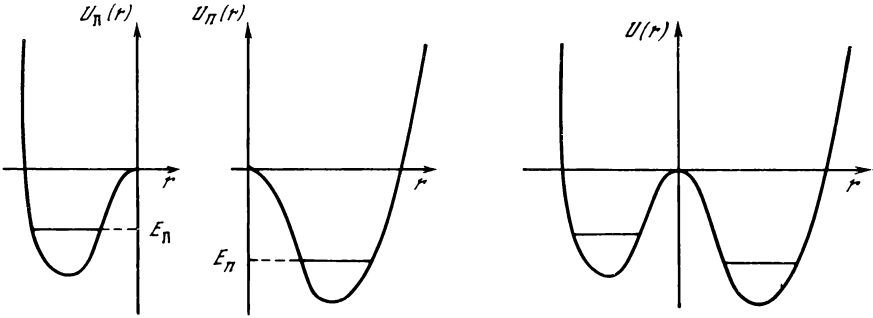


Рис. 1.9. Потенциальная энергия туннелирующей частицы, соответствующей переходу частицы из связанного состояния в связанное

уравнений (4.1), для определения коэффициентов $a_{\text{л}}$ и $a_{\text{п}}$ получаем

$$\begin{aligned} a_{\text{л}} (H_{\text{лл}} - E) + a_{\text{п}} (H_{\text{лп}} - ES) &= 0, \\ a_{\text{л}} (H_{\text{пл}} - ES) + a_{\text{п}} (H_{\text{пп}} - E) &= 0, \\ S = \int dx \Psi_{\text{л}} \Psi_{\text{п}}, \quad H_{ll'} &= \int dx \Psi_l H \Psi_{l'}, \quad l, l' \rightarrow \text{л, п.} \end{aligned} \quad (4.4)$$

Эта система уравнений имеет отличные от нуля решения в случае равенства нулю детерминанта, составленного из коэффициентов при неизвестных. Из этого условия находим энергию уровней, соответствующих состояниям, в которых частица "размазана" между двумя ямами:

$$\begin{aligned} E_{1,2} &= [E_{\text{л}} + E_{\text{п}} \pm \sqrt{(E_{\text{л}} - E_{\text{п}})^2 + 4 U_{\text{лп}}^{\text{л}} \times U_{\text{лп}}^{\text{п}}}] / 2, \\ U_{\text{лп}}^{\text{л, п}} &= \int dx \Psi_{\text{л}} U_{\text{л, п}} \Psi_{\text{п}}. \end{aligned} \quad (4.5)$$

При получении выражения для энергии предполагалась малость величины перекрытия волновых функций $\Psi_{\text{л}}$ и $\Psi_{\text{п}}$; в формуле (4.5) опущены члены $\sim S^2$ ($|U_{\text{лп}}^{\text{л, п}}| \sim S$; $|U_{\text{лп}}^{\text{л}}|$, $|U_{\text{лп}}^{\text{п}}| \sim S^2$; энергия отсчитывается от вершины барьера). При $E_{\text{л}} = E_{\text{п}}$ уровни энергии, соответствующие движению частицы одновременно в обеих ямах, расщеплены на величину $\Delta E_{\text{р}} = 2 \sqrt{U_{\text{лп}}^{\text{л}} U_{\text{лп}}^{\text{п}}}$.

Используя (4.5), получаем из системы уравнений (4.4) выражения для коэффициентов $a_{\text{л}}$ и $a_{\text{п}}$, а следовательно, и стационарные волновые функции, соответствующие энергетическим уровням E_1 и E_2 :

$$\begin{aligned}\Psi_1 &= (\Delta E + \sqrt{\Delta E^2 + 4 U_{\text{лп}}^{\text{п}} U_{\text{лп}}^{\text{л}}}) \Psi_{\text{л}} + 2 U_{\text{лп}}^{\text{п}} \Psi_{\text{п}}, \\ \Psi_2 &= 2 U_{\text{лп}}^{\text{л}} \Psi_{\text{л}} - (\Delta E + \sqrt{\Delta E^2 + 4 U_{\text{лп}}^{\text{п}} U_{\text{лп}}^{\text{л}}}) \Psi_{\text{п}}.\end{aligned}\quad (4.6)$$

Учитывая, что имеет место соотношение

$$U_{\text{лп}}^{\text{п}} - U_{\text{лп}}^{\text{л}} = \Delta E S, \quad (4.7)$$

можно показать, что волновые функции Ψ_1 и Ψ_2 ортогональны с точностью до членов первого порядка по S включительно. Нормировку функций (4.6) легко провести, однако это не потребуется для решения задачи.

Нетрудно убедиться, что линейная комбинация волновых функций Ψ_1 и Ψ_2

$$\Psi = A_0 \Psi_1 e^{-iE_1 t} + B_0 \Psi_2 e^{-iE_2 t} \quad (4.8)$$

удовлетворяет временному уравнению Шредингера с гамильтонианом (4.2). Следовательно, волновая функция (4.8) будет описывать поведение частицы, если она удовлетворяет начальному условию. Пусть в начальный момент времени ($t = 0$) частица находится в левой потенциальной яме и ее волновая функция $\Psi(t = 0) = \Psi_{\text{л}}$. Из этого условия могут быть найдены коэффициенты A_0 и B_0 . Нормировка волновой функции (4.8) при $t = 0$ совпадает с нормировкой $\Psi_{\text{л}}$ (напомним, что $\int dx |\Psi_{\text{л}}|^2 = 1$), а так как вследствие ортогональности Ψ_1 и Ψ_2

$$\int |\Psi|^2 dx = |A_0|^2 \int |\Psi_1|^2 dx + |B_0|^2 \int |\Psi_2|^2 dx = \text{const},$$

то нормировка сохраняется и в последующие моменты времени.

Таким образом, нормированная волновая функция, описывающая поведение частицы, имеет вид

$$\begin{aligned}\Psi &= \left\{ [(\Delta E + \sqrt{\Delta E^2 + 4 U_{\text{лп}}^{\text{п}} U_{\text{лп}}^{\text{л}}})^2 \Psi_{\text{л}} + 2(\Delta E + \sqrt{\Delta E^2 + 4 U_{\text{лп}}^{\text{п}} U_{\text{лп}}^{\text{л}}}) \times \right. \\ &\times U_{\text{лп}}^{\text{п}} \Psi_{\text{п}}] e^{-iE_1 t/\hbar} + [4 U_{\text{лп}}^{\text{п}} U_{\text{лп}}^{\text{л}} \Psi_{\text{л}} - 2(\Delta E + \sqrt{\Delta E^2 + 4 U_{\text{лп}}^{\text{п}} U_{\text{лп}}^{\text{л}}}) \times \\ &\times U_{\text{лп}}^{\text{п}} \Psi_{\text{п}}] e^{-iE_2 t/\hbar} \Big\} / [(\Delta E + \sqrt{\Delta E^2 + 4 U_{\text{лп}}^{\text{п}} U_{\text{лп}}^{\text{л}}})^2 + 4 U_{\text{лп}}^{\text{п}} U_{\text{лп}}^{\text{л}}].\end{aligned}\quad (4.9)$$

Амплитуда вероятности найти частицу в левой яме

$$a(t) = \int dx \Psi(x, t) \Psi_{\text{л}}(x).$$

Возводя амплитуду $a(t)$ по модулю в квадрат, получаем вероятность нахождения частицы в момент времени t в левой яме:

$$\begin{aligned}W(t) &= 1 - \frac{16(\Delta E + \sqrt{\Delta E^2 + 4 U_{\text{лп}}^{\text{п}} U_{\text{лп}}^{\text{л}}})^2 U_{\text{лп}}^{\text{п}} U_{\text{лп}}^{\text{л}}}{\{(\Delta E + \sqrt{\Delta E^2 + 4 U_{\text{лп}}^{\text{п}} U_{\text{лп}}^{\text{л}}})^2 + 4 U_{\text{лп}}^{\text{п}} U_{\text{лп}}^{\text{л}}\}^2} \times \\ &\times \sin^2 \frac{\sqrt{\Delta E^2 + 4 U_{\text{лп}}^{\text{п}} U_{\text{лп}}^{\text{л}}}}{2\hbar} t.\end{aligned}\quad (4.10)$$

В выражении (4.10) сохранены члены не выше второго порядка по S .

Вероятность $W(t)$ является периодической функцией времени и с периодом, равным $2\pi\hbar/\sqrt{\Delta E^2 + 4U_{\text{лп}}^{\text{п}}U_{\text{лп}}^{\text{п}}}$, осциллирует в пределах от единицы до некоторого минимального значения, которое определяется расстройкой резонанса ΔE и величиной произведения матричных элементов $U_{\text{лп}}^{\text{п}}$ и $U_{\text{лп}}^{\text{п}}$. Как следует из выражения (4.10), минимальное значение вероятности найти частицу в левой яме уменьшается при уменьшении расстройки резонанса.

Рассмотрим два предельных случая.

1. $\Delta E = 0$, тогда

$$W(t) = 1 - \sin^2(\sqrt{U_{\text{лп}}^{\text{п}}U_{\text{лп}}^{\text{п}}}t/\hbar).$$

В этом случае вероятность найти частицу в левой яме меняется от единицы до нуля (то есть частица с периодом $\pi\hbar/\sqrt{U_{\text{лп}}^{\text{п}}U_{\text{лп}}^{\text{п}}}$ осциллирует между двумя потенциальными ямами) и частица одинаковое время проводит в обеих ямах. Усредненная, за большой, по сравнению с периодом, промежуток времени, вероятность найти частицу в каждой яме равна $1/2$.

2. $\Delta E^2 \gg 4U_{\text{лп}}^{\text{п}}U_{\text{лп}}^{\text{п}}$, при этом

$$W(t) = 1 - \frac{4U_{\text{лп}}^{\text{п}}U_{\text{лп}}^{\text{п}}}{\Delta E^2} \sin^2 \frac{\Delta E t}{2\hbar}$$

Легко видеть, что частица преимущественно находится в левой потенциальной яме; усредненная вероятность найти частицу в левой яме равна $\bar{W} = 1 - 2U_{\text{лп}}^{\text{п}}U_{\text{лп}}^{\text{п}}/\Delta E^2 \approx 1$.

Таким образом, в случае туннелирования частицы из одной потенциальной ямы в другую, когда переход происходит между стационарными состояниями, наиболее благоприятная ситуация для перехода осуществляется при резонансе между уровнями (точнее, при выполнении условия $|\Delta E| \leq 2\sqrt{U_{\text{лп}}^{\text{п}}U_{\text{лп}}^{\text{п}}}$). Однако процесс является обратимым, т.е. частица, совершив переход в правую яму, затем через время $\tau' = \pi\hbar/2\sqrt{U_{\text{лп}}^{\text{п}}U_{\text{лп}}^{\text{п}}}$ вновь с вероятностью, равной единице, окажется в левой потенциальной яме. Поэтому величину τ' нельзя считать временем жизни частицы в потенциальной яме относительно туннельного перехода, которое вводится только для необратимых процессов.

В общем случае выражение (4.10) описывает делокализацию частицы между двумя потенциальными ямами. При этом следует различать понятия стационарной и динамической делокализации [10]. Стационарная делокализация осуществляется при совпадении уровней в различных потенциальных ямах с точностью до разности энергий соответствующих стационарных состояний. Это означает только, что вероятность обнаружить частицу приблизительно одинакова для обеих ям. Вместе с тем для обнаружения делокализации необходимо, чтобы время наблюдения превышало период квантовых осцилляций частицы, что и является критерием делокализации в динамическом смысле.

Посмотрим, как изменятся результаты, если уровень в правой потенциальной яме имеет отличную от нуля ширину, равную Γ . Появление конечной ширины уровня может быть связано, например, с тем, что уровень в правой яме, на который осуществляется переход, не является основным, и возможен дальнейший распад этого состояния в низлежащие. Вероятность

в единицу времени такого процесса весьма велика и, как правило, превышает вероятности туннельных переходов. Это позволяет считать, что

$$\Gamma \gg U_{\text{лп}}^{\text{п}}, U_{\text{лп}}^{\text{п}}. \quad (4.11)$$

Подставляя в формулу (4.5) вместо энергии $E_{\text{п}}$ формальное выражение для энергии квазистационарного уровня $\tilde{E}_{\text{п}} - i \Gamma/2$ и используя соотношение (4.11), получаем

$$\tilde{E}_1 \simeq E_{\text{п}} - i \frac{\Gamma}{2} \frac{U_{\text{лп}}^{\text{п}} U_{\text{лп}}^{\text{п}}}{\Delta \tilde{E}^2 + (\Gamma/2)^2}, \quad \tilde{E}_2 \simeq \tilde{E}_{\text{п}} - \frac{i \Gamma}{2}, \quad (4.12)$$

$$\Delta \tilde{E} = E_{\text{п}} - \tilde{E}_{\text{п}}.$$

Действуя аналогично тому, как это делалось в случае переходов между стационарными уровнями, находим волновую функцию, описывающую эволюцию системы:

$$\begin{aligned} \Psi = \{ & [(\Delta \tilde{E} + i \Gamma/2)^2 \Psi_{\text{п}} + (\Delta \tilde{E} + i \Gamma/2) U_{\text{лп}}^{\text{п}} \Psi_{\text{п}}] \exp [-i E_{\text{п}} t / \hbar - \\ & - \tilde{\gamma} t / 2] + [U_{\text{лп}}^{\text{п}} U_{\text{лп}}^{\text{п}} \Psi_{\text{п}} - (\Delta \tilde{E} + i \Gamma/2) U_{\text{лп}}^{\text{п}} \Psi_{\text{п}}] \exp [-i \tilde{E}_{\text{п}} t / \hbar - \\ & - \Gamma t / 2 \hbar] \} / [(\Delta \tilde{E} + i \Gamma/2)^2 + U_{\text{лп}}^{\text{п}} U_{\text{лп}}^{\text{п}}], \\ \tilde{\gamma} = & U_{\text{лп}}^{\text{п}} U_{\text{лп}}^{\text{п}} \frac{\Gamma / \hbar}{\Delta \tilde{E}^2 + (\Gamma/2)^2}. \end{aligned} \quad (4.13)$$

Переходя к вероятности нахождения частицы в левой потенциальной яме, с точностью до членов $\sim S^2$ находим

$$\begin{aligned} W(t) = \{ & [\Delta \tilde{E}^2 + (\Gamma/2)^2]^2 \exp(-\tilde{\gamma} t) + (U_{\text{лп}}^{\text{п}} U_{\text{лп}}^{\text{п}})^2 \exp(-\Gamma t / \hbar) + \\ & + 2 U_{\text{лп}}^{\text{п}} U_{\text{лп}}^{\text{п}} [(\Delta \tilde{E}^2 - (\Gamma/2)^2) \cos(\Delta \tilde{E} t / \hbar) + \Delta \tilde{E} \Gamma \sin(\Delta \tilde{E} t / \hbar)] \times \\ & \times \exp(-\Gamma t / 2 \hbar - \tilde{\gamma} t / 2) \} / |(\Delta \tilde{E} + i \Gamma/2)^2 + U_{\text{лп}}^{\text{п}} U_{\text{лп}}^{\text{п}}|^2. \end{aligned} \quad (4.14)$$

Вероятность $W(t)$ экспоненциально затухает с течением времени, причем имеются быстро и медленно затухающие слагаемые ($\Gamma/\hbar \gg \tilde{\gamma}$), и при $\Gamma t / \hbar \gg 1$

$$W(t) = \exp[-\tilde{\gamma} t]. \quad (4.15)$$

Легко видеть, что величина $\tilde{\gamma}$ (см. уравнение (4.13)) является вероятностью в единицу времени туннельного перехода частицы. Именно эта величина определяет время жизни частицы в левой потенциальной яме относительно туннелирования.

Таким образом, ситуация существенно меняется в случае ненулевой ширины уровня конечного состояния. Процесс становится необратимым, и можно использовать представление о вероятности в единицу времени, т.е. при малых временах ($\tilde{\gamma} t \ll 1$, но $\Gamma t / \hbar \gg 1$) вероятность перехода пропорциональна времени. Переходные процессы осцилляции вероятности быстро затухают, и эволюция системы описывается обычной классической кинетикой.

Оценку вероятности перехода в единицу времени можно получить также из качественных соображений [11]. Вначале заметим, что выражение

$$\rho = \frac{\Gamma/2\pi}{\Delta\tilde{E}^2 + (\Gamma/2)^2}$$

есть не что иное, как плотность состояний (см. формулы (3.22) и (4.13)) в правой потенциальной яме при $E = E_{\text{л}}$; переход осуществляется в состояние, определяемое законом сохранения энергии. Вероятность необходимого для перехода совпадения энергий в начальном и конечном состояниях по порядку величины равна $\rho\sqrt{U_{\text{лп}}^{\text{лп}}U_{\text{пл}}^{\text{пл}}}$ (энергии могут совпадать только с точностью до резонансного расщепления $\Delta E_{\text{р}} \sim \sqrt{U_{\text{лп}}^{\text{лп}}U_{\text{пл}}^{\text{пл}}}$). Если умножить найденную безразмерную вероятность на частоту квантовых осцилляций при резонансе $\sim \Delta E_{\text{р}}/\hbar$, то получаем вероятность в единицу времени туннельного перехода. Нетрудно убедиться, что полученное выражение с точностью до численного множителя совпадает с формулой для $\tilde{\gamma}$ из (4.13).

Рассмотрим эту же задачу о туннельном переходе частицы из одной потенциальной ямы в другую с помощью аппарата матрицы плотности, который особенно удобно использовать, когда исследуемая подсистема (в данном случае частица, совершающая переходы между ямами) взаимодействует с термостатом (твердофазным молекулярным окружением, которое при переходах частицы сохраняет состояние равновесия).

Уравнения для матричных элементов оператора плотности $\hat{\rho}$ имеют следующий вид (см., например, [12]):

$$i\hbar \frac{\partial \rho_{ij}}{\partial t} = [H, \hat{\rho}]_{ij} - \frac{i\hbar}{\tau_{ij}} \rho_{ij}, \quad (4.16)$$

$$\tau_{ij} = \tau_{ji}.$$

Диагональный матричный элемент ρ_{jj} имеет смысл вероятности найти частицу в состоянии j .

Обычно вводят два типа времени релаксации — для диагональных и недиагональных элементов матрицы плотности. Время релаксации τ_{jj} характеризует время достижения подсистемой энергетического равновесия с термостатом и связано с изменением энергии исследуемой подсистемы. Постоянная τ_{ij} определяет время, в течение которого теряется информация о фазе между состояниями i и j . Влияние на τ_{ij} оказывает любой процесс, который вызывает сбой фазы; очевидно, что если процесс дает вклад в τ_{jj} , то он оказывает влияние и на τ_{ij} . По традиции константы τ_{jj} и τ_{ij} называют временами продольной и поперечной релаксации¹.

Пусть исследуемая подсистема характеризуется двумя временами релаксации — временем жизни состояния, в которое осуществляется переход частицы $\tau_{\text{п}} = \hbar/\Gamma$, и временем релаксации недиагональных матричных элементов $\tau_{\text{лп}}$. Тогда, используя волновые функции $\Psi_{\text{л}}$ и $\Psi_{\text{п}}$, с точнос-

¹ Впервые уравнения типа (4.16) были выведены для ядерных спинов [13]; τ_{jj} и τ_{ij} были определены как времена релаксации продольной и поперечной компонент магнитного момента.

тью до членов $\sim S$ включительно, можно выписать уравнения для матричных элементов оператора плотности:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \rho_{\text{лл}}}{\partial t} &= U_{\text{лп}}^{\text{п}} (\rho_{\text{лл}} - \rho_{\text{лп}}), \\ i\hbar \frac{\partial \rho_{\text{пп}}}{\partial t} &= U_{\text{лп}}^{\text{л}} (\rho_{\text{лп}} - \rho_{\text{пл}}) - i\Gamma \rho_{\text{пп}}, \\ i\hbar \frac{\partial \rho_{\text{лп}}}{\partial t} &= (\widetilde{\Delta E} - i\hbar/\tau_{\text{лп}}) \rho_{\text{лп}} - U_{\text{лп}}^{\text{л}} \rho_{\text{лл}} + U_{\text{лп}}^{\text{п}} \rho_{\text{пп}}, \end{aligned} \quad (4.17)$$

$$\rho_{\text{лп}} = \rho_{\text{пл}}^*, \quad \rho_{l'l''} = \int dx \Psi_{l'} \hat{\rho} \Psi_{l''}, \quad l', l'' \rightarrow \text{л, п.}$$

Как правило, в реальных экспериментах как продольное, так и поперечное время релаксации существенно меньше времени жизни частицы относительно туннельного перехода. Это приводит к тому, что во-первых, $\rho_{\text{лл}} \gg \rho_{\text{пп}}$, а, во-вторых, релаксация недиагональных матричных элементов происходит весьма быстро, и к моменту времени $t \gg \tau_{\text{лп}}$ они принимают стационарные значения. Следовательно, при $t \gg \tau_{\text{лп}}$ в системе уравнений (4.17) можно положить $\rho_{\text{пп}} = 0$, $\dot{\rho}_{\text{лп}} = \dot{\rho}_{\text{пл}} = 0$ и для $\rho_{\text{лл}}$ получаем

$$\rho_{\text{лл}} = \exp[-\gamma' t], \quad \gamma' = \frac{2}{\tau_{\text{лп}}} \frac{U_{\text{лп}}^{\text{л}} U_{\text{лп}}^{\text{п}}}{\Delta E^2 + (\hbar/\tau_{\text{лп}})^2}. \quad (4.18)$$

Легко убедиться, что если единственным механизмом релаксации является распад состояния, в которое происходит переход частицы, то выражение (4.18) совпадает с формулой для вероятности найти частицу в левой яме (4.15), полученной из решения уравнения Шредингера. В этом случае $\tau_{\text{лп}} = 2\tau_{\text{п}} = 2/\Gamma$, и, подставляя это значение $\tau_{\text{лп}}$ в выражение для γ' , находим, что $\gamma' = \tilde{\gamma}$ (см. уравнение (4.13)).

Рассмотрим еще один, часто реализуемый в экспериментах случай — $\widetilde{\Delta E} = 0$, $\Gamma = 0$. Эти условия соответствуют переходу между основными уровнями симметричных потенциальных ям. Так как $\Gamma = 0$, диагональный элемент матрицы плотности $\rho_{\text{пп}}$ нельзя считать малым, но недиагональные матричные элементы вследствие большой скорости поперечной релаксации по-прежнему быстро достигают стационарных значений. Используя это и выражая из третьего и четвертого уравнений системы (4.17) $\rho_{\text{лп}}$ и $\rho_{\text{пл}}$ через $\rho_{\text{лл}}$ и $\rho_{\text{пп}}$, получаем уравнения для определения диагональных элементов матрицы плотности:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_{\text{лл}}}{\partial t} &= -\frac{2\tau_{\text{лп}}}{\hbar^2} \bar{U}^2 \rho_{\text{лл}} + \frac{2\tau_{\text{лп}}}{\hbar^2} \bar{U}^2 \rho_{\text{пп}}, \\ \frac{\partial \rho_{\text{пп}}}{\partial t} &= -\frac{2\tau_{\text{лп}}}{\hbar^2} \bar{U}^2 \rho_{\text{пп}} + \frac{2\tau_{\text{лп}}}{\hbar^2} \bar{U}^2 \rho_{\text{лл}}. \end{aligned} \quad (4.19)$$

При получении уравнений (4.19) использовано, что при $\widetilde{\Delta E} = 0$ имеет место равенство $\bar{U}_{\text{лп}}^{\text{л}} = U_{\text{лп}}^{\text{л}}$ (см. соотношение (4.7)) и введено обозначение $\bar{U} = U_{\text{лп}}^{\text{л}} = U_{\text{лп}}^{\text{п}}$.

Таким образом, если время поперечной релаксации существенно меньше времени жизни частицы относительно туннельного перехода, то вероятности

$\rho_{\text{лл}}$ и $\rho_{\text{пп}}$ удовлетворяют классическим кинетическим уравнениям и в случае $\Gamma = 0$. Вероятность в единицу времени туннельного перехода равна

$$\gamma'' = 2 \tau_{\text{лп}} \bar{U}^2 / \hbar^2. \quad (4.20)$$

Решая систему уравнений (4.19), получаем выражение для вероятности найти частицу в левой потенциальной яме:

$$\rho_{\text{лл}} = (1 + \exp[-2 \gamma'' t]) / 2. \quad (4.21)$$

Как уже отмечалось выше, решения (4.18), (4.21) справедливы лишь при $\gamma', \gamma'' \ll 1/\tau_{\text{лп}}$ и временах $t \gg \tau_{\text{лп}}$, когда осцилляции вероятности затухнут. Однако уравнения (4.17) могут быть решены и без дополнительных предположений, например, с помощью преобразований Лапласа. В результате преобразования Лапласа система дифференциальных уравнений (4.17) переходит в систему линейных алгебраических уравнений. Далее, получив выражения для лаплас-образов, можно провести обратное преобразование, которое в данном случае легко осуществляется с использованием теории вычетов.

Полученные решения, наряду с членами, экспоненциально затухающими с постоянной времени, равной времени жизни частицы относительно туннелирования, содержат также осциллирующие слагаемые, которые затухают со скоростью, определяемой временем релаксации $\tau_{\text{лп}}$.

Таким образом, при туннельном переходе частицы из одной потенциальной ямы в другую возможны следующие ситуации.

1. Если период квантовых осцилляций ($\tau' = \pi \hbar / 2 \sqrt{U_{\text{лп}}^{\text{п}} U_{\text{лп}}^{\text{п}'}}$) много меньше времени продольной и поперечной релаксации, то процесс является когерентным; вероятность туннельного перехода при этом – осциллирующая функция времени, т.е. описывается квантовой кинетикой.

2. Когда время жизни частицы относительно туннельного перехода существенно превышает время продольной или поперечной релаксации, когерентность нарушается и вероятность найти частицу в определенном состоянии (начальном или конечном) может быть получена из решения классических кинетических уравнений.

3. Если период квантовых осцилляций и время релаксации близки по величине, то для нахождения вероятности туннельного перехода следует исходить из уравнений (4.17), решение которых позволяет получить диагональные элементы матрицы плотности, а следовательно, и искомую вероятность найти частицу в том или ином состоянии.

Не исключено, что все три рассмотренных случая могут реализоваться в одной системе. Как известно, времена релаксации и туннельного перехода по-разному зависят от температуры. При понижении температуры тепловое движение молекул замораживается, что приводит к резкому уменьшению скорости поперечной релаксации; вероятность в единицу времени туннельного перехода также уменьшается при низких температурах, но до определенного предела. Следовательно, при низких температурах скорость туннельного перехода может превышать скорость релаксации и будет происходить когерентное туннелирование. При повышении температуры если скорость релаксации возрастает быстрее скорости туннель-

ного перехода частицы, то эти величины вначале сравниваются, а затем скорость релаксации может существенно превысить скорость туннелирования. Таким образом, меняя температуру, можно менять кинетику процесса от квантовой, характерной для низкотемпературной области, до классической, присущей области высоких температур.

Отметим, что когерентные эффекты наблюдались при низких температурах в экспериментах по туннельному вращению метильных групп.

§ 1.5. ТУННЕЛИРОВАНИЕ В ПЕРИОДИЧЕСКОМ ПОТЕНЦИАЛЕ

Задача о поведении частиц в периодическом потенциальном поле является основной для физики твердого тела: это и проблемы зонной теории твердого тела, и колебания кристаллической решетки, и диффузия дефектов в квантовых кристаллах, и многое другое. Здесь мы, естественно, не предполагаем касаться всех этих вопросов, нас будут интересовать только особенности туннелирования в периодическом потенциале по сравнению с рассмотренными выше случаями.

Если скорость релаксации превышает вероятность туннельного перехода в единицу времени, то за время нахождения в одной потенциальной яме частица успевает прийти в равновесие с окружением и локализоваться. После каждого перехода процесс как бы начинается заново, т.е. информация о предыдущих переходах не сохраняется. Следовательно, в этих условиях периодическая структура не внесет ничего принципиально нового в туннелирование по сравнению с переходами между двумя симметричными потенциальными ямами.

Ситуация существенно меняется, когда скорость релаксации значительно меньше скорости туннельного перехода. Туннелирование становится когерентным, причем процесс в этом случае не ограничен переходами между двумя ямами, а происходит когерентное перемещение частицы вдоль всего периодического потенциала. Частица делокализуется и превращается в квазичастицу.

Таким образом, представляет интерес случай слабой релаксации, когда поведение частицы описывается уравнением Шредингера. Для простоты ограничимся рассмотрением одномерного потенциала с периодом \tilde{a} (рис. 1.10, а), который можно представить как сумму потенциальных ям, изображенных на рис. 1.10, б.

Решение уравнения Шредингера с гамильтонианом

$$H = -\frac{\hbar}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \sum_l U_0(x - l'\tilde{a}) \quad (5.1)$$

ищем в виде линейной комбинации волновых функций, относящихся к основному уровню отдельных потенциальных ям:

$$\Psi(x) = \sum_{l'} b_{l'} \Psi_0^{l'}(x), \quad (5.2)$$

$$\left[-\frac{d^2}{dx^2} + U_0(x - l'\tilde{a}) \right] \Psi_0^{l'}(x) = E_0 \Psi_0^{l'}(x).$$

Предполагается, что разность энергий возбужденных (E_n) и основного состояний существенно превышает величину матричных элементов

$$U_{l'l''}^{l_0} = \int_{-\infty}^{\infty} dx \Psi_0^{l'}(x) U_0(x-l_0\tilde{a}) \Psi_0^{l''}(x), \quad E_n - E_0 \gg |U_{l'l''}^{l_0}|, \quad l' \neq l''. \quad (5.3)$$

Подставляя волновую функцию (5.2) в уравнение Шредингера с гамильтонианом (5.1), получаем

$$\sum_{l'} b_{l'} \left\{ E_0 + \sum_{l_0 \neq l'} U(x-l_0\tilde{a}) - E \right\} \Psi_0^{l'} = 0. \quad (5.4)$$

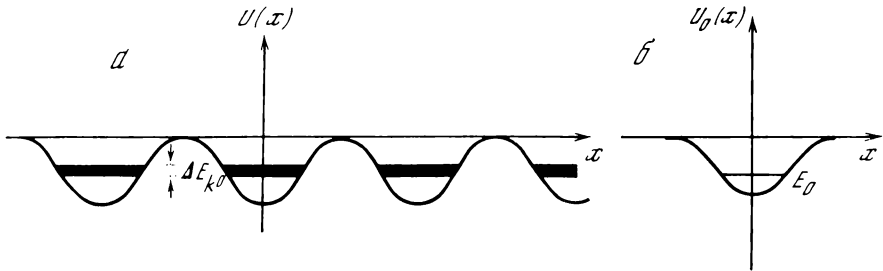


Рис. 1.10. Одномерный периодический потенциал

Умножая (5.4) на волновую функцию $\Psi_0^{l''}$ и интегрируя по x от $-\infty$ до $+\infty$, находим уравнение для определения коэффициентов $b_{l'}$

$$\sum_{l'} b_{l'} \left\{ (E_0 - E) S^{l''l'} + \sum_{l_0 \neq l'} U_{l'l''}^{l_0} \right\} = 0, \quad (5.5)$$

$$S^{l''l'} = \int_{-\infty}^{\infty} dx \Psi_0^{l''}(x) \Psi_0^{l'}(x).$$

Волновая функция (5.2) должна удовлетворять теореме Блоха (см., например, [14]), которая в принятых здесь обозначениях формулируется следующим образом:

$$\Psi(x + l'\tilde{a}) = \exp[ik^0 l'\tilde{a}] \Psi(x), \quad (5.6)$$

где k^0 — волновое число, лежащее в интервале $-\pi/\tilde{a} > k^0 \leq \pi/\tilde{a}$; в трехмерном случае ему соответствует волновой вектор квазичастицы. Из условия (5.6) следует, что коэффициенты $b_{l'}$ должны быть пропорциональны $\exp[ik^0 l'\tilde{a}]$.

Ограничиваясь учетом перекрытия волновых функций, относящихся только к соседним потенциальным ямам (величина матричных элементов $U_{l'l''}^{l_0}$ также быстро падает с увеличением разностей $l' - l''$, $l' - l_0$), получаем выражение для энергии

$$E(k^0) = E_0 + 2\tilde{A} \cos(k^0 \tilde{a}), \quad \tilde{A} = U_{l'l' \pm 1}^{l'} = U_{l'l' \pm 1}^{l' \pm 1}. \quad (5.7)$$

Таким образом, вследствие возможности туннельных переходов частицы происходит расщепление уровней, принадлежащих отдельным потенциальным ямам, в энергетическую зону, соответствующую состояниям, в которых частица движется вдоль всего потенциала. Ширина зоны равна $\Delta E_k = 4|\tilde{A}|$. Аналогично можно построить энергетические зоны и для возбужденных состояний. Если нарушается условие малости матричных элементов (5.3), то энергетические зоны, соответствующие основному и возбужденным состояниям, могут перекрываться.

Зная ширину зоны, можно, исходя из принципа неопределенности, оценить время перехода частицы между соседними потенциальными ямами:

$$\tau \simeq \pi \hbar / 2|\tilde{A}|. \quad (5.8)$$

Изложенный выше подход используется при получении энергетических зон сильно связанных электронов, примесонов, вакансионных и других квазичастиц. Расчеты для реальных кристаллов гораздо более трудоемки (например, приходится учитывать взаимодействие между туннелирующими частицами), однако основные закономерности туннелирования, полученные при таком упрощенном рассмотрении, сохраняются.

§ 1.6. ЛОКАЛИЗАЦИЯ АНДЕРСОНА

Разобранный выше механизм формирования волновой функции частицы, туннелирующей между двумя эквивалентными или неэквивалентными ямами, можно в определенном смысле считать простейшим примером локализации Андерсона — явления, играющего фундаментальную роль в современной физике неупорядоченных твердых тел. Поясним это утверждение с помощью простого рассуждения. Рассмотрим систему двух потенциальных ям и поместим в одну из них в некоторый момент времени $t=0$ частицу. Далее поставим вопрос: какова вероятность найти частицу в той же яме через бесконечно большое время? Как мы знаем, ответ зависит от соотношения между разностью энергий в ямах и резонансным интегралом перекрытия I . Если

$$|\epsilon_1 - \epsilon_2| \gg I, \quad (6.1)$$

то с подавляющей вероятностью частица и через бесконечно большое время останется локализованной в той же яме, в которую ее поместили в самом начале. В этом случае собственные волновые функции имеют вид

$$\Psi_I = c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2, \quad \Psi_{II} = c_2 \varphi_1 - c_1 \varphi_2, \quad (6.2)$$

где φ_1 и φ_2 — собственные функции частицы в ямах 1 и 2 в пренебрежении туннельными переходами. При выполнении неравенства (6.1) справедливо также и неравенство

$$|c_1|^2 \gg |c_2|^2,$$

которое как раз и отвечает локализации частицы в яме 1. В случае обратного неравенства

$$|\epsilon_1 - \epsilon_2| \ll I \quad (6.3)$$

частица "делокализуется" между двумя ямами, т.е. может быть с равной вероятностью обнаружена в любой из ям:

$$c_1 \approx 1/\sqrt{2}, \quad c_2 \approx 1/\sqrt{2}. \quad (6.4)$$

Нетрудно понять, что аналогичная ситуация будет иметь место и в системе с большим числом ям. Например, в случае трех ям частица останется локализованной в одной из ям, если условие (6.1) выполняется для всех трех возможных туннельных переходов между ямами 1 и 2, 2 и 3, 1 и 3. Если только для одного из этих переходов выполнено условие (6.3) (например, для перехода 1-2), то в зависимости от начальных условий частица будет локализована либо в яме 3, либо частично делокализуется, распределившись между ямами 1 и 2. При этом система будет характеризоваться набором волновых функций $\Psi_I = \varphi_1$, $\Psi_{II} = \varphi_2$ и

$$\Psi_{III} = \varphi_3 \text{ в первом случае и } \Psi_{I,II} = \varphi_3, \Psi_{I,II} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 \pm \varphi_2) \text{ — во втором.}$$

Если же условие (6.3) выполняется для всех трех переходов, то частица полностью делокализуется между тремя ямами и характеризуется волновыми функциями типа

$$\Psi_{I,II,III} = \frac{1}{\sqrt{3}}(\varphi_1 \pm \varphi_2 \pm \varphi_3).$$

Аналогичные рассуждения можно провести для системы с любым числом ям. Если это число конечно, то нетрудно сформулировать ответ в общем виде. Частица, помещенная в какую-либо одну яму i , через достаточно большое время может быть с равной вероятностью найдена во всех других ямах j рассматриваемой системы, для которых выполняется условие

$$| \epsilon_i - \epsilon_j | \ll I_{ij}. \quad (6.5)$$

При этом ее волновая функция имеет вид

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N_I}} \sum_j (\pm \varphi_j). \quad (6.6)$$

Суммирование по j распространяется на все ямы, для которых справедливо условие (6.5), N_I — число таких ям.

Особый интерес с этой точки зрения представляют системы, состоящие из бесконечного числа ям. Если условие (6.5) будет выполняться для всех ям, то частица будет полностью делокализовываться и вероятность обнаружить ее в какой-либо из ям будет исчезающе мала. Располагив к тому же эти ямы в регулярной решетке, мы придем к обычной зонной теории кристаллических твердых тел. Ширина зоны при этом определяется интегралом перекрытия I , а функции (6.6) превращаются в блоховские функции. Представим себе теперь, что условие (6.5) справедливо не для всех ям. Тогда для ответа на вопрос, останется ли частица локализованной в конечной области пространства или же делокализуется, требуется специальный анализ.

Впервые такую задачу сформулировал и приближенно решил Андерсон в 1958 г. [15]. Он рассмотрел следующую модель. Пусть частица (как правило, имеют в виду электрон) движется по узлам некоторой регулярной решетки, причем ее энергия на каждом из узлов является случайной величиной. Это значит, что энергия ϵ_i электрона на узле i не зависит от его энергии на любом другом узле. Им было принято также упрощающее (но не принципиальное) предположение, что эти энергии равномерно распределены в некотором интервале шириной W . Это значит, что функция распределения энергий имеет вид

$$P(\epsilon) = \begin{cases} 1/W, & |\epsilon| \leq W/2, \\ 0, & |\epsilon| > W/2. \end{cases} \quad (6.7)$$

Такая система описывается с помощью гамильтониана

$$H = \sum_j \epsilon_j a_j^\dagger a_j + \sum_{j,m \neq 0} I(m) a_j^\dagger a_{j+m}, \quad (6.8)$$

где a_j^\dagger , a_j — операторы рождения или уничтожения электрона на узле j ; $I(m)$ — туннельный интеграл перехода с узла j на узел $j+m$. Эту модель принято называть моделью Андерсона. К сожалению, найти ее точное решение до сих пор не удастся. В настоящее время опубликовано большое число работ, в которых эта задача исследуется приближенно аналитически (см., например, [16, 17]) либо моделируется численно на ЭВМ. И хотя строгого (в математическом смысле) решения по-прежнему не найдено, общая качественная картина в целом достаточно ясна.

Основной вопрос, который ставится при рассмотрении модели Андерсона, состоит в следующем. Может ли электрон с данной энергией ϵ_0 распространяться на сколь угодно большое расстояние или же он будет локализован в конечной области пространства? Обычно в физике кристаллических твердых тел фигурируют электроны, движущиеся свободно по решетке, а неупорядоченность (дефекты решетки) приводит лишь к их рассеянию. Поэтому постановка вопроса о локализации электрона за счет неупорядоченности системы кажется на первый взгляд неожиданной. Еще более неожиданным оказывается ответ. Основное утверждение Андерсона [15] состоит в том, что имеются целые области энергий, в которых электрон оказывается пространственно локализованным (рис. 1.11). Они отделены от областей, в которых электроны не локализованы некоторыми граничными энергиями, которые называются порогами подвижности (E_c). Одно из самых интересных следствий отсюда заключается в следующем. Неупорядоченный металл, в котором поверхность Ферми лежит ниже порога подвижности, в области локализованных электронов, не проводит электрический ток и, следовательно, является на самом деле диэлектриком. Считают, например, что запрещенная зона в стеклообразных халькогенидных полупроводниках обусловлена андерсоновской локализацией (см., например, [18]).

В модели Андерсона с равномерным распределением энергий (6.7) ответ на вопрос, будут ли электроны локализованы или нет, зависит от значения параметров $I(m)$ и W . Если ограничиться приближением бли-

жайших соседей для $I(m)$, то в модели останется лишь один безразмерный параметр W/I , характеризующий степень неупорядоченности системы. Оказывается, что при достаточно больших значениях этого параметра практически все состояния локализованы. Делокализованные состояния появляются лишь при значениях параметра (W/I) , меньшего некоторой критической величины $(W/I)_c$. При этом в случае если энергии ϵ_i распределены равномерно (см. уравнение (6.7)), то делокализуются электроны со всеми энергиями. Если же это распределение неравномерно, как, например, на рис. 1.11, то появляются пороги подвижности и области локализованных и делокализованных электронов.

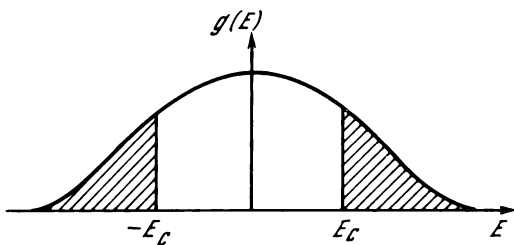


Рис. 1.11. Плотность состояний неупорядоченного проводника E_c и $-E_c$ — границы подвижности. Заштрихованы области локализованных состояний

Рассуждения, проведенные в начале этого параграфа, помогут оценить критическую величину $(W/I)_c$. Этот метод оценки впервые был предложен Таулессом (см. [19]) (см. также [20]). Не претендуя на полноту и математическую строгость изложения, он дает наглядное качественное описание явления локализации и позволяет получить достаточно хорошие количественные результаты. Андерсон [15] предложил следующее определение локализации. Пусть в начальный момент времени $t=0$ электрон был помещен в некоторый узел i . При этом его волновая функция совпала с узельной:

$$\Psi(t)|_{t=0} = \varphi_i. \quad (6.9)$$

Электрон считается локализованным вблизи узла i , если существует конечный предел

$$\lim_{t \rightarrow \infty} |\Psi(t)|^2 > 0. \quad (6.10)$$

При этом, естественно, отличной от нуля будет вероятность обнаружить электрон на узле i через сколь угодно большое время. С другой стороны, из (6.10) в силу нормировки волновой функции $\Psi(t)$ следует, что вероятность обнаружить электрон на любом другом узле j будет падать с ростом расстояния между узлами i и j . Это и отвечает локализации электрона в конечной области пространства вблизи узла i . Если же

$$\lim_{t \rightarrow \infty} |\Psi(t)|^2 = 0, \quad (6.11)$$

то это означает, что электрон покинул узел i и равномерно "размазался" практически по всем узлам решетки, и вероятность обнаружить его на любом из узлов будет порядка N^{-1} , где N — полное число узлов в решетке.

Рассмотрим электрон с энергией ϵ_0 и выделим узкий интервал $(-2I + \epsilon_0, 2I + \epsilon_0)$. Будем считать, что волновые функции электронов на соседних узлах i и j гибридизируются, если обе энергии ϵ_i и ϵ_j лежат в этом интервале, т.е. для них выполнено неравенство типа (6.5). В противном случае мы считаем, что работает неравенство (6.3) и волновые функции таких узлов не гибридизируются. Эта процедура разделения узлов позволяет применить к задаче локализации методы теории протекания, основные идеи которой изложены в [20].

Выделим в решетке отдельные кластеры, которые объединяют узлы с энергиями, лежащими в интервале $(-2I + \epsilon_0, 2I + \epsilon_0)$. Ясно, что волновая функция электрона в таком кластере имеет вид (6.6), где суммирование распространяется на все узлы кластера, N_l — число узлов в кластере. Для того чтобы ответить на вопрос, будет ли электрон локализован, нужно выяснить, будет ли кластер конечным или бесконечным. Эта задача в теории протекания носит название задачи узлов, и она подробно анализировалась численно для большого числа различных решеток [20]. Ответ зависит от концентрации узлов $x(\epsilon_0)$ с $\epsilon \in (-2I + \epsilon_0, 2I + \epsilon_0)$.

Известно, что для каждого типа решетки имеется свое критическое значение x_c (см., например, [21]), начиная с которого при

$$x(\epsilon_0) \geq x_c \quad (6.12)$$

впервые образуется бесконечный кластер. В задаче локализации это означает, что электрон делокализуется. Если же концентрация мала, т.е.

$$x(\epsilon_0) < x_c,$$

то формируются кластеры только конечных размеров, и электрон с энергией ϵ_0 оказывается локализованным, т.е. попадает в заштрихованную область на рис. 1.11.

В простейшем варианте модели Андерсона, когда распределение энергий считается равномерным и характеризуется функцией (6.7), величина $x(\epsilon_0) = 4I/W$ и от энергии не зависит. В этом случае для порога подвижности мы получаем следующий критерий:

$$(W/I)_c = 4/x_c. \quad (6.13)$$

При проведении этого анализа сделаны довольно грубые допущения. Во-первых, выброшена промежуточная область $|\epsilon_i - \epsilon_j| \sim 2I$, где промежуточной будет и степень перемешивания волновых функций. Во-вторых, мы ограничились приближением ближайших соседей и не стали учитывать возможность прямой гибридизации состояний, отвечающих удаленным узлам с близкими энергиями. В-третьих, использовалось приближение "парного взаимодействия", т.е. пренебрегали возможностью гибридизации за счет виртуального заброса электрона на третий узел с другой энергией. В принципе соответствующие вклады малы, но априори неясно, в какой степени они могут повлиять на оценку (6.13). И уж, во всяком случае, проведенные выше рассуждения не могут претендовать на роль доказательства существования порога подвижности. Однако они дают наглядную физическую картину явления локализации, а сравнение результатов, получающихся с помощью (6.13), с результатами прямых численных экспериментов выявляет удовлетворительное согласие.

ТУННЕЛИРОВАНИЕ В ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКЕ.
ИСТОРИЯ ВОПРОСА

Во второй главе рассматривается развитие представлений о туннельных переходах частиц в химических превращениях. Изложение начинается с основных общих представлений о туннелировании и проводится обсуждение критерия для температуры, ниже которой туннельные переходы экспоненциально преобладают над аррениусовскими надбарьерными переходами. Коротко рассматриваются вопросы, связанные с туннелированием электрона.

Подробно обсуждаются результаты экспериментальных исследований радиационно-инициированной полимеризации формальдегида, приведших к открытию низкотемпературного предела скорости химических реакций. Отмечается необходимость введения представления о молекулярном туннелировании и проводится сопоставление характеризующих его параметров с соответствующими параметрами других низкотемпературных процессов.

Далее излагаются новейшие (после открытия в 1973 г. явления квантового низкотемпературного предела) экспериментальные исследования туннельных переходов тяжелых частиц в химических реакциях. Дается их интерпретация и обсуждаются различные механизмы температурной зависимости константы скорости туннельных переходов, при этом особое внимание уделяется теории безызлучательных переходов и обосновывается вывод о необходимости модернизации этой теории с учетом межмолекулярных движений.

Затем предлагается упрощенный квазиклассический подход к получению выражения для константы скорости туннелирования на основе модернизированной теории безызлучательных переходов и отмечается, что именно эта модель позволяет адекватно описывать экспериментальные данные по туннельным переходам тяжелых частиц.

§ 2.1. ИСХОДНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Важнейшим законом химической кинетики является закон Аррениуса (1889 г.), описывающий зависимость скорости химических реакций от температуры (T) на основе максвелл-больцмановского распределения частиц реагентов по энергиям (скоростям) и предположения об обязательности предварительной активации реагентов для того, чтобы они могли вступить во взаимодействие, т.е. о необходимости преодоления частицами некоего потенциального барьера (высотой \tilde{E}), названного энергией активации.

Математически закон Аррениуса выражается пропорциональностью константы скорости химической реакции экспоненциальному множителю $\exp[-\tilde{E}/k_B T]$, где k_B — константа Больцмана, что отвечает полной остановке спонтанных химических превращений, полному исчезновению химической реакционной способности по мере приближения температуры к абсолютному нулю. Квантовая механика внесла три важнейших новых положения в химическую кинетику: она объяснила наличие акти-

вационного барьера как следствие принципа Паули и обменного отталкивания электронов, заменила непрерывное максвелл-больцмановское распределение для электронной, колебательной и вращательной энергий дискретным (причем возникло очень важное представление об энергии нулевых колебаний, не исчезающих при $T \rightarrow 0$), показала возможность преодоления активационного барьера не только путем классического, "корпускулярного" перехода над этим барьером, но и посредством туннельного, "волнового" проникновения сквозь барьер.

Предыстория туннельных концепций в химической кинетике началась с работы Хунда [1] о делокализации частиц между двумя идентичными потенциальными ямами, вслед за которой появились публикации, уже непосредственно посвященные анализу возможной роли туннельных переходов в химических реакциях [2–4].

На последующие несколько десятилетий несомненным лидером развития представлений о туннелировании в химических превращениях стал Белл [5–9]. Он рассмотрел ряд задач о прохождении частиц сквозь одномерные потенциальные барьеры разной формы, в частности параболический барьер и барьер Эккарта ($u(x) = E_0 / \text{ch}^2(2xd)$).

В своих двух книгах [8, 9], получивших широкую известность, Белл подробнейшим образом проанализировал возможный вклад туннелирования в реакциях переноса водородных атомов и ионов в жидкой и газовой фазах и кинетические изотопные эффекты, наблюдающиеся при переходе от обычных водородсодержащих соединений к дейтерированным.

Тем не менее в течение долгого времени туннелирование в химических реакциях оставалось довольно экзотическим и слабо выраженным феноменом, поскольку была почти не исследована область низких температур.

Из самых общих соображений очевидно, что для проявления волновых свойств частицы с массой m и скоростью v (энергией $\tilde{E} = \frac{1}{2} mv^2$)

требуется, чтобы ее де-Бройлевская длина волны $\lambda = \hbar / \sqrt{2m\tilde{E}}$ (\hbar — постоянная Планка, деленная на 2π) была соизмерима с классическим размером (в данном случае с шириной потенциального барьера d). Вместе с тем для того, чтобы классический надбарьерный переход не был настолько быстрым, чтобы заслонять всякие возможности наблюдений туннелирования, высота барьера \tilde{E} должна быть существенно больше, чем $k_B T$.

Итак, для преобладания туннельного проникновения сквозь барьер над аррениусовскими переходами поверх барьера требуется выполнение неравенства типа

$$\lambda/d > k_B T/\tilde{E}, \quad (1.1)$$

то есть

$$T < (\hbar/k_B \sqrt{2}d) \sqrt{\tilde{E}/m}, \quad (1.1')$$

что означает требование достаточно низких температур, меньших некоторой граничной температуры туннелирования T_t . Для более точного определения этой температуры необходимо сравнить усредненную по всему интервалу энергий частиц (от 0 до ∞) надбарьерную и туннельную вероятность переходов в единицу времени. В простейшем гамовском выражении последняя

имеет вид

$$w = \nu_0 \exp \left[-\frac{2}{\hbar} \int_a^b |p| dx \right], \quad (1.2)$$

где ν_0 — частота колебаний туннелизирующей частицы в потенциальной яме; p — ее импульс, a и b — координаты границ потенциального барьера (см. § 1.2).

Критерий для температуры туннелирования как верхней границы экспоненциального преобладания туннельных переходов над аррениусовскими был получен в 1959 г. Гольданским [10, 11]¹:

$$T_t = (\sqrt{2} \hbar / \pi k_B d) \sqrt{\tilde{E}/m}, \quad (1.3)$$

причем была показана его общность как для максвелл-больцмановского распределения при любых симметричных барьерах с параболической формой вблизи вершины [10], так и для дискретного распределения по уровням, включая, конечно, и уровень нулевых колебаний, когда симметричный барьер образуется наложением двух встречных кривых Морзе [11].

Весьма важным следствием работ [10, 11] явился вывод о наличии туннельного низкотемпературного предела скорости химических реакций при любой форме активационного барьера, ибо даже для такого часто встречающегося в литературе случая, как барьер Эккарта, у которого ширина основания (при $U = 0$) бесконечно велика, вероятность туннелирования при квантовом распределении по уровням энергии остается конечной благодаря наличию уровня нулевых колебаний.

Следует, конечно, иметь в виду, что, как и во всех ранних работах по туннелированию в химических реакциях, в [10, 11] не рассматривались осложнения, возникающие при отсутствии резонанса уровней в исходной и конечной потенциальных ямах, которые могут в принципе привести к полному подавлению туннелирования, т.е. к полному торможению реакций в отсутствие возбуждения фононов (при $T \rightarrow 0$). В самом деле, в [10] анализировалась картина туннелирования плоской волны, а в [11] — случай двух зеркально-симметричных потенциальных ям, в которых резонанс уровней автоматически обеспечен.

Христов [12] продолжил данное в [10] рассмотрение температурного критерия для картины туннелирования плоской волны при максвелл-больцмановском распределении по энергиям и вычислил поправочные множители, возникающие при переходе от температуры, отвечающей границе экспоненциального преобладания туннелирования, к более высокой температуре, когда вклады подбарьерного и надбарьерного процессов одинаковы.

Поскольку журнал "Доклады АН СССР" в 1959 г. еще не переводился на английский язык, работы [10, 11] долгое время не получали отклика в зарубежных публикациях. В последнее время, однако, появились интересные комментарии [13, 14] по поводу основных выводов [10, 11] — о критерии разграничения активационной и туннельной областей и о существо-

¹ В работах [10, 11] критерий для температуры туннелирования получен в виде $T_t = (\hbar / \pi k_B d \sqrt{2}) \sqrt{\tilde{E}/m}$, так как в этих работах d означало не ширину потенциального барьера, а его полуширину.

вании низкотемпературного предела вероятности туннелирования. Ле Рой, Мураи и Вильямс [13] отметили решающее значение введенного впервые в [11] учета роли нулевых колебаний в возникновении такого низкотемпературного предела в реальных условиях. Букс и Иортнер [14] получили эквивалентное [10, 11] выражение для температуры туннелирования в рамках теории безызлучательных неадиабатических многофононных процессов и показали, что общность полученных в [10, 11] выводов является следствием эквивалентности использованного там гамовского экспоненциального туннельного множителя и фактора Франка—Кондона, характеризующего перекрытие колебательных (ядерных) волновых функций системы в начальном и конечном состояниях.

При характерных для химических реакций значениях $\tilde{E} = 1$ эВ и $d = 1$ Å формула (1.3) дает температуру туннелирования $T_t = 320$ К для атомов водорода и $T_t = 240$ К для дейтерия. Для более тяжелых атомов и всевозможных молекул эта температура ниже, и поэтому обнаружение и исследование реакций в условиях, когда туннельные переходы преобладают над активационными, требовали продвижения в криохимическую область. Интерес к химии низких температур, как известно, сильно возрос в пятидесятые годы в связи с проблемой накопления высоких концентраций свободных радикалов. Тогда же появились и возможности наблюдения даже очень медленных твердофазных реакций, например, методы радиоспектроскопии, меченых атомов и т.п.

Более высокие температуры туннелирования должны быть характерны для таких своеобразных нестабильных изотопов водорода, как "новые атомы", где протон замещен другой, более легкой положительной элементарной частицей, например, μ^+ -мезоном (мюоний Mu) или позитроном (позитроний Ps). Для мюония формула (1.3) дает $T_t = 960$ К, а для позитрония — $T_t = 9600$ К, так что для реакций этих "новых атомов" в жидкой фазе при комнатной и более высоких температурах можно ожидать заметных и даже преобладающих вкладов туннелирования.

Применительно к химии "новых атомов" вопрос о возможной важной роли туннелирования был впервые поставлен в [15–18], причем в [15, 16] сравнивались скорости реакций Ps и атомов H с ионами Fe^{3+} и Fe^{2+} в водных растворах — оказалось, что в обоих случаях позитроний реагирует быстрее водорода примерно в 3000 раз. Отсюда был сделан вывод [15] о сходстве механизма реакций Ps и H с Fe^{2+} , заведомо идущих через образование комплексов, и с Fe^{3+} и таким образом отвергнута альтернативная возможность объяснения окисления атомов Ps и H ионами Fe^{3+} в таких условиях путем дальнего туннельного переноса электрона. Однако тот факт, что вышеупомянутое соотношение скоростей реакций Ps и H на два порядка превышает значение $\sqrt{m_H/m_{Ps}} \approx 30$, еще не доказывает преобладания туннелирования для атомов позитрония.

На этом примере может очень ярко проявиться полуклассический изотопный кинетический эффект, обусловленный различием энергии нулевых колебаний для связей, образованных изотопами с разными массами.

При волновом числе $\omega_0/2\pi c \approx 3000$ см⁻¹ (ω_0 — частота колебаний разрываемой связи, c — скорость света), характерном для связей Z—H, где Z = C, N, O энергия нулевых колебаний $u_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega_0$ для Ps, Mu, H, D и T близка соответственно (при Z = C) к 5; 0,5; 0,18; 0,13 и 0,1 эВ. Поэтому

изотопный кинетический эффект при переходе от обычных водородных к дейтерированным и тритированным соединениям для чисто аррениусовского, надбарьерного их протекания, просто за счет различия энергий активации – на 0,95 эВ (H–D) и 0,08 эВ (H–T) – должен характеризоваться множителем типа $\exp[550/T]$ для пар H–D и $\exp[670/T]$ для пар H–T и достигать весьма больших значений при низких температурах. Это обстоятельство часто упускается из виду, когда сильные различия в скоростях низкотемпературных реакций обычных водородных, дейтерированных и тритированных соединений и усиление различий с понижением температуры рассматривают как однозначное доказательство туннельного механизма. Лишь низкотемпературное плато скорости химических реакций может рассматриваться, как достаточно убедительное доказательство этого. Хотя туннелирование не обязательно приводит к появлению плато, но плато означает наличие туннелирования или – в свете последующего изложения – вернее будет сказать более обобщенно, что низкотемпературный предел скорости химической реакции имеет квантовую природу.

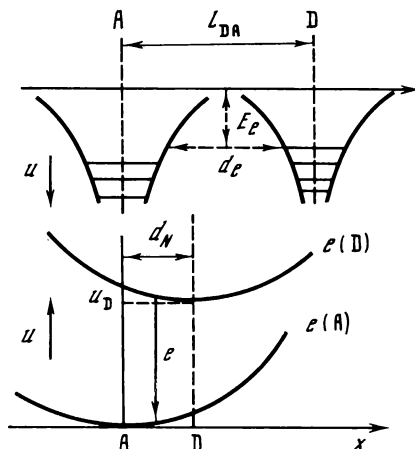
Возвращаясь теперь к различным следствиям, которые могут возникать за счет полуклассического изотопного кинетического эффекта, то есть проявляться при классических (аррениусовских) переходах благодаря различию частот нулевых колебаний (чисто квантового происхождения), заметим, что для мюония и особенно позитрония энергия этих колебаний столь велика, что может просто превышать величину активационного барьера. Это обстоятельство, а также существенное отличие характера химических связей Ps и H из-за отсутствия у Ps тяжелого ядра позволяют нам в дальнейшем вовсе не касаться здесь проблем кинетики химических реакций "новых атомов".

Необходимо хотя бы коротко остановиться, однако, на такой важнейшей проблеме, как туннелирование электрона. Подставляя в (1.3) массу электрона, при $E = 1$ эВ и $d = 1$ Å получаем $T_t \approx 13\,600$ K, так что, казалось бы, чуть ли не все процессы переноса электрона должны происходить по туннельному механизму. Фактически туннелирование электронов в химических системах в общем случае включает не только перенос электрона, но и некоторое смещение ядер, так что для его адекватного описания необходимо учитывать нарушение принципа Франка–Кондона. Впервые это обстоятельство было отмечено Либби [19], а в дальнейшем его роль проанализирована в ряде работ (см., например, [20–23]), посвященных туннелированию электронов при окислительно-восстановительных взаимодействиях ионов в растворах и при электродных реакциях.

В результате взаимосвязи туннелирования электронов и смещения ядер возникает такая область температур, в которой описываемая гамовским фактором вероятность туннелирования электрона уже выходит на плато ($T < T_{te}$) – даже при ширине барьера в несколько десятков ангстрем, тогда как описываемая фактором Франка–Кондона F_v вероятность сопутствующего смещения ядер продолжает убывать с понижением температуры и выходит на плато значительно ниже – при $T < T_{tN}$ (индексы N и e относятся соответственно к ядрам и электронам). К примеру, при изученном в [24] (см. также [25]) быстром переносе электрона от внешнего сферного высокоспинового иона двухвалентного железа Fe^{2+} к внутрисферному низкоспиновому трехвалентному железу в комплексном анионе

Рис. 2.1. Электронно-ядерное туннелирование при переходе электрона от восстановителя-донора (D) к окислителю-акцептору (A)

Вверху — туннелирование одного из наружных (валентных) электронов на расстояние d_e между двумя потенциальными ямами, образованными кулоновским притяжением электрона к ядрам D и A (уровни электрона в D и A в общем случае не совпадают); внизу — потенциальные кривые межатомного взаимодействия в молекуле-восстановителе до отдачи ею электрона (кривая $e(D)$) и после этой отдачи (кривая $e(A)$)



$[\text{Fe(III) (CN)}_6]^{3-}$ в процессе превращения неустойчивой турнбулевой сини (ТС) $\text{Fe}^{2+}/[\text{Fe(III) (CN)}_6]^{3-}$ в стабильную берлинскую лазурь (БЛ) $\text{Fe}^{3+}/[\text{Fe(II) (CN)}_6]^{4-}$ параметры туннелирования электрона таковы: $E_e \approx 4$ эВ, $d_e \approx 10$ Å, что отвечает $T_{Te} \approx 2700$ К.

Однако сопутствующее сближение ядер железа на величину порядка амплитуды нулевых колебаний ($d_N \approx 0,1$ Å) с преодолением барьера высотой $E_N \approx 0,025 \div 0,1$ эВ дает гораздо более низкую температуру выхода скорости процесса на плато: $T_{tN} \approx 50 \div 100$ К, которая и наблюдалась на опыте [24] (напомним, что, согласно Буксу и Иортнеру [14], полученное в [10, 11] выражение для T_t с равным успехом может быть использовано для описания выхода на низкотемпературное плато как вероятности туннелирования гамовского типа, так и фактора Франка—Кондона).

Описанное явление взаимосвязанных дальнего подбарьерного (туннельного) переноса электрона и слабого (порядка амплитуды колебаний) смещения ядер (без перестройки химических связей) получило название электронно-ядерного туннелирования и представлено на рис. 2.1. Процесс отдачи электрона изображен схематически вертикальной стрелкой между кривыми $e(D)$ и $e(A)$. По вертикальной оси на обоих графиках рисунка отложена потенциальная энергия системы.

По принципу Франка—Кондона этот процесс происходил бы по вертикали, т.е. без изменения межатомного расстояния в доноре и акцепторе при переходе электрона между ними (в результате такого перехода донор приобретает роль акцептора, а акцептор — роль донора в случае обратного процесса). Фактически, однако, равновесное расстояние между ядрами восстановителя при отдаче ими электрона уменьшается на величину d_N . Как правило, $d_e \gg d_N \approx \Delta$, где $\Delta = (\hbar/M\omega)^{1/2}$ — амплитуда колебаний атомов в молекуле (M — приведенная масса колеблющихся атомов; ω — частота колебаний). Перемещение ядер приводит к появлению в выражении для константы скорости окислительно-восстановительного процесса, кроме вероятности туннелирования электрона, еще множителя $F_v \ll 1$, называемого фактором Франка—Кондона.

Явление электронно-ядерного туннелирования было открыто в 1966 г. в получившей широкую известность работе Чанса и де Волта [26, 27],

которые впервые обнаружили низкотемпературное (120–4 К) плато скорости химического переноса электрона на примере окисления цитохрома С хлорофиллом в процессах фотосинтеза в бактериях *Chromatium D* (константа скорости на плато $K \approx 300 \text{ с}^{-1}$) и положили тем самым начало широкому развитию представлений о туннелировании электронов в биологических процессах, биополимерах и мембранах (см., например, [28, 29]). К картине переноса электронов в таких системах близок и описанный выше случай быстрого превращения ТС в БЛ, изученный методом мёссбауэровской эмиссионной спектроскопии [24, 25].

Другой круг окислительно-восстановительных туннельных процессов, особенно существенных для радиационной химии, в которых также наблюдается низкотемпературное плато скорости, — это дальний (на десятки ангстрем) перенос электронов от ловушек к акцепторам или между ионами переменной валентности в облученных замороженных стеклообразных щелочных водно-спиртовых растворах. Исследования таких процессов начались с наблюдений при 120–4 К методом ЭПР плато скорости перехвата ионами O^- электронов из ловушек: $e_{\text{tr}}^- + \text{O}^- \rightarrow \text{продукты}$ в 10М растворах NaOH [30, 31]. Подробный обзор этого направления работ по туннелированию электронов дан в [32].

Работы [30, 31] заслуживают упоминания еще и по той причине, что так называемая полихронная (неэкспоненциальная) кинетика [33, 34] была впервые рассмотрена в них для туннельных реакций, когда необходимо учитывать распределение реагентов по двум параметрам — не только по высоте, но и по ширине активационного барьера. Как известно, для полихронной кинетики характерно линейное убывание концентраций реагентов с логарифмом времени, и подробный анализ таких своеобразных кинетических кривых с помощью предложенного в [30, 31] алгоритма позволяет получать данные о пространственном и энергетическом распределениях ловушек электронов в облученных твердых телах и вообще реагентов, вступающих во взаимодействие путем туннелирования.

После открытия Чанса и де Волта [26, 27], когда потребовалось учесть роль электронно-колебательных взаимодействий и роль факторов Франка—Кондона при туннельных окислительно-восстановительных превращениях сложных биомолекул, были привлечены представления теории безызлучательных переходов [35–39]. Разные варианты описания на этой основе электронного туннелирования в биополимерах как обобщенного электронно-ядерного туннелирования рассмотрены в работах [40–44].

Итак, открытие Чансом и де Волтом [26, 27] низкотемпературного предела скорости переноса электрона в окислительно-восстановительных процессах послужило первым убедительным доказательством существования электронно-ядерного туннелирования и положило начало широкому кругу наблюдений этого явления в биологии и химии.

Однако такой перенос электрона вряд ли можно назвать химической реакцией в полном смысле этих слов — скорее он близок к кругу туннельных явлений в физике и электронике твердого тела. Химическая реакция, по определению, обязательно включает в себя перегруппировку атомов, изменение характера, длин и (или) углов валентных связей и отнюдь не сводится к малым смещениям атомов на расстояния порядка амплитуды нулевых колебаний.

§ 2.2. ОТКРЫТИЕ КВАНТОВОГО НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПРЕДЕЛА СКОРОСТИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Квантовый низкотемпературный предел скорости химических реакций был впервые наблюден на примере спонтанного роста цепи при радиационно-инициированной полимеризации твердого формальдегида (ФА) в результате большого цикла исследований, проведенных в 1970–1973 гг. [45–50], и описан в [49–50] (см. также последующие дополнительные данные и обзоры [51–56]).

Опыты проводились при 140–4,2 К, длина цепей полимеризации и скорость их роста определялись с помощью высокочувствительных и достаточно быстрых ($\tau_c \approx 0,3 \div 1$ с) калориметров адиабатического и диатермического типов [44–50].

Первым важнейшим результатом явилось обнаружение весьма больших радиационно-химических выходов полимеризации — числа превращающихся молекул на 100 эВ поглощенной энергии проникающего излучения.

Поскольку для нецепных реакций эти выходы близки к единице, то можно считать, что для инициирования цепей полимеризации радиационный выход $g \approx 1$, а для образования полимера $G = g\tilde{\nu} = \tilde{\nu}$, т.е. численно приблизительно равен кинетической длине цепи полимеризации. Измерения показали [45–48], что $\tilde{\nu} \approx 10^7$ при 77 К и $\tilde{\nu} \approx 10^3$ при 4,2 К, т.е. впервые четко продемонстрировали наличие спонтанных химических превращений даже при температуре жидкого гелия (в дальнейшем наличие таких превращений было с полной убедительностью подтверждено прямой регистрацией постполимеризации формальдегида при температуре 5 К — даже после выключения источника γ -излучения [51]). Кинетические наблюдения [46–50] позволили определить время роста полимерной цепи τ и среднее время приращения к этой цепи одного нового звена: $\tau_0 = \tau/\tilde{\nu}$. При этом оказалось, что в окрестности 140 К температурная зависимость удовлетворительно описывается законом Аррениуса при $\tilde{E} \approx 0,1$ эВ, однако при более низких температурах рост τ_0 постепенно замедляется, и при $T \lesssim 12$ К наблюдается выход константы скорости роста цепей полимеризации ФА на низкотемпературное плато (рис. 2.2), причем $(\tau_0)_{T \rightarrow 0} \approx 10^{-2}$ с, тогда как экстраполяция по закону Аррениуса с указанным значением энергии активации давала бы $(\tau_0)_{10\text{ К}} \approx 10^{30}$ лет и $(\tau_0)_{4\text{ К}} \approx 10^{100}$ лет.

Полимеризация ФА представляет собой, конечно, типичную химическую реакцию в полном смысле этих слов — пачки плоских треугольных молекул мономера CH_2O с двойными связями $\text{C}=\text{O}$ превращаются в длинные цепочки тетраэдрических связей $\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{O}$, причем замена ван-дер-ваальсовских радиусов атомов С и О в мономере на более короткие длины валентных связей $\text{C}-\text{O}$ (рис. 2.3) приводит к существенному ($\approx 40\%$) возрастанию плотности вещества.

Для объяснения низкотемпературного предела скорости роста цепей полимеризации ФА в [49, 50] было введено представление о молекулярном туннелировании, иллюстрацией которого служит рис. 2.4. Для рассматриваемого процесса энергия диссоциации связи $\text{C}-\text{O}$ $D_0 \approx 4$ эВ, энергия сублимации кристаллического ФА $\Delta H_s \approx 0,3 \div 0,4$ эВ, теплота полимеризации $\tilde{Q} \approx 0,37$ эВ, энергия активации $\tilde{E} \approx 0,1$ эВ. Согласно такому первоначальному простейшему представлению о молекулярном туннелировании при-

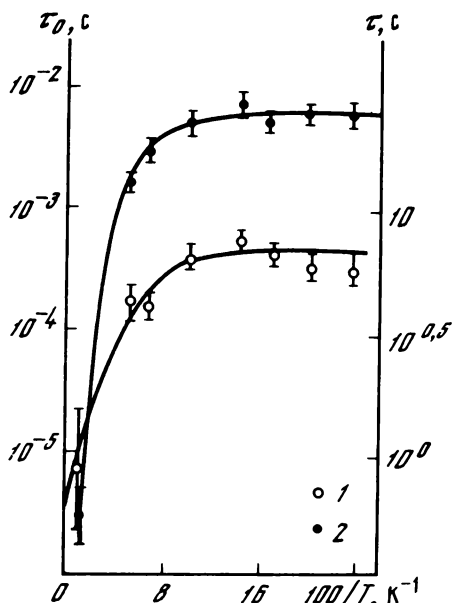
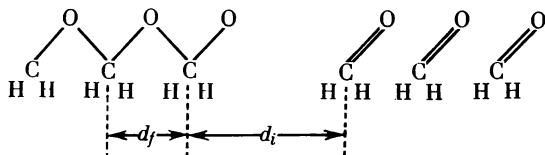
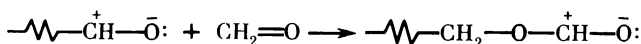
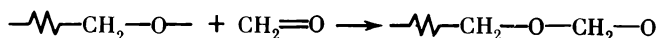


Рис. 2.2. Температурная зависимость (в аррениусовских координатах) времени роста полимерной цепи τ (1) и среднего времени приращения к этой цепи одного нового звена τ_0 (2)

Рис. 2.3. Возможные элементарные процессы и упрощенная геометрическая схема полимеризации формальдегида



ращение нового звена полимерной цепи включает реальное проникновение молекулы мономера CH_2O сквозь активационный энергетический барьер, а подготовка системы к следующему акту роста цепи — квантовую диффузию полости, всякий раз возникающей вблизи свежесформированной концевой группы полимерной цепи из-за уплотнения вещества.

Для расчетов скорости молекулярного туннелирования в [49, 50] были привлечены ставшие уже привычными для электронно-ядерного туннелирования представления о безызлучательной релаксации электронно-возбужденных молекулярных состояний — в формализме, предложенном Зибрандом [57, 58]. Таким образом, был введен общий подход к химической реакции в твердом теле, как к безызлучательному переходу, в котором исходные реагенты играют роль электронно-возбужденного, а продукты — роль основного состояния системы.

Вероятность безызлучательных электронных переходов определяется произведением квадрата матричного элемента электронного перехода $L_e^2 = |\langle \Psi_{ef} | L | \Psi_{ei} \rangle|^2$ и фактора Франка—Кондона $F_v = |\langle \Psi_{vf} | \Psi_{vi} \rangle|^2$,

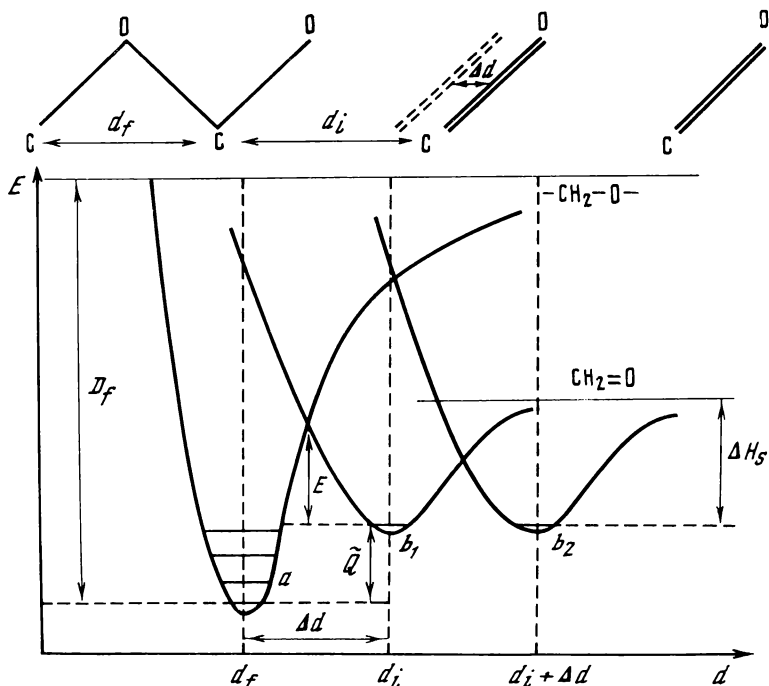


Рис. 2.4. Молекулярное туннелирование на примере упрощенной картины перемещений молекул ФА при его твердофазной полимеризации

Вверху — схема расположения молекул исходного мономера (двойные связи $C=O$ на расстоянии друг от друга и от края растущей полимерной цепи) и связей $-C-O-C-O-$ в полимерной цепи (расстояние между соседними атомами C здесь $d_f = d_i - \Delta d$); внизу по вертикальной оси — потенциальная энергия, по горизонтальной оси — расстояние между соседними атомами углерода

а именно

$$w_{ft} = (2\pi/\hbar) L_e^2 F_v \rho_f = \omega_{\text{эф}} F_v, \quad (2.1)$$

где Ψ_e и Ψ_v — соответственно электронная и колебательная волновые функции; L_e — оператор приводящего к переходу взаимодействия (в частности, оператор неадиабатичности); $\rho_f = (\hbar \omega_f)^{-1}$ — плотность колебательных уровней в конечном состоянии. Волновая функция $\Psi_e(x) \propto \exp[-x/\alpha]$ (при $x > \alpha$), где $\alpha \approx \hbar/\sqrt{2mE}$ — параметр затухания, т.е. размер области локализации электронной плотности, примерно равный длине химической валентной связи при $E \approx 1$ эВ. Волновая функция

$$\Psi_v(X) \propto \exp[-(X/\Delta)^2] \text{ при } X > \Delta, \quad (2.2)$$

где $\Delta = (\hbar/M\omega)^{1/2}$ — амплитуда колебаний ядер; ω — частота этих колебаний; M — масса ядер.

В качестве важнейшего параметра задач об электронном и молекулярном туннелировании входит, естественно, еще и длина туннелирования вообще конфигурационного смещения, которую мы будем обозначать как d_e для электронов и d_N для тяжелых частиц.

Т а б л и ц а 2.1. Общие характеристики процессов, интерпретируемых
с помощью теории безызлучательных переходов

Процесс	d_e	$\omega_{эф}/\omega_0^*$	d_N	F_v	$\omega_{эксп}, \text{с}^{-1}$
Электронно-колебательная релаксация	$\sim \alpha$	$> 10^{-3}$	$\sim \Delta$	$> 10^{-3}$	$10^{14} - 10^8$
Туннелирование электронов в окислительно-восстановительных превращениях					
без учета перемещения ядер	$(10 \div 30)\alpha$	$< 10^{-8}$	0	1	
с учетом перемещения ядер	$\leq 10\alpha$	$< 10^{-5}$	$\sim \Delta$	$> 10^{-3}$	$10^6 - 10^{-2}$
Молекулярное туннелирование	$\sim \alpha$	$> 10^{-3}$	$\sim \alpha$	$< 10^{-4}$	$10^{10} - 10^{-4}$

* $\omega_0 = 10^{14} \text{ с}^{-1}$ — типичное значение предэкспоненциального фактора в химических реакциях.

При электронно-ядерном туннелировании в окислительно-восстановительных процессах [40–44] $d_e \gg \alpha \gg d_N \approx \Delta$. Здесь дальнейшее перемещение электрона от донора к акцептору не сопровождается химической реакцией, сдвиг ядер донора и акцептора электронов происходит, как и при обычных внутримолекулярных безызлучательных переходах, на величину порядка $\Delta \approx 0,1 \text{ \AA}$.

Для молекулярного туннелирования в химических реакциях $d_N \gg \Delta$. При достаточно больших перемещениях электронов ($d_e \gg \alpha$) и ядер ($d_N \gg \Delta$), когда матричные элементы в вероятности перехода определяются асимптотикой электронных и колебательных волновых функций, матричный элемент электронного перехода приобретает вид обычного туннельного фактора (типа гамовского): $L_e^2 \propto \exp[-\xi d_e \sqrt{mE/\hbar}]$ (множитель $\xi \approx 1$ зависит от формы барьера), а колебательный (ядерный) фактор Франка—Кондона экспоненциально зависит от квадрата смещения ядер: $F_v \propto \exp[-(d_N \sqrt{M\omega/\hbar})^2]$, где $\omega = \omega_i \ll \omega_f$.

Краткая сводка параметров разных процессов, интерпретируемых с помощью теории безызлучательных переходов, приведена в табл. 2.1.

Обработка результатов экспериментов с ФА с помощью теории [57, 58], проведенная в [49, 50], дала для ширины активационного барьера при росте цепей полимеризации значение $d_N \approx 0,4 \div 0,5 \text{ \AA}$, неплохо согласующееся со значением, ожидаемым из увеличения плотности полимера по сравнению с мономером. Интересно, что определяющее вероятность туннелирования произведение $d_N \sqrt{M_{\text{СН}_2\text{О}} E}$ близко к аналогичному произведению для спонтанного деления атомных ядер, где ширина потенциального барьера приближается к 10^{-12} см , а его высота порядка 10^6 эВ .

В дальнейшем была предложена альтернативная модель роста цепей полимеризации ФА [59, 60], в которой время τ рассматривалось как характеристика молекулярного туннельного процесса превращения, образуемого излучением первичного активного центра во вторичный центр, создание которого немедленно приводит к безбарьерному росту цепей полимеризации.

К настоящему времени число известных примеров низкотемпературного

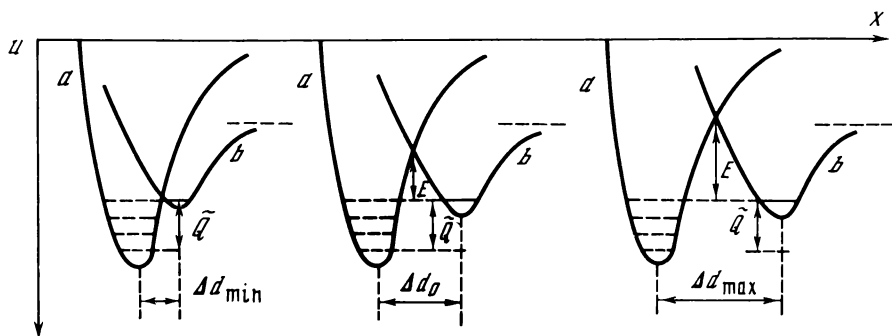


Рис. 2.5. Обобщенная картина, иллюстрирующая происхождение квантового низкотемпературного предела скорости химических реакций

предела скорости химических реакций, изученных в разных лабораториях СССР, США, Канады, Японии и характеризуемых ниже, достигло десяти.

В рецензиях [61, 62] на последнюю книгу Белла [9] наблюдения химических превращений в условиях глубокого холода (например, при 4,2 К), открытие и исследование низкотемпературного предела скорости таких реакций, его описание с помощью теории безызлучательных переходов рассматриваются как основные отличительные черты современного этапа исследований туннелирования тяжелых частиц в химии.

Прежде чем перейти к основным экспериментальным и теоретическим результатам, полученным в этой области после 1973 г. [49, 50], уместно будет вновь подчеркнуть, что хотя туннелирование не обязательно должно приводить к появлению низкотемпературного предела скорости химических реакций, но наличие такого предела служит лучшим доказательством туннелирования. Точнее, в более общей форме — доказательством квантовой природы преодоления активационного барьера, поскольку описываемая в подробностях ниже модернизированная теория безызлучательных переходов [63–66], использующая двухмодовые факторы Франка–Кондона, т.е. отражающие наличие не только внутримолекулярных высокочастотных, но и межмолекулярных низкочастотных колебаний и других видов межмолекулярного движения, и учитывающая их взаимосвязь, приводит к выводу о возможности сильного сужения и снижения активационного барьера, вплоть до полного его уничтожения (рис. 2.5). Поэтому мы можем сейчас в более широком смысле говорить о молекулярном туннелировании как о процессе, осуществляемом как путем проникновения тяжелых частиц сквозь активационный барьер, так и посредством уничтожения этого барьера за счет межмолекулярного движения [63–66]. Здесь учитывается роль не только высокочастотных внутримолекулярных, но и низкочастотных межмолекулярных колебаний, которые могут приводить к уменьшению высоты и ширины активационного энергетического барьера — вплоть до полного его исчезновения.

На рисунке приводятся три варианта различных взаимных расположений реагентов. Они отвечают их межмолекулярным колебаниям с изменением

расстояний между двумя соседними группами от некоторого Δd_{\min} (слева) через равновесное расстояние Δd_0 и до некоторого Δd_{\max} (справа). Очевидно, что при "качании" влево, т.е. при сближении реагентов, активационный барьер сужается и снижается, вероятность реакции возрастает, а при "качании" вправо, т.е. при взаимном удалении реагентов, активационный барьер расширяется и повышается, вероятность реакции падает.

§ 2.3. ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ПРИМЕРЫ КВАНТОВОГО НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПРЕДЕЛА СКОРОСТИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Вслед за циклом исследований радиационно-инициированной твердофазной полимеризации [45–50], приведших к открытию явления квантового низкотемпературного предела скорости химических реакций [49, 50], существование такого предела было подтверждено и изучено на ряде других примеров, относящихся к самым разнообразным классам химических реакций (см. обзоры [51–56]). Совокупность всех экспериментальных данных о низкотемпературных кинетических плато представлена на рис. 2.6 и кратко комментируется ниже.

Фрауэнфельдер с сотр. [67–70] подробно исследовал в широком интервале времен (10^{-6} – 10^3 с) и температур (2–320 К) кинетику восстановления связей лигандов (CO , O_2) с железом гемовой группы миоглобина, изолированных α - и β -цепей гемоглобина и протогема. Разрыв этой связи осуществлялся короткой (≈ 1 мкс) лазерной вспышкой, скорость ее восстановления регистрировалась спектрофотометрически, причем было обнаружено, что эта скорость выходит на плато ниже температуры ≈ 10 К.

Трактовка полученных результатов основывалась на предположении, что в исходных соединениях атом железа, связанный шестью координационными связями, находится в плоскости гема, после отрыва O_2 или CO этот атом выходит из плоскости в сторону, противоположную месторасположению лиганда, и занимает новую равновесную позицию. Обратное экзотермическое присоединение лиганда сопровождается возвращением атома железа в плоскость гема, т.е. его обратным смещением на расстояние d , происходящим путем преодоления активационного барьера высотой \tilde{E} или туннелированием сквозь этот барьер. При низких температурах преобладает туннелирование, что и приводит к низкотемпературному плато скорости восстановления связи Fe–лиганд.

В опытах Фрауэнфельдера с сотр. [67–70] наблюдалась типичная полихронная кинетика восстановления разорванных Fe– O_2 - и FeCO-связей. Анализ кинетических кривых с помощью методов, развитых в [30, 31, 33, 34], позволил вычислить функцию распределения по высоте потенциальных барьеров $g(\tilde{E})$, а также предположить, что ширина барьера связана с его высотой соотношением $d(\tilde{E}) = d_0 (\tilde{E}/E_{\text{пик}})^\delta$, где $E_{\text{пик}} \approx 1$ ккал/моль, а $\delta = 1,5 \pm 0,4$. Использование гамовской функции для скорости туннелирования дало для ширины барьера значение $d_0 = 0,5 \pm 0,1$ Å. Такая простая картина молекулярного туннелирования в исследовавшихся Фрауэнфельдером с сотрудниками превращениях гемсодержащих белков получила, казалось бы, прямое подтверждение при наблюдении изотопных эффектов в кинетике присоединения к железу миоглобина при 20 и 60 К молекул

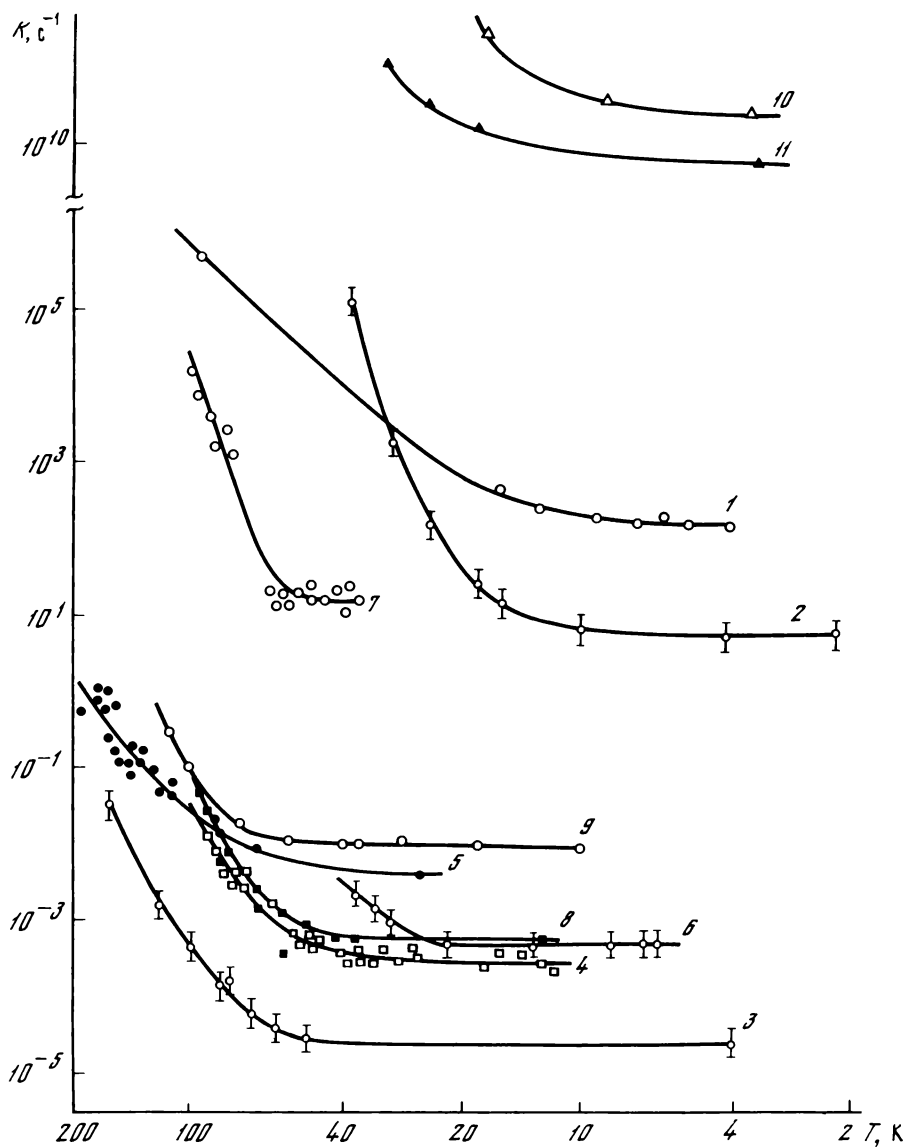


Рис. 2.6. Примеры низкотемпературного предела скорости химических реакций, полученные в различных лабораториях СССР, США, Канады и Японии


График дан в аррениусовских координатах — численные значения температуры по оси абсцисс представляют величины $1/T$, а константы скорости по оси ординат приведены в логарифмической шкале.

1 — рост цепей полимеризации формальдегида (СССР, 1973 г. [46–50]); 2 — восстановление разорванной лазерной вспышки связи Fe—CO в гемоглобине (США, 1975 г. [69]); 3 — изомеризация радикальных пар в γ -облученном диметилглиоксиде (Япония, 1977 г. [82]); 4, 5 — отрыв водородных атомов метильными радикалами от замороженного стеклообразного метанола (4) и этанола (5) (Канада; США, 1977 г. [81, 13]); 6 — перенос H-атомов при стерически затрудненной изомеризации арильных радикалов (США, 1978 г. [84]); 7 — образование C—O-связей в цикlopентадиенильных бирадикалах (США, 1979 г. [75]); 8 — цепное гидробромирование этилена (СССР, 1978 г. [76–78]); 9 — хлорирование хлористого бутила молекулярным хлором (СССР, 1980 г. [79, 80]); 10, 11 — фотоиницированное превращение в прелюмордопсин родопсина и дейтерированного родопсина соответственно (США, 1977 г. [95])



$^{12}\text{C}^{16}\text{O}$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ и $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ [71]. Подробный анализ кинетических кривых в условиях полихронной кинетики позволил предложить довольно сложную картину из нескольких (до четырех) потенциальных барьеров, преграждающих оторванным от гема и выброшенным за пределы белковой глобулы в растворитель (например, водно-глицериновая смесь) лигандам (O_2 , CO) обратный путь. В дальнейшем была подробно исследована и роль диффузии во всех стадиях, предшествующих восстановлению связи Fe–лиганд (см., например, [72]).

В последнее время, однако, появились прямые экспериментальные исследования методом EXAFS, позволившие убедиться в том, что изменение расстояния между атомом железа и лигандом (CO) при фотолитическом разрыве их связи в карбоксимيوглобине составляет всего $d = (0,05 \pm 0,03)\text{\AA}$ [73]. Кинетика геминатной рекомбинации CO с миоглобином, начиная с наносекундной области, была исследована при комнатной температуре [74] и сопоставлена с ранними низкотемпературными данными [67–72]. В результате создается впечатление, что в соответствии с изложенным выше расширительным подходом к молекулярному туннелированию, согласно которому этот процесс существенным образом включает межмолекулярные движения [63–66] (см. рис. 2.5), низкотемпературное плато скорости восстановления связи Fe–лиганд [69, 71] формируется не только в результате слабых смещений Fe и CO , но и сопровождающего их "распухания" остаточного (уже пятилигандного) гема за счет удлинения связей между центральным атомом железа и четырьмя проксимальными (пиррольными) атомами азота.

Следующий пример низкотемпературного кинетического плато, трактуемого как следствие туннелирования тяжелой многоатомной группы, наблюдался Бухвальтером и Клоссом [75] при фотоллизе в стеклообразной мат-

рице циклогексана молекул 2,3-диазабицикло-2,2,1-гептена-2 , первичным продуктом которого является бирадикал 1,3-циклопентандиил

(ЦПДИ) . После выключения источника света происходило ослабление

сигнала ЭПР, соответствующего данному бирадикалу, обусловленное его превращением в бицикло(2.1.0)пентан (БЦП) . Идентификация этого конечного продукта с помощью газожидкостной хроматографии позволила предпочесть этот вариант превращения ЦПДИ другому, приводящему к образованию цикlopентена (ЦП) .

Кинетика превращения ЦПДИ \rightarrow БЦП оказалась неэкспоненциальной, константа скорости, вычисляемая по мономолекулярному закону, убывала при 5,5 К за час примерно вчетверо. Обработка полученных данных для вычисления аррениусовских и туннельных параметров производилась по начальным наклонам кинетических кривых.

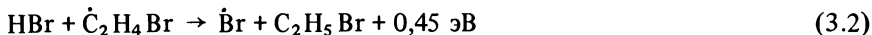
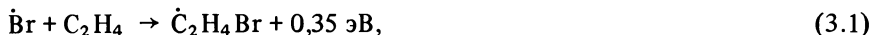
Опыты проводились при температурах от 1,3 до 50 К. В области температуры выше 20 К наблюдалась аррениусовская зависимость константы ско-

рости превращения ЦПДИ \longrightarrow БЦП с энергией активации $E \approx 0,1$ эВ, предэкспоненциальным множителем 10^8 с^{-1} , при более низких температурах скорость реакции постепенно выходила на плато. Предполагая, что это плато обусловлено туннелированием метиленовой группы CH_2 ($M_{\text{CH}_2} = 14$ дальтон) при превращении плоского бирадикала ЦПДИ в изогнутую по линии поперечной С—С-связи молекулу БЦП и что потенциальный барьер имеет простейшую — параболическую — форму, авторы [75] получили для ширины этого барьера значение $d = 0,64 \text{ \AA}$. Превращение ЦПДИ в ЦП отвечало бы перемещению водородного атома с нереально большим значением ширины барьера: $d = 0,64(14)^{1/2} \text{ \AA}$. Против механизма туннелирования Н-атомов говорит и относительно слабый кинетический изотопный эффект на низкотемпературном плато при дейтерировании исходного соединения: за время, достаточное для эффективного превращения ЦПДИ \longrightarrow БЦП, дейтерированный бирадикал превращался на $\approx 20\%$.

Богатая информативность кинетического изотопного эффекта в области квантового низкотемпературного плато для выводов о механизме реакции ярко проявилась при исследовании гидробромирования этилена при температурах 30–90 К [54, 76–78].

При радиационном (γ -лучи ^{60}Co) инициировании этой реакции в низкотемпературной области, как и в случае полимеризации формальдегида, наблюдаются длинные цепи: $\bar{\nu} \approx 10^5$ при 90 К, $\bar{\nu} \approx 2 \cdot 10^3$ при 70 К и $\bar{\nu} \approx 800$ при 40 К [54, 76], причем длительность элементарного акта приращення цепи (образование новой молекулы продукта реакции бромистого этила $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$) выходит на плато при $T \approx 60 \text{ К}$ ($\tau_0 \approx 0,1 \text{ с}$) [77].

Схема роста цепей гидробромирования этилена после инициированного γ -излучением распада $\text{HBr} \xrightarrow{\gamma} \text{H} + \text{Br}$ такова:



(на атомах Н цепь при низких температурах не развивается из-за эндотермичности второй стадии: $\text{HBr} + \dot{\text{C}}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{H} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} - 0,9 \text{ эВ}$).

Возникает вопрос, что же лимитирует наблюдаемую скорость превращений, что определяет выход на низкотемпературное кинетическое плато — туннельный перенос атома водорода в реакции (3.2) или сближение молекул реагентов в реакциях (3.1) и (3.2), как целого.

Для выяснения этого вопроса было проведено [78] сопоставление скорости элементарных актов развития цепей гидробромирования этилена в системах $\text{DBr} + \text{C}_2\text{H}_4$, $\text{HBr} + \text{C}_2\text{D}_4$ и $\text{DBr} + \text{C}_2\text{D}_4$.

При простейшем гамовском описании туннельного переноса Н-атомов: $\tau_0^{-1} \approx \nu_0 \exp[-\beta_0 d_{\text{H}} (M_{\text{H}} \bar{E}_{\text{H}})^{1/2} / \hbar]$, где $\beta_0 \approx 1$ и зависит от формы барьера. Поскольку опыт дал $\tau_0^{-1} \approx 10 \text{ с}^{-1}$, а обычный предэкспоненциальный множитель $\nu_0 \approx 10^8 \div 10^{13} \text{ с}^{-1}$, то при переходе от водорода к дейтерию скорость туннелирования должна была бы убывать примерно на 3–5 порядков.

Совсем иная картина получается при рассмотрении влияния слабых (несколько процентов) изменений масс молекул HBr и C_2H_4 при их дейтерировании на величину факторов Франка—Кондона, определяющих скорость реакций (3.1) и (3.2), — здесь ожидаемое замедление реакций должно быть всего в 2–4 раза.

Именно такая картина наблюдалась на опыте [78], и этот результат явился важным доводом в пользу необходимости учета роли не только "чистого" туннелирования тяжелых частиц сквозь активационный барьер, но и "сведения" этого барьера за счет межмолекулярного движения [63—66] как характеристик, определяющих возникновение и свойства низкотемпературного плато скорости химических реакций.

Добавим, что перенос водородных атомов от HBr к C_2H_4 Br не лимитирует скорость реакции гидробромирования этилена и в аррениусовской области ($T \approx 90 \text{ K}$, $E \approx 0,17 \text{ эВ}$), что явствует из отсутствия в этой области сильного полуклассического изотопного кинетического эффекта, уже упоминавшегося выше и обусловленного различием частот нулевых колебаний для Z-H - и Z-D -связей.

Перечень изученных до настоящего времени примеров низкотемпературного кинетического плато, связанного с перемещением тяжелых атомов и многоатомных групп при химических превращениях, завершают реакции фотохлорирования стеклообразных матриц хлористого бутила, метилциклогексана и этанола [79, 80]. Наиболее подробно исследовалась матрица метилциклогексана [80]. Фотолиз Cl_2 осуществлялся импульсным азотным лазером интенсивностью $5 \cdot 10^{15}$ фотон/ $\text{см}^2 \cdot \text{с}$. При таких интенсивностях облучение не приводит к значительному разогреву зоны реакции (разогрев составлял 1—2 K при температуре термостата 20 K). Скорость реакции молекул хлора с радикалами матрицы определялась по изменению количества как хлора, так и радикалов. Фотометрически и методом ЭПР было показано [79, 80], что в интервале 10—60 K константа скорости реакции хлорирования не зависит от температуры, а при $T > 60 \text{ K}$ наблюдается заметное увеличение константы скорости с возрастанием температуры. Дана интерпретация наблюдаемого явления на основе туннельного эффекта с учетом сближения реагентов при межмолекулярных колебаниях.

Среди процессов, для которых характерно наличие низкотемпературного кинетического предела, особую роль играют реакции, сопровождающиеся переходами атома водорода; туннельный механизм этих реакций вследствие относительно небольшой массы атома водорода наиболее вероятен.

Впервые низкотемпературный предел скорости химической реакции с переносом атома водорода наблюдался в работе Хадсона, Шитани и Вильямса [81]. Методом ЭПР изучалась реакция отрыва атома водорода от молекулы метилового спирта метильным радикалом в интервале температур 15—89 K. Так же как и в работах [67—70, 75], наблюдалась неэкспоненциальная кинетика, поэтому константа скорости определялась по начальному участку кинетической кривой. Показано, что при 40 K достигается низкотемпературное плато. При более высоких температурах константа скорости заметно возрастает с увеличением температуры. Обработка экспериментальных данных на основе картины одномерного туннелирования атома водорода не позволила объяснить наблюдаемую температурную зависимость константы скорости при разумных значениях параметров потенциального барьера [81].

Аналогичным образом ведет себя константа скорости отрыва атома водорода метильным радикалом от молекулы этилового спирта, которая исследовалась Ле Роем, Мюраи и Вильямсом в интервале температур 13—99 K [13]. Низкотемпературный предел скорости этой реакции дости-

гался в области 40–50 К. В этой работе также исследовалась реакция метильного радикала с молекулой метилового спирта в интервале температур 13–99 К. Были получены результаты, близкие к результатам работы [81].

В статье [13] была предложена модель низкотемпературных твердофазных реакций, с помощью которой были обработаны экспериментальные данные по отрыву атома водорода от молекул метильным радикалом. Обсуждение этой модели будет дано в следующем параграфе.

Еще один пример низкотемпературного предела константы скорости переноса атома водорода был обнаружен в работе Ториямби, Нуоме и Ивасаки [82], которые в интервале 4,2–140 К методом ЭПР наблюдали превращения радикальных пар в облученном диметилглиоксиде. Работа [82] явилась продолжением в низкотемпературную область исследований этой реакции при 77–220 К Лебедева и Якимченко [83], обнаруживших заметное отклонение от закона Аррениуса и значительный кинетический изотопный эффект – (H/D)-эффект. Низкотемпературный предел достигался при $T \approx 50$ К [82]. Было также проведено сопоставление экспериментально полученной температурной зависимости константы скорости с рассчитанной на основе картины одномерного туннелирования сквозь несимметричный барьер Экарта высотой 15 ккал/моль и полушириной 0,4 Å. Частотный предэкспоненциальный фактор полагался равным $7,6 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$. Показано, что при хорошем согласии в области высоких температур (выше 50 К) получается расхождение на порядок при $T = 4,2$ К, т.е. не удается получить согласия теории и эксперимента во всем интервале температур.

Наблюдался также низкотемпературный предел константы скорости внутримолекулярного переноса атома водорода [84]. В работах Брантона, Грэя, Гриллера, Баркляя и Ингольда [84, 85] методом ЭПР в широком интервале температур (от 28 К до комнатных) изучалась изомеризация арильных радикалов. Было установлено, что температурная зависимость константы скорости изомеризации заметно отличается от аррениусовской, а ниже 100 К константа скорости практически не зависит от температуры, т.е. имеется низкотемпературное кинетическое плато. Кроме того, исследовалась низкотемпературная изомеризация дейтерированных арильных радикалов. Исследования проводились в интервале температур 123–233 К и показали заметное отклонение от закона Аррениуса и большой кинетический изотопный эффект. Была проведена обработка экспериментальных данных с использованием модели одномерного туннелирования для потенциальных барьеров различной формы. Ни для одного из барьеров не удалось получить согласия теории и эксперимента.

Кроме реакций, у которых был обнаружен низкотемпературный предел скорости, туннельный механизм можно считать доказанным для реакции отрыва атома водорода метильным радикалом от молекулы ацетонитрила. Наблюдалось уменьшение количества радикалов CH_3 и одновременное увеличение количества радикалов CH_2CN [86–88, 13]. Общее число радикалов оставалось неизменным. Измерения показали [13], что в интервале температур 69–112 К температурная зависимость константы скорости характеризуется кажущейся энергией активации от 3 до 10 кДж/моль, которая значительно меньше энергии активации этой реакции в газовой фазе (≈ 42 кДж/моль). Это соответствует туннельному механизму перехода атома водорода от молекулы ацетонитрила к метильному радикалу. И, на-

конец, в работе Спраг [88] было получено прямое экспериментальное доказательство туннельного механизма этой реакции: при 77 К был обнаружен кинетический изотопный (H/D)-эффект $\eta \gtrsim 2,8 \cdot 10^4$, который оказался в 20 раз больше максимально возможного изотопного эффекта в отсутствие туннелирования (за счет разности энергий нулевых колебаний C—H- и C—D-связей).

Указание на туннельный механизм перехода было получено также при изучении отрыва атома водорода метильным радикалом от молекул метилизоцианида. Энергия активации этой реакции в интервале температур 77–125 К менялась от 6 до 20 кДж/моль, и при замещении водорода на дейтерий при этих температурах реакция не протекала [13].

Заметную роль туннельные эффекты играют в реакциях атомарного водорода с молекулами. Эти реакции изучались для различных соединений в широком интервале температур. Так, в работе Дубинской и Бутягина [89] исследовалась температурная зависимость константы скорости отрыва атома водорода атомарным водородом от молекул полиизобутилена и полиэтиленоксида в диапазоне 100–150 К. Были получены весьма низкие значения энергии активации (2 ккал/моль для полиизобутилена и 1,2 ккал/моль для полиэтиленоксида), что, по мнению авторов работ [89, 90], указывает на туннельный характер процесса. Изучение таких реакций проводилось также в н.гексадекане и малоновой кислоте [91]. Оказалось, что константа скорости, начиная со 150 К, слабо меняется при понижении температуры, а определенная в интервале 100–150 К кажущаяся энергия активации составляет 1–2 ккал/моль. В то же время в области температур 200–250 К энергия активации реакции атомов водорода в малоновой кислоте составляет 6 ккал/моль. Все это говорит в пользу туннельного механизма реакций атомарного водорода при температурах ниже 150 К.

В дальнейшем исследовании реакций атомарного водорода с молекулами были продолжены при сверхнизких температурах (10–30 К). Ивасаки с сотр. [92, 93] методом ЭПР изучал реакции термализованных атомов водорода с молекулами этана в матрицах ксенона и метана. В результате радиолиза и фотолиза молекул HI при температуре 4,2 К происходило образование атомов водорода, которые немедленно захватывались инертной матрицей. При повышении температуры атомы водорода приобретают подвижность и реагируют с молекулами этана.

Интересные эффекты, указывающие на туннельный механизм процесса, были обнаружены в работе Вонга и Вилларда [94], где изучались реакции стабилизированных атомов водорода и дейтерия в стеклах алканов в области температур 5–29 К. Для реакций атомов водорода энергия активации была положительной в интервале 18–29 К, равна нулю при 10–18 К и отрицательна ниже 10 К. Для дейтерия энергия активации была постоянной в интервале 18–29 К, а затем уменьшалась при понижении температуры, но через минимум не проходила.

Низкотемпературное плато скорости фотоиницированного превращения родопсина в прелюмиродопсин было обнаружено в 1977 г. методами пикосекундной лазерной спектроскопии [95]. Эта реакция остается до настоящего времени единственным примером, где такое плато удалось наблюдать и для обычного, и для дейтерированного соединения, поскольку в отличие,

например, от описанных выше радиационно-инициированных превращений диметилглиоксима [82, 83] изотопный кинетический эффект на плато превращения родопсина (ниже 20 К) весьма слаб: $K_H/K_D \approx 7$. Превращение родопсина в прелюмиродопсин отличается от всех рассмотренных ранее примеров и весьма большой скоростью — на низкотемпературном плато здесь $K_H \approx 2,8 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$.

В литературе высказывались разные взгляды на механизм стадии, определяющей скорость низкотемпературного превращения родопсина в прелюмиродопсин. Авторы работы [95] считают, что здесь имеет место туннельный переход одного или двух атомов водорода к азоту шиффового основания на расстояние 0,5–0,9 Å. В работах [96–98] также выдвигается механизм туннелирования водорода с той лишь разницей, что наличие туннельных переходов предполагается для атомов водорода в белке родопсина — опсине. Иное мнение выражено авторами работ [99–101], которые считают, что характеристики низкотемпературного плато скорости реакции определяются *цис-транс*-изомеризацией хромофора — ретиналя, связанного с опсином. Окончательный выбор в пользу того или иного варианта представляется затруднительным. Имея в виду весьма большую скорость реакции, нельзя исключить и возможность участия в первичной стадии фоторецепции возбужденных молекул родопсина.

§ 2.4. МЕТОДЫ РАСЧЕТА КОНСТАНТ СКОРОСТИ ТУННЕЛЬНЫХ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ

В ранних работах, где обсуждался вопрос о роли туннелирования в химических реакциях, для вероятности перехода в единицу времени использовалась формула (1.2), которая качественно правильно передает характер зависимости w от параметров потенциального барьера, сквозь который туннелирует частица. Полагалось также, что температурная зависимость константы скорости определяется тепловым заселением туннелирующей частицей высших энергетических уровней (см. монографию [9]); для переходов с более высоких уровней потенциальный барьер меньше и уже, а вероятность перехода соответственно больше.

Наиболее полная обработка экспериментальных данных для реакций отрыва атомов водорода метильным радикалом на основании этого механизма была проведена Ле Роем, Мюраи и Вильямсом в работе [13]. Методом наименьших квадратов определялись два предполагавшихся независимыми друг от друга параметра эккартова и гауссова потенциальных барьеров — высота и ширина. Рассматривалась температурная зависимость скорости пяти твердофазных туннельных реакций отрыва атома водорода от молекул метильным радикалом. Значения параметров, при которых получалось наилучшее согласие теории и эксперимента, оказались следующие: высота барьеров в зависимости от реагентов менялась от 11 до 15 ккал/моль, а ширина — от 1,7 до 2,3 Å.

На самом же деле высота и ширина потенциального барьера в химической реакции не являются независимыми параметрами. В соответствии с линейной моделью реакций $AH + B \rightarrow A + HB$ потенциальная энергия атома водорода при переходе от А к В определяется только одним параметром — расстоянием между реагентами А и В [102, 103]. Для каждого расстояния

однозначно определяется как высота, так и ширина потенциального барьера. Полученные в работе [13] ширины барьеров 1,7–2,3 Å соответствуют довольно большим расстояниям между А и В: 3,9–4,5 Å; при таких расстояниях взаимодействие между молекулами мало и высота барьера должна существенно превышать 11–15 ккал/моль. Вычисление по формуле ЛЭПС (Лондон, Эйринг, Поляни, Сато – см. монографию [104]) дает высоту потенциального барьера в 3–5 раз большую.

Роль заселения высших колебательных уровней туннелирующей частицей изучалась также Йортнером и Ульstrupом [105] с применением методов теории безызлучательных переходов, что позволило проследить переход от низкотемпературного туннелирования к высокотемпературному пределу, который описывается активационной формулой. Рассматривался неадиабатический безызлучательный переход частицы между двумя параболическими термами, движение по которым характеризуется частотой ω . Согласно этой модели низкотемпературный предел химической реакции достигается при $T \simeq \hbar \omega / 4 k_B$; поскольку ω – внутримолекулярная частота, то это соответствует относительно высоким температурам – нескольким сотням градусов, в то время как экспериментальное значение составляет всего несколько десятков градусов.

Следовательно, механизм температурной зависимости, обусловленный тепловым заселением высших энергетических уровней туннелирующей частицей, хотя и приводит к низкотемпературному пределу скорости, однако не описывает при разумных значениях параметров экспериментально наблюдаемых закономерностей твердофазных туннельных реакций. Более того, нетрудно убедиться, что этот механизм обеспечивает температурную зависимость константы скорости туннельной реакции только в области температур, где превалируют надбарьерные переходы. Покажем это для туннелирования сквозь параболический потенциальный барьер [106]. Квазиклассическая вероятность перехода частицы с n -го уровня имеет вид

$$w_n = \nu_n \exp \left[-\frac{\pi}{\hbar} \sqrt{\frac{M}{2\tilde{E}_0}} x_0 \tilde{E}_n \right]. \quad (4.1)$$

Здесь \tilde{E}_0 , \tilde{E}_n – высота потенциального барьера для перехода с основного и n -го уровней соответственно; x_0 – ширина барьера для частицы на основном энергетическом уровне. Отношение заселенности n -го уровня p_n к заселенности основного уровня p_0 равно $p_n/p_0 = \exp[-(\tilde{E}_0 - \tilde{E}_n)/k_B T]$. Очевидно, что заселенность высших уровней следует учитывать, только когда выполняется неравенство $p_n w_n \geq p_0 w_0$. Используя формулу (4.1), получаем условие выполнимости этого неравенства:

$$T \geq (\hbar / \pi k_B x_0) \sqrt{2\tilde{E}_0 / M}. \quad (4.2)$$

Сопоставляя выражения (1.3) и (4.2), находим, что в области температур, где основную роль играют туннельные переходы, тепловым заселением высших уровней туннелирующей частицей можно пренебречь.

Вопрос о вкладе туннельных переходов с высших колебательных уров-

ней на примере реакции отрыва атома водорода метильным радикалом от молекулы ацетонитрила изучался в работе [107]. Используемая в расчетах потенциальная энергия атома водорода, совершающего переход, вычислялась по формуле ЛЭПС [104]. Было показано, что согласно рассматриваемому механизму константа скорости должна была бы начать возрастать при повышении температуры лишь вблизи 300 К, в то время как фактически уже в интервале температур 69–112 К наблюдался [13, 86, 87] рост константы скорости туннельной реакции на два порядка.

То, что тепловое заселение высших колебательных уровней при низких температурах практически не влияет на скорость туннельного перехода, легко понять. Увеличение вероятности туннелирования при переходе с более высокого уровня с лихвой компенсируется малой величиной вероятности заселения высшего уровня в рассматриваемом диапазоне температур. Конкуренция этих факторов и приводит к тому, что равновесное заселение высших энергетических уровней туннелирующей частицей начинает играть роль лишь при достаточно высоких температурах. Следовательно, можно выделить три температурных интервала:

1) широкая область температур, в которой преобладают туннельные переходы с основного уровня ($T < T_t$),

2) широкая область температур, в которой преобладают надбарьерные переходы ($T > T_t$),

3) узкий интервал в области $T \simeq T_t$, где быстро пробегается ряд значений температур, отвечающих максимальному вкладу в константу скорости от переходов с одного из высших колебательных уровней.

Здесь T_t определено выражением (1.3).

Таким образом, проведенное рассмотрение показало, что тепловое заселение туннелирующей частицей высших уровней можно не учитывать, и в дальнейшем при изучении туннельных эффектов будут приниматься во внимание только переходы с основного уровня.

Следующим важным этапом в развитии теории туннельных твердофазных реакций явился учет перестройки среды в результате перехода. Для переноса электрона такое рассмотрение впервые было проведено Маркусом [21, 108]; среда при этом предполагалась классической. Дальнейший прогресс в этом направлении был достигнут (см., например, [22, 109]) благодаря применению математического аппарата теории безызлучательных переходов (см. [110]) и теории полярона [111] для изучения особенностей переноса электрона в полярных средах (для описания среды использовалось гармоническое приближение). Существенно, что такой подход позволил объяснить своеобразную температурную зависимость константы скорости переноса электрона — при низких температурах константа скорости не зависит от температуры (среда квантовая), а при нагреве зависимость становится активационной. В области высоких температур результаты, полученные с помощью теории безызлучательных переходов, с точностью до предэкспоненциального множителя совпадают с формулой Маркуса [21, 108].

При вычислении константы скорости туннелирования в перечисленных выше работах использовалось адиабатическое приближение, которое перестает быть справедливым, когда время туннелирования превышает период колебания молекул среды. Теория туннельных переходов электрона,

учитывающая конечное время туннелирования, была развита в работах Иванова и Кожушнера [112, 113].

Теория переноса электрона с учетом всего непрерывного спектра диэлектрических потерь была развита Овчинниковым и Овчинниковой [114]. В этой теории не используется осцилляторная модель среды, а лишь свойства линейности отклика диэлектрической среды на изменение поля, вызванное переходом электрона. Исследована зависимость скорости переноса электрона от температуры и теплоты реакции, обсуждается также роль высокочастотных колебаний молекул сольватных комплексов.

Подробное изложение результатов по теории переноса электрона и применению к этому вопросу теории безызлучательных переходов можно найти в обзорах и монографиях [115–117]. Впоследствии полученные при таком рассмотрении результаты были автоматически перенесены на расчет константы скорости туннельного переноса тяжелых частиц. Факторы Франка–Кондона вычислялись с учетом изменения в результате перехода равновесных координат и частот фононов [14, 50, 105, 116, 118]. Рассматривались также переходы с большими перестройками ядерной подсистемы молекул [119].

Рассмотрение влияния конденсированной среды на скорость химических реакций на основе общей теории квазистационарных флуктуаций проведено Александровым и Смедарчиной [120]. В работе Александрова и Гольданского [121] показано, что скорость реакций в клетке зависит от вязкости среды.

В результате исследований выяснилось, что температурная зависимость констант скорости твердофазных химических реакций с туннельным переносом тяжелых частиц во многом определяется энергией реорганизации среды. Последняя велика только для реакций с переносом заряда в полярной матрице и в случае значительной конформационной перестройки молекул, участвующих в реакции. Что касается реакций отрыва атома водорода от молекул метильным радикалом, для которых можно считать доказанным туннельный механизм переноса атома водорода, то для них энергия реорганизации среды мала, и с ее помощью нельзя объяснить наблюдавшуюся зависимость константы скорости от температуры. То же самое относится и к превращению радикальных пар в диметилглиоксime.

Поэтому следовало искать другие механизмы температурной зависимости константы скорости туннельных радикальных реакций.

Остановимся на роли, которую играет фононная подсистема в процессе перехода. Поскольку энергетические уровни в потенциальных ямах, соответствующих начальному и конечному состояниям, обычно не совпадают, то переход частицы может осуществляться только с участием (поглощением или излучением) одного или нескольких фононов. Для одновременного с туннельным переходом излучения или поглощения фононов необходимо, чтобы межмолекулярная (фононная) подсистема взаимодействовала с частицей, совершающей переход. Точнее, следует говорить о связи межмолекулярной подсистемы с внутримолекулярной, поскольку в химической кинетике, как правило, потенциальные ямы, между которыми происходит переход, образуются взаимодействием частиц в молекуле.

Эта связь может быть обусловлена, с одной стороны, воздействием (при переходе) внутримолекулярной подсистемы на межмолекулярную —

перестройка среды в результате перехода [21–23, 108, 109], а с другой – воздействием фононной подсистемы на внутримолекулярную, когда энергия уровней, занимаемых туннелирующей частицей, зависит от координат фононной подсистемы. Именно такой механизм взаимодействия принимается во внимание при рассмотрении туннельных переходов, обуславливающих аномальные термодинамические свойства аморфных диэлектриков при низких температурах [122].

Возможен и другой механизм воздействия фононов на систему, в которой происходит переход. Межмолекулярные колебания вызывают осцилляции расстояния между реагентами, т.е. возникают периодические смещения (горизонтальные) потенциальных ям, между которыми происходит переход (см. рис. 2.5). Это приводит к зависимости параметров потенциального барьера от фононных координат, иначе говоря, к флуктуационному приготовлению барьера [123], что и определяет связь двух подсистем.

Таким образом, можно говорить о двух механизмах воздействия фононной подсистемы: первый, когда при межмолекулярных колебаниях происходит изменение энергии частицы, совершающей переход (вертикальные смещения), и второй, при котором меняются параметры потенциального барьера (горизонтальные смещения). Соответственно переходы, вызванные этими воздействиями, определим как вертикально и горизонтально фотонно-стимулированные переходы тяжелых частиц.

В работах [63–66] было показано, что именно горизонтальные смещения потенциальных ям определяют температурную зависимость константы скорости туннельного перехода. Чем выше температура, тем больше амплитуда тепловых колебаний, меньше эффективная длина туннелирования и, следовательно, выше вероятность туннельного перехода.

Для того чтобы убедиться в том, что эта модель приводит к экспоненциальной зависимости константы скорости от температуры, проведем следующую оценку [124]. При классических колебаниях вероятность сближения потенциальных ям, отвечающих начальному и конечному состояниям туннелирующей частицы, пропорциональна $\exp[-\gamma_R (R - R_0)^2 / 2k_B T]$, где γ_R – силовая константа, R – расстояние, а R_0 – равновесное расстояние между потенциальными ямами. Для вероятности туннельного перехода в единицу времени использовалось выражение (1.2), которое для удобства было представлено в виде [124]

$$w(R) = \nu_0 \exp[-J(R)], \quad J(R) = \frac{2}{\hbar} \int_a^b dr \sqrt{2M[U(R, r) - E(R)]}. \quad (4.3)$$

Здесь $E(R)$ – полная энергия и $U(R, r)$ – потенциальная энергия туннелирующей частицы; r – внутримолекулярная координата.

Функция $J(R)$ разлагалась в ряд по смещениям реагентов из положения равновесия; разложение проводилось вплоть до квадратичного члена:

$$J(R) = J(R_0) + J'(R_0)(R - R_0) + 1/2 J''(R_0)(R - R_0)^2, \quad (4.4)$$

после чего выражение (4.3) усреднялось по смещениям реагентов из положения равновесия:

$$\bar{w} = \nu_0 [1 + J''(R_0) k_B T / \gamma_R]^{-1} \exp \left\{ -J(R_0) + \frac{[J'(R_0)]^2 k_B T}{2[\gamma_R + J''(R_0) k_B T]} \right\}. \quad (4.5)$$

Из формулы (4.5) следует, что тепловые осцилляции параметров потенциального барьера приводят к экспоненциальной зависимости константы скорости туннелирования от температуры. Отметим, что для перехода частицы между двумя параболическими термами приближенное равенство (4.4) является точным.

Если в разложении (4.4) ограничиться только двумя членами, т.е. положить $J''(R_0) = 0$, то получим линейную зависимость показателя экспоненты от температуры:

$$\bar{w} = \nu_0 \exp \left\{ -J(R_0) + [J'(R_0)]^2 k_B T / 2\gamma_R \right\}. \quad (4.6)$$

Такая зависимость была впервые получена в работе [63]. Если же учесть в разложении (4.4) квадратичный член, то в высокотемпературном пределе выражение для константы скорости принимает обычный активационный вид. Действительно, формулу (4.5) удобно представить в форме

$$\bar{w} = \nu_0 \exp \left\{ -J(R_0) + \frac{[J'(R_0)]^2}{2J''(R_0)} - \frac{\gamma_R [J'(R_0)]^2}{2J''(R_0) [\gamma_R + J''(R_0) k_B T]} \right\}, \quad (4.7)$$

из которой при $T > \gamma_R / J''(R_0) k_B$ сразу следует активационная зависимость аррениусовского типа. Выражение для константы скорости в виде (4.7) было впервые получено в работе [65]. Расчеты функции $J(R)$ для реальных потенциальных поверхностей показали [66], что для описания константы скорости туннельных реакций [13, 81, 82] можно ограничиться только линейным членом в разложении (4.4).

Оценка константы скорости туннельного перехода (4.5) справедлива только, если межмолекулярные колебания можно считать классическими, т.е. в области достаточно высоких температур, близких к дебаевской температуре. При низких температурах решетка твердого тела является квантовой динамической системой, и ее следует учитывать равноправно с внутримолекулярной подсистемой. Последовательный расчет константы скорости твердофазной туннельной реакции показал, что ее величина и температурная зависимость во многом определяются фоновым спектром твердого тела, а низкотемпературный предел соответствует температуре замораживания межмолекулярных колебаний [66].

В настоящее время модель твердофазной реакции, учитывающая влияние межмолекулярных колебаний на параметры потенциального барьера, становится общепринятой. Помимо перечисленных выше, имеется цикл работ, выполненный Овчинниковым и Бендерским с сотр. [125–127], особый интерес представляет рассмотрение роли фазовых переходов в протекании химических реакций [127]. В статьях Мак-Киннона и Харда [128], а также Зибранда, Вильдмана и Згирского [129] проводится сопоставление механизма температурной зависимости, обусловленного заселением высших колебательных уровней туннелирующей частицы [13], с механизмом, предложенным в работе [63], и отдается предпочтение последнему. Особо подчеркивается экспериментальное подтверждение предсказанной в [63], линейной зависимости от температуры логарифма константы скорости. Близкая по физическому смыслу модель элементарного акта переноса протона рассматривалась Кришталиком [130]. В работе Иванова и Кожушнера

[131] рассмотрены эффекты неадиабатичности, возникающие при учете влияния межмолекулярных колебаний на скорость туннельного переноса атома в твердом теле.

Отметим, что учет сближения реагентов в задаче о туннелировании, применительно к газофазным реакциям, проводился в работах Георга и Миллера [102], Маркуса и Колтрина [132], а также Алткорном и Шацем [133]. Было показано, что при низких температурах предпочтительной является траектория, не совпадающая с координатой реакции. Более выгодным оказывается "срезать угол" и пройти под барьером, причем вид траектории зависит от энергии относительного движения реагентов. Эта модель, учитывающая сближение реагентов, была использована Овчинниковой [64] для объяснения закономерностей туннельных реакций в твердой фазе.

Химические превращения, происходящие в результате туннельных переходов частиц, не являются единственным проявлением туннельных эффектов в химической кинетике. Как известно, вид и форма спектров ЭПР в значительной мере зависят от молекулярных движений, если их частоты сравнимы с соответствующими расщеплениями в спектре. В случае, когда частота движений меньше расщепления, обусловленного различными пространственными положениями, молекулы и их фрагменты можно рассматривать как неподвижные.

Частота классического движения зависит от температуры по активационному закону, и, казалось бы, понижая температуру, можно затормозить все молекулярные движения в твердом теле. Однако в ряде случаев это сделать не удастся из-за возникновения в изучаемой системе туннельных переходов, частота которых остается конечной и при нулевой температуре. Более того, квантовые движения могут привести к спектрам ЭПР, отличным от случаев неподвижных и классически движущихся частиц. Так, в работе [134] была отмечена возможность применения радиоспектроскопических методов для наблюдения динамической делокализации частиц в химических системах.

Таким образом, интерпретация спектров ЭПР — одного из самых мощных методов физико-химических исследований — в ряде случаев оказывается невозможной без учета туннельных вращений.

Наиболее ярко квантовое движение ядер проявляется в спектрах ЭПР радикалов, содержащих метильные группы. Теории квантового вращения одной метильной группы и его влияния на спектр ЭПР была развита Фридом [135]; теория строится на основании модели, согласно которой происходит вращение жесткой симметричной метильной группы в потенциальном поле, создаваемом остальной частью радикала и окружением.

В дальнейшем проводились различные обобщения теории Фрида; в частности, рассматривались такие вопросы, как вращение нежесткой несимметричной метильной группы, проявление в спектрах ЭПР анизотропии сверхтонкого взаимодействия и релаксации метильной группы. Большой интерес представляет развитие теории квантового коррелированного вращения двух метильных групп и его влияние на спектр ЭПР [136].

К сожалению, в настоящее время отсутствует сколько-нибудь подробный обзор основных результатов по вращению метильных групп и роли этих вращений при интерпретации спектров и релаксации в магнитном резонансе, в котором нашли бы отражение разные точки зрения на взаимосвязь квантового и классического вращений, обсуждавшиеся в литературе.

КОНСТАНТА СКОРОСТИ ТВЕРДОФАЗНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ. ВЛИЯНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОЛЕБАНИЙ

В третьей главе проводится последовательное изложение математического аппарата для описания химических реакций и других безызлучательных переходов в твердом теле. Предлагаемый аппарат близок к используемому в обычной теории безызлучательных переходов, но в отличие от последнего позволяет выйти за рамки приближения Франка–Кондона, которое неприменимо при рассмотрении переноса тяжелых частиц.

Изложение начинается с обсуждения модели твердофазной химической реакции, дается вывод формул для констант скоростей в случае неадиабатического и адиабатического переходов. Проводится обоснование двойного адиабатического приближения, в котором ядерная подсистема разбивается на две: быструю (внутримолекулярные колебания) и медленную (межмолекулярные колебания), и приводятся критерии его применимости.

Получено выражение для константы скорости перехода в двойном адиабатическом приближении с учетом осцилляций параметров потенциального барьера при межмолекулярных колебаниях, реорганизации среды и передачи энергии в межмолекулярные колебания. Рассматриваются два возможных случая: когда конечное внутримолекулярное состояние является дискретным и когда оно принадлежит непрерывному спектру.

Далее проводится исследование температурной зависимости константы скорости для различных моделей твердого тела. Прослеживается переход от туннельного механизма переноса частицы к активационному.

Обсуждается роль ангармонизма межмолекулярных колебаний в элементарном акте твердофазной химической реакции.

Особое внимание уделяется переносу заряда в твердой фазе. Здесь также подчеркивается важность учета динамических свойств потенциального барьера.

Рассматривается вопрос о роли ориентационных колебаний решетки твердого тела, которые наряду с трансляционными могут вызывать осцилляции параметров потенциального барьера, преодолеваемого частицей при переходе.

§ 3.1. МОДЕЛЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ. НЕАДИАБАТИЧЕСКИЕ И АДИАБАТИЧЕСКИЕ ПЕРЕХОДЫ

Подобно тому как это делали в работах [1, 2], химическую реакцию будем рассматривать как безызлучательный переход частицы с терма начального связывающего состояния ϵ_i на терм конечного состояния ϵ_f , который может быть как связывающим (рис. 3.1, а), так и отталкивательным (рис. 3.1, б). Термы начального и конечного состояний получаются при решении уравнения Шредингера с гамильтонианом электронно-ядерной системы H_2 в пренебрежении кинетической энергией ядер (адиабатичес-

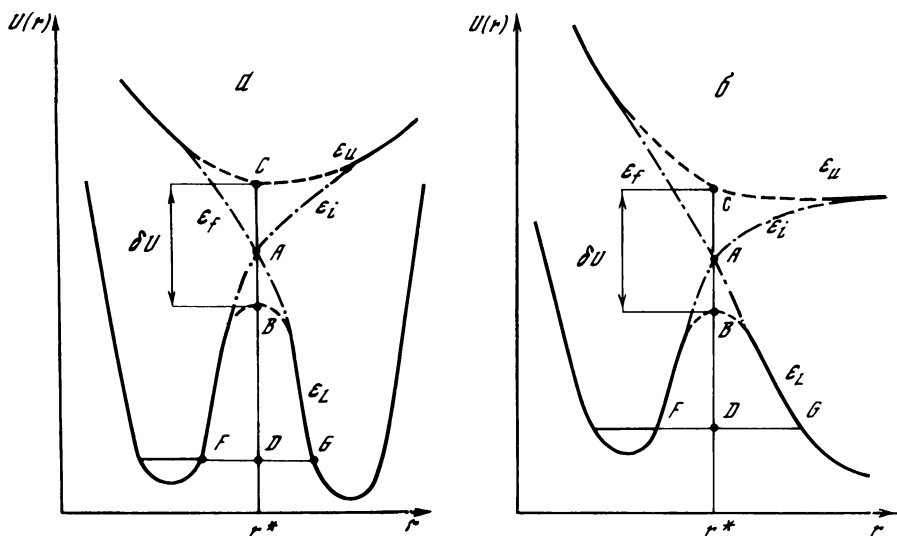


Рис. 3.1. Схема электронных термов в системе реагирующих молекул. Сплошные и пунктирные линии изображают нижний (ϵ_i) и верхний (ϵ_u) адиабатические термы. Сплошные и штрихпунктирные линии соответствуют диабатическим термам начального (ϵ_i) и конечного (ϵ_f) состояний системы.

кое приближение) и взаимодействием между термами:

$$H_e^0 \Psi(\rho, r) = \epsilon(r) \Psi(\rho, r), \quad H_e^0 = T_e + U_e. \quad (1.1)$$

Здесь ρ, r — координаты электронной и ядерной подсистем; T_e — оператор кинетической энергии электронов; $U_e(\rho, r)$ — потенциальная энергия всей системы.

Как известно, собственные значения уравнения (1.1) и являются термами начального ($\epsilon_i(r)$) и конечного ($\epsilon_f(r)$) состояний. Им соответствуют электронные волновые функции $\Psi_{i, f}(\rho, r)$. При учете взаимодействия термов между собой или с окружением (V) в области, близкой к точке пересечения кривых $\epsilon_i(r)$ и $\epsilon_f(r)$, волновые функции электронной подсистемы можно искать в виде линейной комбинации функций Ψ_i, Ψ_f . Подстановка этой линейной комбинации в уравнение Шредингера с гамильтонианом

$$H_e = H_e^0 + V \quad (1.2)$$

приводит к секулярному уравнению для определения адиабатических термов системы. Решения секулярного уравнения имеют вид

$$\epsilon_{L, I} = \frac{1}{2} [H_{ii}^e + H_{ff}^e \pm \sqrt{(H_{ii}^e - H_{ff}^e)^2 + 4(H_{fi}^e)^2}], \quad (1.3)$$

$$H_{ij}^e = \int d\rho \Psi_i^* H_e \Psi_j.$$

В дальнейшем будут использоваться действительные волновые функции, поэтому матричные элементы можно записывать, опуская знак комплексного сопряжения.

Верхний и нижний адиабатические термы $\epsilon_u(\mathbf{r})$, $\epsilon_l(\mathbf{r})$ изображены на рис. 3.1. Как следует из выражения (1.3), пересекающиеся термы $\epsilon_i(\mathbf{r})$ и $\epsilon_f(\mathbf{r})$ расщепляются и переходят в непересекающиеся термы $\epsilon_u(\mathbf{r})$ и $\epsilon_l(\mathbf{r})$ [3]. Этим термам соответствуют электронные волновые функции Ψ_u , Ψ_l . Величина расщепления термов δU равна удвоенному обменному интегралу:

$$\delta U = 2H_{fi}^e(\mathbf{r}^*). \quad (1.4)$$

Характер перехода (неадиабатический или адиабатический) зависит от того, успевает или не успевает электронная подсистема перестроиться за время перехода частицы из начального состояния в конечное. Время перехода (следует отличать время перехода от времени ожидания перехода, которое равно обратной величине вероятности перехода в единицу времени) определяется расстоянием между термами FG и скоростью частицы, которая, в свою очередь, зависит от высоты потенциального барьера и массы частицы M :

$$v_0 = \sqrt{2 [E - \epsilon_{i,f}(\mathbf{r}^*)] / M}. \quad (1.5)$$

Здесь E , v_0 – энергетический уровень и скорость частицы. Для надбарьерных переходов скорость действительная, а для подбарьерных – мнимая.

Время, необходимое на перестройку электронной подсистемы, определяется соотношением между высотой потенциального барьера, который преодолевает частица BD (точнее, разностью между энергией в точке пересечения термов ϵ_i , ϵ_f и энергией начального состояния (AD)), и величиной расщепления термов BC .

Если расщепление мало по сравнению с высотой барьера ($BC \ll BD$) и частица проходит область квазипересечения термов с достаточной скоростью (более точный критерий будет приведен ниже), то электронная подсистема перестроиться не успевает. При этом ядерная подсистема вначале движется по терму ϵ_i , а затем происходит переход (неадиабатический) на терм ϵ_f , в качестве электронных волновых функций начального и конечного состояний следует использовать функции Ψ_i , Ψ_f .

В случае, когда величина расщепления термов велика, а модуль величины скорости частицы под барьером мал, электронная подсистема успевает перестроиться, и переход происходит адиабатически по терму $\epsilon_l(\mathbf{r})$. Начальное и конечное состояния электронной подсистемы описываются одной и той же волновой функцией $\Psi_l(\boldsymbol{\rho}, \mathbf{r})$. Что касается ядерных волновых функций начального и конечного состояний, то они не являются решениями уравнения Шредингера с потенциальной энергией $\epsilon_l(\mathbf{r})$, а описывают локализацию частицы в левой и правой ямах (рис. 3.1, *а*) или локализацию в левой потенциальной яме и справа от барьера (см. рис. 3.1, *б*).

Таким образом, расчет константы скорости адиабатических и неадиабатических переходов производится различным образом. Характер перехода определяется величиной безразмерного параметра [4]:

$$\xi_0 = \frac{2\pi \delta U^2}{\hbar |v_0| |F_i - F_f|}. \quad (1.6)$$

Здесь F_i , F_f – наклоны термов $\epsilon_{i,f}$ в точке пересечения; так как F_i и F_f

имеют разные знаки: $F_i > 0$, $F_f < 0$, то их разность $|F_i - F_f| = |F_i| + |F_f|$ и, следовательно, в нуль не обращается. Если $\xi_0 \ll 1$, то переход неадиабатический, а при $\xi_0 \gg 1$ адиабатический. Критерий справедлив в случае как действительной, так и мнимой скорости [5].

Как правило, неадиабатическими являются переходы между такими термами, расщепление которых мало. Поэтому реакции с изменением электронного спина системы относятся к неадиабатическим, так как величина расщепления в этом случае определяется слабым спин-орбитальным взаимодействием. Если спин и симметрия электронной подсистемы в реакции не меняются, то расщепление термов обычно велико и реакция носит адиабатический характер.

§ 3.2. КОНСТАНТА СКОРОСТИ НЕАДИАБАТИЧЕСКОГО ПЕРЕХОДА

Эволюция электронно-ядерной системы описывается временным уравнением Шредингера:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\rho, r, t)}{\partial t} = (T_{\text{я}} + H_e) \Psi(\rho, r, t). \quad (2.1)$$

Здесь $T_{\text{я}}$ — оператор кинетической энергии ядерной подсистемы.

В случае неадиабатического перехода волновую функцию системы можно представить в виде линейной комбинации электронных волновых функций начального и конечного состояний с коэффициентами, зависящими от времени и координат ядер:

$$\Psi(\rho, r, t) = u_i(r, t) \Psi_i(\rho, r) + u_f(r, t) \Psi_f(\rho, r). \quad (2.2)$$

Подставляя выражение (2.2) в уравнение (2.1), приходим к уравнению

$$i\hbar (\dot{u}_i \Psi_i + \dot{u}_f \Psi_f) - (T_{\text{я}} + H_e) (u_i \Psi_i + u_f \Psi_f) = 0. \quad (2.3)$$

Умножая уравнение (2.3) слева на электронные волновые функции Ψ_i , Ψ_f и интегрируя по электронным координатам, получаем систему уравнений для определения коэффициентов u_i и u_f :

$$\left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - (T_{\text{я}} + H_{ii}^e + \Lambda_{ii}) \right] u_i - (H_{if}^e + \Lambda_{if}) u_f = 0, \quad (2.4)$$

$$\left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - (T_{\text{я}} + H_{ff}^e + \Lambda_{ff}) \right] u_f - (H_{fi}^e + \Lambda_{fi}) u_i = 0,$$

$$\Lambda_{ij} = \int d\rho \Psi_i [T_{\text{я}}, \Psi_j], \quad (2.4)$$

где $[a, b]$ обозначает коммутатор величин a и b .

Решения системы (2.4) ищем в виде

$$u_i(r, t) = a_i(t) u_i^0(r) \exp[-iE_i^0 t/\hbar], \quad (2.5)$$

$$u_f(r, t) = \sum_f a_f(t) u_f^0(r) \exp[-iE_f^0 t/\hbar],$$

где $u_{i,f}^0(r)$, $E_{i,f}^0$ — это собственные функции и значения операторов

$$H_i^{\text{я}} = T_{\text{я}} + H_{ii}^e + \Lambda_{ii}, \quad H_f^{\text{я}} = T_{\text{я}} + H_{ff}^e + \Lambda_{ff}. \quad (2.6)$$

Следовательно, $u_{i,f}^0(\mathbf{r})$ являются волновыми функциями начального и конечного состояний ядерной подсистемы. Переход между этими состояниями вызывается возмущением

$$U = H_{if}^e + \Lambda_{if}. \quad (2.7)$$

Потенциальная энергия подсистемы в начальном и конечном состояниях отличается от термов $\epsilon_{i,f}(\mathbf{r})$, которые получаются при решении уравнения (1.1). Уточнение связано с учетом неадиабатичности системы и возмущения V (см. формулу (1.2)). Точно так же и расщепление термов уже не будет определяться выражением (1.4), а равно

$$\delta U' = 2 (H_{if}^e(\mathbf{r}^*) + \Lambda_{if}(\mathbf{r}^*)). \quad (2.8)$$

Следует отметить, что указанные поправки к потенциальной энергии обычно невелики, однако они могут оказаться существенными вследствие весьма сильной зависимости величины константы скорости перехода от параметров потенциального барьера.

Система уравнений для величин $a_i(t)$ и $a_f(t)$ имеет вид

$$i\hbar \dot{a}_i = \sum_f \langle u_i^0 | U | u_f^0 \rangle a_f \exp [-i \Delta E_{fi} t / \hbar], \quad (2.9)$$

$$i\hbar \dot{a}_f = \langle u_f^0 | U | u_i^0 \rangle a_i \exp [i \Delta E_{fi} t / \hbar],$$

$$\Delta E_{fi}^0 = E_f^0 - E_i^0, \quad a_i(0) = 1, \quad a_f(0) = 0.$$

Аналогичные уравнения получаются в квантовой электродинамике при введении естественной ширины линии. Эта система сводится к интегро-дифференциальному уравнению [6], которое может быть решено методом Лапласа.

Система (2.9) имеет решения:

$$a_i(t) = \exp [-\gamma t / 2 - i \Delta E_i t / \hbar], \quad (2.10)$$

$$a_f(t) = \frac{\langle u_f^0 | U | u_i^0 \rangle}{\Delta E_{fi} - \Delta E_L + i\hbar\gamma/2} \left\{ \exp [i (\Delta E_{fi} - \Delta E_L) t / \hbar - \gamma t / 2] - 1 \right\},$$

$$\gamma = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_f |\langle u_f^0 | U | u_i^0 \rangle|^2 \delta(E_f^0 - E_i^0), \quad (2.10')$$

$$\Delta E_L = - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{|\langle u_f^0 | U | u_i^0 \rangle|^2 \rho(E_f^0)}{\Delta E_{fi}^0} dE_f^0.$$

Здесь $\rho(E_f^0)$ — плотность конечных состояний ядерной подсистемы; энергетическому сдвигу ΔE_L в квантовой электродинамике соответствует так называемый лэмбовский сдвиг; \int обозначает главное значение интеграла.

Используя решения (2.10), получаем, что вероятность найти систему в начальном состоянии равна

$$|a_i(t)|^2 = \exp [-\gamma t], \quad (2.11)$$

поэтому величина γ есть вероятность (в единицу времени) перехода частицы из начального состояния термина ϵ_i на терм ϵ_f .

Рассмотрим выражение для γ подробнее. Если возмущение U , вызывающее переход, слабо зависит от координат ядерной подсистемы, то в формулу (2.10') можно подставить значение U в точке квазипересечения начального и конечного термов. Величину $U(r^*)$ выносим за знак интегрирования по ядерным координатам и, воспользовавшись соотношениями (2.7) и (2.8), получаем

$$\gamma = \frac{\pi}{2\hbar} \sum_f (\delta U')^2 |\langle u_f^0 | u_i^0 \rangle|^2 \delta(E_f - E_i). \quad (2.12)$$

Формула (2.12) определяет вероятность в единицу времени перехода лишь из одного начального состояния, которое описывается волновой функцией u_i^0 . Для того чтобы перейти к константе скорости перехода, необходимо усреднить выражение (2.12) по начальным состояниям системы:

$$K = \frac{\pi}{2\hbar} \text{Av}_i \sum_f (\delta U')^2 |\langle u_f^0 | u_i^0 \rangle|^2 \delta(E_f - E_i). \quad (2.13)$$

Здесь Av_i означает усреднение по начальным состояниям.

Таким образом, константа скорости неадиабатического перехода зависит от произведения фактора Франка—Кондона ($|\langle u_f^0 | u_i^0 \rangle|^2$) на квадрат величины расщепления адиабатических термов (расщепление термов во многих случаях определяется величиной электронного обменного интеграла).

Как правило, константы скорости релаксационных процессов гораздо больше вероятности (в единицу времени) перехода частицы между начальным и конечным термами (т.е. ядерная подсистема приходит в равновесие гораздо быстрее, нежели происходит переход частицы). Поэтому распределение ядерной подсистемы по энергетическим уровням можно считать равновесным и проводить усреднение, используя распределение Гиббса.

Отметим, что величина перекрытия волновых функций ядерной подсистемы, определяющая значение константы скорости, зависит от того, из какого состояния происходит переход, а вероятность найти систему в определенном энергетическом состоянии определяется температурой. Это и приводит к температурной зависимости константы скорости перехода.

§ 3.3. КОНСТАНТА СКОРОСТИ АДИАБАТИЧЕСКОГО ПЕРЕХОДА

Если параметр $\xi_0 \gg 1$ (см. формулу (1.6)), то при прохождении частицей области квазипересечения термов электронная подсистема успевает перестроиться, и переход из одной потенциальной ямы в другую происходит по нижнему двухъямному терму (см. рис. 3.1). Волновая функция электронной подсистемы не меняется при переходе и удовлетворяет уравнению Шредингера с гамильтонианом (1.2):

$$H_e \Psi_I(\rho, r) = \epsilon_I(r) \Psi_I(\rho, r). \quad (3.1)$$

Так же как и в случае неадиабатического перехода, волновую функцию всей системы следует искать в виде линейной комбинации электронных

волновых функций Ψ_I и Ψ_u , отвечающих движению ядерной подсистемы по термам ϵ_I и ϵ_u соответственно. Однако если переход происходит адиабатически, то это означает, что верхний терм находится значительно выше нижнего и примесью волновой функции Ψ_u можно пренебречь, следовательно, волновую функцию электронно-ядерной системы ищем в виде

$$\Psi(\rho, r, t) = u(r, t) \Psi_I(\rho, r). \quad (3.2)$$

Подставим волновую функцию (3.2) во временное уравнение Шредингера (2.1), далее домножим полученное уравнение слева на $\Psi_I(\rho, r)$ и, интегрируя по электронным координатам, находим:

$$(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - H_{я}) u(r, t) = 0, \quad H_{я} = T_{я} + \epsilon_I(r) + \Lambda_{II}. \quad (3.3)$$

Здесь Λ_{II} — диагональный матричный элемент оператора неадиабатичности (2.4), в дальнейшем мы будем включать его в определение $\epsilon_I(r)$.

Если в начальный момент времени частица локализована в левой потенциальной яме и ядерная подсистема описывается волновой функцией u_l , то в дальнейшем частица может перейти в правую потенциальную яму и будет характеризоваться ядерной волновой функцией u_r . Ясно, что u_l и u_r не являются собственными функциями гамильтониана $H_{я}$, так как в этом случае начальное и конечное состояния были бы стационарными и никаких переходов в системе не происходило бы. Точнее, переход мог бы осуществляться, но только за счет внешних возмущений, перемешивающих эти состояния (см. также § 1.4).

Выберем волновые функции u_l и u_r ортонормированными, тогда $u(r, t)$ можно записать в виде разложения:

$$\begin{aligned} u(r, t) &= a_l(t) u_l(r) \exp[-i H_{ll}^{\pi} t/\hbar] + \\ &+ \sum_f a_2(t) u_r(r) \exp[-i H_{rr}^{\pi}/\hbar], \end{aligned} \quad (3.4)$$

$$H_{aa}^{\pi} = \langle a | H_{я} | a' \rangle.$$

Здесь проводится суммирование по всем возможным состояниям ядерной подсистемы при нахождении частицы в правой потенциальной яме.

Подставим выражение (3.4) в уравнение (3.3), домножим полученное уравнение слева поочередно на волновые функции $u_l(r)$, $u_r(r)$ и, интегрируя по ядерным координатам, найдем систему уравнений для определения коэффициентов $a_l(t)$ и $a_r(t)$:

$$\begin{aligned} i\hbar \dot{a}_l &= \sum_f H_{lf}^{\pi} a_2 \exp[-i E_{rl} t/\hbar], \\ i\hbar \dot{a}_r &= H_{rr}^{\pi} a_r \exp[i E_{rl} t/\hbar], \\ E_{rl} &= H_{rr}^{\pi} - H_{ll}^{\pi}, \quad a_l(0) = 1, \quad a_r(0) = 0. \end{aligned} \quad (3.5)$$

При получении уравнений (3.5) учтено, что гамильтониан ядерной подсистемы $H_{я}$ в области левой ямы близок к гамильтониану, которому соответствует волновая функция $u_l(r)$, а в области правой ямы — гамильтониану, которому соответствует волновая функция $u_r(r)$.

Решения системы уравнений (3.5) по виду совпадают с решениями системы уравнений (2.9), и для вероятности найти частицу в левой яме получаем:

$$|a_l(t)|^2 = \exp[-\gamma t], \quad (3.6)$$

$$\gamma = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_f |H_{lr}^a|^2 \delta(E_l - E_r), \quad (3.6')$$

$$E_l = H_{ll}^a, \quad E_r = H_{rr}^a.$$

Как и при нахождении константы скорости неадиабатического перехода (2.13), в рассматриваемом случае вероятность в единицу времени γ следует усреднить по начальным состояниям системы:

$$K = \frac{2\pi}{\hbar} \text{Av}_i \sum_f |H_{lr}^a|^2 \delta(E_l - E_r). \quad (3.7)$$

Для того чтобы вычислить матричный элемент перехода H_{lr}^a , введем наряду с волновыми функциями u_l , u_r еще пару ортонормированных функций u_1 , u_2 , которые являются решениями уравнения Шредингера с гамильтонианом H_a :

$$H_a u_{1,2}(\mathbf{r}) = E_{1,2} u_{1,2}(\mathbf{r}). \quad (3.8)$$

При вычислении матричного элемента H_{lr}^a из всех степеней свободы ядерной подсистемы в этом параграфе будем учитывать только движение частицы, совершающей переход. В дальнейшем будет показано, что для вычисления константы скорости перехода понадобится знание величины именно такого матричного элемента и его зависимости от остальных координат ядерной подсистемы.

Пары функций u_l , u_r и u_1 , u_2 вследствие ортонормированности связаны между собой соотношением

$$u_1 = au_l - bu_r, \quad u_2 = bu_l + au_r, \quad a^2 + b^2 = 1. \quad (3.9)$$

Действуя аналогично [3, 7], где матричный элемент H_{lr}^a вычислялся для симметричных потенциальных ям, воспользуемся тем, что волновая функция u_l является приближенным решением уравнения Шредингера (3.8) в области левой потенциальной ямы ($r < r^*$), а u_r — в области правой ($r > r^*$). Уравнения для $u_l(\mathbf{r})$ и $u_1(\mathbf{r})$ имеют вид

$$\frac{\hbar^2}{2M} u_l'' + [E_l - \epsilon_l(\mathbf{r})] u_l \approx 0 \quad \text{при } -\infty < r < r^*, \quad (3.10)$$

$$\frac{\hbar^2}{2M} u_1'' + [E_1 - \epsilon_l(\mathbf{r})] u_1 = 0 \quad \text{при } -\infty < r < \infty.$$

Далее умножим первое уравнение слева на u_1 , а второе — на u_l и вычтем одно из другого. Интегрируя полученное равенство от $-\infty$ до r^* , находим

$$\frac{\hbar^2}{2M} (u_1 u_l' - u_1' u_l) \Big|_{-\infty}^{r^*} = (E_1 - E_l) \int_{-\infty}^{r^*} u_1 u_l dr. \quad (3.11)$$

Если в соотношение (3.11) подставить u_1 , выраженное через u_l , u_r (см. уравнение (3.9)), то получим уравнение, связывающее a и b :

$$\frac{\hbar^2}{2M} (u_r u_l' - u_l u_r') \Big|_{r=r^*} = (E_l - E_1) \frac{a}{b}. \quad (3.12)$$

Второе уравнение, устанавливающее связь между a и b , получаем, подставляя в уравнение Шредингера (3.8) выражение для u_1 (3.9), умножая слева на u_l и интегрируя по всему пространству:

$$H_{lr}^{\pi} = (E_r - E_1) \frac{a}{b}. \quad (3.13)$$

Приравнявая левые части равенств (3.12) и (3.13), приходим к выражению для матричного элемента H_{lr}^{π} :

$$H_{lr}^{\pi} = - \frac{\hbar^2}{2M} (u_l u_r' - u_l' u_r) \Big|_{r=r^*}. \quad (3.14)$$

Простой вид матричный элемент H_{lr}^{π} приобретает, если для функций u_l и u_r использовать квазиклассическое приближение и считать, что энергетические уровни и циклические частоты колебаний частицы в левой и правой ямах совпадают:

$$H_{lr}^{\pi} = \frac{\hbar\omega}{2\pi} \exp \left\{ - \frac{1}{\hbar} \int_{r_1^*}^{r_2^*} dr \sqrt{2M [\epsilon_l(r) - E_l]} \right\}. \quad (3.15)$$

Здесь $r_{1,2}^*$ — границы потенциального барьера, который преодолевает частица (см. рис. 3.1, а); ω — циклическая частота колебаний частицы в потенциальных ямах.

Если предположить, что в правой потенциальной яме, как и в случае осциллятора, плотность состояния равна $1/\hbar\omega$, то, подставляя выражение (3.15) в формулу (3.6) и переходя от суммирования к интегрированию, для вероятности перехода в единицу времени получаем

$$\gamma = \frac{\omega}{2\pi} \exp \left\{ - \frac{2}{\hbar} \int_{r_1^*}^{r_2^*} dr \sqrt{2M [\epsilon_l(r) - E_l]} \right\}. \quad (3.16)$$

Выражение (3.16), так же как и формула (3.17) в главе 1, может быть представлено в виде формулы (3.18) из главы 1, что позволяет легко интерпретировать полученный результат. Вероятность перехода в единицу времени равна произведению частоты столкновений частицы с барьером на вероятность прохождения при одном столкновении. Аналогичные выражения могут быть получены для константы скорости перехода, когда конечное состояние принадлежит непрерывному спектру (см. рис. 3.1, б).

В заключение отметим, что константы скорости адиабатического и неадиабатического переходов могут быть записаны с помощью одной и той же формулы [8]

$$K = \frac{2\pi}{\hbar} \text{Av}_i \sum_f |\langle \varphi_f(\rho, r) | H | \varphi_i(\rho, r) \rangle|^2 \delta(E_f - E_i), \quad (3.17)$$

где H — гамильтониан всей системы; $\varphi_{i,f}$ — электронно-ядерные волновые функции начального и конечного состояний системы. В этом легко убедиться, если расписать гамильтониан системы как сумму электронного гамильтониана и оператора кинетической энергии ядер, после чего вычислить матричный элемент по электронным волновым функциям.

Для неадиабатического перехода

$$\langle \Psi_f | H | \Psi_i \rangle = H_{fi}^I + \Lambda_{fi} \equiv U, \quad (3.18)$$

что совпадает с оператором возмущения (2.7), вызывающим переход. При получении равенства (3.18) использовалась ортогональность волновых функций $\varphi_{i,f}$.

В случае адиабатического перехода $\Psi_i = \Psi_f = \Psi_I$ при использовании определения $H_{\text{я}}$ из (3.3) получаем

$$\langle \Psi_I | H | \Psi_I \rangle = H_{\text{я}}, \quad (3.19)$$

откуда следует совпадение выражений (3.7) и (3.17) .

§ 3.4. ДВОЙНОЕ АДИАБАТИЧЕСКОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

Как мы видели, для вычисления константы скорости перехода необходимо знать волновую функцию электронно-ядерной системы. В то же время решение (даже численное) уравнения Шредингера для систем, состоящих из большого числа частиц, которые необходимо рассматривать при изучении химических реакций в твердом теле, является весьма сложной проблемой. В этом параграфе мы остановимся на приближении, существенно упрощающем задачу. Речь пойдет о двойном адиабатическом приближении.

Обычное адиабатическое приближение (см., например, [9]) используется при рассмотрении широкого круга вопросов — в теории химической связи, физике твердого тела и т.п. Как известно, это приближение основывается на том, что вследствие большого различия масс скорости электронов намного превышают скорости ядер. Поэтому движение электронов можно рассматривать при неподвижных ядрах.

Для получения нулевого приближения в уравнении Шредингера всей системы следует пренебречь кинетической энергией ядер. Волновая функция и энергия электронной подсистемы зависят при этом от ядерных координат как от параметра.

Волновая функция всей системы может быть представлена в виде произведения электронной волновой функции на ядерную. В результате получается уравнение Шредингера для ядерной подсистемы, которое в качестве потенциальной энергии содержит энергию электронной подсистемы.

Следовательно, адиабатическое приближение позволяет разделить систему, состоящую из электронов и ядер, на две подсистемы: быструю и медленную. Возможность расщепления уровней для этих подсистем обеспечивается малостью частот колебаний ядер по сравнению с частотами, соответствующими движению электронов.

В ряде случаев и в движении ядер удастся выделить быструю и медлен-

ную подсистемы. Действительно, во многих веществах частоты внутримолекулярных колебаний существенно превышают частоты межмолекулярных колебаний, что указывает на возможность раздельного рассмотрения электронной, внутри- и межмолекулярной подсистем. При этом волновую функцию исследуемой системы $\Psi_{n,m,\nu}(\rho, \mathbf{r}, \mathbf{R})$ будем искать в виде суммы по всем квантовым числам от произведений трех волновых функций: $\Psi_n(\rho, \mathbf{r}, \mathbf{R})$, $\Psi_{n,m}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ и $\chi_{n,m,\nu}(\mathbf{R})$. Здесь n, m, ν и $\rho, \mathbf{r}, \mathbf{R}$ — соответственно квантовые числа и координаты электронной, внутри- и межмолекулярной подсистем.

Волновые функции Ψ_n и $\varphi_{n,m}$ удовлетворяют уравнениям

$$[T_e(\rho) + U(\rho, \mathbf{r}, \mathbf{R})] \Psi_n(\rho, \mathbf{r}, \mathbf{R}) = \epsilon(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \Psi_n(\rho, \mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (4.1')$$

$$[T_{\mathbf{r}}(\mathbf{r}) + \epsilon_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})] \varphi_{n,m}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \epsilon'_{n,m}(\mathbf{R}) \varphi_{n,m}(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (4.1'')$$

где $U(\rho, \mathbf{r}, \mathbf{R})$ — потенциальная энергия взаимодействия электронов и ядер; $T_{\mathbf{r}}(\mathbf{r})$ — оператор кинетической энергии внутримолекулярной подсистемы.

Подставляя волновую функцию $\psi_{n,m,\nu}(\rho, \mathbf{r}, \mathbf{R})$ в уравнение Шредингера с гамильтонианом

$$H = T_e(\rho) + T_{\mathbf{r}}(\mathbf{r}) + T_{\mathbf{R}}(\mathbf{R}) + U(\rho, \mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (4.2)$$

используя соотношения (4.1) и проводя стандартные преобразования, получаем систему уравнений для межмолекулярных волновых функций:

$$(T_{\mathbf{R}}(\mathbf{R}) + \epsilon'_{n,m}(\mathbf{R}) - E_{n,m,\nu}) \chi_{n,m,\nu}(\mathbf{R}) = \sum_{n',m} (\Lambda_{n,m;n',m}^e + \quad (4.3)$$

$$+ \Lambda_{n,m;n',m'}^{\mathbf{r}}) \chi_{n,m,\nu}(\mathbf{R}); \Lambda_{n,m;n',m'}^{\mathbf{r}} =$$

$$= - \int d\mathbf{r} \varphi_{n,m} [T_{\mathbf{r}}(\mathbf{r}), \varphi_{n,m}] \delta_{nn'},$$

$$\Lambda_{n,m;n',m'}^e = - \int d\rho d\mathbf{r} \varphi_{n,m} \varphi_{n',m'} \Psi_n [T_{\mathbf{r}}(\mathbf{r}) + T_{\mathbf{R}}(\mathbf{R}), \Psi_n],$$

где $T_{\mathbf{R}}(\mathbf{R})$ — оператор кинетической энергии межмолекулярной подсистемы.

Система уравнений (4.3) является точной, однако для получения решений необходимо сделать ряд упрощающих предположений. Одно из них заключается в использовании двойного адиабатического приближения, согласно которому можно пренебречь операторами неадиабатичности $\Lambda_{n,m;n',m'}^e$ и $\Lambda_{n,m;n',m'}^{\mathbf{r}}$. Малость первого из них обеспечивает применимость обычного адиабатического приближения (далее в этом параграфе мы не будем останавливаться на доказательстве справедливости обычного адиабатического приближения и сразу положим $\Lambda_{n,m;n',m'}^e = 0$), если и второй оператор оказывается малым, то межмолекулярную подсистему можно считать медленной по отношению к внутримолекулярной. В этом случае система связанных уравнений (4.3) расщепляется, и мы приходим к независимым уравнениям для определения волновых функций межмолекулярной подсистемы:

$$[T_{\mathbf{R}}(\mathbf{R}) + \tilde{\epsilon}_{n,m}(\mathbf{R}) - E_{n,m,\nu}^0] \chi_{n,m,\nu}(\mathbf{R}) = 0. \quad (4.4)$$

В уравнениях (4.4) диагональные члены оператора неадиабатичности включены в определение потенциальной энергии $\tilde{\epsilon}_{n,m}$:

$$\Lambda_{n,m;n',m'}^{\pi} = - \left\{ \int d\mathbf{r} \varphi_{n,m} T_{\pi}(\mathbf{R}) \varphi_{n',m'} - \sum_j \frac{\hbar^2}{2M_j} \int d\mathbf{r} \varphi_{n,m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_j} \times \right. \\ \left. \times \varphi_{n',m'} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_j} \right\} \delta_{nn'}, \quad (4.5)$$

а так как $n = n'$, то вследствие того, что функции $\varphi_{n,m}$ нормированы ($\int d\mathbf{r} \varphi_{n,m}^2 = \text{const}$), второе слагаемое в формуле (4.5) при $m = m'$ равно нулю. Здесь M_j , \mathbf{R}_j — масса и координата соответствующей молекулы среды. Следовательно,

$$\tilde{\epsilon}_{n,m}(\mathbf{R}) = \epsilon'_{n,m}(\mathbf{R}) + \int d\mathbf{r} \varphi_{m,n} T_{\pi}(\mathbf{R}) \varphi_{m,n}.$$

Используя теорию возмущений, можно найти поправки к решениям уравнений (4.4), которые должны быть малыми по сравнению с адиабатическими решениями. Легко показать, что двойное адиабатическое приближение справедливо, если

$$|\langle \chi_{n,m,\nu} | \Lambda_{n,m;n',m'}^{\pi} | \chi_{n',m',\nu'} \rangle| \ll |E_{n,m,\nu}^0 - E_{n',m',\nu'}^0|. \quad (4.6)$$

Оценим матричный элемент оператора неадиабатичности и, используя неравенство (4.6), найдем условия, которым должны удовлетворять параметры исследуемой системы, чтобы было справедливо двойное адиабатическое приближение. Согласно формуле (4.5)

$$\langle \chi_{n,m,\nu} | \Lambda_{n,m;n',m'}^{\pi} | \chi_{n',m',\nu'} \rangle = \int d\mathbf{r} d\mathbf{R} \chi_{n,m,\nu} \chi_{n',m',\nu'} \varphi_{n,m} \times \\ \times T_{\pi}(\mathbf{R}) \varphi_{n',m'} + \sum_j \frac{\hbar^2}{M_j} \int d\mathbf{r} d\mathbf{R} \varphi_{n,m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_j} \varphi_{n',m'} \chi_{n,m,\nu} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_j} \chi_{n',m',\nu'}. \quad (4.7)$$

Из соотношения (4.7) следует, что для проведения оценки необходимо знать значения производных функций $\varphi_{n,m}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ и $\chi_{n,m,\nu}(\mathbf{R})$ по межмолекулярной координате. Характерное расстояние, на котором волновая функция, соответствующая межмолекулярным колебаниям, меняется на величину порядка самой себя, равно

$$d_R = \sqrt{\hbar/M\omega_R},$$

поэтому для оценки можно считать, что

$$\int d\mathbf{R} \chi_{n,m,\nu}(\mathbf{R}) \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \chi_{n',m',\nu'}(\mathbf{R}) \simeq \sqrt{M\omega_R/\hbar}, \quad (4.8)$$

где ω_R — характерная частота межмолекулярных колебаний.

Что касается внутримолекулярной волновой функции, то аналогично (4.8) можно оценить ее производную по внутримолекулярной координате

$$\int d\mathbf{r} \varphi_{n,m}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \varphi_{n',m'}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \simeq \sqrt{M_r \omega_r/\hbar}, \quad (4.9)$$

где M_r , ω_r — масса и частота осциллятора, соответствующего внутримолекулярной координате, по которой проводилось дифференцирование.

Соотношение (4.9) позволяет получить оценку производной функции $\varphi_{n,m}(r, R)$ по межмолекулярной координате, если знать, от какой комбинации внутри- и межмолекулярных координат зависит волновая функция внутримолекулярной подсистемы. Для этого рассмотрим два связанных осциллятора, потенциальная энергия которых может быть представлена в виде

$$\epsilon(r, R) = \frac{\gamma_r}{2}(r - r_0)^2 + \frac{\gamma_R}{2}(R - R_0)^2 + \gamma_0(r - r_0)(R - R_0). \quad (4.10)$$

Здесь r_0, R_0 и γ_r, γ_R — равновесные значения координат и упругие постоянные для внутри- и межмолекулярной подсистем; γ_0 — константа связи внутри- и межмолекулярных колебаний. Величина γ_0 в общем случае зависит от взаимодействия молекул в системе, однако для оценки можно получить $\gamma_0 \approx \gamma_R$. Действительно, потенциальная энергия (4.10) соответствует модели, изображенной на рис. 3.2. При этом $\gamma_r = \gamma_1 + \gamma_2$, $\gamma_R = \gamma_2$, а константа связи $\gamma_0 = \gamma_2/2 = \gamma_R/2$.

Диагонализируя потенциальную энергию (4.10)

$$\epsilon(r, R) = \frac{\gamma_r}{2} \left[r - r_0 + \frac{\gamma_0}{\gamma_r} (R - R_0) \right]^2 + \frac{1}{2} \left(\gamma_R - \frac{\gamma_0^2}{\gamma_r} \right) (R - R_0)^2$$

и подставляя ее в уравнение (4.1''), находим, что аргумент волновой функции $\varphi_{n,m}$ имеет вид

$$r - r_0 + \frac{\gamma_0}{\gamma_r} (R - R_0). \quad (4.11)$$

Из выражения (4.11) следует, что для производной внутримолекулярной волновой функции по межмолекулярной координате имеет место следующее соотношение:

$$\frac{\partial}{\partial R} \varphi_{n,m}(r, R) = \frac{\gamma_0}{\gamma_r} \frac{\partial}{\partial r} \varphi_{n,m}(r, R), \quad (4.12)$$

откуда сразу получается оценка матричного элемента оператора неадиабатичности (4.7):

$$\begin{aligned} & \langle \chi_{n,m,v} | \Lambda_{n,m;n',m'}^{\mathbf{r}} | \chi_{n',m',v'} \rangle \simeq \\ & \simeq \hbar \omega_r \frac{\gamma_0}{2\gamma_r} \left\{ \frac{\gamma_0 M_r}{\gamma_r M} + 2 \sqrt{\frac{M_2 \omega_R}{M \omega_r}} \right\}. \end{aligned} \quad (4.13)$$

Учитывая также, что при $m \neq m'$

$$|E_{n,m} - E_{n,m'}| \geq \hbar \omega_r,$$

неравенство (4.6) можно переписать в виде [10]

$$\frac{1}{2} \frac{\gamma_0}{\gamma_r} \left\{ \frac{\gamma_0 M_r}{\gamma_r M} + 2 \sqrt{\frac{M_r \omega_r}{M \omega_r}} \right\} \ll 1. \quad (4.14)$$

Таким образом, если масса частицы, совершающей переход, гораздо меньше масс молекул среды или жесткость внутримолекулярной подсистемы существенно превышает жесткость межмолекулярной подсистемы, то двойное адиабатическое приближение применимо и волновую функцию системы можно представить в виде произведения:

$$\Psi_{n,m,\nu}(\rho, r, R) = \Psi_n(\rho, r, R) \Psi_{n,m}(r, R) \chi_{n,m,\nu}(R). \quad (4.15)$$

Следует иметь в виду, что условие (4.14) обеспечивает только справедливость записи волновой функции всей системы в виде произведения

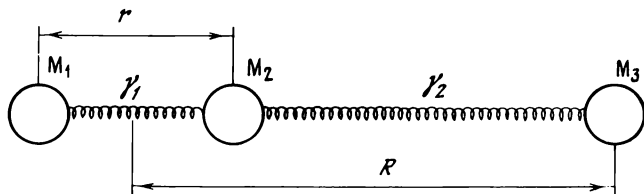


Рис. 3.2. Схема, иллюстрирующая слабое взаимодействие двух сильно связанных частиц M_1 и M_2 с третьей частицей M_3

волновых функций трех подсистем (4.15), но не является достаточным для применимости вычисленных на этих функциях матричных элементов перехода. Как показано в работе [11], при рассмотрении переноса частиц возникает еще условие малости характерной частоты изменения параметров потенциального барьера, преодолеваемого частицей (см. следующий параграф), по сравнению с обратным временем перехода. Это время можно оценить как отношение расстояния, которое проходит частица при переходе, к ее скорости (1.5).

3.5. КОНСТАНТА СКОРОСТИ ТВЕРДОФАЗНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ В ДВОЙНОМ АДИАБАТИЧЕСКОМ ПРИБЛИЖЕНИИ. ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОСТОЯНИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ ДИСКРЕТНЫ

Перейдем к получению выражения для константы скорости химической реакции в твердом теле. Как уже говорилось ранее, химическая реакция моделируется безызлучательным переходом, поэтому изложенные здесь результаты имеют достаточно общий характер и могут быть использованы для описания различных безызлучательных переходов в твердом теле.

Константа скорости как адиабатического, так и неадиабатического перехода определяется формулой (3.17). Если справедливо двойное адиабатическое приближение и волновая функция электронно-ядерной системы имеет вид (4.15), то формула (3.17) преобразуется:

$$K = \frac{2\pi}{\hbar} \text{Av}_i \sum_f | \langle \chi_{n_f, m_f, \nu_f} | V_{n_f, m_f, n_i, m_i}(\mathbf{R}) | \chi_{n_i, m_i, \nu_i} \rangle |^2 \delta(E_f - E_i), \quad (5.1)$$

$$V_{n_f, m_f, n_i, m_i}(\mathbf{R}) = \int d\rho dr \Psi_{n_f} \varphi_{n_f, m_f} H \varphi_{n_i, m_i} \Psi_{n_i}, \quad (5.1')$$

В случае, когда матричный элемент (5.1') слабо зависит от межмолекулярных координат, его можно вынести из-под знака интеграла, и константа скорости перехода определяется факторами Франка—Кондона межмолекулярной подсистемы. Это приближение справедливо, если рассматривается перенос легкой частицы (электрона), радиус локализации которой существенно превышает амплитуду межмолекулярных колебаний. Такой же подход часто используется и при описании перехода тяжелой частицы, т.е. принцип Франка—Кондона распространяют [2,12–14] на случай разделения внутри- и межмолекулярной подсистем. Однако, как показывают расчеты [10] (см. также главу 5), в этом случае матричный элемент (5.1') является чрезвычайно резкой функцией межмолекулярных координат и его нельзя выносить из-под знака интеграла.

Выясним характер зависимости матричного элемента (5.1') от координаты R на примере реакций отрыва атома водорода от молекул радикалами [15–17]. В этих реакциях переход атома водорода происходит адиабатически и его потенциальная энергия имеет вид двухъямной кривой (рис.3.3). Расстояние между радикалом и молекулой, которое определяет параметры потенциального барьера, преодолеваемого частицей при переходе, зависит от межмолекулярных координат, так что матричный элемент по электронной и внутримолекулярной волновым функциям (5.1') (см. также выражение (3.15)) является экспоненциальной функцией координаты R . Оценка показывает, что для параболического потенциального барьера высотой 1 эВ уменьшение ширины барьера на величину, равную амплитуде нулевых колебаний, приводит к увеличению матричного элемента (5.1') более чем на порядок.

В случае неадиабатического перехода, используя формулу (2.13), выражение (5.1') можно переписать в виде

$$K = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_f A_{vi} \sum_f (\delta U^f)^2 \times \\ \times |\langle \chi_{n_f, m_f, v_f}(\mathbf{R}) | S_{fi}(\mathbf{R}) | \chi_{n_i, m_i, v_i} \rangle|^2 \delta(E_f - E_i), \quad (5.2)$$

где $S_{fi}(\mathbf{R})$ — интеграл перекрывания волновых функций, соответствующих внутримолекулярным термам начального и конечного состояний. Как известно, интеграл перекрывания экспоненциально зависит от положения минимумов термов, между которыми происходит переход. Между тем положение минимумов термов начального и конечного состояний, а следовательно, и интеграл перекрывания зависят от межмолекулярных координат. Причины возникновения этой зависимости различны для моно- и бимолекулярных реакций. В случае мономолекулярных реакций положение минимумов и форма термов зависят от межмолекулярных координат вследствие взаимодействия молекулы, в которой происходит переход, с окружением [18, 19]. Что касается бимолекулярной реакции, то здесь начальный и конечный термы принадлежат разным молекулам, и причины зависимости интеграла перекрывания от координат межмолекулярной подсистемы очевидны.

Получим выражения для константы скорости перехода в случае, когда внутримолекулярные состояния продуктов реакции дискретны. Задача состоит в проведении суммирований в формуле (5.1) с учетом зависимости

Рис. 3.3. Схема потенциальной энергии туннелирующей частицы

Пунктиром показана энергия при сближении молекул

матричного элемента от межмолекулярных координат. В этом и заключается математическая сторона учета осциллирующих параметров потенциального барьера, о которой говорилось в предыдущей главе.

В теории безызлучательных переходов для вычисления сумм (5.1) в предположении $V_{nf}, m_f, n_i, m_i = \text{const}$ (использование принципа Франка—Кондона) применяются следующие методы: метод производящих полиномов [20], операторное исчисление [21] и метод матрицы плотности [22]. Последний представляется наиболее оправданным в случае отказа от кондоновского приближения. Следует иметь в виду, что задача не сводится к учету нескольких членов разложения матричного элемента быстрой подсистемы по координатам медленной [23]; в данном случае матричный элемент весьма чувствителен к изменению межмолекулярных координат и обычным разложением удовлетвориться нельзя.

Для удобства обозначим матричный элемент (5.1) через $V(\mathbf{R})$ и, введя больцмановский фактор, представим выражение (5.1) в виде

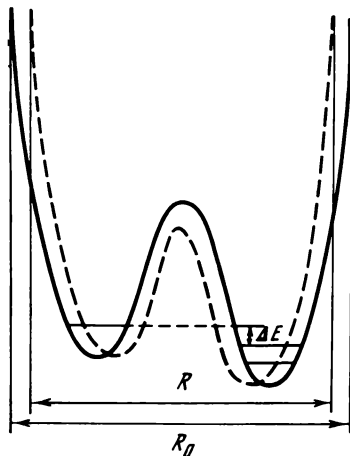
$$K = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{i,f} \exp[-\beta E_i] | \langle \nu_f | V(\mathbf{R}) | \nu_i \rangle |^2 \delta(E_f - E_i) / \sum_i \exp[-\beta E_i], \quad \beta = 1/k_B T. \quad (5.3)$$

В формуле (5.3) суммирование проводится по состояниям как быстрой, так и медленной подсистем. Напомним, что быстрая подсистема — это электроны и внутримолекулярные колебания, а медленная — межмолекулярные. В двойном адиабатическом приближении энергия системы равна сумме энергий быстрой ($E_{n_i, f}(\mathbf{R})$) и медленной ($E_{\nu_i, f}$) подсистем: $E_{i, f} = E_{n_i, f} + E_{\nu_i, f}$. Здесь индекс n отмечает состояния быстрой подсистемы.

Если рассматриваются не очень высокие температуры, такие, что тепловая энергия гораздо меньше энергии кванта быстрой подсистемы, то суммирование по n_i в формуле (5.3) можно не проводить [24]; переходы осуществляются в основном с низшего уровня. Кроме того, учитывается переход только в одно конечное состояние быстрой подсистемы n_f . Как будет показано в главе 5, в случае радикальных реакций наибольший вклад в константу скорости дает переход в ближайшее (снизу) по энергии состояние. Таким образом, в формуле (5.3) остаются суммирования только по состояниям медленной подсистемы (ν_i, ν_f). При этом аргумент δ -функции удобно переписать, вводя энергии быстрой и медленной подсистем:

$$E_f - E_i = -\Delta E + E_{\nu_f} - E_{\nu_i}, \quad \Delta E = E_{n_i} - E_{n_f},$$

где ΔE — дефект энергии быстрой подсистемы (см. рис. 3.3). Если $\Delta E > 0$,



то энергия передается из быстрой подсистемы в медленную и процесс является экзотермическим. Случай $\Delta E < 0$ соответствует эндотермическому процессу. В дальнейшем окажется существенным следующее свойство дефекта энергии быстрой подсистемы: хотя E_{n_i} и E_{n_f} зависят от межмолекулярных координат, их разность ΔE , как показывают расчеты, от \mathbf{R} не зависит.

Аналогично тому, как это сделано в работе [22], используем интегральное представление δ -функции:

$$\delta(E_f - E_i) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} ds \exp[-i(\Delta E + E_{\nu_i} - E_{\nu_f})s]. \quad (5.4)$$

Подставляя выражение (5.4) в формулу (5.3) и учитывая сказанное выше относительно дефекта энергии быстрой подсистемы, получаем:

$$K = \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} ds \exp[-i\Delta E s] \sum_{\nu_i, \nu_f} \langle \nu_f | V | \nu_i \rangle \exp[-(\beta + is)E_{\nu_i}] \times \\ \times \langle \nu_i | V | \nu_f \rangle \exp[-(-is)E_{\nu_f}] / \sum_i \exp[-\beta E_{\nu_i}]. \quad (5.5)$$

Введем теперь матрицу плотности межмолекулярной подсистемы, которая, как известно, определяется выражением

$$\rho_{\lambda}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') = \sum_{\nu} |\nu\rangle \exp[-\lambda E_{\nu}] \langle \nu|. \quad (5.6)$$

Выделяя в формуле (5.5) структуры (5.6), преобразуем (5.5) к виду

$$K = \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} ds \exp[-i\Delta E s] \text{Sp} \{ V(\mathbf{R}) \rho_{\beta+is}^i(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \times \\ \times V(\mathbf{R}') \rho_{-is}^f(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \} | \text{Sp} \{ \rho_{\beta}^i(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \}. \quad (5.7)$$

Таким образом, если знать выражение для матрицы плотности межмолекулярной подсистемы и вид матричных элементов $V(\mathbf{R})$, то проведение вычислений в формуле (5.7) не представляет труда.

Обычно в твердотельных задачах используется гармоническое приближение, позволяющее для межмолекулярной подсистемы ввести нормальные координаты. В этих координатах энергию подсистемы можно представить в виде суммы энергий независимых осцилляторов (фононов); сумма вычисляется по всем возможным типам нормальных колебаний решетки. Поэтому матрица плотности межмолекулярной (фононной) подсистемы равна произведению матриц плотности гармонических осцилляторов, соответствующих этим колебаниям. Матрица плотности одномерного гармонического осциллятора известна (см., например, [25]):

$$\rho_{\lambda}(q_{\mu}, q'_{\mu}) = \left\{ 2\pi \text{sh} \lambda \hbar \omega_{\mu} \right\}^{-1/2} \exp \left\{ -\frac{1}{4} \text{th} \frac{\lambda \hbar \omega_{\mu}}{2} (q_{\mu} + q'_{\mu} - 2q_{\mu}^0)^2 - \right. \\ \left. - \frac{1}{4} \text{cth} \frac{\lambda \hbar \omega_{\mu}}{2} (q_{\mu} - q'_{\mu})^2 \right\}. \quad (5.8)$$

Здесь q_μ — безразмерная нормальная координата, соответствующая фононной моде μ ; ω_μ — частота соответствующего фонона; q_μ^0 — равновесное значение нормальной координаты.

Отметим, что константа скорости будет определяться выражением (5.7) и в случае, когда рассматривается переход в изолированной молекуле, например с разрывом одной и образованием другой связи. Если одна или несколько колебательных мод молекулы являются мягкими по отношению к остальным, то их можно считать медленной подсистемой, а матричный элемент $V(\mathbf{R})$ вычислять по волновым функциям быстрой (электронная подсистема и жесткие моды).

Если же нельзя провести разделения колебательных мод на мягкие и жесткие, то константу скорости перехода в такой молекуле также можно вычислять по формуле (5.7), однако при этом уже не следует пользоваться двойным адиабатическим приближением, а надо считать, что $V(\mathbf{R})$ — электронный матричный элемент и $\rho_\lambda^i, \rho_\lambda^f$ — матрицы плотности всей колебательной системы молекулы. Поэтому полученные ниже выражения для константы скорости применимы для описания безызлучательных переходов как в среде, так и в достаточно сложных изолированных молекулах. В обоих случаях, вследствие использования нормальных координат, матрицы плотности $\rho_\lambda^i, \rho_\lambda^f$ могут быть представлены в форме произведений матриц плотности линейных гармонических осцилляторов (5.8), соответствующих колебательным модам медленной подсистемы:

$$\rho_\lambda(\{q_\mu\}, \{q'_\mu\}) = \prod_{\mu, \mu'} \{2\pi \text{sh } \lambda \hbar \omega_\mu\}^{-1/2} \exp \left[-1/4 (q_\mu + q'_\mu - 2q_\mu^0) t_{\mu\mu'} (q_\mu + q'_\mu - 2q_\mu^0) - 1/4 (q_\mu - q'_\mu) c_{\mu\mu'} (q_\mu - q'_\mu) \right]; \quad (5.9)$$

$$t_{\mu\mu'} = \text{th} (\lambda \hbar \omega_\mu / 2) \delta_{\mu\mu'}, \quad c_{\mu\mu'} = \text{cth} (\lambda \hbar \omega_\mu / 2) \delta_{\mu\mu'}.$$

В формуле (5.7) присутствуют матрицы плотности начального и конечного состояний межмолекулярной подсистемы. Следует иметь в виду, что равновесные координаты, собственные частоты и направления главных осей могут не совпадать для начального и конечного состояний, следовательно, разными в этих состояниях могут быть и нормальные координаты. Так как матрицы плотности $\rho_{\beta+is}^i$ и ρ_{-is}^f должны быть записаны в одних и тех же координатах, то только одна из них, например $\rho_{\beta+is}^i$, может быть представлена в виде (5.9) с помощью диагональных матриц $t_{\mu\mu'}$ и $c_{\mu\mu'}$, а для ρ_{-is}^f эти матрицы будут уже недиагональны. Поэтому вывод выражения для константы скорости перехода проведем, используя произвольную систему координат, не обязательно совпадающую с нормальными координатами системы в начальном или конечном состоянии. Для этого введем координаты \mathbf{Q} , нормированные таким образом, что гамилтониан межмолекулярной подсистемы в гармоническом приближении имеет вид

$$\mathcal{H}_{i,f} = 1/2 [(\mathbf{Q} - \mathbf{Q}_0^{i,f}) (\boldsymbol{\Omega}_{i,f})^2 (\mathbf{Q} - \mathbf{Q}_0^{i,f}) - \partial^2 / \partial \mathbf{Q}^2], \quad (5.10)$$

где $\mathbf{Q}_0^{i,f}$ и $\boldsymbol{\Omega}_{i,f}$ — равновесные значения координат и тензоры частоты в начальном и конечном состояниях.

Выпишем матрицу плотности межмолекулярной подсистемы, отвечающую гамильтониану (5.10):

$$\rho_{\lambda}^{i,f}(Q, Q') = \left\{ \det \frac{2\pi}{\Omega_{i,f}} \operatorname{sh} \lambda \Omega_{i,f} \right\}^{-1/2} \exp \left\{ -1/4 [Q + Q' - 2Q_0^f] T_{i,f} [Q + Q' - 2Q_0^f] - 1/4 [Q - Q'] C_{i,f} [Q - Q'] \right\} \\ T_{i,f} = \Omega_{i,f} \operatorname{th} \frac{\lambda \Omega_{i,f}}{2}, \quad C_{i,f} = \Omega_{i,f} \operatorname{cth} \frac{\lambda \Omega_{i,f}}{2}. \quad (5.11)$$

Отметим, что гамильтониан (5.10) и показатель экспоненты в (5.11) записаны в форме, инвариантной относительно линейных преобразований (повороты и смещения). Аналитические функции от $\Omega_{i,f}$ выражаются, как обычно, через степенные ряды. Стоящий в знаменателе выражения (5.7) шпур матрицы плотности ρ_{β}^i равен:

$$\operatorname{Sp} \{ \rho_{\beta}^i(R, R') \} = \det [2 \operatorname{sh} (\beta \Omega_i/2)]^{-1}. \quad (5.12)$$

Используя новые координаты, преобразуем формулу (5.7) к виду

$$K = (1/\hbar) \det [2 \operatorname{sh} (\beta \Omega_i/2)] \int ds dQ dQ' V(Q) \rho_{\beta+is}^i(Q, Q') \times \\ \times V(Q') \rho_{-is}^f(Q, Q'). \quad (5.13)$$

Для того чтобы взять интеграл по Q и Q' , необходимо знать выражения для матричных элементов $V(Q)$. Как было показано выше, эти матричные элементы экспоненциально зависят от межмолекулярных координат, поэтому $V(Q)$ удобно представить в форме

$$V(Q) = V(Q_0) \exp [-1/2 J(Q)], \quad Q_0 = (Q_0^i + Q_0^f)/2. \quad (5.14)$$

Далее функцию $J(Q)$ разлагаем в ряд по смещениям из положения равновесия, ограничиваясь двумя членами:

$$V(Q) = V(Q_0) \exp [-J'(Q_0)(Q - Q_0)/2 - (Q - Q_0) \frac{J''(Q_0)}{4} (Q - Q_0)]. \quad (5.15)$$

Здесь J' — это вектор, а J'' — тензор. Для неадиабатического перехода между двумя параболическими термами приближенное выражение (5.15) совпадает с точным; J' и J'' выражаются через параметры термов.

Интегралы по межмолекулярным координатам в формуле (5.13) легко вычисляются, если учесть, что подынтегральное выражение представляет собой экспоненту, в показателе которой стоит квадратичная форма координат:

$$B = -1/4 (Q + Q' - 2Q_0^i) T_i (Q + Q' - 2Q_0^i) - 1/4 (Q - Q') C_i (Q - Q') - \\ - 1/4 (Q + Q' - 2Q_0^f) T_f (Q + Q' - 2Q_0^f) - 1/4 (Q - Q') C_f (Q - Q') - \\ - 1/2 J'(Q - Q_0) - 1/4 (Q - Q_0) J''(Q - Q_0) - 1/2 J'(Q' - Q_0) - \\ - 1/4 (Q' - Q_0) J''(Q' - Q_0). \quad (5.16)$$

Для проведения интегрирования в формуле (5.13) необходимо в выражении (5.16) сгруппировать члены так, чтобы получились две билинейные формы из независимых линейных комбинаций Q и Q' . Другими словами,

в показателе подынтегральной экспоненты следует избавиться от линейных по Q и Q' членов. Произведя необходимые преобразования, найдем, что

$$B = \frac{1}{4} (Q + Q' - Q_1) [T_i + T_f + J''/2] (Q + Q' - Q_1) - \\ - \frac{1}{4} (Q - Q') [C_i + C_f + J''/2] (Q - Q') + \frac{1}{4} [(T_i - T_f) \Delta + J'] [T_i + \\ + T_f + J''/2]^{-1} [(T_i - T_f) \Delta + J'] - \frac{1}{4} \Delta (T_i + T_f) \Delta; \quad (5.17) \\ Q_1 = -[T_i + T_f + J''/2]^{-1} [(T_i - T_f) \Delta + J'] + 2 Q_0, \quad \Delta = Q_0' - Q_0.$$

Теперь, воспользовавшись формулой

$$\int dX \exp \left[- \sum_{i,j} a_{ij} X_i X_j \right] = [\det (a/\pi)]^{-1/2}, \quad (5.18)$$

получаем выражение для константы скорости перехода

$$K = \frac{1}{\hbar} \left| V_{n_f m_i} (R_0) \right|^2 \int_{-\infty}^{\infty} ds \left\{ \det \Phi \right\}^{-1/2} \exp \left\{ -i \Delta E s - \frac{1}{4} \Delta (T_i + T_f) \Delta + \right. \\ \left. + \frac{1}{4} [(T_i - T_f) \Delta + J'] [T_i + T_f + J''/2]^{-1} [(T_i - T_f) \Delta + J'] \right\}, \quad (5.19) \\ \Phi = [2 \operatorname{sh} (\beta \Omega_i/2)]^{-2} (\Omega_i)^{-1} \operatorname{sh} [(\beta + is) \Omega_i] (T_i + T_f + J''/2) \times \\ \times (C_i + C_f + J''/2) (\Omega_f)^{-1} \operatorname{sh} (-is \Omega_f), \\ \{ \det \Phi \}^{-1/2} \equiv \exp \left[- \frac{1}{2} \operatorname{Sp} (\ln \Phi) \right].$$

Из выражения (5.19) следует, что на величину константы скорости и ее температурную зависимость существенное влияние оказывают три фактора: осцилляции параметров потенциального барьера (их роль определяется величинами J' и J''), реорганизация среды в результате перехода, которую можно описать с помощью смещений равновесных координат Δ , и дефект энергии быстрой подсистемы ΔE .

Выражение для константы скорости существенно упрощается в случае, когда частоты межмолекулярных колебаний и система нормальных координат не меняются в результате перехода. Если даже частоты нормальных колебаний в начальном и конечном состояниях не совпадают, этим обычно пренебрегают, так как частотный эффект проявляется в более высоком порядке адиабатического приближения, чем изменения равновесных координат [26]. Действительно, из (5.19) следует, что изменение частоты сказывается в основном на предэкспоненциальном множителе (при $\Omega_i = \Omega_f$ и малых J'' матрица Φ равна единичной), а показатель экспоненты меняется мало. Поэтому в выражении (5.19) можно положить $\Omega_i = \Omega_f = \Omega$ и величины $T_i \pm T_f$, от которых зависит константа скорости перехода, равны:

$$T_i \pm T_f = 2 \Omega \operatorname{sh} \left(\frac{\beta + is \mp is}{2} \Omega \right) / \left\{ \operatorname{ch} (\beta \Omega/2) + \operatorname{ch} [(\beta/2 + is) \Omega] \right\}. \quad (5.20)$$

Если нормальные координаты межмолекулярной подсистемы в начальном и конечном состояниях совпадают, то в этих координатах тензоры $T_{i,f}$, $C_{i,f}$ и Ω диагональны, а векторы Δ и J' записываются в виде: $\Delta = \{ \dots \Delta_\mu \dots \}$, $J' = \{ \dots \partial J / \partial Q_\mu \dots \}$. Что касается тензора J'' , то он, как пра-

вило, остается недиагональным и при использовании нормальных координат. Наиболее простой вид константа скорости перехода принимает, если ввести безразмерные фоновые координаты q_μ , нормированные таким образом, чтобы фоновые (межмолекулярные) гамильтонианы в начальном и конечном состояниях имели вид

$$\mathcal{H}^{i,f} = \frac{\hbar}{2} \sum_{\mu} \omega_{\mu} \left[(q_{\mu} - q_{\mu}^{0,i,f})^2 - \frac{\partial^2}{\partial q_{\mu}^2} \right]. \quad (5.21)$$

Здесь $q_{\mu}^{0,i,f}$ — равновесные значения фоновых координат в начальном и конечном состояниях.

Сравнивая выражения для гамильтонианов (5.10) и (5.21), находим соотношения, связывающие координаты

$$q_{\mu} = \sqrt{\Omega_{\mu}} Q_{\mu}, \quad Q_{\mu} = q_{\mu} / \sqrt{\hbar \omega_{\mu}} \quad (5.22')$$

и частоты

$$\omega_{\mu} = \Omega_{\mu} / \hbar, \quad \Omega_{\mu} = \hbar \omega_{\mu}. \quad (5.22'')$$

Преобразуются также величины

$$\begin{aligned} \Delta_{\mu} &= \Delta q_{\mu} / \sqrt{\hbar \omega_{\mu}}, \quad \partial J / \partial Q_{\mu} = \sqrt{\hbar \omega_{\mu}} \partial J / \partial q_{\mu}, \\ \partial^2 J / \partial Q_{\mu} \partial Q_{\mu'} &= \hbar \sqrt{\omega_{\mu} \omega_{\mu'}} \partial^2 J / \partial q_{\mu} \partial q_{\mu'}. \end{aligned} \quad (5.22''')$$

Подставляя соотношения (5.20) и (5.22) в выражение (5.19), получим для константы скорости перехода:

$$\begin{aligned} K &= \frac{1}{\hbar} \left| V_{n_f, n_i}(\mathbf{R}_0) \right|^2 \int_{-\infty}^{\infty} ds \left\{ \det \Phi \right\}^{-1/2} \exp \left\{ -i \Delta E s + \frac{1}{4} \sum_{\mu \mu'} a_{\mu} (b_{\mu \mu'})^{-1} a_{\mu'} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2} \sum_{\mu} (\Delta q_{\mu})^2 \operatorname{sh}(\beta \hbar \omega_{\mu} / 2) / [\operatorname{ch}(\beta \hbar \omega_{\mu} / 2) + \operatorname{ch}\{(\beta / 2 + is) \hbar \omega_{\mu}\}] \right\}, \quad (5.23) \\ a_{\mu} &= \partial J / \partial q_{\mu} + 2 \Delta q_{\mu} \operatorname{sh}\{(\beta / 2 + is) \hbar \omega_{\mu}\} / [\operatorname{ch}(\beta \hbar \omega_{\mu} / 2) + \operatorname{ch}\{(\beta / 2 + is) \hbar \omega_{\mu}\}], \\ b_{\mu \mu'} &= \frac{1}{2} \partial^2 J / \partial q_{\mu} \partial q_{\mu'} + 2 \delta_{\mu \mu'} \operatorname{sh}(\beta \hbar \omega_{\mu} / 2) / [\operatorname{ch}(\beta \hbar \omega_{\mu} / 2) + \\ &\quad + \operatorname{ch}\{(\beta / 2 + is) \hbar \omega_{\mu}\}]. \end{aligned}$$

Если в интеграле (5.23) сделать замену переменных $s \rightarrow s + i\beta/2$ и сместить контур интегрирования вверх на величину $\beta/2$, то приходим к выражению, которое в дальнейшем будет использовано при рассмотрении температурной зависимости константы скорости перехода:

$$\begin{aligned} K &= \frac{1}{\hbar} \left| V_{n_f, n_i}(\mathbf{R}_0) \right|^2 \int_{-\infty}^{\infty} ds \left\{ \det \Phi \right\}^{-1/2} \exp \left\{ \beta \Delta E / 2 - i \Delta E s + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{4} \sum_{\mu \mu'} A_{\mu} (B_{\mu \mu'})^{-1} A_{\mu'} - \frac{1}{2} \sum_{\mu} (\Delta q_{\mu})^2 \operatorname{sh}(\beta \hbar \omega_{\mu} / 2) / [\operatorname{ch}(\beta \hbar \omega_{\mu} / 2) + \right. \\ &\quad \left. + \cos(s \hbar \omega_{\mu}) \right\}, \end{aligned} \quad (5.24)$$

$$A_{\mu} = \partial J / \partial q_{\mu} + 2i \Delta q_{\mu} \sin(s \hbar \omega_{\mu}) / [\operatorname{ch}(\beta \hbar \omega_{\mu} / 2) + \cos(s \hbar \omega_{\mu})],$$

$$B_{\mu\mu'} = -\frac{1}{2} \partial^2 J / \partial q_{\mu} \partial q_{\mu'} + 2 \delta_{\mu\mu'} \operatorname{sh}(\beta \hbar \omega_{\mu} / 2) / [\operatorname{ch}(\beta \hbar \omega_{\mu} / 2) + \cos(s \hbar \omega_{\mu})].$$

В качестве примера рассмотрим случай, когда межмолекулярная подсистема характеризуется одной модой с частотой колебания Ω_0 . Такое рассмотрение позволит продемонстрировать качественные особенности температурной зависимости константы скорости перехода. Для простоты ограничимся областью сравнительно низких температур, когда переход с одного терма на другой происходит по туннельному механизму; при низких температурах амплитуда межмолекулярных колебаний невелика и можно пренебречь квадратичным членом в разложении (5.15), т.е. в выражении (5.24) положить $\partial^2 J / \partial q_{\mu} \partial q_{\mu'} = 0$.

Очевидно, что $J(\{q_{\mu}\})$ является функцией только расстояния между термами, следовательно, нормальной координатой в одномодовом приближении может служить величина отклонения от равновесного расстояния. Учитывая, что равновесные расстояния между термами могут не совпадать в начальном и конечном состояниях ($R_0^{i,f}$), и используя разложение

$$\exp[a \cos(s \hbar \Omega_0)] = \sum_n I_n(a) \exp[ins \hbar \Omega_0],$$

где $I_n(a)$ — функция Бесселя мнимого аргумента, из выражения (5.24) для константы скорости перехода получаем:

$$K = \frac{2\pi}{\hbar} |V(\mathbf{R}_0)|^2 \left| \frac{\tilde{\alpha}_0 + \Delta\xi}{\tilde{\alpha}_0 - \Delta\xi} \right|^{\Delta\nu} \exp\left\{ \hbar \Omega_0 \Delta\nu / 2 k_B T + \frac{\tilde{\alpha}_0^2 - \Delta\xi^2}{2} \operatorname{cth}(\hbar \Omega_0 / 2 k_B T) \right\} I_{\Delta\nu} \left\{ \frac{|\tilde{\alpha}_0^2 - \Delta\xi^2|}{2 \operatorname{sh}(\hbar \Omega_0 / 2 k_B T)} \right\} \rho_f, \quad (5.25)$$

$$\tilde{\alpha}_0 = (\hbar / M_0 \Omega_0)^{1/2} J'_0 / 2, \quad \Delta\xi = (M_0 \Omega_0 / \hbar)^{1/2} \Delta R_0,$$

$$\Delta R_0 = R_0^f - R_0^i, \quad \Delta\nu = [\Delta E / \hbar \Omega_0], \quad J'_0 = \partial J / \partial R_{12}.$$

Здесь ρ_f — плотность конечных состояний; M_0 — приведенная масса реагентов; R_{12} — расстояние между реагентами; $[\Delta E / \hbar \Omega_0]$ — целая часть числа; из полного ряда Фурье оставлен член, соответствующий резонансному переходу.

Если выполняется условие $\tilde{\alpha}_0 \gg \Delta\xi$, т.е. в результате перехода не происходит значительной реорганизации среды, то константа скорости приобретает еще более простой вид:

$$K = \frac{2\pi}{\hbar} |V(\mathbf{R}_0)|^2 \exp\left[\frac{\hbar \Omega_0 \Delta\nu}{2 k_B T} + \frac{\tilde{\alpha}_0^2}{2} \operatorname{cth} \frac{\hbar \Omega_0}{2 k_B T} \right] I_{\Delta\nu} \left\{ \frac{\tilde{\alpha}_0^2}{2 \operatorname{sh}(\hbar \Omega_0 / 2 k_B T)} \right\} \rho_f. \quad (5.26)$$

Выражение (5.26) позволяет легко проанализировать температурную зависимость константы скорости туннельной реакции. При низких температурах ($T \ll \hbar \Omega_0 / 2 k_B$), когда межмолекулярные колебания являются

квантовыми, т.е. подчиняются квантовой статистике, получаем низкотемпературный предел константы скорости:

$$K = \frac{2\pi}{\hbar} \left| V(\mathbf{R}_0) \right|^2 \frac{1}{|\Delta\nu|!} \left\{ \frac{\hbar (J'_0)^2}{8M_0 \Omega_0} \right\}^{|\Delta\nu|} \exp \left\{ \hbar \Omega_0 (\Delta\nu - |\Delta\nu|) / 2k_B T + \right. \\ \left. + \hbar (J'_0)^2 / 8M_0 \Omega_0 \right\} \rho_f. \quad (5.26')$$

Из выражения (5.26') следует, что учет осциллирующих параметров потенциального барьера в результате межмолекулярных колебаний оказывается существенным и при $T = 0$. За эффективное уменьшение потенциального барьера ответственны в данном случае нулевые колебания межмолекулярной подсистемы. Расчеты показывают, что нулевые колебания увеличивают константу скорости перехода атома водорода в радикальных реакциях на 4–6 порядков [27].

Как следует из формулы (5.26'), величина константы скорости зависит также от дефекта энергии внутримолекулярной подсистемы ΔE . Происходит уменьшение эффективного потенциального барьера при увеличении квантового числа, описывающего межмолекулярную подсистему в конечном состоянии, что обуславливает появление множителя $(\hbar (J'_0)^2 / 8M_0 \Omega_0)^{|\Delta\nu|}$. С другой стороны, чем больше разность квантовых чисел межмолекулярной подсистемы в начальном и конечном состояниях, тем больше осциллирующий подынтегральный выражения в матричном элементе $\langle \nu_f | V(\mathbf{R}) | \nu_i \rangle$ из формулы (5.5), что приводит к факториальной зависимости от $\Delta\nu$. Следовательно, есть оптимальное значение $\Delta\nu$, при котором величина константы скорости максимальна.

Кроме того, как следует из формулы (5.26'), если $\Delta\nu < 0$ ($\Delta E < 0$), т.е. энергия из межмолекулярной подсистемы передается во внутримолекулярную, имеет место активационная зависимость константы скорости перехода от температуры. Энергия активации при этом равна энергии, поглощаемой внутримолекулярной подсистемой из межмолекулярной. Таким образом, конечный низкотемпературный предел существует лишь для неэндо термических реакций. В случае $\Delta E \geq 0$, как легко видеть, константа скорости перехода при $T \rightarrow 0$ от температуры не зависит.

При повышении температуры, когда аргумент функции Бесселя становится большим по сравнению с $\Delta\nu$, можно воспользоваться ее асимптотикой, и тогда константа скорости приобретает следующий вид:

$$K = \frac{2\pi}{\hbar} \left| V(\mathbf{R}_0) \right|^2 \left[\pi \tilde{\alpha}_0^2 / \text{sh}(\hbar \Omega_0 / 2k_B T) \right]^{-1/2} \times \\ \times \exp \left[\frac{\hbar \Omega_0}{2k_B T} \Delta\nu + \frac{\tilde{\alpha}_0^2}{2} \text{cth}(\hbar \Omega_0 / 4k_B T) \right]. \quad (5.27)$$

"Размораживание" константы скорости происходит при температурах $T \simeq \hbar \Omega_0 / 4k_B$; в области высоких температур: $T \gg \hbar \Omega_0 / 4k_B$, когда межмолекулярные колебания можно считать классическими, для константы

скорости перехода получаем

$$K = \frac{2\pi}{\hbar} \left| V(\mathbf{R}_0) \right|^2 [2M_0 \Omega_0^2 / \pi (J'_0)^2 k_B T]^{1/2} \exp[(J'_0)^2 k_B T / 2M_0 \Omega_0] \rho_f, \quad (5.28)$$

и логарифм константы скорости становится линейной функцией температуры.

При дальнейшем увеличении температуры формулой (5.26) пользоваться уже нельзя, так как амплитуда межмолекулярных колебаний перестает быть малой и необходимо учитывать квадратичный член в разложении (5.15).

§ 3.6. КОНСТАНТА СКОРОСТИ ТВЕРДОФАЗНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ В ДВОЙНОМ АДИАБАТИЧЕСКОМ ПРИБЛИЖЕНИИ. ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОСТОЯНИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ ПРИНАДЛЕЖАТ НЕПРЕРЫВНОМУ СПЕКТРУ

Рассмотрим роль среды в элементарном акте твердофазной химической реакции в случае, когда внутримолекулярные состояния одного (или нескольких) из продуктов реакции лежат в непрерывном спектре. К таким процессам относятся, например, реакции, в результате которых получают колебательно-возбужденные продукты (при сильной экзотермичности реакций состояния продуктов могут лежать в области квазиконтинуума [28]), диссоциация электронно-возбужденных молекул (конечное состояние системы неустойчиво) и другие процессы.

Имеются отличия от случая дискретных конечных состояний внутримолекулярной подсистемы, где переход от исходной формулы (5.3), описывающей константу скорости в двойном адиабатическом приближении, к выражению (5.5) осуществлялся в предположении, что учитывать следует только одно начальное и ближайшее к нему конечное состояние быстрой подсистемы.

Суммирование по n_i в формуле (5.3) можно не проводить и в данном случае, что же касается n_f , то, когда конечные состояния быстрой подсистемы лежат в непрерывном спектре, их энергия не фиксирована, а определяется соотношением

$$E_{n_f} = E_{n_i} + E_{v_i} - E_{v_f}, \quad (6.1)$$

и переходы в состояния, которые отличаются по энергии от начального, могут давать заметный вклад в константу скорости.

Если волновую функцию конечного состояния внутримолекулярной подсистемы нормировать на энергию, то, переходя в формуле (5.3) от суммирования по n_f к интегрированию по E_{n_f} , получаем:

$$K = \frac{2\pi}{\hbar Z_i} \sum_{v_i, v_f} \exp[-\beta E_{v_i}] \langle v_i | V(E_{n_f}, \mathbf{R}) | v_f \rangle \langle v_f | V(E_{n_f}, \mathbf{R}') | v_i \rangle, \quad (6.2)$$

$$Z_i = \sum_{v_i} \exp[-\beta E_{v_i}],$$

энергия конечного состояния внутримолекулярной подсистемы E_{n_f} определяется соотношением (6.1).

В случае, когда матричный элемент $V(E_{n_f}, \mathbf{R})$ слабо зависит от энергии, передаваемой в межмолекулярную подсистему $(E_{v_f} - E_{v_i})$, константу скорости перехода можно выразить через диагональные элементы матрицы плотности начального состояния медленной (межмолекулярной) подсистемы. Действительно, используя выражение для матрицы плотности (5.6) и то, что вследствие полноты набора волновых функций межмолекулярной подсистемы $\sum_{\nu} |\nu\rangle\langle\nu| \equiv 1$, перейдем от выражения (6.2) к формуле

$$K = \frac{2\pi}{\hbar \text{Sp}\{\rho_{\beta}^i(\mathbf{R}, \mathbf{R}')\}} \text{Sp}\{|V(E_{n_f}, \mathbf{R})|^2 \rho_{\beta}^i(\mathbf{R}, \mathbf{R}')\}, \quad (6.3)$$

которая использовалась для нахождения константы скорости туннельных переходов в работах [29, 30].

Выражение (6.3) имеет простой физический смысл: константа скорости перехода равна шпуру от произведения вероятности перехода в единицу времени при конфигурации фононной подсистемы \mathbf{R} на вероятность осуществления этой конфигурации.

Суммирование в формуле (6.2), так же как и в формуле (5.5), можно провести, используя произвольную систему координат. Однако в большинстве случаев система нормальных координат, описывающих среду, не меняется в результате перехода. Поэтому при получении выражения для константы скорости ограничимся рассмотрением лишь нормальных координат; обобщение на случай произвольной системы координат проводится тривиально.

Как отмечалось ранее, матричный элемент $V(E_{n_f}, \{q_{\mu}\})$ весьма резко, экспоненциально зависит от межмолекулярных координат. Как правило, зависимость матричного элемента от E_{n_f} также экспоненциальная [31], вследствие этого удобно использовать представление

$$\begin{aligned} V(E_{n_f}, \{q_{\mu}\}) &= V(E_{n_i}, \{q_{\mu}^0\}) \exp[-\frac{1}{2}J(E_{n_f}, \{q_{\mu}\})], \\ V(E_{n_i}, \{q_{\mu}^0\}) &\equiv V(E_{n_i}, \mathbf{R}_0), \quad q_{\mu}^0 = (q_{\mu}^i + q_{\mu}^f)/2. \end{aligned} \quad (6.4)$$

Функцию $J(E_{n_f}, \{q_{\mu}\})$ разложим в ряд по энергии, передаваемой в медленную подсистему, и по фононным координатам, ограничиваясь тремя членами:

$$\begin{aligned} J(E_{n_f}, \{q_{\mu}\}) &= -J_E'(E_{v_i} - E_{v_f}) + J_{\mu}'(q_{\mu} - q_{\mu}^0) + \frac{1}{2}(q_{\mu} - q_{\mu}^0) \times \\ &\times J_{\mu\mu'}''(q_{\mu'} - q_{\mu'}^0). \end{aligned} \quad (6.5)$$

Подставляя выражения (6.4), (6.5) в формулу (6.2) и используя для матрицы плотности фононной подсистемы выражение (5.6), находим [8]

$$\begin{aligned} K &= \frac{2\pi}{\hbar} \left| V(E_{n_i}, \mathbf{R}_0)^2 \right| [\text{Sp}\{\rho_{\beta}^i(q_{\mu}, q'_{\mu})\}]^{-1} \times \\ &\times \text{Sp}\left\{ \rho_{\beta}^i - J_E'(q_{\mu}, q'_{\mu}) \exp[-J_{\mu}'(q_{\mu} + q'_{\mu} - 2q_{\mu}^0)/2 - \right. \\ &- (q_{\mu} - q_{\mu}^0)J_{\mu\mu'}''(q_{\mu'} - q_{\mu'}^0)/4 - (q'_{\mu} - q_{\mu}^0)J_{\mu\mu'}''(q'_{\mu'} - q_{\mu'}^0)/4] \times \\ &\times \rho_{J_E'}^f(q_{\mu}, q'_{\mu}) \left. \right\}. \end{aligned} \quad (6.6)$$

Вычисление шпура в формуле (6.6) проводится аналогично тому, как это делалось при получении выражений (5.17), (5.19). В результате несложных, но громоздких преобразований приходим к выражению для константы скорости перехода [8]:

$$K = \frac{2\pi}{\hbar} \left| V(E_{n_i}, \mathbf{R}_0) \right|^2 \{ \det \tilde{\Phi} \}^{-1/2} \exp \left\{ \frac{1}{4} \sum_{\mu\mu'} \tilde{A}_\mu \tilde{B}_{\mu\mu'}^{-1} \tilde{A}_{\mu'} - \frac{1}{4} \sum_{\mu} (\Delta q_\mu)^2 \operatorname{sh}(\beta \hbar \omega_\mu / 2) / \operatorname{ch}[(\beta - J'_E) \hbar \omega_\mu / 2] \operatorname{ch}(J'_E \hbar \omega_\mu / 2) \right\}, \quad (6.7)$$

$$\begin{aligned} \tilde{A}_\mu &= J'_\mu + \Delta q_\mu \operatorname{sh}[(\beta/2 - J'_E) \hbar \omega_\mu] / \operatorname{ch}[(\beta - J'_E) \hbar \omega_\mu / 2] \times \\ &\times \operatorname{ch}(J'_E \hbar \omega_\mu / 2), \\ \tilde{B}_{\mu\mu'} &= \frac{1}{2} J''_{\mu\mu'} + \delta_{\mu\mu'} \operatorname{sh}(\beta \hbar \omega_\mu / 2) / \operatorname{ch}[(\beta - J'_E) \hbar \omega_\mu / 2] \operatorname{ch}(J'_E \hbar \omega_\mu / 2), \\ \tilde{\Phi} &= \{ \delta_{\mu\mu'} + \frac{1}{2} J''_{\mu\mu'} \operatorname{ch}[(\beta - J'_E) \hbar \omega_\mu / 2] \operatorname{ch}(J'_E \hbar \omega_\mu / 2) / \\ &/ \operatorname{sh}(\beta \hbar \omega_\mu / 2) \} \{ \delta_{\mu\mu'} + \frac{1}{2} J''_{\mu\mu'} \operatorname{sh}[(\beta - J'_E) \hbar \omega_\mu / 2] \operatorname{sh}(J'_E \hbar \omega_\mu / 2) / \\ &/ \operatorname{sh}(\beta \hbar \omega_\mu / 2) \}. \end{aligned}$$

В заключение этого параграфа приведем формулу, описывающую константу скорости перехода в одномодовом приближении при $J''_{\mu\mu'} = \Delta q_\mu = 0$, что соответствует низким температурам и небольшой перестройке среды (ср. с формулой (5.26)):

$$K = \frac{2\pi}{\hbar} \left| V(E_{n_i}, \mathbf{R}_0) \right|^2 \exp \{ \hbar (J'_0)^2 \operatorname{ch}(J'_E \hbar \Omega_0 / 2) \times \\ \times \operatorname{ch}[(\beta - J'_E) \hbar \Omega_0 / 2] / 4 M_0 \Omega_0 \operatorname{sh}(\beta \hbar \Omega_0 / 2) \}. \quad (6.8)$$

Низкотемпературный предел константы скорости имеет вид

$$K = \frac{2\pi}{\hbar} \left| V(E_{n_i}, \mathbf{R}_0) \right|^2 \exp \left\{ \frac{\hbar J'_0}{4 M_0 \Omega_0} \exp[-J'_E \hbar \Omega_0 / 2] \times \right. \\ \left. \times \operatorname{ch}(J'_E \hbar \Omega_0 / 2) \right\}. \quad (6.9)$$

Из выражения (6.9) следует, что при $J'_E \ll (\hbar \Omega_0)^{-1}$ вклад нулевых колебаний фононной подсистемы для случая, когда внутримолекулярные состояния продуктов реакции принадлежат непрерывному спектру, в 2 раза превышает вклад нулевых колебаний для случая дискретных конечных состояний.

В области высоких температур, когда межмолекулярные колебания можно считать классическими, выражение для константы скорости с точностью до предэкспоненциального множителя совпадает с формулой (5.28). Таким образом, если межмолекулярные колебания классические, вид терма конечного состояния не оказывает влияния на показатель экспоненты, а сказывается лишь на предэкспоненциальном множителе.

§ 3.7. ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ТУННЕЛЬНОГО ПЕРЕХОДА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ. ДЕБАЕВСКАЯ МОДЕЛЬ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Полученные в предыдущих параграфах выражения для константы скорости перехода зависят, как мы видели, от параметров Δq_μ , J'_μ , $J''_{\mu\mu'}$. Естественно, что на конкретный вид этих параметров влияет выбор системы координат и модели, описывающие твердое тело. Если в результате реакции не происходит переноса заряда или заметной конформационной перестройки реагентов, то реорганизацией среды можно пренебречь и в формулах (5.24) и (6.7) положить Δq_μ . Рассмотрим именно такой случай, что позволит выяснить, к каким особенностям твердофазных химических реакций приводят осцилляции потенциального барьера при межмолекулярных колебаниях; роль реорганизации среды будет рассмотрена при изучении переноса заряда (§ 3.10).

Так как $J(\{\xi_\mu\})$ зависит от расстояния между термами, то производная этой функции во многом определяется зависимостью смещений реагентов из положения равновесия ($\xi_{1,2}$) от нормальных координат:

$$J'_\mu = J' \left(\frac{\partial \xi_1}{\partial q_\mu} - \frac{\partial \xi_2}{\partial q_\mu} \right), \quad J''_{\mu\mu'} = J'' \left(\frac{\partial \xi_1}{\partial q_\mu} - \frac{\partial \xi_2}{\partial q_\mu} \right) \left(\frac{\partial \xi_1}{\partial q_{\mu'}} - \frac{\partial \xi_2}{\partial q_{\mu'}} \right), \quad (7.1)$$

$$J' = \frac{\partial J}{\partial R_{12}} \left| \frac{\partial R_{12}}{\partial \xi_1} \right|, \quad J'' = \frac{\partial^2 J}{\partial R_{12}^2} \left| \frac{\partial R_{12}}{\partial \xi_1} \right|^2.$$

Величина $\partial J / \partial R_{12}$, как уже отмечалось выше (§ 3.5), зависит от вида процесса и различна для моно- и бимолекулярных реакций.

Выражения (5.24), (6.7) для константы скорости перехода справедливы в широком интервале температур и описывают как туннельные, так и надбарьерные химические реакции. В этом параграфе нас будет интересовать туннельный механизм перехода, который осуществляется при достаточно низких температурах [32, 33] (см. соотношение (1.3) в главе 2). Если к тому же выполняется условие $T < \gamma / J'' k_B$ (см. соотношение (4.5) в главе 2), то можно сделать еще одно упрощение — пренебречь величиной $J''_{\mu\mu'}$. Тогда выражения (5.24), (6.7) преобразуются, и для константы скорости в случае, когда внутримолекулярные состояния продуктов реакции дискретны, получаем (отличия, возникающие для реакций, в результате которых образуются продукты с состоянием, лежащими в непрерывном спектре, будут указаны ниже):

$$K = \frac{1}{\hbar} \left| V(R_0) \right|^2 \exp \left[\Delta E / 2k_B T + \frac{1}{8} \sum_\mu (J'_\mu)^2 \operatorname{cth}(\hbar \omega_\mu / 2k_B T) \right] \times \\ \times \int_{-\infty}^{\infty} ds \exp \left[-i \Delta E s + \frac{1}{8} \sum_\mu (J'_\mu)^2 \cos(s \hbar \omega_\mu) / \operatorname{sh}(\hbar \omega_\mu / 2k_B T) \right]. \quad (7.2)$$

Если второе слагаемое в показателе подынтегральной экспоненты мало, а это имеет место при очень низких температурах, существенно ниже дебаевской, экспоненту можно разложить в ряд. Первый неисчезающий член с

$\Delta E \neq 0$ при $\Delta E \gg k_B T$ равен [10, 34]:

$$K = \frac{\pi}{4\hbar} \left| V(\mathbf{R}_0) \right|^2 (J'_{\mu_0})^2 \exp \left[(\Delta E - |\Delta E|)/2k_B T + \right. \\ \left. + \frac{1}{8} \sum_{\mu} (J'_{\mu})^2 \operatorname{cth}(\hbar \omega_{\mu}/2k_B T) \right] \rho(\Delta E). \quad (7.3)$$

Здесь $\rho(\Delta E)$ — плотность состояний фоновой подсистемы, индекс μ_0 определяется соотношением $\hbar \omega_0 = \Delta E$. Легко видеть, что разложение экспоненты в ряд справедливо, если выполняется неравенство $\frac{1}{2} (J'_{\mu})^2 \Delta E \rho(\Delta E) \exp[-\Delta E/2k_B T] \ll 1$.

В случае $\Delta E > \hbar \omega_D$ (ω_D — частота Дебая) в разложении экспоненты необходимо учесть следующие члены, описывающие многофононные процессы. Однако такое уточнение формулы (7.3) может повлиять только на слабо зависящий от температуры предэкспоненциальный множитель. Что касается зависимости константы скорости от температуры, то она полностью определяется экспонентой (7.3) при любом соотношении между величинами ΔE и $\hbar \omega_D$. Поэтому без ограничения общности в дальнейшем будем полагать, что $\Delta E < \hbar \omega_D$.

Первое слагаемое в показателе экспоненты при $\Delta E > 0$ (экзотермический процесс) обращается в нуль, а при $\Delta E < 0$ (эндотермический процесс) приводит к активационной зависимости константы скорости от температуры (ср. с формулой (5.26')). От температуры зависит также второе слагаемое, однако, для того чтобы его проанализировать, необходимо конкретизировать модель твердого тела. В случае, когда реагенты мало отличаются от окружающих молекул массой и константой взаимодействия, среду можно рассматривать как идеальную кристаллическую решетку. Вводя нормальные фононные координаты, выразим через них продольную составляющую смещения n -й молекулы из положения равновесия:

$$\xi_n = (MN/\hbar)^{-1/2} \sum_{\mathbf{k}, \sigma} (\omega_{\mathbf{k}, \sigma})^{-1/2} q_{\mathbf{k}, \sigma} l_{\mathbf{k}, \sigma} \exp[i \mathbf{k} \mathbf{a}_n], \\ \mathbf{a}_n = \{a_x n_x, a_y n_y, a_z n_z\}, \quad (7.4)$$

где N — число молекул в кристаллической решетке; a_x, a_y, a_z — межмолекулярные расстояния в направлениях x, y, z ; $\omega_{\mathbf{k}, \sigma}$, $l_{\mathbf{k}, \sigma}$ — частота и вектор поляризации фонона с волновым вектором \mathbf{k} ветви σ .

Подставляя выражения (7.1), (7.4) в формулу (7.3), для константы скорости перехода получаем

$$K = \frac{\pi}{4\hbar} \left| V(\mathbf{R}_0) \right|^2 (J'_{\mu_0})^2 \exp \left[(\Delta E - |\Delta E|)/2k_B T + \right. \\ \left. + \frac{\hbar (J')^2}{2MN} \sum_{\mathbf{k}} \sin^2(\mathbf{k} \mathbf{a}/2) \sum_{\sigma} \frac{1}{\omega_{\mathbf{k}, \sigma}} \operatorname{cth}(\hbar \omega_{\mathbf{k}, \sigma}/2k_B T) \cos^2 \theta_{\mathbf{k}, \sigma} \right] \rho(\Delta E),$$

$$\cos \theta_{\mathbf{k}, \sigma} = l_{\mathbf{k}, \sigma} J'_i / |J'|. \quad (7.5)$$

Здесь \mathbf{a} — вектор, соединяющий центры инерции молекул, осцилляции расстояния между которыми меняют параметры барьера.

Выражение (7.5) можно упростить, если использовать дебаевскую модель твердого тела. Основные положения этой модели, как известно, состоят в следующем: а) частоты фононов для всех акустических ветвей совпадают и зависят лишь от модуля волнового вектора; как правило, используется более сильное предположение б) $\omega_{\mathbf{k}\sigma} = \tilde{v} |\mathbf{k}|$, где \tilde{v} — скорость звука; в) истинная зона Бриллюэна заменяется сферической, с максимальным значением волнового вектора k_D , который выбирается так, чтобы объемы этих зон в k -пространстве совпадали.

Используя положения а) — в), можно получить температурную зависимость константы скорости. Так как $\text{cth } x = 1 + \exp[-x]/\text{sh}(x)$, то второе слагаемое в показателе экспоненты (7.5) разбивается на две части, одна из которых не зависит от температуры и описывает вклад нулевых колебаний, а другая является функцией температуры, и константа скорости перехода в дебаевском приближении равна

$$K \propto \exp[(\Delta E - |\Delta E|)/2 k_B T + \alpha' T^4];$$

$$\alpha' = \frac{\pi^6 (J')^2 k_B^4}{60 \hbar^3 \omega_D^5}. \quad (7.6)$$

Отметим, что для одномерной решетки, вследствие того что плотность состояний фононной подсистемы в этом случае пропорциональна ω_μ , показатель экспоненты в формуле (7.6) будет зависеть уже не от четвертой степени, а от квадрата температуры.

При более высоких температурах показатель экспоненты в выражении (7.2) удастся упростить другим способом [35]. Разложим $\cos(s \hbar \omega_\mu)$ в ряд и ограничимся двумя членами (условие применимости этого приближения будет приведено ниже). Тогда интеграл в формуле (7.2) легко берется, и константа скорости перехода приобретает вид

$$K = \frac{4}{\hbar} \left| V(\mathbf{R}_0) \right|^2 \left[2\pi / \sum_\mu \{ (\hbar \omega_\mu)^2 (J'_\mu)^2 / \text{sh}(\hbar \omega_\mu / 2 k_B T) \} \right]^{1/2} \times$$

$$\times \exp \left[\Delta E / 2 k_B T + \frac{1}{8} \sum_\mu (J'_\mu) \text{cth}(\hbar \omega_\mu / 4 k_B T) \right]. \quad (7.7)$$

Наибольший вклад в интеграл дает область значений переменной интегрирования вблизи точки

$$s_0 = -i 8 \Delta E / \sum_\mu \{ (\hbar \omega_\mu)^2 (J'_\mu)^2 / \text{sh}(\hbar \omega_\mu / 2 k_B T) \}. \quad (7.8)$$

Очевидно, что разложение $\cos(s \hbar \omega_\mu)$ в ряд справедливо при выполнении неравенства

$$|\hbar \omega_D s_0| \ll 1. \quad (7.9)$$

Используя соотношение

$$\sum_\mu (\hbar \omega_\mu)^2 (J'_\mu)^2 / \text{sh}(\hbar \omega_\mu / 2 k_B T) > \frac{\hbar^2 \omega_D}{\text{sh}(\hbar \omega_D / 2 k_B T)} \sum_\mu \omega_\mu (J'_\mu)^2 =$$

$$= 2 \hbar^3 \omega_D (J')^2 / M \text{sh}(\hbar \omega_D / 2 k_B T) \quad (7.10)$$

и выражение (7.8), перепишем неравенство (7.9) в виде

$$\text{sh}(\hbar\omega_D/2k_B T) \ll \hbar^2 (J')^2 / 4 M \Delta E. \quad (7.11)$$

Вычисление сумм в показателе экспоненты (7.7) для дебаевской модели решетки твердого тела проводится аналогично тому, как это делалось при получении формулы (7.6), необходимо только, чтобы неравенство (7.11) не противоречило условиям применимости приближения Дебая.

При достаточно высоких температурах ($T > \hbar\omega_D/4k_B$) функцию $\text{cht}(\hbar\omega_\mu/4k_B T)$ в выражении (7.7) можно разложить в ряд. Ограничиваясь первым членом разложения, для константы скорости получаем

$$K = \frac{2}{\hbar^2} \left| V(\mathbf{R}_0) \right|^2 (2\pi M / (J')^2 k_B T)^{1/2} \exp [\Delta E / 2 k_B T + \alpha'' T]; \quad (7.12)$$

$$\alpha'' = -\frac{k_B}{2\hbar} \sum_{\mu} (J'_{\mu})^2 / \omega_{\mu}.$$

Если к тому же учесть, что $\Delta E < \hbar\omega_D$, то температурная зависимость константы скорости будет определяться в основном линейным по температуре членом в показателе экспоненты. Аналогичный результат получается, если рассматривать переходы частицы при фиксированных координатах межмолекулярной подсистемы, а затем усреднить вероятность перехода по различным расстояниям между реагентами, считая колебания молекул классическими (ср. с формулой (4.6) в главе 2).

В случае реакций, внутримолекулярные состояния продуктов которых лежат в непрерывном спектре, из формулы (6.8) получаем, что при $J'_E \ll \beta$, $\hbar\Omega_0$ дебаевское приближение приводит к выражению (7.6) в котором следует положить $\Delta E = 0$), но с α' в 2 раза большим, вдвое больше оказывается и вклад нулевых колебаний.

При высоких температурах константа скорости описывается выражением (7.12), однако "размораживание" константы скорости, также как и внутренней энергии твердого тела, происходит при $T \approx \hbar\omega_D/2k_B$, а не при $T \approx \hbar\omega_D/4k_B$, как в случае реакций с продуктами, состояниями которых дискретны.

§ 3.8. ТУННЕЛЬНЫЙ И АКТИВАЦИОННЫЙ МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИИ. ЭЙНШТЕЙНОВСКАЯ МОДЕЛЬ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Рассмотрим выражение для константы скорости перехода (5.24) при температурах порядка $\hbar\omega_D/4k_B$ и выше. В этом случае может оказаться необходимым учет квадратичного члена в разложении функции $J(Q)$ (см. выражение (5.15)) и возможности того, что переходы с высших уровней внутримолекулярной (быстрой) подсистемы дают заметный вклад в вероятность перехода. Как будет показано ниже, вклад высших уровней проявляется лишь при таких температурах, когда межмолекулярные колебания заведомо являются классическими. В то же время квадратичный член может играть заметную роль и в области температур, когда межмолекулярные колебания квантовые.

Поэтому мы вначале исследуем влияние квадратичного члена, считая, что переход происходит с основного уровня внутримолекулярной подсистемы, а затем учтем вклад переходов с высших уровней, полагая при этом межмолекулярные колебания классическими.

Получить явный вид температурной зависимости константы скорости в общем случае, при учете $J''_{\mu\mu'}$, представляется нереальным ввиду трудностей, связанных с вычислением обратной матрицы N -го ранга $B_{\mu\mu'}^{-1}$ (см. формулу (5.24)).

Однако в рассматриваемом диапазоне температур для описания колебаний решетки твердого тела справедливо приближение Эйнштейна, в котором нормальными координатами являются величины смещений молекул из положения равновесия (колебания разных молекул считаются независимыми друг от друга). Отмечая координаты реагентов индексами 1 и 2, получим

$$J'_1 = -J'_2 = J'(\hbar/M\Omega)^{1/2} = \bar{J}', \quad J''_{11} = J''_{22} = -J''_{12} = -J''_{21} = J'' \frac{\hbar}{M\Omega} = \bar{J}'',$$

$$J'_l = J''_{ll'} = 0 \text{ при } l, l' \neq 1, 2. \quad (8.1)$$

Здесь Ω — частота Эйнштейна.

В этом приближении матрицы A_μ и $B_{\mu\mu'}$ приобретают сравнительно простой вид (как и ранее полагаем $\Delta q_\mu = 0$):

$$A_\mu = \frac{\partial J}{\partial q_\mu} = \bar{J}' \begin{pmatrix} 0 \\ \ddots \\ \ddots \\ 1 \\ -1 \\ 0 \\ \ddots \\ 0 \end{pmatrix}, \quad B_{\mu\mu'} = \frac{1}{2} \bar{J}'' \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \vdots & 1 & -1 \\ \vdots & -1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + cI, \quad (8.2)$$

$$c = 2 \operatorname{sh}(\hbar\Omega/2k_B T) / [\operatorname{ch}(\hbar\Omega/2k_B T) + \cos(\operatorname{sh}\Omega)],$$

допускающий вычисление обратной матрицы $B_{\mu\mu'}^{-1}$ аналитически:

$$B_{\mu\mu'}^{-1} = \frac{1}{c} \left(I + \frac{\bar{J}''/2}{\bar{J}'' + c} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \vdots & 1 & -1 \\ \vdots & -1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \right), \quad (8.3)$$

где I — единичная матрица.

Перемножая матрицы (8.2), (8.3) и подставляя результат в выражение (5.24) при $\Delta q_\mu = 0$, находим

$$K = \frac{1}{\hbar} |V(\mathbf{R}_0)|^2 \left[\left(1 + \frac{\bar{J}''}{2} \operatorname{cth} \frac{\hbar\Omega}{4k_B T} \right) \left(1 + \frac{\bar{J}''}{2} \operatorname{th} \frac{\hbar\Omega}{4k_B T} \right) \right]^{-1/2} \times$$

$$\times \int_{-\infty}^{\infty} ds \exp \left[-i\Delta E s + \Delta E/2k_B T + \frac{(J')^2}{4} \left(\frac{\operatorname{sh}(\hbar\Omega/2k_B T)}{\operatorname{ch}(\hbar\Omega/2k_B T) + \cos(\operatorname{sh}\Omega)} + \frac{\bar{J}''}{2} \right)^{-1} \right]. \quad (8.4)$$

Учитывая, что при низких температурах $\text{ch}(\beta \hbar \Omega/2) \gg 1$, а при высоких значение $\cos(s \hbar \Omega)$ в перевальной точке s_0 близко к единице (см. выражение (7.8)), разложим показатель экспоненты в формуле (8.4) по параметру $(1 - \cos(s \hbar \Omega))/(1 + \text{ch}(\beta \hbar \Omega/2))$. При низких температурах справедливость разложения будет обеспечиваться большой величиной $\text{ch}(\beta \hbar \Omega/2)$, а при высоких — малостью величины $(1 - \cos(s \hbar \Omega))$. В результате показатель экспоненты приобретает вид [19, 35, 36]

$$-i\Delta E s + \Delta E/2 k_B T + \frac{(\bar{J}')^2}{4} \left[\text{th} \frac{\hbar \Omega}{4 k_B T} + \bar{J}''/2 \right]^{-1} - \\ - \frac{(\bar{J}')^2}{8} \frac{\text{sh}(\hbar \Omega/4 k_B T)/\text{ch}^3(\hbar \Omega/4 k_B T)}{[\text{th}(\hbar \Omega/4 k_B T) + \bar{J}''/2]^2} (1 - \cos(s \hbar \Omega)).$$

Используя разложение функции $\exp[a \cos(s \hbar \Omega)]$ в ряд Фурье (см. вывод формулы (5.25)), для константы скорости перехода получаем [19, 36]

$$K = \frac{2\pi}{\hbar} \left| V(\mathbf{R}_0) \right|^2 \varphi_3^{-1/2} \exp[\Delta E/2 k_B T + \varphi_1(1 - \varphi_2)] I_{\Delta E/\hbar \Omega}(\varphi_1 \varphi_2) \rho_f, \quad (8.5) \\ \varphi_1 = \frac{(\bar{J}')^2}{4} [\text{th}(\hbar \Omega/4 k_B T) + \bar{J}''/2]^{-1}, \quad \varphi_2 = \frac{\text{sh}(\hbar \Omega/4 k_B T)/\text{ch}^3(\hbar \Omega/4 k_B T)}{2[\text{th}(\hbar \Omega/4 k_B T) + \bar{J}''/2]}, \\ \varphi_3 = \left[1 + \frac{\bar{J}''}{2} \text{cth}(\hbar \Omega/4 k_B T) \right] \left[1 + \frac{\bar{J}''}{2} \text{th}(\hbar \Omega/4 k_B T) \right].$$

Если аргумент функции Бесселя $I_{\Delta E/\hbar \Omega}(a)$ велик, то, воспользовавшись ее асимптотикой, найдем

$$K = \frac{2\pi}{\hbar} \left| V(\mathbf{R}_0) \right|^2 \varphi_3^{-1/2} \exp[\Delta E/2 k_B T + \varphi_1]. \quad (8.6)$$

При высоких температурах, когда межмолекулярные колебания можно считать классическими, показатель экспоненты преобразуется

$$K \propto \exp \left[-\frac{(J')^2}{2J''} \frac{M\Omega^2}{2J'' k_B T + M\Omega^2} \right] \quad (8.7)$$

и, как и следовало ожидать, совпадает с результатом усреднения вероятности перехода по отклонениям расстояния между реагентами от равновесного значения [30, 34] (см. выражение (4.7) в главе 2).

Если к тому же выполняется неравенство $T > M\Omega^2/2J'' k_B$, то зависимость константы скорости перехода от температуры становится активационной:

$$K \propto \exp[-E_a/k_B T], \quad E_a = (M\Omega^2/4)(J'/J''). \quad (8.8)$$

Для выяснения природы энергии активации и причины возникновения активационной зависимости рассмотрим переход системы между двумя параболическими термами:

$$U_i = \frac{\gamma_0}{2} (x - x_i^0)^2, \quad U_f = \frac{\gamma_0}{2} (x - x_f^0)^2. \quad (8.9)$$

Величины J' и J'' выражаются через параметры термов:

$$J' = \frac{m_0 \omega_0 \Delta_0}{\hbar}, \quad J'' = \frac{m_0 \omega_0}{\hbar}, \quad \gamma_0 = m_0 \omega_0^2, \quad \Delta_0 = x_f^0 - x_i^0. \quad (8.10)$$

Здесь m_0 и ω_0 — масса и частота осциллятора, соответствующего движению внутримолекулярной подсистемы по термам, между которыми происходит переход. Подставляя соотношения (8.10) в формулу (8.8), для энергии активации получаем

$$E_a = \frac{M \Omega^2}{4} \Delta_0^2 = \frac{\gamma_2}{2} \Delta_0^2, \quad (8.11)$$

т.е. энергия активации равна работе против сил упругости, затрачиваемой на совмещение начального и конечного термов [36, 37]. Таким образом, если не учитывать переходы с высших уровней быстрой подсистемы, то активации для осуществления надбарьерного перехода, требует не частица, совершающая переход, а медленная подсистема.

В другом предельном случае (расстояние между термами фиксировано), при учете заселенности высших уровней, константа скорости перехода между двумя параболическими термами, как известно (см., например, [13]), имеет вид

$$K \propto \exp \left[- \frac{m_0 \omega_0}{2\hbar} \Delta_0^2 \operatorname{cth} (\hbar \omega_0 / 2k_B T) \right] I_0 \left(\frac{m_0 \omega_0 \Delta_0^2}{2\hbar \operatorname{sh} (\hbar \omega_0 / 2k_B T)} \right). \quad (8.12)$$

Для простоты здесь полагается, что дефект энергии внутримолекулярной подсистемы равен нулю.

Легко видеть, что "размораживание" константы скоростей (8.12) происходит при существенно более высоких температурах, нежели при учете осцилляций параметров потенциального барьера (см. выражение (8.5)).

Если выполняется условие $m_0 \omega_0 \Delta_0^2 / 2\hbar \operatorname{sh} (\hbar \omega_0 / 2k_B T) \gg 1$, то, используя асимптотику функции Бесселя, находим

$$K \propto \exp \left[- \frac{m_0 \omega_0}{2\hbar} \Delta_0^2 \operatorname{th} (\hbar \omega_0 / 4k_B T) \right], \quad (8.13)$$

и при $T > \hbar \omega_0 / 4k_B$ константа скорости имеет обычный аррениусовский вид с энергией активации, равной высоте потенциального барьера ($\gamma_0 \Delta_0^2 / 8$), т.е. в этом случае активации требует частица, совершающая переход.

Так как при температурах, близких к области "размораживания" константы скорости ($T \simeq \hbar \omega_0 / 4k_B$), межмолекулярные колебания являются классическими, усредним выражение (8.13) по смещениям термов (8.9) из положения равновесия. Результат усреднения:

$$K \propto \exp \left[- \frac{m_0 \omega_0}{2\hbar} \Delta_0^2 \operatorname{th} (\hbar \omega_0 / 4k_B T) \right] \frac{M \Omega^2}{2(m_0 \omega_0 / \hbar) \operatorname{th} (\hbar \omega_0 / 4k_B T) k_B T + M \Omega^2}. \quad (8.14)$$

В области температур $M \Omega^2 / 2k_B J'' < T < \hbar \omega_0 / 4$ константа скорости дается выражениями (8.8) и (8.11), а при $T > \hbar \omega_0 / 4k_B$ энергия активации

определяется параметрами среды и термов:

$$E_a = \frac{\gamma_0 \Delta_0^2}{2} \frac{\gamma_k}{\gamma_0 + 4\gamma_k}.$$

Таким образом, выражение (5.24) позволяет описать зависимость константы скорости твердофазной реакции от параметров потенциального барьера и свойств среды в широком интервале температур (от гелиевых, когда реакция идет по туннельному механизму, до высоких (естественно, не выше точки плавления), когда переход происходит активационно).

§ 3.9. ВЛИЯНИЕ АНГАРМОНИЗМА МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОЛЕБАНИЙ НА СКОРОСТЬ ТВЕРДОФАЗНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Изложенное выше рассмотрение химических реакций проводилось в предположении гармоничности межмолекулярных колебаний, что позволило решить задачу аналитически. В случае произвольного потенциала для межмолекулярных взаимодействий константу скорости приходится искать численно [38].

В области низких температур, когда амплитуда межмолекулярных колебаний мала, гармоническое приближение является достаточным, но при повышении температуры поправки, связанные с ангармонизмом, могут оказаться существенными и пренебрегать ими нельзя. Представляет интерес выяснить, к каким следствиям приводят отклонения от гармоничности и при каких температурах в задаче о нахождении константы скорости твердофазной химической реакции следует учитывать ангармонизм межмолекулярных колебаний.

Если ангармонизм невелик, то его можно учесть в рамках математического аппарата, который используется в гармоническом приближении, при этом все приведенные выше формулы для константы скорости перехода останутся прежними, однако входящие в них параметры — равновесные координаты X_0 и частоты фононов Ω_0 — будут теперь зависящими от температуры эффективными величинами.

Исходная формула для константы перехода (5.7) записана в общем виде и справедлива для произвольных систем, не обязательно гармонических. Следовательно, если знать матрицу плотности рассматриваемой межмолекулярной подсистемы, то нахождение константы скорости сводится к вычислению интегралов.

Для нахождения матрицы плотности межмолекулярной подсистемы с учетом ангармонизма воспользуемся методом [25], основанным на принципе минимума свободной энергии:

$$F \leq F_0 + A v_0 (H - H_0), \quad (9.1)$$

где F и H — истинные свободная энергия и гамильтониан; F_0 и H_0 — пробные свободная энергия и гамильтониан; $A v_0$ означает усреднение по системе, характеризуемой гамильтонианом H_0 . Для произвольного притягивающего потенциала $U(X)$ истинный гамильтониан имеет вид

$$H = p^2/2M + U(X). \quad (9.2)$$

Пробный гамильтониан выбираем в форме

$$H_0 = p^2/2M_0 + (M_0\Omega_0^2/2)(X - X_0)^2, \quad (9.3)$$

матрица плотности, по которой проводится усреднение, при этом сохранит свой прежний вид (5.11) с той лишь разницей, что величины M_0 , Z_0 и Ω_0 будут варьируемыми параметрами, удовлетворяющими условию минимума свободной энергии (9.1).

Подставляя выражения (9.2) и (9.3) в неравенство (9.1) и варьируя параметры M_0 , X_0 и Ω_0 , получаем уравнения:

$$M_0 = M, \quad (9.4')$$

$$Av_0 \frac{\partial U}{\partial X} = 0, \quad (9.4'')$$

$$Av_0 \frac{X \partial U}{\partial X} = Av_0 \frac{p^2}{2M}. \quad (9.4''')$$

Из уравнений (9.4) можно определить температурную зависимость величин X_0 и Ω_0 . Используя теорему вириала, соотношение (9.4') и вводя обозначение $Y = X - X_0$, перепишем уравнение (9.4''') в более удобном виде:

$$Av_0 \frac{\partial^2 U(Y + X_0)}{\partial Y^2} = M\Omega_0^2. \quad (9.5)$$

Выделим в потенциале $U(X)$ гармоническую часть и поправку на ангармонизм:

$$U(X) \equiv U(Y + X_0) = \frac{M\Omega^2}{2} (Y + X_0)^2 + U_a(Y + X_0). \quad (9.6)$$

Разложим потенциал $U(Y + X_0)$ в ряд по X_0 ; ограничиваясь квадратичным членом и учитывая, что

$$\frac{\partial U}{\partial X} = \frac{\partial U}{\partial Y} = \frac{\partial U}{\partial X_0},$$

из уравнений (9.4'') и (9.5) получим

$$Av_0 [U'_a(Y)] + X_0 \{ M\Omega^2 + Av_0 [U''(Y)] \} = 0, \quad (9.7)$$

$$M\Omega^2 + Av_0 [U''_a(Y)] = M\Omega_0^2. \quad (9.8)$$

Подставляя соотношение (9.8) в уравнение (9.7), приходим к равенствам, определяющим величины X_0 и Ω_0 :

$$X_0 M\Omega_0^2 + Av_0 [U'_a(Y)] = 0, \quad (9.7')$$

$$M(\Omega^2 - \Omega_0^2) + Av_0 [U''_a(Y)] = 0. \quad (9.8')$$

Уравнения (9.7') и (9.8') имеют простой физический смысл: первое из них есть уравнение равновесия осциллятора — добавочная сила $Av_0 [U'_a(Y)]$ уравнивается упругой силой, равной произведению константы жесткости на смещение, а второе указывает на то, что эффективная константа жесткости складывается из константы жесткости, отвеча-

ющей гармонической части истинного потенциала и добавочной жесткости — $Av_0 [U_a''(Y)]$.

В качестве примера рассмотрим потенциал, соответствующий ангармоническому осциллятору:

$$U(X) = (M\Omega^2/2)Y^2 + \gamma_3 Y^3 + \gamma_4 Y^4. \quad (9.9)$$

Этому потенциалу отвечает поправка на ангармонизм

$$U_a(Y) = \gamma_3 Y^3 + \gamma_4 Y^4. \quad (9.10)$$

Подставляя выражение (9.10) в формулы (9.7') и (9.8'), находим функции $X_0(T)$ и $\Omega_0^2(T)$:

$$X_0(T) = 3/2(\hbar\gamma_3/M^2\Omega_0^3)\text{cth}(\hbar\Omega_0/2k_B T), \quad (9.11)$$

$$\Omega_0^2(T) = \Omega^2 + (6\hbar\gamma_4/M^2\Omega_0)\text{cth}(\hbar\Omega_0/2k_B T). \quad (9.12)$$

Из выражений (9.11) и (9.12) легко получить условия, которым должна удовлетворять температура, чтобы ангармонизмом можно было пренебречь. Кубическая поправка незначительна, если $X_0(T)$ мало по сравнению с $(Y')^{-1}$ т.е. для пренебрежения влиянием ангармонизма недостаточно малости $X_0(T)$ по сравнению с амплитудой тепловых колебаний; как правило,

$$(J')^{-2} \ll Av_0 [Y^2] = (\hbar/2M\Omega_0)\text{cth}(\hbar\Omega_0/2k_B T). \quad (9.13)$$

Поправка четвертой степени приводит к изменению частоты межмолекулярных колебаний, причем характер этого изменения зависит от знака поправки. Если $\gamma_4 > 0$, то частота фононов с ростом температуры растет, а для $\gamma_4 < 0$ уменьшается. Это обстоятельство может оказать заметное влияние на температурную зависимость константы скорости твердофазной реакции. Согласно формуле (5.28) угол наклона прямой, описывающей зависимость логарифма константы скорости туннельного перехода от температуры в высокотемпературной области, обратно пропорционален квадрату частоты. Следовательно, если $\gamma_4 > 0$, то наклон при увеличении температуры уменьшается, а при $\gamma_4 < 0$ возрастает. В случае выполнения условия

$$3(J')^2\gamma_4 k_B^2 T^2 / M^3 \Omega^6 \ll 1$$

ангармонической поправкой четвертой степени можно пренебречь.

Рассмотрение ангармонического осциллятора позволяет сделать вывод о поведении константы скорости твердофазной химической реакции в области фазовых переходов. Из формулы (9.12) следует, что частота межмолекулярных колебаний может стать сколь угодно малой, что отвечает возникновению мягкой моды при фазовом переходе [39]. При уменьшении частоты увеличивается амплитуда межмолекулярных колебаний, что приводит к резкому возрастанию скорости твердофазных химических реакций в области фазовых переходов [30, 40–42].

§ 3.10. ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕНОСА ТЯЖЕЛЫХ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

Как известно, перенос заряда является важной стадией радиационно-химических и электрохимических реакций. По этой причине выяснению закономерностей переноса заряда в конденсированной фазе посвящено большое число экспериментальных и теоретических работ (см. например, [2, 12, 36, 43, 44]).

Как показали исследования, скорость переноса заряда существенно зависит от свойств среды. Основной эффект, который обычно принимается во внимание, заключается в изменении (при переходе) равновесных координат фононной подсистемы. Происходит переполаризация среды, что приводит как бы к появлению дополнительного потенциального барьера (дополнительного к барьеру, обусловленному электростатическими и обменными взаимодействиями между реагентами), который система преодолевает при переходе.

Если рассматривается перенос электрона, то влияние свойств среды действительно сводится только к переполаризации. Что касается переноса тяжелой заряженной частицы, то существенным наряду с переполаризацией среды оказывается влияние межмолекулярных колебаний на параметры потенциального барьера, преодолеваемого частицей.

При рассмотрении закономерностей переноса заряда в твердой фазе будем исходить из формулы (5.24) для процессов, в которых конечные состояния внутримолекулярной (быстрой) подсистемы дискретны, и из формулы (6.7) в случае, когда конечные внутримолекулярные состояния принадлежат непрерывному спектру. Эти выражения позволяют одновременно учесть оба фактора — изменение равновесных фононных координат в результате перехода (переполаризацию среды) и осцилляции параметров потенциального барьера при межмолекулярных колебаниях.

Сначала проведем анализ формулы (5.24). При низких температурах, когда можно пренебречь квадратичным членом в разложении (5.15), полагая в формуле (5.24) $\partial^2 J / \partial q_\mu \partial q_\mu = 0$, получаем [34]

$$K = \frac{1}{\hbar} \left| V(\mathbf{R}_0) \right|^2 \int_{-\infty}^{\infty} ds \exp \left\{ -i\Delta E(s + i/2k_B T) + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \sum_{\mu} [(J'_{\mu})^2 / 4 - (\Delta q_{\mu})^2] \operatorname{cth}(\hbar \omega_{\mu} / 2k_B T) + \frac{1}{2} \sum_{\mu} [(J'_{\mu})^2 / 4 + \right. \\ \left. + (\Delta q_{\mu})^2] \frac{\cos(\operatorname{sh} \omega_{\mu})}{\operatorname{sh}(\hbar \omega_{\mu} / 2k_B T)} + \frac{i}{2} \sum_{\mu} J'_{\mu} \Delta q_{\mu} \frac{\sin(\operatorname{sh} \omega_{\mu})}{\operatorname{sh}(\hbar \omega_{\mu} / 2k_B T)} \right\}. \quad (10.1)$$

Разлагая подынтегральную экспоненту в ряд аналогично тому, как это делалось при получении формулы (7.3), приходим к выражению для константы скорости однофононных процессов:

$$K = \frac{\pi}{\hbar} \left| V(\mathbf{R}_0) \right|^2 (J'_{\mu_0} / 2 \pm \Delta q_{\mu_0})^2 \exp \{ -(|\Delta E| \mp |\Delta E|) / 2k_B T + \\ + \frac{1}{2} \sum_{\mu} [(J'_{\mu})^2 / 4 - (\Delta q_{\mu})^2] \operatorname{cth}(\hbar \omega_{\mu} / 2k_B T) \}. \quad (10.2)$$

Верхний знак относится к излучению фонона ($\Delta E > 0$), а нижний — к поглощению ($\Delta E < 0$).

Низкотемпературный предел константы скорости переноса заряда в твердой фазе получается из формулы (10.2) заменой $\text{cth}(\hbar\omega_\mu/2k_B T)$ на единицу. Ясно, что низкотемпературный предел существует лишь у неэндотермических реакций. Это условие обеспечивается первым членом в показателе экспоненты. Следующий член ответствен за эффективное уменьшение потенциального барьера в результате нулевых колебаний решетки. Последний член отвечает туннельной перестройке среды, сопровождающей перенос частицы. Это слагаемое, особенно в полярных средах, может быть довольно велико: $\sim 40\text{--}50$ [45], что ставит под сомнение возможность наблюдения низкотемпературного переноса тяжелой заряженной частицы в полярных средах.

При повышении температуры разложение подынтегральной экспоненты в ряд перестает быть справедливым и упрощение в формуле (10.1) следует проводить другим способом аналогично переходу от выражения (7.2) к выражению (7.7). Функции $\cos(\text{sh}\omega_\mu)$ и $\sin(\text{sh}\omega_\mu)$ в показателе экспоненты (10.1) разлагаются в ряд до квадратичного члена включительно, после чего интеграл легко вычисляется:

$$K \sim \exp \left[\Delta E / 2k_B T + \frac{1}{8} \sum_{\mu} (J'_{\mu})^2 \text{cth}(\hbar\omega_{\mu} / 4k_B T) - \frac{1}{2} \sum_{\mu} (\Delta q_{\mu})^2 \text{th} \frac{\hbar\omega_{\mu}}{4k_B T} \right]. \quad (10.3)$$

Условие применимости формулы (10.3) можно получить, обобщая соотношение (7.11) на случай отличной от нуля реорганизации среды:

$$\text{sh}(\hbar\omega_D / 2k_B T) \ll \hbar\omega_D \left\{ \hbar(J')^2 / 4M\omega_D + \sum_{\mu} (\Delta q_{\mu})^2 \right\} / \Delta E. \quad (10.4)$$

Кроме условия (10.4), на температуру имеется еще одно ограничение — сверху, связанное с пренебрежением квадратичным членом в разложении показателя экспоненты матричного элемента (6.4). Вместе с тем рассмотрение константы скорости переноса тяжелой заряженной частицы в области температур, сравнимых с температурой Дебая, и переход к активационной зависимости возможны, как мы видели на примере реакций без реорганизации среды, только при учете квадратичного члена разложения. Поэтому, как и в случае $\Delta q_{\mu} = 0$, обратимся к эйнштейновской модели твердого тела. Используя соотношения (8.1), запишем выражение для столбца A_{μ} (матрица $B_{\mu\mu}^{-1}$ имеет вид (8.3)):

$$A_{\mu} = \bar{J}' \begin{pmatrix} 0 \\ \dots \\ 0 \\ 1 \\ -1 \\ 0 \\ \dots \\ 0 \end{pmatrix} + 2i \frac{\sin(\text{sh}\Omega)}{\text{ch} \frac{\hbar\Omega}{2k_B T} + \cos(\text{sh}\Omega)} \begin{pmatrix} \dots \\ \Delta q_1 \\ \Delta q_2 \\ \dots \end{pmatrix}. \quad (10.5)$$

Перемножив матрицы в показателе экспоненты (5.24) и проводя упрощения, подобно тому как выводилась формула (8.5), приходим к выражению [36]

$$K = \frac{2\pi}{\hbar} \left| V(R_0) \right|^2 \left[\left(1 + \frac{\bar{J}''}{2} \operatorname{cth}(\hbar\Omega/4k_B T) \right) \left(1 + \frac{\bar{J}''}{2} \operatorname{th}(\hbar\Omega/4k_B T) \right) \right]^{-1/2} \times \\ \times \exp \left[\Delta E/2k_B T + \varphi_1(1 - \varphi_2) - \frac{E_r}{\hbar\Omega} \operatorname{cth}(\hbar\Omega/2k_B T) \right] \times \\ \times I_{\Delta E/\hbar\Omega} [\varphi_1\varphi_2 + E_r/\hbar\Omega \operatorname{sh}(\hbar\Omega/2k_B T)] \rho_f; \quad E_r = (\hbar\Omega/2) \sum_{\mu} (\Delta q_{\mu})^2. \quad (10.6)$$

Здесь E_r — энергия реорганизации среды. При получении формулы (10.6) мы воспользовались малостью величины $J'(\Delta q_1 - \Delta q_2)$ по сравнению с $E_r/\hbar\Omega$. Соотношение между этими величинами легко получить, если учесть, что в результате перехода меняются положения равновесия большого числа молекул и энергия реорганизации определяется всеми этими смещениями. Что касается величины $J'(\Delta q_1 - \Delta q_2)$, то она определяется только смещениями реагентов. Действительно, как показали расчеты [45], отношение $E_r/\hbar\Omega$ может достигать значения ~ 50 , в то время как $J'(\Delta q_1 - \Delta q_2) \sim 5$ (для оценки принималось, что $|\Delta q| \simeq 0,1 \text{ \AA}$, а $J' \simeq 50 \text{ \AA}^{-1}$).

Рассмотрим предельные случаи формулы (10.6). При низких температурах, когда аргумент функции Бесселя мал ($T \ll \hbar\Omega/2k_B$), получаем

$$K = \frac{2\pi}{\hbar} \left| V(R_0) \right|^2 (1 + \bar{J}''/2)^{-1/2} \left(\frac{|\Delta E|}{\hbar\Omega} \right)!^{-1} [E_r/\hbar\Omega + \\ + E_J/\hbar\Omega (1 + \bar{J}''/2)^2]^{|\Delta E|/\hbar\Omega} \exp \{ (\Delta E - |\Delta E|)/2k_B T + \\ + E_J/\hbar\Omega (1 + \bar{J}''/2) - E_r/\hbar\Omega \} \rho_f, \quad (10.7)$$

$$E_J = \hbar^2 (J')^2 / 4M.$$

Слагаемые в показателе экспоненты имеют такой же физический смысл, как и в формуле (10.2).

Использование эйнштейновской модели позволяет исследовать случай $|\Delta E| > \hbar\Omega$. Как отмечалось ранее, соотношение между ΔE и $\hbar\Omega$ не влияет на температурную зависимость константы скорости, однако может оказать влияние на ее абсолютную величину. Пусть $|\Delta E| \gg \hbar\Omega$, тогда, используя формулу Стирлинга и для простоты пренебрегая величиной $\bar{J}''/2$ по сравнению с единицей, преобразуем выражение (10.7):

$$K = \frac{2\pi}{\hbar} \left| V(R_0) \right|^2 (2\pi |\Delta E|/\hbar\Omega)^{1/2} (E_r/|\Delta E|)^{\Delta E/\hbar\Omega} \times \\ \times \exp [(\Delta E - |\Delta E|)/2k_B T + E_J/\hbar\Omega - E_r/\hbar\Omega + \\ + (1 + E_J/E_r) |\Delta E|/\hbar\Omega] \rho_f. \quad (10.8)$$

Следовательно, происходит компенсация последнего слагаемого, обусловленного реорганизацией среды, в показателе экспоненты (10.7) за счет дефекта энергии быстрой подсистемы.

В высокотемпературной области, когда аргумент функции Бесселя становится большим, можно воспользоваться ее асимптотическим разложением, и константа скорости перехода приобретает следующий вид:

$$K = |V(R_0)|^2 \left[2\pi\Omega \operatorname{sh}(\hbar\Omega/2k_B T) / \hbar E_r \left(1 + \frac{\bar{J}''}{2} \operatorname{cth}(\hbar\Omega/4k_B T) \right) \times \right. \\ \times \left(1 + \frac{\bar{J}''}{2} \operatorname{th}(\hbar\Omega/4k_B T) \right) \Big]^{1/2} \exp \left[\Delta E/2k_B T + \varphi_1 - \right. \\ \left. - (E_r/\hbar\Omega) \operatorname{th}(\hbar\Omega/4k_B T) - 1/2 (\Delta E/\hbar\Omega)^2 \left(\frac{E_r}{\hbar\Omega} \operatorname{sh}^{-1}(\hbar\Omega/2k_B T) \right) + \right. \\ \left. + \varphi_1 \varphi_2 \right]^{-1} \rho_f. \quad (10.9)$$

Анализ этой формулы удобно провести в случае классических межмолекулярных колебаний ($T > \hbar\Omega/4k_B$):

$$K = \frac{2\pi}{\hbar} |V(R_0)|^2 [4\pi E_r k_B T (1 + J'' k_B T / \gamma_R)]^{-1/2} \times \\ \times \exp [-(\Delta E - E_r)^2 / 4E_r k_B T + (J')^2 k_B T / 2(\gamma_R + J'' k_B T)], \quad (10.10) \\ \varphi_1 \varphi_2 \ll E_r / \hbar\Omega \operatorname{sh}(\hbar\Omega/2k_B T), \quad \rho_f = (\hbar\Omega)^{-1}.$$

Легко видеть, что произошло разделение вкладов в температурную зависимость константы скорости перехода от перестройки среды и тепловых осцилляций реагентов. Скорость реорганизации среды определяется первым слагаемым в показателе экспоненты (10.10), а второе слагаемое учитывает влияние среды на потенциальный барьер, преодолеваемый частицей. Если $\Delta E \simeq E_r$ (т.е. энергия активации, обусловленная реорганизацией среды и дефектом энергии быстрой подсистемы, мала), то только это слагаемое определяет температурную зависимость константы скорости перехода. При $T < \gamma_R / J'' k_B$ второе слагаемое в формуле (10.10) дает линейную зависимость логарифма константы скорости от температуры, характерную для туннельного переноса частицы [10, 34, 46].

В случае более высоких температур ($T > \gamma_R / J'' k_B$) температурная зависимость константы скорости полностью активационная [30, 34], причем энергия активации равна сумме двух слагаемых [36, 37], первое из которых определяется перестройкой среды и дефектом энергии быстрой подсистемы (первое слагаемое в показателе экспоненты (10.10)), а второе дается выражением (8.8) и, как мы видели, определяется энергией, затрачиваемой на сближение потенциальных ям до полного исчезновения потенциального барьера. Следовательно, в рассматриваемом диапазоне температур переход осуществляется, когда в результате тепловых флуктуаций полностью исчезает потенциальный барьер, который должна преодолеть частица, и константа скорости равна произведению константы скорости перехода при отсутствии барьера на вероятность такой флуктуации.

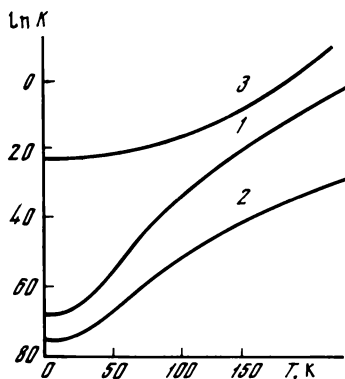
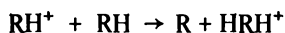


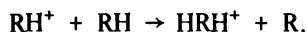
Рис. 3.4. Температурная зависимость константы скорости переноса частицы в твердой фазе при низких температурах

На рис. 3.4 изображена зависимость константы скорости переноса протона от температуры (кривая 1) для типичных значений параметров. Расчет проводился [36] по формуле (10.6) при $J'' = 0$, $E_r = 1$ эВ, $\Delta E = 0$, $E_J = 1/6$ эВ, $\Omega = 3 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$. Для сравнения приведена кривая (2) при $E_J = 0$. Легко видеть, что учет осциллирующих параметров потенциального барьера при тепловых колебаниях реагентов весьма

существен при вычислении константы скорости переноса тяжелой заряженной частицы. Приведен также результат расчета константы скорости при $E_r = 0$ (кривая 3), когда в результате перехода частицы не происходит реорганизация среды, например в случае переноса атома водорода. Кривая 3 лежит значительно выше кривых 1 и 2 — это указывает на то, что в случае нескольких альтернативных каналов реакции превалировать будет канал с наименьшей энергией реорганизации среды. Следовательно, механизм реакции зависит от того, в какой матрице она происходит. В частности, может произойти смена механизма реакции при переходе из газовой фазы в конденсированную. Кроме того, вклад от энергии реорганизации среды в константу скорости перехода зависит от температуры, поэтому механизм реакции определяется и температурой. Так, ионно-молекулярные реакции



в газовой фазе и при высоких температурах, как известно, идут через перенос протона, тогда как при низких температурах следует ожидать образование тех же продуктов путем переноса не протона, а атома водорода:



Полученные в этом параграфе формулы позволяют описать кинетический изотопный эффект для твердофазных химических реакций. Так как изотопный эффект, как легко видеть, от энергии реорганизации среды не зависит, то влияние среды целиком сводится к осцилляциям параметров потенциального барьера (преодолеваемого частицей) при межмолекулярных колебаниях. Увеличение амплитуды тепловых колебаний при повышении температуры приводит к уменьшению изотопного эффекта. Учитывая, что J' , $J'' \propto M^{1/2}$ (M — это масса частицы, совершающей переход), из формулы (10.10), при замене атома водорода на дейтерий находим

$$\ln(K_{\text{H}}/K_{\text{D}}) \simeq \text{const} - \frac{(J')^2 k_{\text{B}} T [\gamma_{\text{R}} + 2(1 - 1/\sqrt{2}) J'' k_{\text{B}} T]}{2(\gamma_{\text{R}} + J'' k_{\text{B}} T)(\gamma_{\text{R}} + \sqrt{2} J'' k_{\text{B}} T)}, \quad (10.11)$$

т.е. имеется слагаемое, которое уменьшает изотопный эффект при увеличении температуры. Величины J' и J'' определяются матричным элемен-

том перехода для атома водорода; K_H и K_D — константы скорости перехода для обычных и дейтерированных молекул.

Следует отметить, что межмолекулярные колебания — это не единственная причина уменьшения кинетического изотопного эффекта с ростом температуры, подобным образом ведет себя и полуклассический кинетический изотопный эффект, о котором говорилось во второй главе.

Перейдем к рассмотрению переноса заряженной частицы в случае, когда конечные состояния быстрой подсистемы принадлежат непрерывному спектру.

В области низких температур, когда можно пренебречь квадратичным членом разложения (6.5), показатель экспоненты в формуле (6.7) упрощается, а функция $\tilde{\Phi} = 1$, и выражение для константы скорости приобретает следующий вид:

$$K = \frac{2\pi}{\hbar} \left| V(E_{n_i}, \mathbf{R}_0) \right|^2 \exp \left\{ \frac{1}{4} \sum_{\mu} (J'_{\mu})^2 \times \right. \\ \times \frac{\text{ch}(J'_E \hbar \omega_{\mu}/2) \text{ch}[(\beta - J'_E) \hbar \omega_{\mu}/2]}{\text{sh}(\beta \hbar \omega_{\mu}/2)} - \sum_{\mu} (\Delta q_{\mu})^2 \text{sh}(J'_E \hbar \omega_{\mu}/2) \times \\ \times \text{sh}[(\beta - J'_E) \hbar \omega_{\mu}/2] / \text{sh}(\beta \hbar \omega_{\mu}/2) + \\ \left. + \frac{1}{2} \sum_{\mu} J'_{\mu} \Delta q_{\mu} \text{sh}[(\beta/2 - J'_E) \hbar \omega_{\mu}] / \text{sh}(\beta \hbar \omega_{\mu}/2) \right\}. \quad (10.12)$$

Если $J'_E = 0$, т.е. в случае слабой зависимости матричного элемента (6.4) от энергии, передаваемой в фононную подсистему (см. также формулу (6.3)), константа скорости равна

$$K = \frac{2\pi}{\hbar} \left| V(E_{n_i}, \mathbf{R}_0^i) \right|^2 \exp \left[\frac{1}{4} \sum_{\mu} (J'_{\mu})^2 \text{cth}(\beta \hbar \omega_{\mu}/2) \right]. \quad (10.13)$$

Последнее слагаемое в показателе экспоненты формулы (10.12) при $J'_E = 0$ смещает точку, в которой разлагается матричный элемент, (6.4) из \mathbf{R}_0 в \mathbf{R}_0^i вследствие справедливости соотношения

$$\left| V(E_{n_i}, \mathbf{R}_0) \right|^2 \exp \left[\frac{1}{2} \sum_{\mu} J'_{\mu} \Delta q_{\mu} \right] \simeq \left| V(E_{n_i}, \mathbf{R}_0^i) \right|^2.$$

Это закономерно, так как при использовании формулы (6.3) разложение следует проводить в окрестности точки \mathbf{R}_0^i . Вместе с тем можно показать (аналогично тому, как это делалось при получении формулы (10.6)), что рассматриваемое слагаемое в показателе экспоненты (10.12) мало по сравнению со вторым. Поэтому в дальнейшем, при изучении температурной зависимости твердофазных химических реакций, мы ограничимся учетом двух первых слагаемых в показателе экспоненты (10.12).

Формула (10.12) позволяет исследовать низкотемпературный предел скорости химической реакции. Полагая в выражении (10.12) $T = 0$, получаем

$$K = \frac{2\pi}{\hbar} \left| V(E_{n_i}, \mathbf{R}_0) \right|^2 \exp \left\{ \frac{1}{4} \sum_{\mu} \exp[-J'_E \hbar \omega_{\mu}/2] \times \right. \\ \times \text{ch}(J'_E \hbar \omega_{\mu}/2) (J'_{\mu})^2 - \sum_{\mu} \exp[-J'_E \hbar \omega_{\mu}/2] \text{sh}(J'_E \hbar \omega_{\mu}/2) (\Delta q_{\mu})^2 \left. \right\}. \quad (10.14)$$

Первый член в показателе экспоненты обеспечивает увеличение константы скорости в результате осцилляций параметров потенциального барьера при нулевых колебаниях молекул среды, второй описывает реорганизацию среды. Легко видеть, что вклад обоих слагаемых зависит как от свойств среды, так и от параметров потенциального барьера.

Из сопоставления формул (10.14) и (10.13) при $T \rightarrow 0$ можно получить условия, которым должна удовлетворять величина J'_E , а следовательно, и матричный элемент (6.4), чтобы константа скорости перехода определялась формулой (6.3):

$$J'_E \ll (\hbar \omega_D)^{-1}, \quad J'_E \ll E_r^{-1}. \quad (10.15)$$

Рассмотрим константу скорости перехода в области температур, где справедлива эйнштейновская модель твердого тела. Для столбца \tilde{A}_μ , входящего в формулу (6.7), имеем

$$\tilde{A}_\mu = \tilde{J}' \begin{pmatrix} 0 \\ \dots \\ 0 \\ 1 \\ -1 \\ 0 \\ \dots \\ 0 \end{pmatrix} + \frac{\text{sh}[(\frac{\beta}{2} - J'_E) \hbar \Omega]}{\text{ch}[(\beta - J'_E) \hbar \Omega / 2] \text{ch}(J'_E \hbar \Omega / 2)} \begin{pmatrix} \dots \\ \Delta q_1 \\ \Delta q_2 \\ \dots \end{pmatrix}. \quad (10.16)$$

Матрица $\tilde{B}_{\mu\mu}^{-1}$ может быть представлена в виде (8.3) с той лишь разницей, что величина c равна

$$\tilde{C} = \text{sh}(\beta \hbar \Omega / 2) / \text{ch}[(\beta - J'_E) \hbar \Omega / 2] \text{ch}(J'_E \hbar \Omega / 2).$$

Подставляя A_μ и $B_{\mu\mu}^{-1}$ в выражение (6.7) и отбрасывая несущественные члены $\sim J' \Delta q_{1,2}$, находим [8]

$$K = \frac{2\pi}{\hbar} |V(E_{n_i}, \mathbf{R}_0)|^2 \left\{ \det \tilde{\Phi} \right\}^{-1/2} \exp \left\{ \frac{1}{2} (\bar{J}')^2 / (\bar{J}'' + \right. \\ \left. + \text{sh}(\beta \hbar \Omega / 2) / \text{ch}(J'_E \hbar \Omega / 2) \text{ch}[(\beta - J'_E) \hbar \Omega / 2]) - \right. \\ \left. - 2E_r \text{sh}(J'_E \hbar \Omega / 2) \text{sh}[(\beta - J'_E) \hbar \Omega / 2] / \hbar \Omega \text{sh}(\beta \hbar \Omega / 2) \right\}. \quad (10.17)$$

В случае классических межмолекулярных колебаний при температурах $T \gg \hbar \Omega / 2k_B$, но при условии $2J''k_B T / M\Omega^2 \ll 1 + \hbar^2 J''J'_E / 2M$ выражение для константы скорости упрощается, и показатель экспоненты в формуле (10.17) является линейной функцией температуры, а если последнее неравенство не выполняется, то константа скорости

$$K = \frac{2\pi}{\hbar} |V(E_{n_i}, \mathbf{R}_0)|^2 \left\{ \det \tilde{\Phi} \right\}^{-1/2} \exp \left\{ (J')^2 / 2J'' - \right. \\ \left. - (J')^2 / J'' (1 + \hbar^2 J'_E J'' / 2M + 2J''k_B T / M\Omega^2) + J'_E E_r (J'_E k_B T - 1) \right\}. \quad (10.18)$$

Из приведенного рассмотрения ясно, что среда оказывает влияние и на изотопный эффект в скорости химической реакции; при замене атома водорода на дейтерий получаем кинетический изотопный эффект

$$\ln(K_H/K_D) \simeq (\sqrt{2}-1) \{ 2|\ln|V(E_{n_i}, R_0)| - (J')^2/2J'' - J'_E E_r [(\sqrt{2}+1) J'_E k_B T - 1] \}. \quad (10.19)$$

Здесь величины J' , J'' и J'_E относятся к недейтерированным молекулам. Выражение (10.19) получено в предположении

$$2J'' k_B T / M \Omega^2 \gg 1 + J'' J'_E \hbar^2 / 2M.$$

Кинетический изотопный эффект, определяемый выражением (10.19), который в общем случае зависит от энергии реорганизации среды, заметно отличается от изотопного эффекта в скорости реакций с дискретными конечными внутримолекулярными состояниями (см. выражение (10.11)). Для таких реакций кинетический изотопный эффект от энергии реорганизации среды не зависит.

Температурная зависимость констант скорости химических реакций, для которых конечные внутримолекулярные состояния лежат в непрерывном спектре, заметно отличается от такой зависимости для реакций, продукты которых имеют дискретные внутримолекулярные состояния. Так, "размораживание" константы скорости, определяемой формулой (10.3), происходит при $T \simeq \hbar \omega_D / 4k_B$, в то же время из формулы (10.12) следует, что в случае непрерывного спектра конечных внутримолекулярных состояний температура "размораживания" константы скорости, так же как и внутренней энергии твердого тела, лежит в области $T \simeq \hbar \omega_D / 2k_B$. Этот вывод может быть проверен экспериментально. Как отмечалось ранее, имеется различие и во вкладе нулевых колебаний.

В заключение отметим, что проведенное в этом параграфе рассмотрение относится не только к переносу заряда, но остается справедливым и для любых химических реакций, в результате которых происходит реорганизация среды. Если же реорганизация среды не происходит, то в формулах этого параграфа следует положить $\Delta q_u = 0$, и мы возвращаемся к результатам, изложенным выше (см. § 3.7 и 3.8).

Результаты данного параграфа можно использовать и для описания переноса электрона в твердой фазе. Однако радиус локализации в потенциальной яме много больше амплитуды межмолекулярных колебаний и относительные смещения реагентов, которые существенны при переходах тяжелых частиц, не оказывают влияния на величину и температурную зависимость константы скорости туннельного переноса электрона. Формально это проявляется в том, что параметры J' , J'' пропорциональны $(m)^{1/2}$ и, следовательно, для переноса электрона эти величины приблизительно в 40 раз меньше, чем в случае перехода атома водорода. Поэтому, для того чтобы получить формулы, описывающие туннельный перенос электрона в твердой фазе, в выражениях (10.1)–(10.19) следует положить $J' = J'' = 0$.

§ 3.11. РОЛЬ ОРИЕНТАЦИОННЫХ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОЛЕБАНИЙ В ТУННЕЛЬНЫХ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЯХ

Выше было показано, что температурная зависимость константы скорости туннельных переходов атомов в твердом теле во многом определяется межмолекулярными колебаниями. При гелиевых температурах заметную роль играют нулевые колебания решетки твердого тела, амплитуда которых обратно пропорциональна корню из частоты Дебая, вклад же в показатель экспоненты от нулевых колебаний $\sim \omega_D^{-1}$. При повышении температуры колебания "размораживаются", и в области температур $T \approx \hbar \omega_D / 4 k_B$ константа скорости перехода начинает зависеть от температуры.

При рассмотрении влияния межмолекулярных колебаний на скорость твердофазных химических реакций принимались во внимание только трансляционные колебания. Однако поскольку ориентационные колебания являются более низкочастотными по сравнению с трансляционными, то они могут повлиять как на вклад нулевых колебаний (увеличить его), так и на температуру "размораживания" (снизить ее). Кроме того, дисперсионные соотношения для частот ориентационных и трансляционных колебаний различны [47], что также может привести к особенностям в температурной зависимости константы скорости туннелирования.

В данном параграфе рассматривается влияние ориентационных колебаний решетки твердого тела на скорость туннельных переходов атомов. При этом основное внимание уделяется одномерной решетке, поскольку эта модель допускает аналитическое решение и сохраняет все основные закономерности температурной зависимости константы скорости, которые определяются ориентационными колебаниями. Те случаи, когда трехмерность решетки оказывается существенной, оговариваются особо. Проводится сопоставление с результатами, которые получаются при учете трансляционных колебаний одномерной решетки.

Как и ранее, химическая реакция рассматривается как безызлучательный переход частицы из одной потенциальной ямы в другую. Состояния туннелирующей частицы в потенциальных ямах описываются внутримолекулярными волновыми функциями, причем в каждой потенциальной яме учитывается по одному энергетическому уровню, а осцилляции потенциального барьера определяются состояниями фононной подсистемы. Используется двойное адиабатическое приближение, т.е. то, что частоты внутримолекулярных колебаний существенно превышают дебаевскую частоту ориентационных колебаний. Это позволяет разделить внутри- и межмолекулярные колебания (см. § 3.4.). Константа скорости перехода описывается выражением (5.25) и в пренебрежении реорганизацией среды ($\Delta g_\mu = 0$); при низких температурах, когда можно пренебречь величиной $J''_{\mu\mu'}$, приобретает вид

$$K = \frac{1}{\hbar} |V(R_0)|^2 \exp [\Delta E / 2 k_B T + F_1(T)] \times \\ \times \int_{-\infty}^{\infty} ds \exp [-i \Delta E s + F_2(T)]; \quad F_i = \sum_{\lambda} (J'_{\lambda})^2 f_i(\omega_{\lambda}, T), \quad (11.1) \\ f_1 = \text{cth}(\hbar \omega_{\lambda} / 2 k_B T), \quad f_2 = \cos(\hbar \omega_{\lambda} s) / \text{sh}(\hbar \omega_{\lambda} / 2 k_B T).$$

Для коллинеарной модели реакций при учете трансляционных колебаний в случае одномерной решетки

$$(J'_\lambda)^2 = (\partial J / \partial X_1)^2 |\partial X_1 / \partial q_\lambda - \partial X_2 / \partial q_\lambda|^2 = \\ = (J')^2 \hbar |e^{i\lambda X_1} - e^{i\lambda X_2}|^2 / 8 N M \omega_\lambda = (J')^2 \hbar (1 - \cos \lambda \tilde{a}) / 4 N M \omega_\lambda, \quad (11.2)$$

где X_1 и X_2 — координаты молекул, между которыми происходит туннельный переход; $\tilde{a} = |X_1 - X_2| = R_0$ — равновесное расстояние между этими молекулами (постоянная решетки); N — число молекул в линейной решетке. Спектр трансляционных колебаний получается из дисперсионного соотношения:

$$\omega_\lambda = \Omega_1 (1 - \cos(\lambda \tilde{a}))^{1/2}, \quad 0 \leq \lambda < \pi/\tilde{a}, \quad 0 \leq \omega_\lambda < \sqrt{2} \Omega_1. \quad (11.3)$$

Чтобы вычислить константу скорости в случае ориентационных фононов, также необходимы выражения для $(J'_\lambda)^2$ и ω_λ . Воспользуемся одномерной моделью ориентационных фононов [47]:

$$\omega_\lambda = \Omega_2 (1 + \tilde{q} \cos(\lambda \tilde{a}))^{1/2}, \quad 0 \leq \lambda < \pi/\tilde{a}, \quad -1 \leq \tilde{q} \leq 1, \quad (11.4)$$

$$(1 - |\tilde{q}|)^{1/2} \Omega_2 = \omega_{\min} \leq \omega_\lambda \leq \omega_{\max} = (1 + |\tilde{q}|)^{1/2} \Omega_2, \quad \Delta \omega = \omega_{\max} - \omega_{\min}.$$

Имеются два существенных отличия ориентационных фононов от трансляционных. Во-первых, ориентационные колебания происходят с меньшими частотами (как известно [48], Ω_2 лежат в интервале 10–100 см⁻¹) и соответственно с большими амплитудами. Во-вторых, поскольку $\tilde{q} \neq -1$, спектр частот (11.4) начинается не с нуля, а с некоторой конечной частоты $\omega_{\min} > 0$ при $\tilde{q} > -1$.

Так как существенными для нас являются случаи с $\tilde{q} \neq -1$, остановимся подробнее на истолковании величины \tilde{q} . Запишем потенциальную энергию двух соседних взаимодействующих молекул:

$$U(\varphi_1, \varphi_2) = \frac{\gamma_\varphi}{2} (\varphi_1^2 + \varphi_2^2 + 2\tilde{q}\varphi_1\varphi_2) = \\ = \frac{\gamma_\varphi}{2} \left[\frac{1+\tilde{q}}{2} (\varphi_1 + \varphi_2)^2 + \frac{1-\tilde{q}}{2} (\varphi_1 - \varphi_2)^2 \right]. \quad (11.5)$$

При $\tilde{q} = -1$ потенциальная энергия, как и для трансляционных колебаний, зависит лишь от разности смещений молекул $(\varphi_1 - \varphi_2)$, а при $\tilde{q} = +1$ — лишь от их суммы $(\varphi_1 + \varphi_2)$. Таким образом, величины $(1 + \tilde{q})/2$ и $(1 - \tilde{q})/2$ задают относительные веса вкладов в потенциальную энергию от суммы и разности смещений соответственно. Уравнения движения двух молекул с моментами инерции I в потенциале (11.5) приводят к двум частотам для изменения разности и суммы углов:

$$\Omega_- = [\gamma_\varphi (1 - \tilde{q})/I]^{1/2} = \Omega_2 [(1 - \tilde{q})/2]^{1/2}, \quad \Omega_+ = \Omega_2 [(1 + \tilde{q})/2]^{1/2}. \quad (11.6)$$

Если учесть, что в одномерной цепочке молекул эффективные силовые постоянные вдвое больше силовых постоянных для двух взаимодействующих молекул, легко заметить, что частоты (11.4) лежат как раз в

интервале между этими двумя частотами ($\sqrt{2} \Omega_-$, $\sqrt{2} \Omega_+$) относительно-го и совместного колебаний. Это справедливо и для трансляционных колеба-ний с учетом того, что для них $\tilde{q} = -1$ и частота совместного колебания $\Omega_+ = 0$. В качестве примеров значений $\tilde{q} \neq -1$ можно упомянуть случай $\tilde{q} = 1/2$ для дипольной потенциальной энергии, а также случай $\tilde{q} = 0$ для независимых колебаний молекул (эйнштейновская модель кристалла — $\Delta \omega \ll \omega_\lambda$). Отметим еще, что длинноволновое приближение для orienta-ционных фононов

$$\begin{aligned} \omega_\lambda &\simeq \Omega_2 (1 - |\tilde{q}|)^{1/2} + \frac{|\tilde{q}|}{4(1 - |\tilde{q}|)^{1/2}} \quad \Omega_2 \tilde{a}^2 \lambda^2 = \\ &= \omega_{\min} + (\bar{\omega}_{\max} - \bar{\omega}_{\min}) (\tilde{a} \lambda / \pi)^2 = \omega_{\min} + \Delta \bar{\omega} (\tilde{a} \lambda / \pi)^2 \end{aligned} \quad (11.7)$$

аналогично длинноволновому приближению для оптической ветви трансля-ционных фононов, но с существенно меньшими частотами.

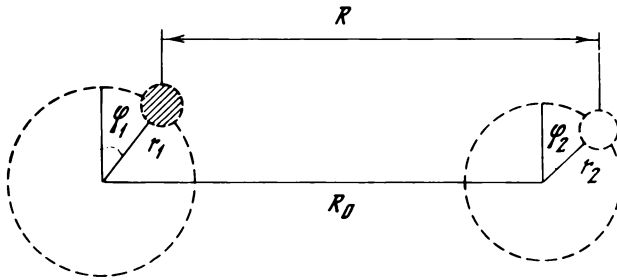


Рис. 3.5. Схематическое изображение двух молекул, атом одной (обозначен заштри-хованным кругом) из которых в ориентации φ_1 переходит на место (обозначено пунктиром) во второй ориентации φ_2 , преодолевая расстояние R

Запишем выражение для нормированного на единицу спектра orienta-ционных фононов:

$$g(\omega) = \frac{2}{\pi} \omega / [(\omega^2 - \omega_{\min}^2)(\omega_{\max}^2 - \omega^2)]^{1/2}. \quad (11.8)$$

Используя рис. 3.5, выпишем выражение для $(J'_\lambda)^2$ при учете orienta-ционных колебаний:

$$\begin{aligned} (J'_\lambda)^2 &= \left(\frac{\partial J}{\partial R_0} \right)^2 \left| \frac{\partial R}{\partial \varphi_1} \frac{\partial \varphi_1}{\partial \varphi_\lambda} + \frac{\partial R}{\partial \varphi_2} \frac{\partial \varphi_2}{\partial \varphi_\lambda} \right|^2 = \\ &= \frac{\hbar \bar{s}^2 (J')^2}{8 N I \omega_\lambda} |\alpha_1 e^{i\lambda X_1} + \alpha_2 e^{i\lambda X_2}|^2 = \frac{\hbar (J')^2}{4 N (I/s^2) \omega_\lambda} (1 + \bar{q} \cos(\lambda \tilde{a})), \end{aligned} \quad (11.9)$$

$$\alpha_i = \left(\frac{\partial R}{\partial \varphi_i} \right)_0 / \bar{s}, \quad \bar{s}^2 = [(R'_{\varphi_1})_0^2 + (R'_{\varphi_2})_0^2] / 2,$$

$$\alpha_1^2 + \alpha_2^2 = 2, \quad -1 \leq \bar{q} = \alpha_1 \alpha_2 \leq +1, \quad (11.10)$$

где φ_λ — нормальные ориентационные координаты с волновым числом

λ ; нулем помечены равновесные значения. Третье существенное отличие ориентационных фононов от трансляционных заключается в появлении в выражении для $(J'_\lambda)^2$ параметров $\bar{q} \neq -1$ и $\bar{s}^2 \approx r_{1,2}^2$, причем $I/\bar{s}^2 \neq M$. Величины \bar{s}^2 и \bar{q} зависят от геометрии молекул и равновесных положений туннелирующего атома в них в отличие от величины \tilde{q} в выражении (11.4), которая определяется потенциальной энергией взаимодействующих молекул. Для длины туннелирования R (см. рис. 3.5) справедливо соотношение

$$R^2 = \tilde{a}^2 + r_1^2 + r_2^2 - 2 r_1 r_2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2) + 2 \tilde{a}(r_1 \sin \varphi_1 - r_2 \sin \varphi_2). \quad (11.11)$$

Рассмотрим примеры возможных значений \bar{s} и \bar{q} для $r_1 = r_2 = r_0$.

1) $\varphi_1^0 = \varphi_2^0 = 0$ — колебания обеих молекул эффективны в изменении

$$R - \bar{s} = r_0, \quad \bar{q} = -1, \quad I/\bar{s}^2 = I/r_0^2 \approx M,$$

2) $\varphi_1^0 = \varphi_2^0 + \pi$ — молекулы в равновесии находятся в "противофазе" —

$$\bar{s} = r_0 |\cos \varphi_1^0|, \quad \bar{q} = +1, \quad I/\bar{s}^2 \geq M,$$

3) $\varphi_1^0 = 0, \varphi_2^0 = \pi/2$ — только колебание по φ_1 эффективно в изменении $R - \bar{s} \approx r_0/\sqrt{2}$, $\bar{q} \approx 0$, $I/\bar{s}^2 \approx 2M$ и в выражении для $(J'_\lambda)^2$ из формулы (11.9) пропадает зависимость от волнового числа λ .

Рассмотрим следствия, к которым приводят перечисленные выше особенности ориентационных колебаний. Используя соотношения (11.4), (11.8) и (11.9), запишем выражение для $F_i(T)$:

$$\begin{aligned} F_i(T) &= \frac{\hbar (J')^2}{4 N (I/\bar{s}^2) \Omega_2} \sum_{\lambda} \frac{1 + \bar{q} \cos(\lambda \tilde{a})}{\omega_{\lambda}/\Omega_2} f_i(\omega_{\lambda}, T) = \\ &= \frac{\hbar (J')^2}{4 (I/\bar{s}^2) \Omega_2} \int_{\omega_{\min}}^{\omega_{\max}} d\omega_{\lambda} g(\omega_{\lambda}) \frac{1 + \bar{q} \cos(\lambda \tilde{a})}{\omega_{\lambda}/\Omega_2} f_i(\omega_{\lambda}, T). \end{aligned} \quad (11.12)$$

Из формулы (11.12) следует, что вследствие неравенства $\Omega_2 < \Omega_1$ в показателях экспонент (11.1) для ориентационных фононов значения $F_i(T)$ превышают аналогичные величины для трансляционных фононов уже вследствие множителя $1/\Omega_2$ перед суммой (интегралом) в (11.12), даже если не учитывать различия значений самих сумм (интегралов):

$$F_i^{\text{оп}}/F_i^{\text{тп}} \propto \frac{M \Omega_1}{(I/\bar{s}^2) \Omega_2} \approx \frac{\Omega_1}{\Omega_2} > 1. \quad (11.13)$$

Выражение (11.1) упрощается в пределе низких температур ($T \ll \Delta E/2 k_B$), когда $\exp[F_2(T)]$ можно разложить в ряд. Первый исчезающий член с $\Delta E \neq 0$ имеет вид (см. формулу (7.3)):

$$\begin{aligned} K &= \frac{1}{\hbar^2} |V(R_0)|^2 (J'_{\lambda_0})^2 g(\Delta E/\hbar) \exp[(\Delta E - |\Delta E|)/2 k_B T + \\ &+ F_1(T)]. \end{aligned} \quad (11.14)$$

Волновое число λ_0 определяется соотношением $\hbar \omega_{\lambda_0} = |\Delta E|$.

Если $\Delta E < \hbar \omega_{\min}$, то дефект энергии может быть компенсирован при условии поглощения трансляционного фонона (либо, что менее вероятно, должно произойти переизлучение ориентационного фонона), т.е. в этом случае следует принимать во внимание также трансляционные колебания. При $\Delta E > \hbar \omega_{\max}$ в разложении экспоненты необходимо учесть следующие члены, описывающие многофононные процессы (если $\Delta E < \hbar \Omega_1$, достаточно учесть трансляционные колебания). Однако эти уточнения формулы (11.14) могут повлиять на слабо зависящий от температуры предэкспоненциальный множитель. Что касается зависимости константы скорости от температуры, то она определяется экспонентой (11.14) при любом соотношении между величинами ΔE и $\hbar \omega_{\min}$, $\hbar \omega_{\max}$. Следовательно, без ограничения общности в дальнейшем будем полагать, что $\hbar \omega_{\min} < \Delta E < \hbar \omega_{\max}$.

Зависимость константы скорости туннельного перехода от ΔE аналогична тому, что мы имеем в случае трансляционных колебаний, поэтому на обсуждении этого вопроса мы останавливаться не будем.

Из формулы (11.14) следует, что вся информация об особенностях температурной зависимости, связанных с ориентационными колебаниями, содержится в функции $F_1(T)$. Анализ этого выражения проведем в длинноволновом приближении, которое справедливо при низких температурах:

$$F_1(T) = \frac{\hbar (J')^2}{4(I/\bar{s}^2)\omega_{\min}} \int_0^1 \frac{1 + \bar{q} + \bar{q} \pi^2 \bar{\lambda}^2/2}{1 + \bar{\lambda}^2 \bar{\Delta} \omega / \omega_{\min}} \operatorname{cth} \left(\frac{\hbar \omega_{\min}}{2 k_B T} + \frac{\hbar \bar{\Delta} \omega}{2 k_B T} \bar{\lambda}^2 \right) d\bar{\lambda} =$$

$$= \frac{\hbar (J')^2}{4(I/\bar{s}^2)\omega_{\min}} \left\{ \left[\frac{\bar{q} \pi^2 \omega_{\min}}{2 \bar{\Delta} \omega} + \right. \right. \quad (11.15)$$

$$+ \frac{1 + \bar{q} - \bar{q} \pi^2 \omega_{\min}/2 \bar{\Delta} \omega}{(\bar{\Delta} \omega / \omega_{\min})^{1/2}} \operatorname{arctg} (\bar{\Delta} \omega / \omega_{\min}) \Big] +$$

$$\left. + 2 \int_0^1 \frac{1 + \bar{q} + \bar{q} \pi^2 \bar{\lambda}^2/2}{1 + \bar{\lambda}^2 \bar{\Delta} \omega / \omega_{\min}} \frac{d\bar{\lambda}}{\exp[(\hbar \omega_{\min}/2 k_B T) + (\hbar \bar{\Delta} \omega / 2 k_B T) \bar{\lambda}^2] - 1} \right\}.$$

$$(11.15')$$

Первое слагаемое в фигурных скобках (11.15') не зависит от температуры и описывает вклад нулевых колебаний в показатель экспоненты. Это слагаемое $\propto 1/\bar{\Delta} \omega$, т.е. заметно больше $1/\Omega_1$, что и обеспечивает большой вклад ориентационных нулевых колебаний по сравнению с трансляционными.

Рассмотрим второе слагаемое в формуле (11.15'). Нетрудно видеть, что особенности константы скорости, связанные со спектром ориентационных колебаний, наиболее заметно проявляются в диапазоне температур $T < \hbar \omega_{\min}/k_B$. Интеграл в формуле (11.15') легко вычисляется, если учесть, что основной вклад в интеграл дает область малых $\bar{\lambda}$ и что первый сомножитель в подынтегральном выражении меняется медленнее, чем второй. Поэтому, полагая в первом сомножителе $\bar{\lambda} = 0$, учитывая, что $\exp[(\hbar \omega_{\min}/2 k_B T) + (\hbar \bar{\Delta} \omega / 2 k_B T) \bar{\lambda}^2] \gg 1$, и распространяя область

интегрирования до бесконечности, получаем

$$F_1(T) = \text{const} + \frac{\hbar(J')^2(1+\bar{q})}{4(I/\bar{s}^2)\omega_{\min}} \left(\frac{\pi k_B T}{\hbar \bar{\Delta} \omega} \right)^{1/2} \exp \left[-\frac{\hbar \omega_{\min}}{k_B T} \right] \quad (11.16)$$

Очевидно, что такой вид температурной зависимости обусловлен отличием величины \bar{q} от -1 и, следовательно, влиянием совместных колебаний.

Таким образом, в отличие от трансляционных фононов, которые дают степенную зависимость функции $F_1(T)$ от температуры: ($F_1(T) = \text{const} + AT^2$ для линейной решетки и $F_1(T) = \text{const} + BT^4$ для трехмерной (см. формулу (7.6)), ориентационные колебания не приводят к заметной температурной зависимости константы скорости при низких температурах.

Экспериментальные исследования туннельных реакций [15–17] показали, что при $T \lesssim 40$ К константа скорости реакций отрыва атома водорода от молекул метильным радикалом практически не зависит от температуры. Для объяснения этого факта предполагалось [10, 49], что вклад в изменение расстояний между реагентами дает только локальная мода, в этом случае $F_1 = \text{const} + \alpha_0^2 \exp[-\hbar \Omega_0/k_B T]$ (см. выражение (5.26)).

Из выражения (11.16) следует, что при $T < \hbar \omega_{\min}/k_B$ причина отсутствия зависимости константы скорости туннельной реакции от температуры может заключаться и в том, что основное влияние на потенциальный барьер, который должна преодолеть частица, оказывают ориентационные колебания.

В области температур $\hbar \omega_{\min} < k_B T < \hbar \omega_{\max}$ в случае $\bar{\Delta} \omega/\omega_{\min} \gg \pi^2 \bar{q}/2(1+\bar{q})$ второй сомножитель в подынтегральном выражении (11.15) меняется медленнее первого и его можно вынести из-под знака интеграла при $\bar{\lambda} = 0$. В результате

$$F_1(T) = \frac{\hbar(J')^2}{4(I/\bar{s}^2)\omega_{\min}} \left[\frac{\bar{q} \pi^2 \omega_{\min}}{2 \bar{\Delta} \omega} + \frac{1 + \bar{q} - \bar{q} \pi^2 \omega_{\min}/2 \bar{\Delta} \omega}{(\bar{\Delta} \omega/\omega_{\min})^{1/2}} \right] \times \\ \times \text{cth} \frac{\hbar \omega_{\min}}{2 k_B T}. \quad (11.17)$$

Для $\bar{\Delta} \omega/\omega_{\min} \lesssim \bar{q} \pi^2/2(1+\bar{q})$ при более высоких температурах, когда $k_B T \gg \hbar \omega_{\min}$, но $k_B T < \hbar \bar{\Delta} \omega$, интеграл (11.15') становится $\propto k_B T/\hbar \omega_{\min}$. Однако в трехмерном случае этот большой множитель исчезает. Учитывая, что основной вклад в интеграл (11.15') дает область $\bar{\lambda} \simeq (k_B T/\hbar \bar{\Delta} \omega)^{1/2}$, находим

$$F_1(T) \propto \text{const} + (k_B T/\hbar \bar{\Delta} \omega)^{3/2}.$$

Наконец, при $k_B T > \hbar \omega_{\max}$

$$F_1(T) \propto (J')^2 k_B T/4(I/\bar{s}^2)\Omega_2^2,$$

т.е. $F_1(T)$ является линейной функцией температуры — как и для трансляционных фононов, однако с гораздо большим коэффициентом при T . Отношение этих коэффициентов для ориентационных и трансляционных колебаний равно $(\Omega_1/\Omega_2)^2$.

При повышении температуры однофононное приближение (7.3) для константы скорости перестает быть справедливым и следует воспользоваться выражением (7.7), которое удобно представить в виде

$$K = \frac{1}{\hbar} |V(R_0)|^2 (2\pi/F_3(T))^{1/2} \exp [\Delta E/2 k_B T + F_4(T)], \quad (11.18)$$

$$F_3(T) = \frac{1}{2} \sum_{\lambda} (J'_{\lambda})^2 (\hbar \omega_{\lambda})^2 / \text{sh} (\hbar \omega_{\lambda} / 2 k_B T),$$

$$F_4(T) = \sum_{\lambda} (J'_{\lambda})^2 \text{cth} (\hbar \omega_{\lambda} / 4 k_B T).$$

Для вычисления функции $F_3(T)$ используются те же приближения, что и при получении выражений (11.16), (11.17). Ясно также, что $F_4(T) = F_1(2T)$.

В области высоких температур, когда амплитуды ориентационных колебаний велики, необходимо принимать во внимание второй член разложения функции $J(q_{\mu})$ (см. формулу (5.15)). В этом случае следует исходить из формулы (5.24). Воспользуемся тем, что при высоких температурах справедлива эйнштейновская модель твердого тела ($\omega_{\lambda} = \Omega_2$), и учтем, что вследствие неравенства $R_0 = \tilde{a} \gg r_{1,2}$ (см. рис. 3.5) можно положить $J''_{12} = 0$ ($J'_{12} = \partial J / \partial \varphi_1 \partial \varphi_2$). Действуя аналогично тому, как при выводе выражений (8.2) для матрицы $B_{\mu\mu}^{-1}$, из формулы (5.24), получаем:

$$B_{\mu\mu}^{-1} = \begin{pmatrix} \ddots & & & & \\ & 1/C & & & 0 \\ & & 1/(J''_{11}/2 + C) & & \\ & & & 1/(J''_{22}/2 + C) & \\ 0 & & & & 1/C \ddots \end{pmatrix}. \quad (11.19)$$

Используя выражение (11.19), приходим к формуле для константы скорости перехода:

$$K = \frac{2\pi}{\hbar} |V(R_0)|^2 \left[\left(1 + \frac{\hbar(J_{11} + J_{22})}{4I\Omega_2} \text{cth} \frac{\hbar\Omega_2}{4k_B T} \right) \left(1 + \frac{\hbar(J_{11} + J_{22})}{4I\Omega_2} \times \right. \right. \\ \left. \left. \times \text{th} \frac{\hbar\Omega_2}{4k_B T} \right) \right]^{-1/2} \exp [\Delta E/2 k_B T + \sum_i \Phi_i (1 - \Phi'_i)] I_{\Delta E/\hbar\Omega_2} (\sum_i \Phi_i \Phi'_i) \rho_f, \quad (11.20)$$

$$\Phi_i = \frac{\hbar(J'_i)^2}{8I\Omega_2} \left[\text{th} \frac{\hbar\Omega_2}{4k_B T} + \frac{\hbar J''_{ii}}{4I\Omega_2} \right]^{-1},$$

$$\Phi'_i = \frac{\text{sh}(\hbar\Omega_2/4k_B T) / \text{ch}(\hbar\Omega_2/4k_B T)}{2 [\text{th}(\hbar\Omega_2/4k_B T) + J''_{ii}/4I\Omega_2]},$$

$$J'_i = \frac{\partial J}{\partial \varphi_i}, \quad J''_{ii} = \frac{\partial^2 J}{\partial \varphi_i^2}, \quad i = 1, 2.$$

Если ориентационные колебания среды можно считать классическими ($T > \hbar \Omega_2 / 4 k_B$), то выражение (11.20) упрощается:

$$K \propto \exp \left[\sum_i \frac{(J'_i)^2 k_B T / 2}{I \Omega_2^2 + J''_i k_B T} \right]. \quad (11.21)$$

Из выражения (11.21) следует, что при повышении температуры константа скорости стремится к постоянной величине. Это легко понять, принимая во внимание, что ориентационные колебания способствуют сближению реагентов лишь в ограниченном интервале углов (см. рис. 3.5). Дальнейшее увеличение амплитуды ориентационных колебаний не приводит к возрастанию константы скорости. Если выполняется неравенство $J''_i k_B T \gg I \Omega_2^2$, то показатель экспоненты можно разложить в ряд и ввести эффективную энергию активации E_a :

$$K \propto \exp [-E_a / k_B T]; \quad E_a = 1/2 I \Omega_2^2 \sum_i (J'_i / J''_i)^2, \quad (11.22)$$

которая зависит от геометрии системы, в то время как в случае трансляционных колебаний энергия активации была равна работе против упругих сил, которую необходимо затратить на совмещение потенциальных ям, соответствующих начальному и конечному состояниям частицы, совершающей переход (см. выражение (8.8)).

Таким образом, ориентационные колебания приводят к температурной зависимости константы скорости туннельных переходов, которая существенно отличается от того, что дают трансляционные колебания, особенно при низких температурах. Роль ориентационных колебаний вследствие большой их амплитуды может оказаться значительной. Причины возникновения активационной зависимости константы скорости туннельных переходов различны для ориентационных и трансляционных колебаний.

Отметим также, что могут возникнуть ситуации, когда выполнение стерических условий невозможно без поворота молекулы (например, при блокировании атома, совершающего переход другими атомами реагентов или окружения). Тогда значительный вклад в энергию активации будет давать работа против сил упругости, которую необходимо затратить на этот поворот в процессе ориентационного колебания, т.е. зависеть от стерических условий может не только предэкспоненциальный множитель, но также и энергия активации.

ВЛИЯНИЕ ДЕФЕКТОВ НА СКОРОСТЬ ТУННЕЛЬНЫХ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ

Рассмотрение влияния среды на скорость химических реакций, проведенное в предыдущей главе, показало, что величина и температурная зависимость константы скорости во многом определяются межмолекулярными колебаниями. Выражения для константы скорости твердофазных реакций, полученные для различных моделей твердого тела, заметно отличаются, особенно при низких температурах. Так, модель Дебая для идеальной решетки приводит к степенной зависимости логарифма константы скорости от температуры, в то время как модель Эйнштейна и локальная мода при низких температурах дают экспоненциальную температурную зависимость логарифма константы скорости.

Вместе с тем в реальной ситуации на скорость реакции оказывают влияние различные типы колебаний. В низкотемпературных твердофазных химических реакциях один из реагентов, как правило, существенно отличается от молекул среды массой и величиной взаимодействия с окружением. Следовательно, активная частица, принимающая участие в реакции, является дефектом (точечным) кристаллической решетки. Такая ситуация возникает, например, в облученных молекулярных кристаллах, где под действием излучения происходит образование радикалов, которые вследствие названных выше отличий от молекул среды являются дефектами.

Наличие дефектов изменяет спектр и динамику колебаний кристаллической решетки, что сказывается на константе скорости реакции. Так как дефектом является один из реагентов и тем самым нарушение регулярности решетки находится в зоне реакции, то дефектность твердого тела следует учитывать даже в тех случаях, когда общее число радиационных (или других) повреждений невелико.

В четвертой главе рассмотрены общие вопросы влияния точечных дефектов на амплитуды и спектр межмолекулярных колебаний. Изложение проводится с учетом того, что фононный спектр кристаллов с точечными дефектами достаточно хорошо изучен (см., например, монографии [1–3]) Поэтому основное внимание уделяется получению нормированных решений и функций Грина уравнений движения кристаллической решетки с дефектами, которые необходимы для нахождения константы скорости твердофазной реакции.

Полученные решения используются для выяснения относительной роли различных типов колебаний в элементарном акте туннельного перехода.

§ 4.1. СПЕКТР И ДИНАМИКА КОЛЕБАНИЙ ЛИНЕЙНОЙ РЕШЕТКИ С ДЕФЕКТАМИ

Как известно, точечные дефекты оказывают влияние на спектр и динамику колебаний решетки твердого тела. Частоты внутри разрешенных зон смещаются на небольшую величину, а одна или несколько частот, которые до внесения дефекта лежали вблизи краёв разрешенной зоны,

могут перейти в запрещенные зоны. Эти частоты соответствуют особым локальным колебаниям, при которых амплитуды смещений атомов убывают по мере удаления от дефекта, т.е. вместе с дефектом колеблется лишь небольшое число соседних атомов решетки.

Локальное колебание может возникнуть в нескольких случаях, например если масса дефекта (M') меньше массы атомов решетки (M) или (и) постоянная связи дефекта с окружением (g') больше постоянной связи атомов (g), составляющих твердое тело ($\delta M = M' - M < 0$, $\Delta g = g' - g > 0$). В случае, когда выполняются обратные неравенства, отщепления локальной моды не происходит, а может образоваться так называемая резонансная мода колебаний, расположенная внутри разрешенной зоны. Вблизи частоты, соответствующей резонансной моде, спектральная плотность колебаний возрастает, что приводит к сильному рассеянию примесью фононов данной частоты.

Значения частот нормальных колебаний кристаллической решетки с дефектами подчиняются ряду закономерностей, которые сформулированы в виде теорем, известных как "теоремы Рэлея" (см., например, [1]).

Термодинамические свойства, а также процессы рассеяния в твердом теле определяются главным образом спектральной плотностью колебаний решетки, вследствие этого в основном изучался спектр фононов твердого тела с дефектами, а исследованию динамики колебаний решетки уделялось гораздо меньше внимания.

Как показано в главе 3, на скорость химической реакции оказывают влияние относительные колебания реагентов, что делает весьма важным исследование решений уравнений движения кристаллической решетки с дефектами. Продемонстрируем необходимость учета изменений, которые вносят дефекты в динамику и спектр колебаний на примере туннельного перехода атома между молекулами, расположенными в узлах 0 и 1 одномерной решетки. Воспользуемся тем, что внутримолекулярные частоты много больше частот межмолекулярных колебаний, и рассмотрим диапазон температур, когда внутримолекулярные колебания еще не разморожены. Это позволяет ограничиться низкочастотной акустической частью фононного спектра и не учитывать внутренних степеней свободы молекул. Если к тому же полагать, что в элементарной ячейке расположена только одна молекула, то решетку можно рассматривать как моноатомную.

Выпишем уравнения движения для одномерной моноатомной кристаллической решетки, состоящей из $N-1$ атомов (молекул) с массой M и одного, который находится в узле 0, с массой M' ; константа связи между узлами 0 и 1 равна g' и отличается от остальных, равных g . Уравнения движения для такой решетки имеют вид

$$M(1 + \delta_{j0}) \epsilon \frac{\partial^2 X_j}{\partial t^2} = g(X_{j-1} + X_{j+1} - 2X_j) + \Delta g(X_1 - X_0)(\delta_{j0} - \delta_{j1}),$$

$$\epsilon = \delta M/M, \quad \Delta g = g' - g, \quad X_j = X_{j+N}, \quad -N/2 < j \leq N/2.$$

Здесь $\delta_{jj'}$ — символ Кронекера; X_j — смещение j -го атома.

Как обычно, решения уравнений движения (1.1) ищем в виде

$$X_j = a_j \exp [-i \omega t], \quad (1.2)$$

где a_j — это не зависящая от времени часть смещения частицы, расположенной в узле j . Подставляя выражение (1.2) в уравнение (1.1) для функции a_j , получаем

$$- \omega^2 a_j = g(a_{j-1} + a_{j+1} - 2a_j)/M + \omega^2 \epsilon a_0 \delta_{j0} + \Delta g(a_1 - a_0)(\delta_{j0} - \delta_{j1})/M. \quad (1.3)$$

Уравнение (1.3) можно решить с помощью преобразования Фурье. Умножив уравнение (1.3) на $\exp[-ika_j]$ и просуммировав по всем j , находим выражение для фурье-образа:

$$b(k) = \frac{\omega^2 \epsilon a_0 + \Delta g(a_1 - a_0)(1 - \exp[-ika])}{4g \sin^2(ka/2)/M - \omega^2}. \quad (1.4)$$

Здесь k — волновое число для идеальной решетки ($M = M'$, $g' = g$); a — постоянная решетки.

Введем волновое число q (в общем случае комплексное) для решетки с дефектом, это можно сделать по аналогии с идеальной решеткой с помощью соотношения

$$\omega^2 = 4g \sin^2(qa/2)/M. \quad (1.5)$$

Выражение (1.5) следует рассматривать как дисперсионное соотношение для частот фононов в линейной решетке с дефектом ($\omega = \omega_q$).

Произведя обратное преобразование Фурье, находим [4]

$$\begin{aligned} a_j(q) &= \frac{1}{N} \sum_k b(k) \exp[ika_j] = \\ &= \frac{1}{N} \sum_k \{ M \omega_q^2 \epsilon a_0 + \Delta g(a_1 - a_0)(1 - \exp[-ika]) \} \times \\ &\times \exp[ika_j] / 2g [\cos(qa) - \cos(ka)]. \end{aligned} \quad (1.6)$$

Решения (1.6) зависят от сумм

$$G_j^0 = \frac{1}{N} \sum_k \exp[ika_j] / 2g [\cos(qa) - \cos(ka)], \quad (1.7)$$

которые есть не что иное, как функции Грина для идеальной решетки. Выражение для функции Грина одномерной идеальной решетки известно [5]:

$$G_j^0(q) = -\frac{\cos(jqa)}{2g \sin(qa)} \operatorname{ctg} \frac{Nqa}{2} - \frac{\sin(|j|qa)}{2g \sin(qa)}. \quad (1.8)$$

Используя соотношение (1.7) для решений a_j , получаем

$$a_j = M \omega_q^2 \epsilon a_0 G_j^0(q) + \Delta g(a_1 - a_0)[G_j^0(q) - G_{j-1}^0(q)]. \quad (1.9)$$

Допустимые значения g определяются из разрешимости системы

$$\begin{aligned} a_0 &= M\omega_q^2 \epsilon a_0 G_0^0(q) + \Delta g (a_1 - a_0) [G_0^0(q) - G_1^0(q)], \\ a_1 &= M\omega_q^2 \epsilon a_0 G_1^0(q) + \Delta g (a_1 - a_0) [G_1^0(q) - G_0^0(q)]. \end{aligned} \quad (1.10)$$

Система (1.10) получается, если в решение (1.9) подставить значения j , равные 0 и 1, и учесть, что $G_j^0(q) = G_{-j}^0(q)$.

Приравнявая нулю детерминант системы (1.10), находим уравнение для допустимых значений волнового числа q :

$$1 + 2\Delta g (G_0^0 - G_1^0) - M\omega_q^2 \epsilon G_0^0 - M\omega_q^2 \epsilon \Delta g (G_0^{02} - G_1^{02}) = 0. \quad (1.11)$$

Из уравнения (1.11) можно получить условие, которому должны удовлетворять постоянные связи и массы атомов (молекул) решетки, чтобы могла образоваться локальная мода:

$$\Delta M / M' < \Delta g / g.$$

Используя уравнение (1.11) и решения системы (1.10), выражение (1.9) можно переписать в виде

$$\begin{aligned} a_j(q) &= a_0(q) [p_0(q) G_j^0(q) - p_1(q) G_{j-1}^0(q)], \\ p_{01} &= (1 - M\omega_q^2 \epsilon G_{01}^0) / (G_0^0 - G_1^0). \end{aligned} \quad (1.12)$$

Легко видеть, что из соотношений (1.11) и (1.12) следуют частные случаи, рассмотренные в монографии [1].

1. $\epsilon = 0$, $\Delta g \neq 0$. Подставляя в выражения (1.11), (1.12) $\epsilon = 0$, получаем решения для двух типов колебаний (антисимметричного и симметричного относительно точки, делящей пополам отрезок, который соединяет узлы 0 и 1):

$$\begin{aligned} a_j'(q') &= -2\Delta g a_0(q') (G_j^0(q') - G_{j-1}^0(q')), \\ a_j''(q'') &= A(q'') \cos[q'' a(j - 1/2)], \end{aligned} \quad (1.13)$$

при дополнительном условии для первого решения

$$1 + 2\Delta g (G_0^0 - G_1^0) = 0. \quad (1.14)$$

2. $\epsilon \neq 0$, $\Delta g = 0$. В этом случае решения уравнений движения для симметричного и антисимметричного колебаний относительно узла 0 имеют вид

$$\begin{aligned} a_j'(q') &= M\omega_{q'}^2 \epsilon a_0(q') G_j^0(q'), \\ a_j''(q'') &= A'(q'') \sin(q'' a j), \end{aligned} \quad (1.15)$$

а допустимые значения волнового числа для симметричного колебания определяются из уравнения

$$1 - M\omega_{q'}^2 \epsilon G_0^0(q') = 0. \quad (1.16)$$

Волновое число q'' для решений a_j'' в выражениях (1.13), (1.15) соответствует невозмущенной части фононного спектра. Решения $a_j'(q')$ содержат локальную моду.

В общем случае ϵ , $\Delta g \neq 0$ допустимые значения q определяются трансцендентным уравнением (1.11), из которого, используя соотношение

(1.5), можно найти смещенные частоты в разрешенной зоне фононного спектра и частоту локальной моды. Для этого в соотношение (1.5) следует подставить q в наиболее общем виде:

$$q = q_1 + iq_2, \quad (1.17')$$

что приводит к следующему выражению для частоты:

$$\omega^2 = \frac{2g}{M} \{1 - \cos(q_1 a) \operatorname{ch}(q_2 a) - i \sin(q_1 a) \operatorname{sh}(q_2 a)\}. \quad (1.17'')$$

Допустимые значения q должны быть такими, чтобы ω^2 были действительными и положительными. Из выражения (1.17'') следует, что это условие выполняется в двух случаях:

$$\text{а) } q_2 = 0, \quad \omega^2 = \frac{4g}{M} \sin^2(q_1 a/2) \quad (1.18')$$

— частоты лежат в плотной части фононного спектра,

$$\text{б) } q_1 = \pi(2n+1)/a, \quad \omega^2 = 4g \operatorname{ch}^2(q_2 a/2)/M. \quad (1.18'')$$

Найденная частота отщепляется от потолка разрешенной зоны и соответствует локальной моде. Ясно, что вследствие периодичности частот и функций Грина можно ограничиться только значением $n = 0$; q_2 определяется из уравнения (1.11). Подставляя в уравнение (1.11) выражение (1.17'') и используя соотношение (1.18''), находим частоту локальной моды:

$$\begin{aligned} \omega_0 &= \omega_D / (1 - \xi_0^2)^{1/2}, \\ \xi_0 &= \{[(g/g' - \epsilon)^2 + 4M'\Delta g/Mg']^{1/2} - (g/g' + \epsilon)\}/2. \end{aligned} \quad (1.19)$$

Выражения для частот локальных мод, соответствующих частным случаям 1 и 2, как легко видеть, содержатся в формуле (1.19).

§ 4.2. КОНСТАНТА СКОРОСТИ ТУННЕЛЬНОГО ПЕРЕХОДА АТОМА В ЛИНЕЙНОЙ РЕШЕТКЕ С ДЕФЕКТАМИ

При рассмотрении влияния дефектов на скорость туннельной реакции будем исходить из формулы (7.2), приведенной в главе 3. Используя соотношение (7.1) из той же главы и учитывая, что коэффициентами в разложении смещений молекул из положения равновесия по нормальным координатам служат решения уравнений движения для рассматриваемой решетки (см., например, выражение (7.4)), формулу (7.2) из главы 3 можно переписать в виде

$$\begin{aligned} K &= \frac{1}{\hbar} |V(\{q_\mu^0\})|^2 \exp[\Delta E/2k_B T + \sum_\mu |c_\mu|^2 \operatorname{cth}(\hbar \omega_\mu/2k_B T)] \times \\ &\times \int_{-\infty}^{\infty} ds \exp[-i\Delta E s + \sum_\mu |c_\mu|^2 \cos(\hbar \omega_\mu s)/\operatorname{sh}(\hbar \omega_\mu/2k_B T)], \quad (2.1) \\ c_\mu &= J'(\hbar/8M\omega_\mu)^{1/2} [a_\mu - a'_\mu], \end{aligned}$$

где a_μ , a'_μ — решения уравнений движения для молекул, между которыми происходит переход.

Как следует из формулы (2.1), константа скорости туннельного перехода экспоненциально зависит от выражений вида

$$S(\epsilon, \Delta g) = \sum_{\mu} |c_{\mu}|^2 f(\omega_{\mu}, T) \quad (2.2)$$

Суммирование в формуле (2.2) проводится по всем типам колебаний, соответствующим как отщепленной моде, так и плотной части возмущенного и невозмущенного спектров.

Для вычисления сумм (2.2) необходимо пронормировать решения уравнений движения; условие нормировки, как известно, имеет вид

$$\sum_j |a_j|^2 M_j / \bar{M} = 1, \quad (2.3)$$

где M_j — масса молекулы, находящейся в узле j ; $\bar{M} = (1/N) \sum M_j$ — средняя масса молекул в цепочке; очевидно, что когда $N \rightarrow \infty$, \bar{M} совпадает с M .

В случае произвольных значений Δg и ϵ выражения для нормированных решений получаются довольно громоздкими, поэтому проанализируем суммы (2.2) в трех случаях: 1) $\epsilon = 0$, $\Delta g \neq 0$; 2) $\epsilon \neq 0$, $\Delta g = 0$; 3) $\epsilon \neq 0$, $\Delta g \gg g$. При этом предполагается, что выполняется по крайней мере одно из условий: $\epsilon < 0$, $\Delta g > 0$.

Используя решения (1.13), соотношение (1.14) и условие нормировки, в первом случае получаем [4]

$$S(0, \Delta g) = \frac{\hbar (J')^2}{M\omega_0} \frac{\Delta g g'}{(\Delta g + g')^2} f(\omega_0, T) + \\ + \frac{\hbar (J')^2}{2MN} \sum_{q' > 0} \frac{1}{\omega_{q'}} \frac{g^2 \sin^2(q'a)}{(\Delta g^2 + (g')^2) + g(g' + \Delta g) \cos(q'a)}. \quad (2.4)$$

Из выражения (2.4) следует, что колебания, соответствующие невозмущенной части спектра (им отвечают решения $a_j''(q'')$), не оказывают влияния на константу скорости туннельного перехода. Вклад дают колебания, относящиеся к плотной части возмущенного спектра (решения $a_j'(q')$) и отщепленная мода. В системах, где выполняется условие $g' \gg g$, основной вклад в относительные колебания реагентов дает локальная мода, т. е. происходит как бы вытеснение нелокальных колебаний из зоны реакции. В результате константа скорости туннельной твердофазной реакции описывается формулой (5.26).

Во втором случае выражение (2.2) приобретает вид [4]

$$S(\epsilon, 0) = \frac{\hbar (J')^2}{2MN} \sum_{q' > 0} \frac{1}{\omega_{q'}} \frac{(1 + \epsilon)^2 \sin^2(q'a) \sin^2(q'a/2)}{(1 + \epsilon^2) + (1 - \epsilon^2) \cos(q'a)} f(\omega_{q'}, T) + \\ + \frac{\hbar (J')^2}{4MN} \sum_{q'' > 0} \frac{1}{\omega_{q''}} \sin^2(q''a) f(\omega_{q''}, T) + \\ + \frac{\hbar (J')^2}{M\omega_0} \frac{|\epsilon|}{(1 - \epsilon^2)(1 - \epsilon)^2} f(\omega_0, T). \quad (2.5)$$

Видно, что все три типа колебаний оказывают влияние на константу скорости туннельного перехода в твердом теле. Если в изучаемой системе выполняется условие $M' \ll M$, то вклад в относительные смещения реагентов от колебаний, соответствующих плотной части возмущенного спектра, невелик и возрастает роль локальной моды. Что касается вклада колебаний, относящихся к невозмущенной части фононного спектра, то он от массы дефекта не зависит; величина константы скорости химической твердофазной реакции определяется колебаниями всей решетки в целом.

В третьем случае для нахождения нормированных решений следует исходить из выражения (1.12) при дополнительном условии

$$2(G_0^0 - G_1^0) - \epsilon M \omega_q^2 [(G_0^0) - (G_1^0)^2] = 0 \quad (2.6)$$

которое получается из уравнения (2.11), если пренебречь членами $\sim g/\Delta g$.

Если параметр $\epsilon \neq 0$, то из уравнения (2.6) находим два условия, соответствующие двум типам колебаний:

$$G_0^0 - G_1^0 = 0, \quad (2.7)$$

$$\epsilon M \omega_q^2 (G_0^0 + G_1^0) = 2.$$

Используя выражение (1.12) при дополнительных условиях (2.7), перепишем формулу (2.2) в виде [6]

$$\begin{aligned} S(\epsilon, \Delta g) = & \frac{\hbar (J')^2 (\epsilon + 2)}{8M(\epsilon + 1)\omega_0} f(\omega_0, T) + \\ & + \frac{\hbar (J')^2}{4MN} \sum_{q' > 0} \frac{g^2 \sin^2(q'a)}{(\Delta g)^2} f(\omega_{q'}, T) + \\ & + \frac{h(J')^2}{MN} \sum_{q'' > 0} \frac{(g/\Delta g)^2 \sin^2(q''a/2)}{1 + \operatorname{tg}^2(q''a/2) \{1 + [\epsilon \sin^2(q''a/2)]^{-1}\}^2} f(\omega_{q''}, T). \quad (2.8) \end{aligned}$$

Легко видеть, что только локальная мода дает вклад в относительные смещения реагентов, вклад колебаний, относящихся к плотной части фононного спектра $\sim (g/\Delta g)^2$. В данном случае происходит образование комплекса из реагентов (радикала и молекулы) и константа скорости туннельного перехода определяется внутренними колебаниями комплекса, [7, 8], которому соответствует осциллятор с постоянной связи g' и приведенной массой $MM'/(M + M') = M[(\epsilon + 1)/(\epsilon + 2)]$.

В одномерном случае для дебаевской модели твердого тела, которая справедлива при низких температурах ($T < \hbar\omega_D/2k_B$), суммирования в формулах (2.4), (2.5) можно провести аналитически, и для константы скорости перехода получаем

$$K = K_0 \exp[(\Delta E - |\Delta E|)/2k_B T + \alpha T^2]. \quad (2.9)$$

Выражения для α в первом и втором случаях имеют вид:

$$\alpha_1 = \frac{\pi M \omega_D k_B^2 (J')^2}{48 \hbar (g')^2}, \quad \alpha_2 = \frac{\pi M \omega_D k_B^2 (J')^2}{48 \hbar g^2}. \quad (2.10)$$

Здесь K_0 — предэкспоненциальный множитель, слабо зависящий от темпе-

ратуры. Первое слагаемое в показателе экспоненты имеет тот же смысл, что и в формуле (7.3) в главе 3. Коэффициент при T^2 (отметим, что показатель степени равен $l + 1$, где l — размерность задачи) в первом случае ($\epsilon = 0, \Delta g \neq 0$) определяется колебаниями, соответствующими плотной части возмущенного спектра, и при $\Delta g \gg g$ стремится к нулю. Во втором случае ($\epsilon \neq 0, \Delta g = 0$) коэффициент при T^2 определяется колебаниями, относящимися к невозмущенному спектру, и дефектность кристалла на температурной зависимости в этом диапазоне температур не сказывается. Существенное влияние на скорость туннельного перехода в обоих случаях оказывают нулевые колебания.

При высоких температурах ($T > \hbar\omega_D/2k_B$) выражение для константы скорости туннельного перехода в обоих случаях записывается в виде

$$K = K'_0 I_r \{ (J')^2 \hbar b / M \omega_0 \operatorname{sh}(\hbar\omega_0/2k_B T) \} \times \\ \times \exp[\Delta E/2k_B T + \tilde{\beta} T - \Delta^2/\gamma' T + \frac{\hbar J' b}{M \omega_0} \operatorname{cth}(\hbar\omega_0/2k_B T)],$$

$$\tilde{\beta}_1 = \frac{(J')^2 g k_B}{2g'(g' + \Delta g)}, \quad \gamma'_1 = \frac{(J')^2 g^2 \hbar^2 k_B}{M(g' + \Delta g)^2}, \quad (2.11)$$

$$\tilde{\beta}_2 = \frac{(J')^2 (1 + \epsilon^2) k_B}{2g(1 - \epsilon)^2}, \quad \gamma'_2 = \frac{(J')^2 \hbar^2 k_B}{M(1 - \epsilon)},$$

$$\Delta = |\Delta E| - r \hbar \omega_0, \quad r = [|\Delta E|/\hbar \omega_0].$$

Здесь $[|\Delta E|/\hbar \omega_0]$ — целая часть числа; K'_0 — предэкспоненциальный множитель, пропорциональный $(\gamma' T)^{1/2}$. Эта формула справедлива при выполнении неравенства $\hbar\omega_D \Delta \ll \gamma' T$; соотношение между температурой и частотой локальной моды ω_0 произвольное. Аргумент функции Бесселя зависит от локальных колебаний; в первом случае $b_1 = g' \Delta g / (g' + \Delta g)^2$, а во втором $b_2 = |\epsilon| / (1 - \epsilon^2) (1 - \epsilon)^2$. Коэффициенты при T в показателе экспоненты (β, γ) выражаются через параметры системы: в первом случае они определяются колебаниями, относящимися к плотной части возмущенного спектра, и при $\Delta g \gg g$ стремятся к нулю; а во втором — колебаниями, соответствующими всей плотной части спектра, и при $M'/M \rightarrow 0$ в нуль не обращаются.

КОНСТАНТА СКОРОСТИ ТВЕРДОФАЗНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ. СРАВНЕНИЕ ТЕОРИИ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

В пятой главе теория безызлучательных переходов в твердой фазе применяется к бимолекулярным радикальным реакциям. Показано, что осцилляции параметров потенциального барьера приводят к характерной температурной зависимости константы скорости твердофазной химической реакции, которая наблюдается в экспериментах.

Рассмотрение начинается с вычисления матричного элемента перехода по внутримолекулярным волновым функциям в предположении, что термы, между которыми происходит переход, являются параболическими. Это позволяет выяснить вопрос о распределении теплоты реакции по внутренним степеням свободы молекул.

Далее матричный элемент перехода, а следовательно, и величины J' и J'' (см. главу 3) вычисляются для реалистических потенциальных поверхностей. В частности, для двух встречных потенциалов Морзе параметры J' и J'' , определяющие зависимость проницаемости потенциального барьера от межмолекулярных координат, вычислены аналитически. Показано, что при низких температурах квадратичный член в разложении логарифма матричного элемента можно не учитывать.

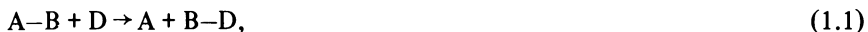
Проведено сравнение теории с экспериментом на примере пяти низкотемпературных радикальных реакций с переносом атома водорода. При разумных значениях параметров исследуемых систем — длины туннелирования и частоты межмолекулярных колебаний — получено хорошее согласие теории с экспериментальными данными. Значения параметров, при которых имеет место наилучшее согласие теории с экспериментальными данными, близки к найденным в независимых экспериментах. Вычисленное значение изотопного эффекта удовлетворяет неравенству, полученному экспериментально.

В заключение главы рассматривается кинетика бимолекулярных (квазиномолекулярных) реакций с учетом их полихронности. Показано, что разброс расстояний между реагентами приводит к неэкспоненциальной кинетике и позволяет объяснить наблюдавшуюся зависимость "константы скорости" низкотемпературной твердофазной реакции от времени.

§ 5.1. МАТРИЧНЫЙ ЭЛЕМЕНТ ПЕРЕХОДА. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ РЕАКЦИИ ПО ВНУТРЕННИМ СТЕПЕНЯМ СВОБОДЫ МОЛЕКУЛ

В результате химических реакций вследствие изменения в общем случае числа атомов в реагентах меняется система нормальных координат молекул, участвующих в реакции. Очевидно, что в этих условиях перестройку реагирующих молекул нельзя описать изменением равновесных координат и частот осцилляторов, так как происходит изменение самого числа осцилляторов, характеризующих внутримолекулярную подсистему каждого реагента. Внутримолекулярные волновые функции начального и конечного состояний зависят от разных наборов нормальных координат, что усложняет вычисление матричного элемента перехода.

Однако если в результате реакции происходит разрыв и образование связей, соответствующих характеристическим колебаниям молекул, то волновую функцию реагента можно представить в виде произведения волновой функции, описывающей разрываемую (образовавшуюся) связь, и волновой функции, соответствующей остальной части молекулы (ее остову), которая мало меняется при переходе (точнее, не меняется система нормальных координат, отвечающая внутренним колебаниям остова). Например, если рассматривается реакция переноса атома В



где $A-B$ и $B-D$ — химические связи, соответствующие характеристическим колебаниям, то волновые функции внутримолекулярной подсистемы имеют вид:

$$\Psi_i = \varphi_i(A-B)\varphi_i(A)\varphi_i(D) \text{ — начальное состояние,} \quad (1.2')$$

$$\Psi_f = \varphi_f(B-D)\varphi_f(A)\varphi_f(D) \text{ — конечное состояние.} \quad (1.2'')$$

Волновые функции $\varphi_{i, f}(A)$ и $\varphi_{i, f}(D)$ начального и конечного внутримолекулярных состояний остовов могут различаться частотами нормальных колебаний и равновесными значениями нормальных координат.

Если происходит перенос молекулы (B — молекула), то волновые функции (1.2) следует умножить на волновую функцию, описывающую внутримолекулярную подсистему молекулы B в начальном и конечном состояниях.

Как известно, колебания $R-H$ -связей ($C-H$, $O-H$, $N-H$) являются характеристическими, поэтому в случае реакций переноса атома водорода внутримолекулярные волновые функции имеют вид (1.2). Такие химические реакции, в частности реакции отрыва атома водорода радикалом от органических молекул, хорошо изучены в широком интервале температур, при этом экспериментально доказан туннельный механизм переноса атома водорода при низких температурах (см. главу 2). Кроме того, двойное адиабатическое приближение особенно хорошо выполняется именно для реакций с переносом атома водорода ($B = H$). По этим причинам основное внимание будет сейчас уделено сравнению развитых в предыдущих главах представлений с результатами экспериментальных исследований реакций



Эти реакции, как правило, протекают с выделением значительного количества энергии, которая распределяется по внутренним степеням свободы продуктов, и тем самым определяется конечное состояние внутримолекулярной подсистемы. Для получения полной вероятности перехода в единицу времени необходимо просуммировать парциальные вероятности по всем возможным конечным состояниям, однако может оказаться, что возбуждение какого-либо одного (или нескольких) колебания наиболее вероятно. В этом случае суммирование по конечным состояниям внутримолекулярной подсистемы можно не проводить, а ограничиться рассмотрением перехода только в это одно конечное состояние (имеется в виду случай дискретных внутримолекулярных состояний продуктов).

Для выяснения вопроса о распределении теплоты химической реакции по внутримолекулярным степеням свободы выпишем матричный элемент

перехода (для определенности рассмотрим неадиабатический переход (см. выражение (2.12) в главе 3)) между состояниями, которые описываются волновыми функциями (1.2):

$$\langle f|U|i \rangle = \frac{\delta U'}{2} \langle \varphi_f(D-H)|\varphi_i(A-H) \rangle \langle \varphi_f(A)|\varphi_i(A) \rangle \times \\ \times \langle \varphi_f(D)|\varphi_i(D) \rangle. \quad (1.3)$$

Как указывалось в главе 2, в области низких температур основной вклад в константу скорости дает переход с низшего внутримолекулярного уровня. Если предположить, что внутримолекулярные колебания являются гармоническими, то квадрат матричного элемента (1.3) приобретает вид

$$|\langle f|U|i \rangle|^2 = \left(\frac{\delta U'}{2} \right)^2 \exp \left\{ -(\Delta\xi_H)^2/2 - \sum_j (\Delta\xi_j)^2/2 \right\} \times \\ \times \frac{(\Delta\xi_H)^{2n_H}}{n_H!} \prod_j \frac{(\Delta\xi_j)^{2n_j}}{n_j!}, \quad (1.4)$$

где индекс j нумерует нормальные моды остонов А и D; n_H и n_j отмечают квантовые числа связи D–H и j -й моды в конечном состоянии, а $\Delta\xi_H$, $\Delta\xi_j$ – величины смещений (в безразмерных координатах) термов конечных состояний относительно начальных.

Из выражения (1.4) следует, что наиболее вероятным является возбуждение колебания, для которого расстояние между начальным и конечным термами максимально. Очевидно, что величина $\Delta\xi_H$ заметно превышает $\Delta\xi_j$. Действительно, перенос атома водорода в низкотемпературных твердофазных реакциях [1–5] осуществляется на расстояния $\simeq 1,5 \text{ \AA}$ [6], в то время как для нормальных колебаний остонов А и D изменение равновесных координат редко превышает величину $0,1 \text{ \AA}$.

Таким образом, наиболее вероятным является возбуждение валентных колебаний образовавшейся связи, т.е. $n_H - \text{max}$, $n_j = 0$. Если n_H уменьшить на единицу, а один из n_j в соответствии с законом сохранения энергии увеличить на единицу (возможно, также на несколько единиц, если частота колебания j -й моды намного меньше частоты, соответствующей образовавшейся связи), то выражение (1.4) умножится на коэффициент

$$n_H(\Delta\xi_j/\Delta\xi_H)^2. \quad (1.5)$$

Оценка отношения $(\Delta\xi_j/\Delta\xi_H)^2$ дает величину $\simeq 1/200$, что делает коэффициент (1.5) много меньше единицы.

Следовательно, теплота химической реакции практически полностью передается в колебания образовавшейся связи и только дефект энергии компенсируется возбуждением других колебательных мод с меньшими частотами и фононов.

Отметим, что сказанное выше относится только к элементарному акту переноса атома, в дальнейшем энергия возбуждения может передаваться в другие колебательные моды продуктов реакции.

§ 5.2. МАТРИЧНЫЙ ЭЛЕМЕНТ ПЕРЕХОДА ДЛЯ НЕАДИАБАТИЧЕСКИХ И АДИАБАТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

В главе 3 было показано, что температурная зависимость константы скорости твердофазных радикальных реакций определяется осцилляциями параметров потенциального барьера при межмолекулярных колебаниях реагентов и зависит от величин J' и J'' (см. выражение (5.19) в главе 3). Для нахождения величин J' и J'' необходимо сначала вычислить матричный элемент перехода, который является функцией расстояния между реагентами. Ясно, что в случае как адиабатических, так и неадиабатических переходов от расстояния зависит главным образом сомножитель, отвечающий перекрыванию волновых функций разрываемой и образовавшейся связей.

Величина перекрывания внутримолекулярных волновых функций начального и конечного состояний остовов А и D зависит от межмолекулярных координат слабее. Эта зависимость может быть связана лишь с влиянием окружения на внутреннюю потенциальную энергию молекул, которое, как известно, в молекулярных кристаллах относительно мало. Поэтому при рассмотрении бимолекулярных радикальных реакций будем полагать, что остовы А и D (радикалы R и R') являются массивными частицами, не имеющими структуры, а вся зависимость матричного элемента от фоновых координат и передаваемой в фононную подсистему энергии определяется перекрыванием волновых функций разрываемой и образовавшейся связей.

Начнем вычисление матричного элемента со случая неадиабатических переходов. Так как в рассматриваемых реакциях перенос частицы происходит на значительные расстояния, существенно превышающие радиус локализации частицы на разрываемой и образовавшейся связях, то для вычисления матричного элемента необходимо знать соответствующие волновые функции не только вблизи равновесных внутримолекулярных координат, где справедливо гармоническое приближение, но и вдали от равновесия. Поэтому следует использовать волновые функции, которые отвечают реалистическим потенциалам, правильно описывающим асимптотику термов молекулы на больших расстояниях. Как известно, такими потенциалами являются потенциалы Морзе:

$$U(r) = D_0(e^{-2\alpha r} - e^{-\alpha r}), \quad (2.1)$$

где D_0 — энергия диссоциации; r — координата, отвечающая движению по рассматриваемой связи; α — параметр, определяющий радиус локализации частицы на связи.

Уравнение Шредингера с потенциальной энергией (2.1) имеет решение (см., например, [7]):

$$\varphi_n(r) = \left[\frac{\alpha(2s_0 - n)!}{n!(2s_0 - 2n)!(2s_0 - 2n - 1)!} \right]^{1/2} y^{s_0 - n} F(-n, 2s_0 - 2n + 1; y), \quad (2.2)$$

$$y \equiv (2s_0 + 1)\exp[-\alpha r],$$

где n — номер уровня энергии; s_0 определяет число колебательных уровней на терме (2.1) ($s_0 = (2MD_0)^{1/2}/\alpha\hbar$); M — приведенная масса, соответст-

вующая рассматриваемой связи; $F(n, n^i; y)$ – вырожденная гипергеометрическая функция. Собственные значения энергии определяются выражением

$$E_n = - [(s_0 - n)/\alpha\hbar]^2 / 2M. \quad (2.3)$$

При рассмотрении внутримолекулярных безызлучательных переходов вычисление матричных элементов проводилось для потенциалов Морзе, направленных в одну сторону (см., например, [8]). В случае бимолекулярных реакций, как указывалось в работе [9], необходимо рассматривать встречные потенциалы (рис. 5.1).

Если волновая функция, описывающая состояние образовавшейся связи, имеет вид (2.2), то минимум соответствующего ей терма находится в точке

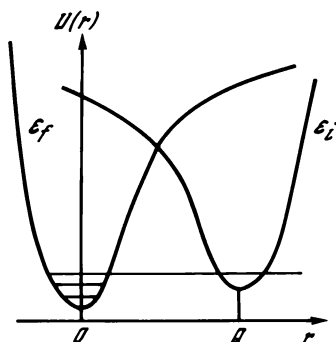


Рис. 5.1. Встречные потенциалы Морзе, описывающие начальное (ϵ_i) и конечное (ϵ_f) состояния в низкотемпературной реакции переноса атома водорода

$r = 0$. Минимум терма разрываемой связи находится в точке $r = Q$, тогда волновую функцию начального состояния можно записать в виде

$$\varphi_0(Q - r) = \alpha(y') s_0^i \exp[-y'/2] / (2s_0^i - 1)!, \quad (2.4)$$

$$y' = (2s_0^i + 1) \exp[\alpha r - \alpha Q].$$

Используя выражения (2.2) и (2.4), для перекрывания волновых функций находим

$$\langle n|0 \rangle \sim \int dr \exp[-\alpha r(s_0^f - n - s_0^i) - \alpha Q s_0^i - (2s_0^i + 1) \exp[-\alpha r]/2 - (2s_0^i + 1) \exp[-\alpha(Q - r)]/2] F\{-n, 2s_0^f - 2n + 1; (2s_0^f + 1) \exp[-\alpha r]\}. \quad (2.5)$$

Рассмотрим подынтегральное выражение; в показателе экспоненты имеется слагаемое $\alpha(s_0^f - n - s_0^i)r$, которое с помощью соотношения (2.3) можно переписать в виде

$$\alpha(s_0^f - n - s_0^i)r = (\sqrt{-E_{nf}} - \sqrt{-E_{ni}}) \sqrt{2M} r / \hbar. \quad (2.6)$$

Как отмечалось выше, практически вся теплота реакции идет на возбуждение образовавшейся связи, поэтому можно считать, что $E_{nf} = E_{ni}$, и, следовательно, величина (2.6) близка к нулю.

Учитывая, что вырожденная гипергеометрическая функция в подынтегральном выражении является медленно меняющейся по сравнению с экспонентой, вычислим интеграл методом перевала:

$$\langle n|0 \rangle \sim \exp[\alpha Q/4 - \alpha Q s_0^i + 2(1 - e^{-\alpha Q/2}) (s_0^f + 1/2)^{1/2} (s_0^i + 1/2)^{1/2}] \times \times F\{-n, 2s_0^f - 2n + 1; \sqrt{(2s_0^i + 1)(2s_0^f + 1)} \exp[-\alpha Q/2]\}. \quad (2.7)$$

Подставляя в формулу (2.7) характерные значения параметров для связи С—Н: $\alpha \approx 2 \text{ \AA}^{-1}$ [10], $Q \approx 1,5 \text{ \AA}$, $n = 0,2$, $s_0 \approx 20$ (указанные величины n и s_0 соответствуют теплоте реакции не более 1 эВ и энергии диссоциации 4–5 эВ), легко убедиться, что вырожденная гипергеометрическая функция в перевальной точке действительно медленно меняется по сравнению с экспонентой и, кроме того, $F(n, n', y) \approx 1$.

Следовательно, окончательно получаем:

$$\langle n|0 \rangle \approx \exp \{ -\alpha Q (s_0^i - 1/4) + 2(1 - \exp[-\alpha Q/2]) \} \times \\ \times [(s_0^f + 1/2)(s_0^i + 1/2)]^{1/2} \}. \quad (2.8)$$

Исходя из формулы (2.8), можно найти параметры J' и J'' , которые определяют температурную зависимость константы скорости твердофазной химической реакции. Представим расстояние между минимумами термов в виде $Q = Q_0 + \xi$ (Q_0 — равновесное расстояние) и разложим показатель экспоненты в ряд по ξ , ограничиваясь квадратичным членом. Показатель экспоненты при $s_0^f \approx s_0^i = s_0$ приобретает вид

$$-2s_0 [\alpha Q_0/2 + \alpha(1 - \exp[\alpha Q_0/2])\xi/2 + \exp[-\alpha Q_0/2 + \alpha^2 \exp[-\alpha Q_0/2] \xi^2/8], \quad (2.9)$$

откуда следуют выражения для J' и J'' (ср. с формулами (8.10) в главе 3):

$$J' = \frac{\alpha}{2} (1 - e^{-\alpha Q_0/2}), J'' = \frac{\alpha^2}{8} e^{-\alpha Q_0/2}. \quad (2.10)$$

Таким образом, найденные параметры зависят от равновесного расстояния между минимумами начального и конечного состояний. При небольших расстояниях ($\alpha Q_0 < 1$), полагая для простоты, что реакция симметричная, приходим от выражений (2.10) к выражениям (8.10) в главе 3. То есть когда перенос частицы происходит на небольшие расстояния, для термов разрываемой и образовавшейся связей справедливо гармоническое приближение. Это легко понять, так как в данном случае перекрывание волновых функций начального и конечного состояний определяется их значениями в области, где потенциальная энергия связей хорошо аппроксимируется параболой.

Если перенос частицы происходит на значительные расстояния ($\alpha Q_0 > 1$), как это имеет место в экспериментах [1–5], то из выражений (2.9) и (2.10) следует, что зависимость матричного элемента перехода от межмолекулярных координат будет определяться только линейным членом в показателе экспоненты (2.9).

Рассмотрим вопрос о необходимости учета квадратичного члена подробнее. При высоких температурах, когда межмолекулярные колебания являются классическими (именно в этой области температур учет квадратичного члена может оказаться существенным), константа скорости получается усреднением вероятности перехода в единицу времени по межмолекулярным колебаниям (см. выражение (4.5) в главе 2). Для этого квадрат матричного элемента (2.9) умножается на больцмановский фактор $\exp[\gamma_R \xi^2/2 k_B T]$, после чего проводится интегрирование по ξ .

Группируя слагаемые в показателе экспоненты подынтегрального выражения следующим образом:

$$-4s_0 [\alpha Q_0/2 + \frac{\alpha}{2} (1 - \exp [-\alpha Q_0/2]) \xi + \exp [-\alpha Q_0/2] + \\ + (\gamma_R/8 k_B T s_0 + \frac{\alpha^2}{8} \exp [-\alpha Q_0/2]) \xi^2], \quad (2.11)$$

получаем, что квадратичным членом в разложении логарифма матричного элемента можно пренебречь, если второе слагаемое в коэффициенте при ξ^2 мало по сравнению с первым. Отсюда сразу следует критерий справедливости пренебрежения квадратичным членом в разложении (4.4) (см. главу 2):

$$T < \hbar \gamma_R \exp [\alpha Q_0/2] / M_H \omega k_B. \quad (2.12)$$

Подставляя в неравенство (2.12) значения параметров $\gamma_R = 10^4$ дин/см, $\omega = 6 \cdot 10^{14}$ с⁻¹ и $Q_0 = 1,5$ Å, для переноса атома водорода получаем оценку $T < 300$ К.

Таким образом, при сравнении теории с экспериментальными данными по низкотемпературным радикальным твердофазным реакциям [1–5] можно ограничиться учетом только линейного члена, т. е. в расчетных формулах положить $J'' = 0$.

Если низкотемпературные радикальные реакции являются адиабатическими, то следует исходить из матричного элемента (3.14) (см. главу 3) и для параметра J' можно записать

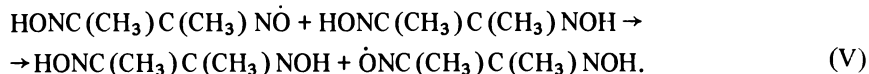
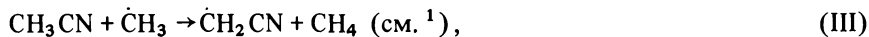
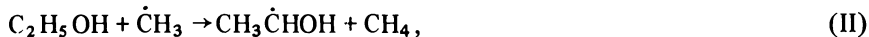
$$J' = \frac{\partial}{\partial R} \frac{2}{\hbar} \int_{a(R)}^{b(R)} dr \sqrt{2M_H [\epsilon_l(r, R) - E(R)]}, \quad (2.13)$$

где $a(R)$, $b(R)$ — границы потенциального барьера при расстоянии между реагентами, равном R .

Сравнение теории с экспериментальными данными проведено в предположении как неадиабатического, так и адиабатического характера низкотемпературных твердофазных реакций [1–5].

§ 5.3. СРАВНЕНИЕ ТЕОРИИ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ. ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ

В настоящее время в широком температурном диапазоне изучено пять бимолекулярных реакций типа (1.1') [1–5]:



¹ Экспериментально изучались две модификации CH_3CN : I и II (см. табл. 5.1).

Эти реакции имеют характерную неаррениусовскую температурную зависимость константы скорости, и представляет интерес провести сравнение развитой теории с результатами экспериментальных исследований реакций (I) – (V).

При численных расчетах константы скорости твердофазных радикальных реакций используется следующая модель.

1. На скорость реакции оказывают влияние два типа колебаний: внутримолекулярные колебания, соответствующие разрываемой и образовавшейся связям, и относительные (межмолекулярные) колебания реагентов.

2. Частицы А, D и Н в начальном и конечном состояниях расположены вдоль одной прямой (коллинеарная модель химической реакции). При этом потенциальная поверхность определяется двумя координатами: расстоянием между атомом водорода и радикалом А и расстоянием между радикалами А и D.

3. В начальном состоянии внутримолекулярная подсистема (разрываемая связь) находится на основном уровне. Для симметричных реакций (превращения радикальных пар в диметилглиоксime) внутримолекулярная подсистема находится на основном уровне и в конечном состоянии. В случае экзотермических реакций (реакции метильного радикала с молекулами матрицы) конечное состояние внутримолекулярной подсистемы возбуждено; энергия конечного состояния приблизительно совпадает с энергией основного уровня начального состояния (см. рис. 5.1).

4. Энергия реорганизации среды в результате реакции равна нулю.

5. Для межмолекулярных колебаний используется гармоническое приближение. Внутримолекулярные колебания, соответствующие разрываемой и образовавшейся связям, гармоническими не являются.

6. В случае реакций метильного радикала с молекулами матрицы (I) – (IV) основной вклад в осцилляции потенциального барьера дает локальная мода. Это следует из того, что масса радикала CH_3 значительно меньше массы молекул, составляющих матрицу, и кроме того, предполагается, что константа связи радикала с молекулой превышает константы связи между молекулами. Расчет константы скорости реакций (I) – (IV) проводится по формуле (5.26) (см. главу 3) при $\Delta E = 0$ и

$$\rho_f = 1/\hbar\Omega_0:$$

$$K = \frac{2\pi}{\hbar^2 \Omega_0} |V(R_0)|^2 \exp [\hbar(J')^2 \text{cth} (\hbar\Omega_0/2k_B T)/8M\Omega_0] \times \quad (3.1)$$

$$\times I_0 \{ \hbar(J')^2/8M\Omega_0 \text{sh} (\hbar\Omega_0/2k_B T) \}.$$

При расчете константы скорости превращений радикальных пар в диметилглиоксime предполагается, что относительные осцилляции реагентов обусловлены колебаниями идеальной решетки с законом дисперсии $\omega(K) = \omega_D \sin(vK/\omega_D)$ (v – скорость звука). В отличие от реакций метильного радикала с молекулами матрицы в данном случае масса радикала ($M = 115$ дальтон) практически совпадает с массой молекул матрицы ($M = 116$ дальтон). Величина константы связи между молекулами в диметилглиоксime определяется сильной водородной связью, и, следовательно, маловероятно, чтобы константа связи радикала с молекулой была

Т а б л и ц а 5.1. Используемые в расчетах значения параметров потенциалов Морзе

Связь	$\alpha, \text{\AA}^{-1}$	$D_0 \cdot 10^{12}, \text{эрг}$	Длина связи,	$\text{\AA } s_0 + 1/2$
H—CH ₂ OH H—CH ₂ CH ₂ OH	1,78	6,75	1,1	25,43
H—CH ₂ CN (I, II) H—CH ₂ NC	1,78	5,64	1,1	23,24
H—O в ДМГ	2,22	5,24	0,96	17,96
H—CH ₃	1,78	7,49	1,1	26,78

намного больше. При обработке экспериментальных данных по превращениям радикальных пар в диметилглиоксime используется формула (7.5) из главы 3 с $\Delta E = 0$:

$$K = \frac{1}{\hbar} |V(\mathbf{R}_0)|^2 \int_{-\infty}^{\infty} ds \exp \left\{ \frac{3\hbar (J')^2}{4M} \int_0^1 dx \frac{x^2 (1 - \sin(\pi x)/\pi x)}{\omega(k_D x)} \times \right. \\ \left. \times [\text{cth}(\hbar\omega(k_D x)/2 k_B T) + \cos(s\hbar\omega(k_D x))/\text{sh}(\hbar\omega(k_D x)/2 k_B T)] \right\}, \quad (3.2)$$

$$\omega(k_D x) = \omega_D \sin(\pi x/2).$$

Здесь k_D — дебаевское волновое число.

Обоснование рассматриваемой модели дано в главах 3 и 4, а также в § 5.1 и 5.2.

Для вычисления констант скорости химических реакций необходимо знать соответствующие потенциальные поверхности. Их можно рассчитать полуэмпирическим методом ЛЭПС [11], который широко используется при вычислениях потенциальных поверхностей бимолекулярных реакций. Как отмечалось ранее, термы разрываемой и образовавшейся связей, необходимые при использовании метода ЛЭПС, хорошо описываются потенциалом Морзе (2.1), который зависит от двух параметров: D_0 и α . Величина энергии диссоциации D_0 меняется от вещества к веществу даже для одного и того же типа связи. Параметр α — геометрический фактор, который определяет поведение потенциала Морзе на больших расстояниях и тесно связан с длиной химической связи. Поскольку длины связей, соответствующих характеристическим колебаниям, практически не меняются от молекулы к молекуле, параметр α принимается одинаковым для всех С—Н- и Н—Н-связей [11]. В табл. 5.1 приведены значения параметров D_0 и α , которые использовались в расчетах.

В соответствии с методом ЛЭПС потенциальная энергия трехчастичной системы А—Н— — — D записывается в виде [11]:

$$U_0 = \frac{1}{1+p} \{Q_1 + Q_2 + Q_3 - \sqrt{\frac{1}{2} [(I_1 - I_2)^2 + (I_1 - I_3)^2 + (I_2 - I_3)^2]}\}, \quad (3.3)$$

где Q_1, Q_2 и Q_3 — кулоновские, а I_1, I_2 и I_3 — обменные интегралы для связей А—Н, D—Н и А—D соответственно. Величина p является подгоноч-

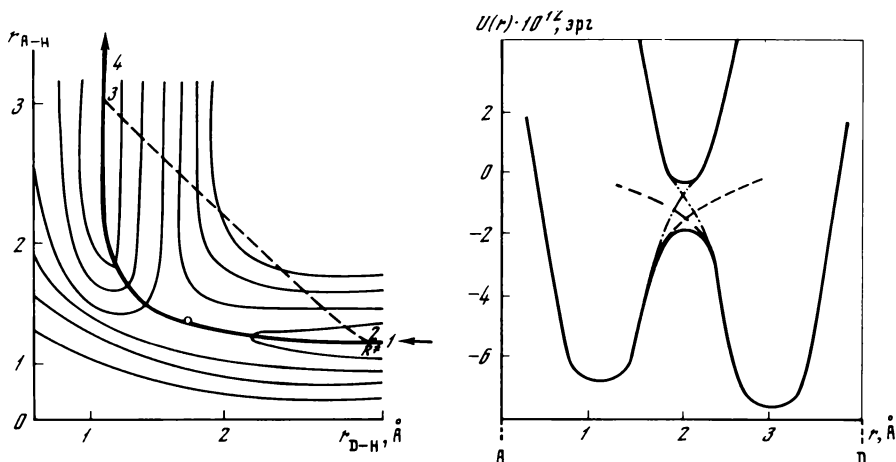


Рис. 5.2. Двумерная потенциальная поверхность, соответствующая реакции отрыва атома водорода метильным радикалом от молекулы ацетонитрила

Рис. 5.3. Потенциальная энергия атома водорода в реакции $\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{CN} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_2\text{CN}$ для расстояния между атомами углерода в молекуле и радикале, равного 4 Å

Сплошные линии отвечают адиабатической потенциальной поверхности (см. рис. 5.2); пунктирные линии — потенциалы Морзе невозмущенных химических связей С—Н в радикале и молекуле; штрихпунктирные линии — потенциальная энергия химических связей с учетом диагональной поправки на взаимодействие термов

ным параметром, который находится из соответствия высоты потенциального барьера вдоль пути реакции значению энергии активации газофазной реакции, найденной экспериментально. Имеется связь кулоновского и обменного интегралов с морзевским (U) и антиморзевским (U') термами:

$$\begin{aligned} Q + I &= (1 + p) U, \\ Q - I &= (1 - p) U'. \end{aligned} \quad (3.4)$$

Морзевский терм соответствует связанному состоянию и имеет вид (2.1), антиморзевский — отталкивательному и аппроксимируется зависимостью [11]

$$U'(r) = \frac{1}{2} D_0 \{ \exp [-2 \alpha r] + 2 \exp [-\alpha r] \}. \quad (3.5)$$

Расчеты поверхностей потенциальной энергии приводят к схемам, аналогичным изображенной на рис. 5.2. По осям отложены расстояния между атомом водорода и радикалами А и D. Фиксированному расстоянию между реагентами $R = r_{\text{A-H}} + r_{\text{D-H}}$ соответствует сечение потенциальной поверхности плоскостью, параллельной оси энергий (т.е. перпендикулярной плоскости рисунка) и отсекающей на осях $r_{\text{A-H}}$ и $r_{\text{D-H}}$ отрезки длиной R . Начальному состоянию соответствует правый нижний угол на схеме (долина реагентов), конечному — левый верхний (долина продуктов). Координата реакции — это путь наискорейшего спуска из долины реагентов в долину продуктов (сплошная кривая 1–4).

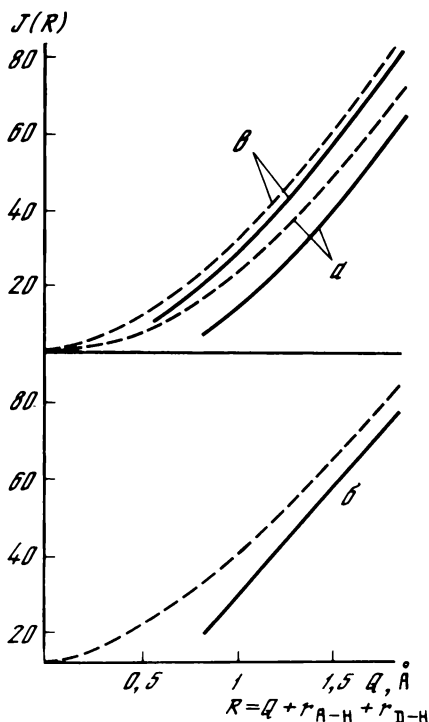


Рис. 5.4. Расчет функции $J(R)$ для реакций (I) – (V)

a – для реакций (I) и (II); b – для реакций (III) и (IV); $в$ – для реакции (V). Сплошной линией изображены результаты расчета для адиабатических реакций, пунктирной – для неадиабатических реакций

В газофазных процессах при высоких температурах система движется в основном по координате реакции; в случае низких температур вероятность достижения перевальной точки мала. Вначале происходит сближение реагентов по координате реакции до некоторого расстояния R^* (отрезок 1–2), затем атом водорода туннелирует от А к D при фиксированном расстоянии между ними (пунктирная линия 2–3), и, наконец, происходит удаление продуктов (отрезок 3–4).

Срез поверхности потенциальной энергии для реакции метильного радикала с молекулой ацетонитрила при расстоянии между ними 4 Å (A–D) изображен на рис. 5.3. Нижний двух-

ямный потенциал рассчитан по формуле (3.3), а верхний терм соответствует формуле, отличающейся от (3.3) знаком перед корнем.

Пунктирными линиями изображены термы (потенциалы Морзе) химических связей А–Н и D–Н без учета взаимодействия молекул с радикалами. При учете только диагональной поправки получаются потенциалы, которым отвечают штрихпунктирные линии, они заметно отличаются (в точке пересечения) от нижнего двухъямного терма.

Интересно, что без учета взаимодействия термы (пунктирные линии) образуют потенциальный барьер, весьма близкий к адиабатическому. Это дает основание полагать, что, несмотря на большое расщепление между адиабатическими термами (≈ 1 эВ), можно пользоваться теорией неадиабатических переходов, если в качестве термов разрываемой и образовавшейся связей использовать невозмущенные (морзевские) потенциалы связей А–Н и D–Н.

В результате расчета потенциальных поверхностей можно получить параметры, характеризующие проницаемость потенциального барьера как функцию расстояния между реагентами [6, 12, 13].

Если переход является адиабатическим, то, исходя из матричного элемента (см. формулу (3.15) в главе 3), численным интегрированием находится показатель экспоненты

$$\tilde{J}(R) = -\frac{2}{\hbar} \int_{a(R)}^{b(R)} dr \sqrt{2M_H [\epsilon_I(r, R) - E(R)]}. \quad (3.6)$$

Т а б л и ц а 5.2. Значения параметров для интерполяционной зависимости функции $J(R)$ (адиабатический расчет)

Реакция	A_0	$A_1, \text{\AA}^{-1}$	$A_2, \text{\AA}^{-2}$
$\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{OH}, \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	-91,183	9,344	8,140
$\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{CN}, \text{CH}_3\text{NC}$	-80,234	4,383	7,802
ДМГ	-79,598	15,316	7,504

На рис. 5.4 представлены результаты расчета функции $\tilde{J}(R)$ для реакций (I) – (V). Если амплитуда межмолекулярных колебаний не превышает нескольких десятых долей ангстрема, то при $R > 3,5 \text{ \AA}$ $\tilde{J}(R)$ хорошо описывается линейной функцией от смещения реагентов из положения равновесия, и, следовательно, квадратичный член в разложении показателя экспоненты можно не учитывать.

Для удобства численных расчетов зависимости $\tilde{J}(R)$ интерполируются полиномами второй степени:

$$\tilde{J}(R) = A_0 + A_1 R + A_2 R^2, \quad (3.7)$$

откуда легко вычисляется производная J' . Значения величин A_0 , A_1 и A_2 для реакций (I) – (V) сведены в табл. 5.2.

Проницаемость потенциального барьера в предположении неадиабатического характера перехода определяется матричным элементом (2.8). Результаты расчета показателя экспоненты представлены на рис. 5.4 (пунктирная линия). Легко видеть, что оба способа расчета (адиабатический и неадиабатический) приводят к близким результатам. Слегка завышенные величины $\tilde{J}(R)$ для расчета в неадиабатическом приближении должны привести к несколько меньшим значениям равновесных расстояний между реагентами по сравнению с полученными при адиабатическом расчете.

Формулы, по которым приводится расчет константы скорости реакций (I) – (V), зависят от двух независимых параметров: выражение (3.1) – от величин R_0 и Ω_0 , а выражение (3.2) – от R_0 и ω_D . Процедура сопоставления теории с экспериментальными данными заключается в следующем [6, 12, 13]: независимые параметры R_0 и Ω_0 (ω_D) подбираются так, чтобы кривые, построенные по формулам (3.1), (3.2), и экспериментально полученные зависимости константы скорости от температуры наилучшим образом совпадали. Подгонка производится методом наименьших квадратов, оптимальные значения параметров находятся из условий минимума функционала:

$$\bar{\Phi} = \sum_i [\nu_i(T_i) - K(R_0, \Omega_0, T_i)]^2, \quad (3.8)$$

где ν_i – экспериментальные значения константы скорости, полученные при температурах T_i . Суммирование проводится по всем экспериментальным точкам. Найденные в результате описанной процедуры равновесные расстояния между радикалом и молекулой и частоты межмолекулярных колебаний сравниваются с полученными в независимых экспериментах. Если значения оказываются близкими, то можно считать согласие теории с экспериментом удовлетворительным.

Т а б л и ц а 5.3. Оптимальные значения параметров R_0 и Ω_0 ,
полученные при сопоставлении теории с экспериментальными данными

Матрица	R_0 , Å	$\Omega_0 \cdot 10^{-13}$, с ⁻¹	σ_{R_0} , Å	$\sigma_{\Omega_0} \cdot 10^{-13}$, с ⁻¹
Адиабатический метод расчета				
CH ₃ OH	3,6625	3,5608	0,0120	0,1742
CH ₃ CH ₂ OH	3,6446	3,5078	0,0125	0,1445
CH ₃ CN(I)	3,8224	3,2860	0,0132	0,0982
CH ₃ CN(II)	3,8967	3,1049	0,0132	0,0693
CH ₃ NC	3,8595	3,2616	0,0133	0,0819
ДМГ	3,1701	2,9196	0,0141	0,3354
Неадиабатический метод расчета				
CH ₃ OH	3,7140	3,6601	0,0110	0,1340
CH ₃ CH ₂ OH	3,7082	3,6904	0,0110	0,1448
CH ₃ CN(I)	3,9340	3,4770	0,0119	0,1026
CH ₃ CN(II)	4,0079	3,2426	0,0120	0,0701
CH ₃ NC	3,9709	3,4276	0,0120	0,0844
ДМГ	3,1854	3,0657	0,0114	0,3571

Результаты подгонки представлены на рис. 5.5, оптимальные значения параметров даны в табл. 5.3.

Кристаллографические исследования структур, соответствующих реакциям (I) — (IV), в настоящее время отсутствуют, поэтому непосредственно проверить полученные значения R_0 для реакций метильного радикала с молекулами нельзя. Однако в литературе имеются данные [14] о структуре кристалла диметилглиоксима, которая, как отмечалось выше, лишь незначительно меняется в области образования радикала. Равновесное расстояние между атомами кислорода соседних молекул равно 3,1–3,2 Å, что совпадает с результатами подгонки.

Равновесные расстояния для реакций метильного радикала получились несколько больше, чем для превращений радикальных пар в диметилглиоксime. Разность равновесных расстояний равна 0,5–0,8 Å. Оценим эту разность, используя величины ван-дер-ваальсовых радиусов [15]:

$$\begin{aligned}
 R_0(\text{C}-\text{H} \cdots \text{C}) - R_0(\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}) = \\
 = (\rho^{\text{C}-\text{H}} + \rho^{\text{H}} + \rho^{\text{C}}) - (\rho^{\text{O}-\text{H}} + \rho^{\text{H}} + \rho^{\text{O}}) \approx 0,5 \text{ Å},
 \end{aligned}
 \tag{3.9}$$

что соответствует приведенным в табл. 5.3 значениям.

Оптимальные значения частот локальной моды для реакций метильного радикала с молекулами равны $(3 \div 3,5) \cdot 10^{13}$ с⁻¹. Как известно, частота локальной моды лежит выше верхней границы разрешенного спектра (дебаевской частоты). Тогда согласие теории с экспериментом можно считать удовлетворительным, если дебаевские частоты матриц спиртов, ацетонитрила и метилизоцианида подчиняются условию $\omega_D < \Omega_0 \approx 3 \cdot 10^{13}$ с⁻¹ ≈ 150 см⁻¹. Дебаевские частоты молекулярных кристаллов лежат в диапазоне 50–200 см⁻¹, который покрывает область, где находятся частоты, полученные в результате подгонки.

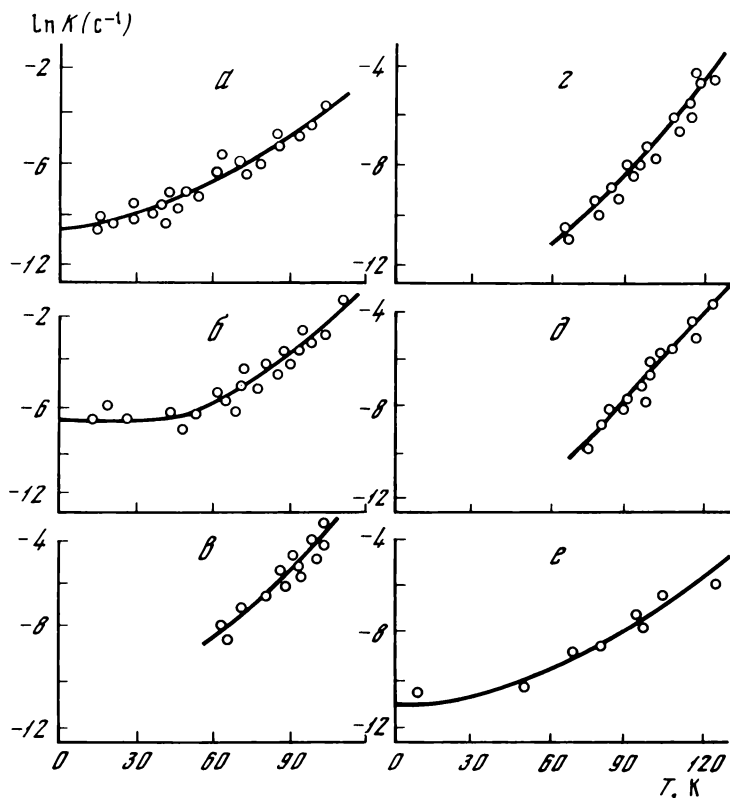


Рис. 5.5. Температурная зависимость константы скорости реакций отрыва атома водорода метильным радикалом от молекул метанола (а), этанола (б), ацетонитрила I (в), ацетонитрила II (z) и метилизоцианида (д), а также превращений радикальных пар в диметилглиоксime (е)

Точки — эксперимент, сплошная линия — расчет

Константа скорости твердофазной химической реакции, вычисленная по формуле (3.1) и (3.2), оказывается весьма чувствительной к отклонениям параметров R_0 (Q_0) и Ω_0 (ω_D) от оптимальных значений. Если отклонение этих величин не превышает стандартные отклонения σ_{R_0} , Q_0 и σ_{Ω_0} , ω_D (см. табл. 5.3.), то расхождение расчетов и экспериментальных данных меньше статистической ошибки измерений.

Таким образом, и равновесные расстояния, и частоты, найденные из сопоставления теории с экспериментальными данными, имеют разумные значения. Это указывает на то, что физическая картина протекания химических реакций в твердой фазе построена правильно.

Обращает на себя внимание тот факт, что константа скорости превращения радикальных пар в диметилглиоксime плавно увеличивается, переходя от низкотемпературного предела к участку быстрого возрастания при повышении температуры. Это объясняется тем, что в диметилглиоксime осцилляции потенциального барьера определяются динамикой иде-

ального кристалла и даже в области гелиевых температур логарифм константы скорости пропорционален T^4 (см. выражения (3.2) из данной главы и (7.6) из главы 3). В то же время в реакциях метильного радикала с молекулами, где основной вклад в изменение расстояния между реагентами дает локальная мода, константа скорости (3.1) при $T \lesssim 40 \div 50$ К практически постоянна. При повышении температуры начинается резкое возрастание константы скорости радикальной реакции. Аналогичное поведение константы скорости (см. § 3.11)' имеет место, если основную роль в формировании температурной зависимости играют не трансляционные, а ориентационные колебания молекул.

Следует иметь в виду, что в отличие от обычных квазиомолекулярных процессов (концентрация одного реагента — молекул матрицы — гораздо больше концентрации другого реагента — радикалов) кинетика реакций (I)–(IV) заметно отклоняется от закона первого порядка (кинетика реакции (V) подчиняется закону первого порядка). По этой причине авторы работ [2, 3, 5] определяли константы скорости по начальному участку кинетических кривых гибели радикалов CH_3 . Обсуждение особенностей кинетики этих реакций и возникающих при этом осложнений в обработке экспериментальных данных проводится в 5.4.

Используя полученные выше параметры потенциального барьера, можно исследовать кинетический изотопный эффект твердофазных реакций с переносом атома водорода. При низких температурах перенос атомов происходит по туннельному механизму, а поскольку вероятность туннелирования чувствительна к массе частицы, то при замене атома водорода на дейтерий кинетический изотопный эффект может быть весьма велик. Действительно, для характерных значений параметров разрываемой и образовавшейся связей (см. табл. 5.1) и при расстоянии между минимумами термов $Q \sim 1,5$ Å фактор Франка–Кондона (см. выражение (2.8)) для атома водорода приблизительно в 10^{10} – 10^{12} раз больше, чем для дейтерия. Эта величина определяла бы кинетический изотопный эффект низкотемпературной реакции, если бы можно было не учитывать осцилляций потенциального барьера при межмолекулярных колебаниях. На самом деле учет только нулевых колебаний при характерных значениях параметров потенциального барьера уменьшает изотопный эффект в 10^3 раз. В области температур, где межмолекулярные колебания можно считать классическими, логарифм кинетического изотопного эффекта линейно уменьшается при повышении температуры (т.е. $\ln [K(\text{H})/K(\text{D})] \propto -T$). Вместе с тем квазиклассический кинетический изотопный эффект за счет разности частот нулевых колебаний, о котором говорилось в главе 2, дает зависимость $\ln [K(\text{H})/K(\text{D})] \propto 1/T$.

Уменьшение изотопного эффекта вследствие межмолекулярных колебаний легко понять: изменение потенциального барьера оказывает большее влияние на вероятность туннелирования более тяжелого атома дейтерия. При одинаковых сближениях реагентов вероятность туннельного переноса дейтерия растет быстрее по сравнению с вероятностью туннелирования атома водорода. Этим и определяется температурная зависимость изотопного эффекта низкотемпературных бимолекулярных реакций.

На рис. 5.6 представлена расчетная температурная зависимость констант скорости отрыва атомов водорода и дейтерия метильным радика-

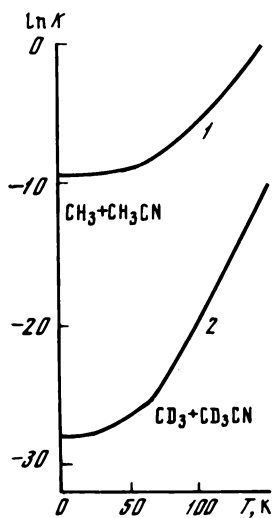


Рис. 5.6.

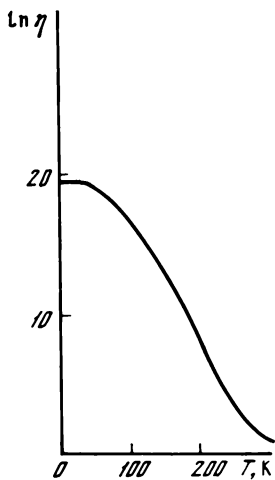


Рис. 5.7.

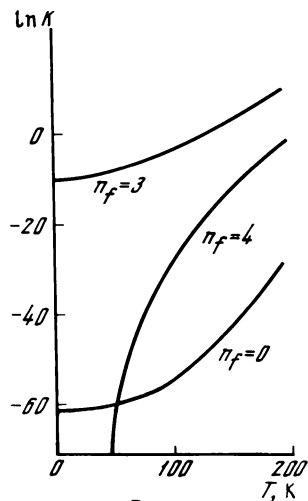


Рис. 5.8.

Рис. 5.6. Рассчитанная температурная зависимость константы скорости отрыва атома водорода метильным радикалом от молекулы обычного (1) и дейтерированного (2) ацетонитрила

Рис. 5.7. Рассчитанный кинетический изотопный эффект в реакции метильного радикала с молекулой ацетонитрила

Рис. 5.8. Рассчитанная температурная зависимость константы скорости реакции $\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{CN} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_2\text{CN}$ для различных состояний связи C—H в молекуле метана. Расчет проводился при $R_0 = 4 \text{ \AA}$, $\Omega_0 = 3 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1}$

лом от молекулы обычного и дейтерированного ацетонитрила. Кривая, соответствующая переносу дейтерия, лежит ниже кривой для протия, но в области температур, где межмолекулярные колебания можно считать классическими, она растет при повышении температуры в 2 раза быстрее. Это приводит к сближению кривых и соответственно к уменьшению изотопного эффекта. Расчетная зависимость кинетического изотопного эффекта от температуры для реакции отрыва атома водорода (дейтерия) метильным радикалом от молекулы ацетонитрила представлена на рис. 5.7 [16]. При температуре 77 К теоретическая величина изотопного эффекта равна $5 \cdot 10^5$, что удовлетворительно согласуется с результатом эксперимента: $\eta \gtrsim 28\,000$ [3].

Используя найденные параметры потенциального барьера, можно провести сравнение констант скорости перехода для различных уровней возбуждения образовавшейся связи. Вычисление констант скорости проводится по формуле (5.26) из главы 3 при $\rho_f = 1/\hbar \Omega_0$; $\Delta\nu$ определяется из закона сохранения энергии. Результаты расчета для реакции (III) представлены на рис. 5.8. Легко видеть, что максимальное значение имеет константа скорости перехода с возбуждением образовавшейся связи на уровень $\nu_f = 3$, который является ближайшим (снизу) по энергии к начальному, а процесс, при котором происходит возбуждение четвертого уров-

ня, вообще не имеет низкотемпературного предела скорости, поскольку для выполнения закона сохранения энергии в данном случае требуется поглощение энергии из фононной подсистемы. Приведенные на рис. 5.8 зависимости иллюстрируют качественное обсуждение формул (5.26) и (5.26') из главы 3.

§ 5.4. ПОЛИХРОННАЯ КИНЕТИКА ТУННЕЛЬНЫХ РАДИКАЛЬНЫХ КЛЕТОЧНЫХ РЕАКЦИЙ

Как известно, общей особенностью низкотемпературных твердофазных реакций свободных радикалов является нестационарное развитие процесса во времени — кинетика химических реакций в этих условиях не подчиняется закону первого или второго порядка и, как правило, имеет достаточно сложный вид. К такого типа процессам можно отнести рекомбинацию свободных радикалов [17, 18] (см. также [19]), реакции алкильных радикалов со стеклообразными матрицами спиртов [20, 21], реакцию окисления алкильных радикалов молекулярным кислородом, растворенным в твердой матрице [21], и др. Во многих случаях "константа скорости" таких реакций убывает со временем по "корневому закону" $k(t) \propto (t)^{-1/2}$ [22]. По этой причине авторы, установившие этот факт, склонны были считать, что имеют дело с нестационарной стадией диффузионно-контролируемых реакций [23, 24]. Однако глубина превращения на этой стадии при трехмерной диффузии незначительна.

Чтобы объяснить нестационарное развитие процесса в диапазоне двух порядков по концентрации реагирующих частиц, приходилось искусственно завышать их реакционный радиус [23, 24] или предполагать одномерный характер относительного движения в геминальных парах [25]. И то и другое объяснение заведомо не годится в случае клеточного механизма, который обусловлен реакциями частицы с молекулами, составляющими ее ближайшее окружение (клетку). Эти реакции в принципе не контролируются диффузией.

Естественно думать, что нестационарность кинетически контролируемых реакций возникает из-за дисперсии их скоростей, обусловленной энергетической или пространственной неоднородностью. Такая кинетика называется полихронной: в первую очередь реагируют те частицы, которые характеризуются максимальной константой скорости реакции, затем другие, у которых она поменьше, и т.д. Разброс по константам скорости может быть обусловлен наличием для этих реакций широкого спектра потенциальных барьеров, различающихся по высоте (энергетическая неоднородность) и ширине (пространственная неоднородность) [26–30]. Между тем в системе может происходить непрерывное превращение одного типа реагентов в другие (распределение реагентов по потенциальным барьерам меняется во времени), тогда, если скорость таких превращений превышает скорость химической реакции, полихронность уже не будет приводить к отклонению кинетики от законов первого или второго порядка [31].

При изучении процессов, нестационарно развивающихся во времени, возникает проблема интерпретации экспериментальных данных — выяснения механизма нестационарности. Подробное обсуждение работ, посвя-

ценных решению этой задачи (во многих случаях на основе полихронной кинетики), можно найти в ряде обзорных статей (см., например, [22, 32, 33]). Здесь мы затронем лишь малую часть вопросов, относящихся к полихронной кинетике твердофазных клеточных реакций. Нас будет интересовать возможность объяснения, обнаруженного в [20, 21], "корневого закона" затухания "константы скорости" туннельных реакций типа (I)–(IV) на основе полихронной кинетики.

Принципиальная возможность истолкования "корневого закона" как полихронной кинетики была продемонстрирована в [34]. В этой работе перенос атома рассматривается как квазирезонансный процесс и дисперсия скоростей связывается с энергетической неоднородностью системы. Именно так была объяснена впоследствии "корневая" нестационарность безызлучательной конверсии электронного возбуждения в колебательное [35]. При высоких температурах, когда перенос частицы заведомо является не резонансным, а надбарьерным переходом, при небольшом разбросе энергии активации этой реакции ее полихронная кинетика, как показано в [36], весьма близка к "корневой":

$$c(t) = c(0) \exp[-\tilde{k}\sqrt{t}],$$

где $c(t)$ – концентрация реагирующих частиц в момент времени t .

Источником нестационарности клеточных реакций может быть не только энергетическая, но и пространственная неоднородность². Это справедливо в отношении всех кинетически контролируемых туннельных реакций, как резонансных, так и активированных. Таковы, в частности, низкотемпературные реакции (I)–(IV) [2, 3, 5], где скорость туннелирования атома водорода настолько резко зависит от расстояния между реагентами, что при уменьшении его на 0,03–0,04 Å она возрастает на порядок [6]. По этой причине, как мы видим, модуляция межмолекулярного расстояния тепловыми и даже нулевыми колебаниями реагентов решительным образом влияет на масштаб и температурную зависимость вероятности туннелирования. Перенос осуществляется главным образом при флуктуациях, сужающих потенциальный барьер, т.е. на расстояниях, меньших, чем средние межмолекулярные. При низких температурах тепловые флуктуации вымораживаются, но остается неоднородное распределение равновесных межмолекулярных расстояний в клетке, которое неизбежно должно приводить к соответствующей дисперсии скоростей.

Глубокая нестационарность клеточных реакций и "корневой закон" затухания их скорости могут быть истолкованы как полихронный туннельный эффект при вполне правдоподобных допущениях о масштабе дисперсии межмолекулярных расстояний [37]. Кроме того, имеется еще ряд особенностей кинетики реакций в смешанных протоно- и дейтеросодержащих матрицах, которые также могут быть объяснены на основе полихронной модели.

² Рассмотрение влияния пространственной неоднородности на кинетику реакций с туннельным переносом электрона было впервые проведено в работе [30], там же был дан алгоритм обработки экспериментальных данных на основе полихронной туннельной кинетики.

§ 5.4.1. Туннельный "корневой закон"

Хорошо известно, что тушение возбужденной молекулы случайно разбросанными вокруг нее акцепторами энергии происходит по "корневому закону", если перенос энергии осуществляется диполь-дипольным взаимодействием, т.е. $K \propto R_0^{-6}$ [38–40]. При переносе электрона и атома константа скорости изменяется с расстоянием экспоненциально:

$$K(R_0) = \bar{K} \exp[-J'(R_0 - \bar{R}_0)], \quad (4.1)$$

где \bar{R}_0 – среднее равновесное расстояние между реагентами (радиус клетки). Декремент затухания J' в случае электрона приблизительно в 40 раз меньше, чем для атома водорода. Поэтому электрон, как и возбуждение, способен переноситься на сравнительно большие расстояния к примесным центрам, но кинетика этого процесса из-за экспоненциальной зависимости $K(R_0)$ совсем иная [30, 41], чем "корневой закон" Ферстера. В случае туннелирования тяжелой частицы (атома) перенос осуществляется только к ближайшим соседям, пространственное положение которых лишь незначительно отклоняется от среднего расстояния. Однако вследствие того, что вероятность туннелирования атома чрезвычайно чувствительна к этим отклонениям, усреднение по ним приводит к кинетике, неотличимой от корневой в пределах двух порядков по глубине превращения исходных радикалов [37]. Для простоты будем считать распределение по отклонениям равномерным в диапазоне ΔR :

$$\varphi(R_0) = \begin{cases} 1/\Delta R & \bar{R}_0 - \Delta R/2 \leq R_0 \leq \bar{R}_0 + \Delta R/2, \\ 0 & R_0 < \bar{R}_0 - \Delta R/2, R_0 > \bar{R}_0 + \Delta R/2. \end{cases} \quad (4.2)$$

Используя распределение (4.2), усредним выражение для концентрации радикалов; в результате для кинетики квазимономолекулярного процесса получаем

$$\begin{aligned} c(t)/c(0) &= \frac{1}{\Delta R} \int_{\bar{R}_0 - \Delta R/2}^{\bar{R}_0 + \Delta R/2} dR_0 \exp[-\bar{K}t \exp[-J'(R_0 - \bar{R}_0)]] = \\ &= \frac{1}{J'\Delta R} \int_{-\ln \bar{K}t - J'\Delta R/2}^{-\ln \bar{K}t + J'\Delta R/2} dx \exp[-\exp(-x)]. \end{aligned} \quad (4.3)$$

Хотя интегрируемая функция в формуле (4.3) такая же, как и в работе [36], принципиальное различие над- и подбарьерных реакций устанавливается пределами интегрирования. В данном случае они зависят от масштаба пространственной неоднородности ΔR , а через J' – от массы туннелирующей частицы. Выбор того и другого произволен. Важно не только то, что рассчитанная по формуле (4.3) зависимость хорошо спрямляется в координатах $\lg(c/c(0))$ от $(\bar{K}t)^{1/2}$, но и то, что это происходит при вполне правдоподобной параметризации. Расчеты при различных значениях произведения $J'\Delta R$ приведены на рис. 5.9. Нетрудно видеть, что выражение (4.3) хорошо аппроксимируется зависимостью $\lg(c/c(0)) = a - b\sqrt{t}$, а если значение $J'\Delta R$ лежит в интервале от 4,5 до 7, то в пределах экспериментальной ошибки измерений [20, 21] можно считать $a = 0$. При этом закон $\lg(c(t)/c(0)) \propto \sqrt{t}$ выполняется вплоть до концентрации на два с полови-

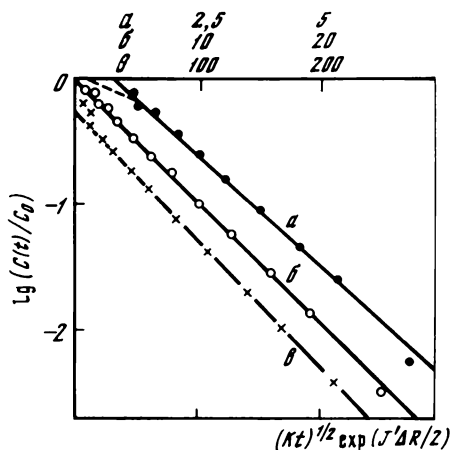


Рис. 5.9. Расчитанная кинетика туннельной реакции с учетом дисперсии равновесных расстояний между реагентами

Значения $J'\Delta R$: а – 3; б – 5,5; в – 10

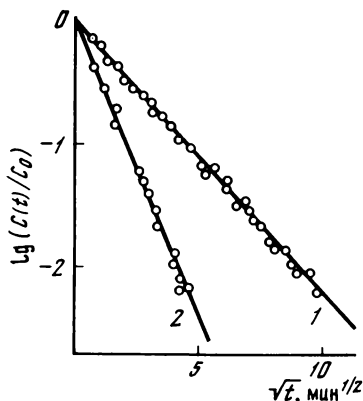
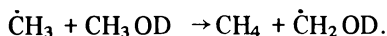


Рис. 5.10. Кинетика реакции $\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{OD} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_2\text{OD}$ при 77 К (кривая 1) и 87 К (кривая 2)

Точки – эксперимент [20]; кривые – расчет при $R = 3,69 \text{ \AA}$, $\Omega = 2,73 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$, $\Delta R = 0,08 \text{ \AA}$

ной порядка меньше исходной. Оптимальное значение $J'\Delta R$, при котором закон выполняется наилучшим образом, равно 5,5. Ширину распределения ΔR легко оценить, имея в виду, что для реакции метильного радикала с водородсодержащей молекулой спирта $J' = 7 \cdot 10^9 \text{ см}^{-1}$ [6], следовательно, $\Delta R = 0,06 \div 0,1 \text{ \AA}$.

На рис. 5.10 сопоставлены экспериментальные данные из работы [20] и расчет по формуле (4.3) кинетики твердофазной реакции



Измерения производились в стеклообразной матрице CH_3OD при 77 и 87 К. Для величины \bar{K} в предположении $\Delta R J' = 5,5$ были найдены значения $5,3 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ при 77 К и $2,3 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ при 87 К. По двум полученным значениям \bar{K} можно в соответствии с процедурой, описанной в [6], найти параметры – среднее равновесное расстояние R_0 и частоту межмолекулярных колебаний Ω_0 . Поскольку последние определяются лишь по двум экспериментальным точкам, погрешность определения весьма велика; поэтому найденные значения $\bar{R}_0 = 3,69 \text{ \AA}$, $\Omega_0 = 2,73 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ являются лишь оценкой. Тем не менее они согласуются с соответствующими величинами, полученными в статье [6] при обработке экспериментальных данных работы [5] (см. табл. 5.3). Эти данные по температурной зависимости констант скорости реакций радикала CH_3 с молекулами CH_3OH и $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ определялись по начальному участку кинетической кривой гибели радикалов, поэтому найденные по ним в работе [6] значения R_0 являются эффективными величинами, близкими к $\bar{R}_0 - \Delta R/2$. При такой обработке эксперименталь-

ных данных получаются значения R_0 , несколько меньшие среднего (отличие R_0 от средней величины \bar{R}_0 не более 0,05 Å).

Таким образом, наблюдаемая в однокомпонентной среде корневая нестационарность процесса вполне правдоподобно объясняется, если предположить, что дисперсия равновесных расстояний между реагентами в этих матрицах имеет порядок 0,1 Å. Более сложно обстоит дело в смешанных матрицах протоно- и дейтеросодержащем спирте), которые рассматриваются в следующем разделе.

§ 5.4.2. Концентрационная зависимость кинетических кривых

Пусть свободный радикал находится в клетке, состоящей из \tilde{N} молекул спирта, тогда вероятность того, что в клетке окажется i недеитерированных молекул, равна $\binom{\tilde{N}}{i} \alpha_0^i (1 - \alpha_0)^{\tilde{N}-i}$, где α_0 — относительная доля недеитерированных молекул в матрице, состоящей из смеси обычного и дейтерированного спиртов. Равенство $\alpha_0 = 1$ отвечает случаю, когда матрица полностью состоит из обычных молекул, а равенство $\alpha_0 = 0$ — когда из дейтерированных. Пронумеруем i недеитерированных молекул клетки с помощью индекса $l = 1, 2, \dots, i$, а $\tilde{N} - i$ дейтерированных молекул — с помощью индекса $m = i + 1, \dots, \tilde{N}$. Известно, что скорость реориентации небольших свободных радикалов в клетке много больше скорости их реакции с матрицей (10^{12} с^{-1} при азотной температуре), поэтому будем считать, что в каждый момент времени существует статистическое равновесие свободных радикалов по различным ориентациям внутри клетки. Пусть K_H^l и K_D^m — константы скорости реакции радикала с обычной и полностью дейтерированной молекулами клетки, тогда полная константа скорости радикала в клетке равна $\bar{K}_0 = \sum_l K_H^l + \sum_m K_D^m$. Кинетика гибели исходных радикалов при этом определяется законом $\exp[-\bar{K}_0 t]$, и эту зависимость необходимо усреднить по расстояниям до всех частиц в клетке. Операцию усреднения обозначим символом

$$\langle \dots \rangle = \int \dots \int dR_0^1 dR_0^2 \dots dR_0^{\tilde{N}} \prod_{i=1}^{\tilde{N}} \varphi(R_0^i).$$

Расстояния между свободным радикалом и соседними молекулами клетки считаются нескоррелированными, т.е. все R_0^i являются независимыми случайными величинами, имеющими одинаковые распределения. Результат усреднения имеет вид

$$\begin{aligned} \langle \exp[-\bar{K}_0 t] \rangle &= \prod_{l=1}^i \int dR_0^l \exp[-K_H^l t] \varphi(R_0^l) \times \\ &\times \prod_{m=i+1}^{\tilde{N}} \int dR_0^m \exp[-K_D^m t] \varphi(R_0^m) = [\int dR_0 \exp[-K_H(R_0)t] \varphi(R_0)]^i \times \\ &\times [\int dR_0 \exp[-K_D(R_0)t] \varphi(R_0)]^{\tilde{N}-i}. \end{aligned} \quad (4.4)$$

Тогда полная кинетика гибели радикалов определяется выражением

$$\begin{aligned} c(t)/c(0) &= \sum_{i=0}^{\tilde{N}} \binom{\tilde{N}}{i} \alpha_0^i (1 - \alpha_0)^{\tilde{N}-i} [\int dR_0 \exp[-K_H(R_0)t] \varphi(R_0)]^i \times \\ &\times [\int dR_0 \exp[-K_D(R_0)t] \varphi(R_0)]^{\tilde{N}-i}. \end{aligned} \quad (4.5)$$

Экспериментально известно [20, 21], что в недеитерированной и полностью дейтерированной матрицах в рассматриваемом диапазоне температур хорошо выполняется закон

$$\begin{aligned} c(t)/c(0)|_{\alpha_0=1} &= \exp[-\tilde{K}_H \sqrt{t}], \\ c(t)/c(0)|_{\alpha_0=0} &= \exp[-\tilde{K}_D \sqrt{t}]. \end{aligned} \quad (4.6)$$

Полагая в выражении (4.5) $\alpha_0 = 0$ и $\alpha_0 = 1$ и сравнивая с соотношениями (4.6), получим, что

$$\begin{aligned} n_H &= \int dR_0 \exp[-K_H(R_0)t] \varphi(R_0) = \exp[-(\tilde{K}_H/\tilde{N})\sqrt{t}], \\ n_D &= \int dR_0 \exp[-K_D(R_0)t] \varphi(R_0) = \exp[-(\tilde{K}_D/\tilde{N})\sqrt{t}]. \end{aligned} \quad (4.7)$$

Подставляя формулы (4.7) в выражение (4.5), найдем соотношение, описывающее кинетику гибели радикалов [37]:

$$\begin{aligned} c(t)/c(0) &= \sum_{i=0}^{\tilde{N}} \binom{\tilde{N}}{i} \alpha_0^i (1-\alpha_0)^{\tilde{N}-i} \times \\ &\times \exp\left[-\frac{i}{\tilde{N}} \tilde{K}_H \sqrt{t} - \frac{\tilde{N}-i}{\tilde{N}} \tilde{K}_D \sqrt{t}\right] = \\ &= \{\alpha_0 \exp[-(\tilde{K}_H/\tilde{N})\sqrt{t}] + (1-\alpha_0) \exp[-(\tilde{K}_D/\tilde{N})\sqrt{t}]\}^{\tilde{N}}. \end{aligned} \quad (4.8)$$

Отсюда для производной концентрации радикалов в начальный момент времени нетрудно получить

$$\partial \ln\{c(t)/c(0)\} / \partial \sqrt{t} |_{t=0} = \alpha_0 \tilde{K}_H - (1-\alpha_0) \tilde{K}_D. \quad (4.9)$$

Именно такой закон (линейная зависимость производной в начальной момент времени от α_0) наблюдался в экспериментах [20, 21].

§ 5.4.3. Роль миграции активных частиц в клеточных радикальных реакциях

Исследование реакций в смешанных спиртовых матрицах (C_2H_5OD , C_2D_5OD) проводилось для трех видов свободных радикалов: CH_3 , C_2H_5 , C_4H_9 [20]. Размеры этих радикалов заметно различаются, и можно было бы предположить, что число молекул в клетке (\tilde{N}) возрастает с увеличением размера радикала. Это предположение поддается проверке, так как кинетика гибели радикалов в смешанных спиртовых матрицах (см. формулу (4.8)) заметным образом зависит от \tilde{N} , и из сопоставления этой зависимости концентрации от времени с полученной экспериментально можно найти величины \tilde{N} для различных радикалов.

На рис. 5.11 и 5.12 представлены экспериментальные результаты из работы [20] и кривые, рассчитанные по формуле (4.8). Мы ограничились данными только для матриц с небольшим содержанием недеитерированных молекул ($\alpha_0 = 0,05 \div 0,08$), поскольку в этом случае формирование кривых обусловлено реакциями не только обычных, но и дейтерированных молекул.

Значения параметров, при которых производился расчет, приведены в табл. 5.4 [42]. В смешанной матрице из-за большого различия в констан-

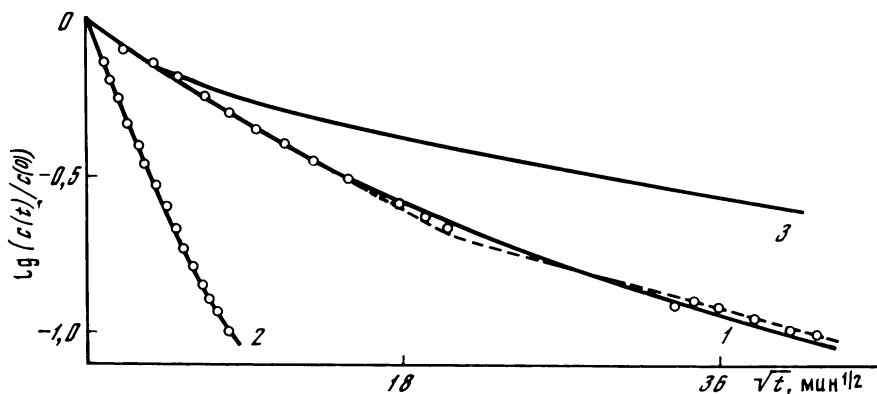


Рис. 5.11. Кинетика реакции отрыва атома водорода (дейтерия) метильным радикалом в смешанных спиртовых матрицах при 77 К (кривая 1) и 87 К (кривая 2) Точки – эксперимент [21]; кривая 3 – см. текст

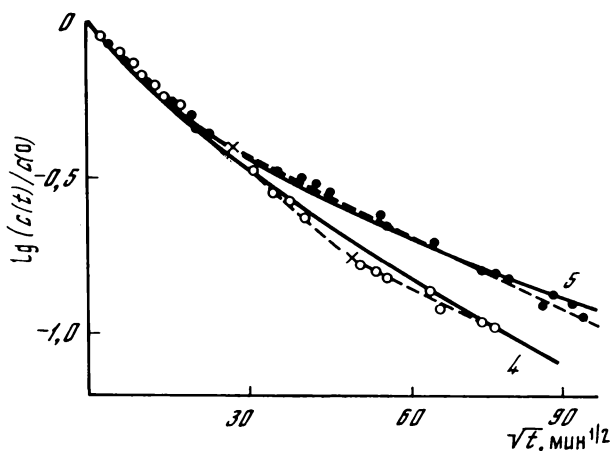


Рис. 5.12. Кинетика реакции отрыва атома водорода (дейтерия) радикалами C_2H_5 (кривая 4) и C_4H_9 (кривая 5) в смешанных спиртовых матрицах при 87 К Точки – эксперимент [21]

тах скорости дейтерозамещенная молекула может вступить в реакцию со свободным радикалом только в том случае, если в ближайшем окружении радикала отсутствуют недейтерированные молекулы. В этом случае ближайшее окружение радикала не отличается от ближайшего окружения в полностью дейтерированной матрице. Небольшие добавки водородсодержащих молекул не могут повлиять на величину \tilde{K}_D , поэтому при расчетах K_D бралась из независимых экспериментов в полностью дейтерированных матрицах. Постоянная \tilde{K}_H реакции свободного радикала с обычной молекулой, внедренной в дейтерированную матрицу, неизвестна, и поэтому она наряду с \tilde{N} являлась подгоночным параметром при сопоставлении эксперимента и зависимости (4.8). Параметры \tilde{K}_H и \tilde{N} находились из условий наилучшего согласия теоретической и экспериментальной зависимостей. Постоянные

Т а б л и ц а 5.4. Оптимальные параметры кинетических кривых (см. формулу (4.12), полученные при сопоставлении теории с экспериментальными данными

Номер рисунка	Номер кривой	Температура, К	Радикал	Изотопный состав матрицы d_0	$\tilde{K}_H, \text{мин}^{-1/2}$	$\tilde{K}_D, \text{мин}^{-1/2}$	Число соседей в клетке N
5.11	1	77	CH_3	0,08	0,422	0,0078	24
5.11	2	87	CH_3	0,08	1,75	0,0114	62
5.11	3	77	CH_3	0,08	0,422	0,0078	8
5.12	1	87	C_2H_5	0,05	0,239	0,00625	30
5.12	2	87	C_4H_9	0,055	0,265	0,0056	16

\tilde{K}_H для рассмотренных матриц ($\alpha_0 = 0,05 \div 0,08$) получились несколько больше, чем в водородсодержащих матрицах, причем они меняются при изменении размера радикала.

Неожиданным оказалось поведение величины \tilde{N} . Вместо предполагаемого возрастания при увеличении размера радикала \tilde{N} весьма резко уменьшается. Кроме того, найденные [42] значения \tilde{N} существенно больше, чем ожидаемое число соседей свободного радикала в клетке, соответствующее первой координационной сфере (≤ 10).

Эти факты указывают на то, что в дейтерированных матрицах с небольшой примесью водородсодержащих молекул реакция не является клеточной, т.е. имеет место перемещение свободного радикала по образцу (или другой механизм миграции свободной валентности³) до встречи с водородсодержащей молекулой. Это соответствует как бы увеличению размера клетки, причем для небольших радикалов вследствие большей подвижности "клетка" больше. Время, которое дается радикалу на поиск водородсодержащего партнера, определяется константой скорости реакции радикала с дейтерированной молекулой. В пользу описанной картины говорит и то, что размер клетки уменьшается при понижении температуры, сопровождающимся уменьшением подвижности активных частиц.

Таким образом, возникает вопрос о законности клеточной модели для описания реакций типа (I) – (IV). По-видимому, в двухкомпонентных матрицах о клетке можно говорить лишь в начальный период времени, пока свободная валентность еще не успела переместиться. На рис. 5.11 представлена кривая 3, построенная при тех же значениях \tilde{K}_H и K_D , что и кривая 1, но при \tilde{N} , равном числу ближайших соседей радикала в клетке ($\tilde{N} = 8$). Начиная с некоторого момента времени расхождение между кривыми 1 и 3 превышает погрешность эксперимента, и уже нельзя говорить о клеточной модели реакции. Отметим, что наиболее важный и поддающийся экспериментальной проверке результат § 5.4.2. – линейная зависимость производной концентрации радикалов от α_0 – является справедливым, поскольку соотношение (4.9) относится к начальному моменту времени, когда справедлива клеточная модель.

³ Например, большие радикалы, диффузия которых затруднена, могут совершать около положения равновесия колебания с большой амплитудой, проникая при этом в следующие координационные сферы.

В случае однокомпонентных матриц представление о клеточных реакциях правомерно, поскольку при перемещении радикала изотопный состав новой клетки не отличается от предыдущей, а, кроме того, в водородсодержащей матрице константа скорости элементарного акта химической реакции намного превышает частоту перемещений радикала по матрице в среде и радикал успевает прореагировать в исходной клетке. Следует иметь в виду, что использование формулы (4.8) при обосновании предложенной модели радикальной реакции не вполне законно, так как формула (4.8) получена в предположении, что реакции (I)–(IV) клеточные, а выводы выходят за рамки клеточной модели. Однако число молекул в клетке, которое отвечает экспериментальным результатам, можно оценить и не прибегая к формуле (4.8). Если считать, что заметное изменение наклона экспериментальных кривых соответствует окончанию "выгорания" водородсодержащих молекул, то к этому моменту времени не прореагируют только те радикалы, которые находились в клетках, содержащих лишь дейтерозамещенные молекулы. Относительная концентрация таких радикалов равна $c(t)/c(0) = (1 - \alpha_0)^{\tilde{N}}$, откуда легко определить \tilde{N} : $N_{\text{CH}_3} (77 \text{ К}) = 19$, $\tilde{N}_{\text{C}_2\text{H}_5} = 34$, $\tilde{N}_{\text{C}_4\text{H}_9} = 15$. Эти величины согласуются с приведенными в табл. 5.4.

Глава 6

ТУННЕЛЬНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В АМОРФНЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

В шестой главе излагаются основы современной теории кинетических процессов в аморфных твердых телах (стеклах). Дано краткое историческое введение и указаны основные физические эффекты, наблюдаемые в стеклах, которые в настоящее время связываются с туннелированием тяжелых частиц (атомов, молекул или групп атомов).

Появление двухъямных потенциалов и связанных с ними двухуровневых систем трактуется с точки зрения общих принципов статистической физики, как следствие неравновесности аморфного состояния. Обсуждается простая модель появления двухъямного потенциала. Исследование распределения параметров двухъямных потенциалов указывает на возможность существования двух групп таких потенциалов — мягких и жестких.

Рассматривается вклад двухуровневых систем в теплоемкость, зависящий линейно от температуры. Обсуждается возможная зависимость теплоемкости от времени и связь этого эффекта с видом распределения параметров двухъямных потенциалов.

В рамках одночастичной модели взаимодействия фононов с двухуровневыми системами вычисляется время релаксации для мягких двухъямных потенциалов, затухание ультразвука и перенормировка его скорости, температурная зависимость теплопроводности. Этот подход справедлив при не слишком высоких температурах, когда релаксационное уширение уровней еще меньше разности энергий между ними.

Излагаются основные экспериментальные факты, относящиеся к

области высоких температур (от 10 до 100 К и выше). Обсуждается модель структурных дефектов и ее связь с моделью двухуровневых систем.

Рассматривается многофононная теория кинетических процессов в стеклах, базирующаяся на механизме флуктуационного приготовления барьера при туннельном переходе частиц в двухъямном потенциале. Показано, что двойное адиабатическое приближение справедливо для жестких и несправедливо для мягких двухъямных потенциалов. Вычислена зависящая от температуры амплитуда когерентных туннельных переходов.

Рассматривается релаксация двухуровневых систем в многофононном режиме. Исследуются зависимость времени релаксации от температуры и возможные отклонения от закона Аррениуса.

Приведен расчет взаимодействия звука с двухуровневыми системами в многофононном режиме. Вычислены обратная длина затухания звука и перенормировка скорости звука. Выведены условия, при которых многофононный механизм дает в рассеяние звука вклад больший, чем релаксационный механизм. Определен вклад многофононного взаимодействия звука с двухуровневыми системами в теплопроводность и его связь с наблюдаемым на эксперименте температурным плато.

§ 6.1. ВВЕДЕНИЕ

Современную историю развития физических представлений о кинетических явлениях в аморфных диэлектриках обычно начинают с 1971 г. с экспериментов Целлера и Пола [1], которые продемонстрировали, что низкотемпературное поведение теплоемкости и теплопроводности стекол резко отличается от того, что можно было бы ожидать исходя из господствовавших тогда представлений. Подавляющее большинство физиков на вопрос, как должна зависеть теплоемкость от температуры в области гелиевых температур, ответили бы, что она должна быть пропорциональна третьей степени температуры: $C \propto T^3$. При этом они имели бы в виду, что в таких условиях теплоемкость определяется длинноволновыми фононами, для которых несущественны детали структуры вещества в масштабах порядка межатомных расстояний.

Поэтому возникало впечатление, что никаких качественных различий между кристаллическим и аморфным твердым телом ожидать не следует. Тогда из дебаевской модели (см., например, [2]), которая хорошо описывает длинноволновые фононы, вытекал приведенный выше результат $C \propto T^3$ для теплоемкости. Если бы речь зашла о теплопроводности, то ответ зависел бы от того, какой механизм рассеяния фононов играет определяющую роль. При низких температурах им, скорее всего, будет рассеяние фононов на границах образца. Длина свободного пробега фонона в этом случае не зависит от его частоты и теплопроводность также пропорциональна третьей степени температуры: $\kappa \propto T^3$.

Именно существованием таких простых и, казалось бы, надежных представлений можно объяснить то сенсационное впечатление, которое произвели результаты Целлера и Пола [1], наблюдавших в стеклах при температурах ниже гелиевых линейный закон для теплоемкости ($C \propto T$) и квадратичный для теплопроводности ($\kappa \propto T^2$).

Вскоре стало ясно, что аномалии имеют место не только при сверхнизких температурах и не только у этих двух величин. Дальнейшие измерения показали, что протекание практически всех кинетических процессов, в которых так или иначе участвуют фононы или электромагнитные волны, в области температур от самых низких доступных на сегодня до нескольких сотен градусов Кельвина резко отличается от протекания этих же процессов в кристаллических системах. Одновременно выяснилось, что, как это часто бывает, многие эффекты наблюдались еще задолго до экспериментов Целлера и Пола [1].

Рассеяние сравнительно коротковолновых акустических фононов исследовалось Масоном и Максиминым [3]. Такие фононы играют существенную роль в теплопроводности в области температурного плато при температурах около 10K и выше, которые обсуждалось Киттелем [4], Клеменсом [5] и Дрейфусом и сотр. [6]. Аномалии теплоемкости и теплопроводности наблюдались О.Л. Андерсоном [7] и Хорнунгом и сотр. [8]. Квадратичный закон для теплопроводности был обнаружен также в работе А.К. Андерсона и сотр. [9]. Необычное температурное поведение обратной длины затухания ультразвука исследовалось О.Л. Андерсоном и Бёммелем [10] и Краузе и Куркйяном [11]. Тем не менее перелом наступил именно после опубликования результатов Целлера и Пола [1]. Эта работа катализировала начало лавинообразного процесса развития исследований в этой области за последние десять лет.

К настоящему моменту общее число работ на эту тему уже настолько велико, что мы не имеем возможности в этом вводном параграфе дать сколько-нибудь исчерпывающий обзор и отсылаем интересующегося читателя к сборнику очень подробных обзоров под общей редакцией Филлипса [12], написанных авторами, которые сами внесли существенный вклад в развитие этой области, а также к обзору Смолякова и Хаймовича [13].

Для объяснения наблюдаемых экспериментальных фактов был выдвинут целый ряд различных теоретических моделей. Мы остановимся лишь на одной из них, получившей к настоящему времени наибольшее признание. Она была выдвинута одновременно и независимо Филлипсом [14] и П.У. Андерсоном и сотр. [15]. Авторы этих работ сформулировали гипотезу о том, что в стеклах имеются объекты (атомы, молекулы или, может быть, какие-либо сложные образования), которые могут находиться в двух энергетически и пространственно близких состояниях, разделенных энергетическим барьером. Переходы между этими двумя состояниями при низких температурах происходят преимущественно за счет туннельных процессов. В стекле имеется большое число таких двухуровневых систем, которые характеризуются разностью энергий ΔE в двух состояниях и амплитудой вероятности туннельного перехода $ve^{-J/2}$. Значения обеих этих величин статистически распределены в некоторых интервалах.

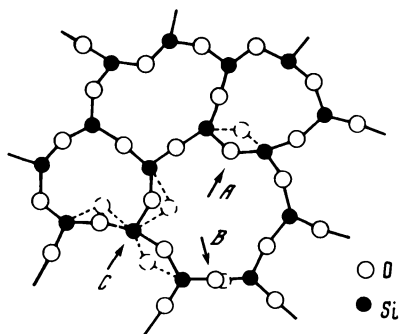
При разогреве стекла происходит возбуждение двухуровневых систем, благодаря чему они дают существенный вклад в теплоемкость. Рассеяние фононов на них зачастую оказывается обычно сильнее других механизмов (рассеяние на границах образца, ангармонизм и т.д.) и поэтому определяет вид теплопроводности и других кинетических коэффициентов. На основе этих представлений удалось объяснить широкий спектр кинетических явле-

ний в стеклах при низких температурах. Сюда относятся теплоемкость, теплопроводность, различные акустические явления, релаксационные процессы, происходящие при взаимодействии электромагнитного излучения с аморфными веществами, коллективные явления, связанные с взаимодействием двухуровневых систем между собой, и т.д.

Однако, несмотря на замечательные успехи модели двухуровневых систем, мы не можем сказать, что все проблемы уже решены. Во-первых, по-прежнему остается неясной микроскопическая структура двухуровневых систем. Все еще нельзя сказать точно, как же именно устроены двухуровневые системы, что в них туннелирует: атом, молекула или, может быть, какой-то более сложный объект. Один из простейших способов образования двухуровневых систем можно уяснить из рис. 6.1, заимствованного из работы [16]. На рисунке показано, как при аморфизации у атомов силикатного стекла появляется возможность занимать различные позиции,

Рис. 6.1. Фрагмент аморфной структуры SiO_2

Показаны три возможных способа (A, B, C) возникновения двухъямных потенциалов



которая у них отсутствовала в кристаллической фазе. Филиппс [17] приводит аргументы в пользу того, что двухуровневые системы образуются между границами кластеров, в которые группируются атомы в стекле. Интересную гипотезу выдвинули Ривьер и Дюфи [18]. Отталкиваясь только от утверждений, что аморфное вещество в масштабах, превышающих межатомные расстояния, однородно и инвариантно относительно локальной группы вращений $\text{SO}(3)$, они сформулировали калибровочную теорию, в которой задача о минимизации плотности свободной энергии имеет два классических решения. Между этими двумя состояниями возможны туннельные переходы. В их модели двухуровневая система представляет довольно сложное линейное образование, включающее большое число атомов. Другую модель, в которой также возникают два решения, но в масштабах порядка межатомного расстояния, предложили Клиндер и Карпов [19] (см. также [20]).

Тот факт, что в нашем распоряжении имеется целый набор механизмов образования двухуровневых систем, из которых мы упомянули лишь часть, отнюдь не облегчает задачу. Дело в том, что в настоящее время все еще нельзя, исходя из каких-либо экспериментальных данных, убедительно показать, какой из упомянутых выше механизмов действительно "работает" в стеклах. Поэтому наше понимание процессов, происходящих в аморфных веществах, остается в этом отношении феноменологическим.

С помощью представления о двухуровневых системах довольно быстро

удалось хорошо описать процессы, происходящие в стеклах при температурах ниже гелиевых. Однако возникали серьезные трудности при попытке распространить этот же подход на область более высоких температур (подробное обсуждение этого вопроса можно найти в обзоре А.К. Андерсона в сборнике [12]).

Возможный путь преодоления этих трудностей был недавно предложен Трахтенбергом и Флёровым [21–25]. Читателю, ознакомившемуся с предыдущими главами книги, будет нетрудно понять, что механизм флуктуационного приготовления барьера, который играет столь важную роль в химических туннельных реакциях, необходимо также учесть и при анализе туннельных процессов в двухуровневых системах. Ниже будет показано, что связь фононов с двухуровневыми системами благодаря этому механизму очень сильна и что при высоких температурах акт туннельного перехода оказывается многофононным процессом. Это позволяет объяснить широкий спектр кинетических явлений в стеклах во всем диапазоне температур.

В этой бурно развивающейся области по-прежнему сохраняется еще много неясного. Многие вопросы остаются предметом дискуссии, и разные авторы придерживаются по некоторым вопросам различных точек зрения. Когда речь в этой главе идет о таких спорных вопросах, то изложение, естественно, несет на себе отпечаток точки зрения авторов книги.

§6.2. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ДВУХУРОВНЕВЫХ СИСТЕМАХ

Вещество в аморфном состоянии неравновесно. Тот факт, что мы его наблюдаем и можем с ним экспериментировать, объясняется очень большими временами релаксации, которые превосходят не только время эксперимента, но часто и время человеческой жизни. Соответственно энтропия аморфного вещества даже при нулевой температуре не обращается в нуль. Согласно определению энтропии (см., например, [26]) неравенство $S \neq 0$ связано с тем, что данное микроскопическое состояние может быть реализовано в помощи большого числа микроскопических состояний (структур), практически не отличающихся друг от друга по энергии. Эти микроскопические состояния характеризуются различным пространственным расположением атомов, и в этом заключается главное отличие стекол от идеальных кристаллов. Последние при нулевой температуре находятся в единственном основном состоянии с минимальной энергией, для которого характерно строго определенное пространственное расположение атомов. Энтропия в этом случае равна нулю.

Естественно предположить, что между различными микроскопическими структурами данного микроскопического состояния стекла возможны переходы, которые при достаточно низких температурах будут происходить туннельным образом. При этом изменяется пространственное расположение атомов в стекле и, видимо, элементарным актом является смещение малых групп или отдельных атомов на расстояния, не превышающие межатомные. Эти рассуждения приводят нас непосредственно к гипотезе о существовании туннельных мод и связанных с ними двухуровневых систем, впервые высказанной в работах [14, 15].

Как уже отмечалось выше, в настоящее время имеется большое число

моделей двухуровневых систем, выбор между которыми сделать пока затруднительно. Здесь мы обсудим лишь один из возможных вариантов, который представляется наиболее вероятным или по крайней мере наиболее простым.

Будем для определенности считать, что речь идет о туннелировании отдельного атома (например, кислорода в случае стекла SiO_2), и будем придерживаться простейших представлений о механизме образования двухуровневой системы (см. рис. 6.1). Предположим, что в SiO_2 она образуется в результате увеличения расстояния между атомами кремния в цепочке $> \text{Si}-\text{O}-\text{Si} <$. Когда это расстояние совпадало с удвоенной длиной химической связи, атом кислорода находился в потенциальной яме (рис. 6.2 а), в которой первый энергетический уровень характеризовался энергией $\hbar\omega/2$, где ω — частота нулевых колебаний ($\hbar\omega + k_B \sim 1000 \text{ K}^1$). При увеличении расстояния между атомами Si потенциальная яма для атома О сначала расширяется (рис. 6.2, б), затем в ней появляется небольшой потенциальный барьер (рис. 6.2, в), который далее становится больше $\hbar\omega/2$ (рис. 6.2, г). При этом не следует забывать, что энергия нулевых колебаний $\hbar\omega$ сама может также уменьшаться за счет искажения формы потенциальной кривой вблизи дна ямы. Говорить об образовании двухуровневой системы можно только в последнем случае, когда сформировались две достаточно глубокие ямы, каждая из которых в состоянии удерживать частицу, т.е. выполнено условие $V_{tot} > \hbar\omega/2$. В случае, изображенном на рис. 6.2, в, двухуровневая система еще не образовалась, поскольку энергия нулевых колебаний частицы больше, чем высота барьера, т.е. $V_{tot} < \hbar\omega/2$.

Следует различать полную высоту барьера V_{tot} и высоту барьера над уровнем нулевых колебаний $V = V_{tot} - \hbar\omega/2$. На этом уровне измеряется и ширина барьера Δd . Распределение значений V и Δd является весьма важной характеристикой стекла. К сожалению, неизвестны методы прямого установления вида этих распределений. Можно только говорить о некоторых эмпирических указаниях на то, что они неоднородны. Возможно [25], распределение параметра

$$J \sim \sqrt{2mV\Delta} d/\hbar,$$

где m — масса туннелирующей частицы, имеет вид, изображенный на рис. 6.3. Можно предположить следующий механизм формирования такого распределения J .

Двухуровневые системы связаны с замороженными флуктуациями пространственного расположения атомов, которые имели место еще в жидкой фазе. Вероятность таких флуктуаций экспоненциально падает с ростом их масштаба, т.е.

$$W \propto \exp[-R_{\min}/k_B T_g],$$

где R_{\min} — минимальная работа, затрачиваемая на образование флуктуации (см., например, [26]); T_g — температура порядка температуры плавления стекла. В данном случае масштаб флуктуации характеризуется тем

¹ Здесь мы указываем только порядок величин, поскольку имеется в виду не только SiO_2 , но и другие стекла.

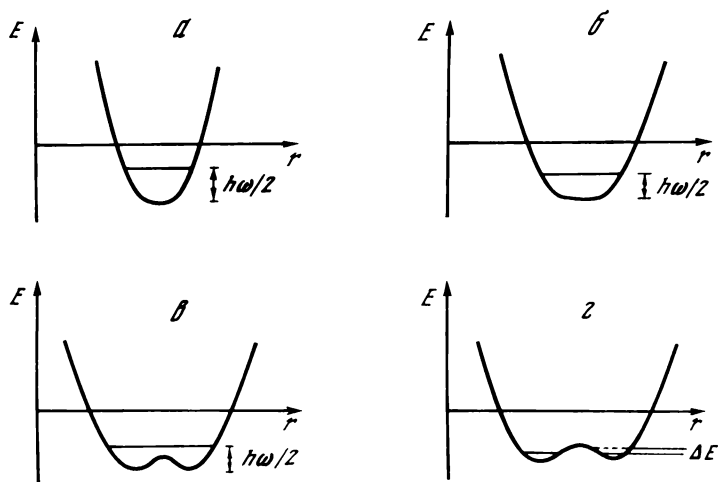


Рис. 6.2. Вид потенциальной ямы для атома кислорода при различных расстояниях между атомами кремния

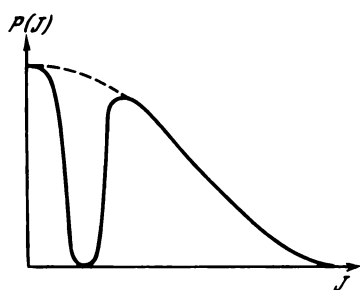


Рис. 6.3. Примерный вид зависимости плотности двухъямных потенциалов от величины параметра прозрачности потенциального барьера

же линейным размером, что и ширина потенциального барьера, т.е.

$$R_{\min} = \gamma \Delta d^2 / 2,$$

где γ — соответствующий модуль упругости. Отсюда можно сделать вывод, что появление двухуровневых систем с большим значением ширины барьера и, следовательно, большим параметром J маловероятно, поскольку таким системам отвечает большая работа R_{\min} . Так, Коэн и Грест [27], которые связывают туннельные состояния с появлением в стеклах свободных объемов атомных масштабов, считают, что амплитуда вероятности туннельных переходов $ve^{-J/2}$ не превосходит $k_B T_g$.

С другой стороны, двухуровневые системы с относительно малыми потенциальными барьерами оказываются неустойчивыми [24]. Для системы с небольшим потенциальным барьером V и параметром асимметрии E_a (т.е. затравочной разностью уровней) энергетически выгодной может оказаться такая деформация, при которой потенциальный барьер почти исчезает, т.е. V_{tot} становится почти равной $\hbar\omega/2$. Частице энергетически выгодно оказаться на нижнем уровне, энергия которого понижается при уменьшении ширины барьера. Соответствующий энергетический выигрыш компенсирует упругую энергию, затрачиваемую на локальную деформацию атомной структуры.

Для двухуровневых систем (мягкие двухъямные потенциалы) с совсем малыми значениями V ($< 100\text{K}$) действие механизма [24] слабо. В этом случае характер потенциальных кривых как вблизи максимума, так и вблизи минимумов сильно отличается от двух исходных потенциалов взаимодействия атомов и кислорода. Поэтому при изменении расстояния между атомами кремния заметно изменяются не только высота и ширина потенциального барьера, но и частота нулевых колебаний в каждой из ям, т.е. относительное положение уровней в двухуровневой системе². Свойства таких систем рассматривались в работах [19, 20], в которых речь шла о двухъямных потенциалах с характерными значениями частоты нулевых колебаний в каждой из ям и высоты потенциального барьера, не превосходящих 30 К. Ясно, что они могут играть существенную роль в низкотемпературных процессах, в то время как при более высоких температурах ($\sim 50\text{--}100\text{ K}$) эта роль перейдет к двухуровневым системам с большими характерными энергиями.

Как мы увидим ниже, имеется ряд экспериментальных фактов, говорящих в пользу существования двух групп двухуровневых систем, характеризующихся разными значениями основных параметров. Впервые такая точка зрения высказывалась в работах [28, 29]. Тем не менее этот вопрос, как и многие другие, касающиеся природы двухуровневых систем, остается поныне дискуссионным и требует дальнейших исследований.

В заключение § 6.2 для иллюстрации рассмотрим простейшую математическую задачу, поясняющую механизм появления различных двухъямных потенциалов. Пусть взаимодействие атомов кислорода с атомом кремния описывается ангармоническим потенциалом Морзе. Тогда на атом кислорода в цепочке $>\text{Si}-\text{O}-\text{Si}<$ действует суммарный потенциал двух атомов кремния вида³

$$U(x) = U_M(x + \delta a) + U_M(-x + \delta a), \quad (2.1)$$

где

$$U_M = D(1 - e^{-\alpha x})^2.$$

Здесь $D \sim 2\div 3\text{ эВ}$ — энергия химической связи. Частоту нулевых колебаний, отвечающую одному потенциалу $U_M(x)$, можно оценить по формуле

$$\omega_0 \sim \sqrt{2D\alpha^2/m}. \quad (2.2)$$

Величина δa характеризует изменение расстояния между атомами кремния по отношению к его кристаллографическому значению. Минимум потенциала (2.1) определяется из уравнения

$$\text{sh } \alpha x - 2e^{-\alpha \delta a} \text{sh } \alpha x \text{ch } \alpha x = 0, \quad (2.3)$$

которое всегда имеет одно решение при $x = 0$. Если же выполнено условие

$$e^{\alpha \delta a} > 2, \quad (2.4)$$

² В этих условиях, видимо, нарушается двойное адиабатическое приближение, необходимое для эффективного действия механизма флуктуационного приготовления барьера, существенно использованного в [24].

³ Туннелирование через барьер, образованный двумя встречными кривыми Морзе, обсуждалось Гольданским [30] в связи с задачей о низкотемпературном плато в химических реакциях.

то имеются еще два решения:

$$\pm x_0 = \pm \alpha^{-1} \operatorname{arch}(e^{\alpha \delta a/2}). \quad (2.5)$$

Условие (2.4) определяет те значения δa , при которых потенциал (2.1) из одноямого превращается в двухъямный. Введем переменную

$$\xi = 1/2 e^{\alpha \delta a} - 1 \quad (2.6)$$

и рассмотрим область $\xi \ll 1$. Тогда высота потенциального барьера

$$V_{tot} = V(0) - V(x_0) \approx D\xi^2, \quad (2.7)$$

а характерная ширина каждой из ям порядка $x_0 \sim \alpha^{-1} \sqrt{2\xi}$. Поэтому энергия нулевых колебаний в такой яме должна быть порядка

$$\hbar\omega \sim \frac{(\hbar\omega_0)^2}{D} \frac{1}{8\xi}. \quad (2.8)$$

Система станет двухуровневой, если $\hbar\omega/2 < V_{tot}$, откуда находим

$$\xi \geq \xi_c = (\hbar\omega_0/4D)^{2/3}. \quad (2.9)$$

Таким образом, сначала появляются двухуровневые системы с относительно малыми значениями

$$\hbar\omega_c \approx (\hbar\omega_0/2)(\hbar\omega_0/4D)^{1/3}$$

и высотами барьеров $V = V_{tot} - \hbar\omega/2$. Им отвечают смещения δa , в несколько раз превосходящее амплитуду нулевых колебаний

$$u_0 \approx \alpha^{-1} (\hbar\omega_0/D)^{1/2}$$

в потенциале $U_M(x)$. При дальнейшем увеличении δa параметр ξ быстро растет и возникают двухуровневые системы с $\hbar\omega \approx \hbar\omega_0$ и большими потенциальными барьерами.

Изложенная выше модель для малых значений ξ воспроизводит в сильно упрощенной форме теорию критических мягких двухъямных потенциалов, предложенную в работах [19, 20]. По-видимому, наиболее важным достижением этой теории является объяснение аномально больших значений деформационного потенциала, наблюдаемого на опыте. Дифференцируя (2.8) по ξ , найдем, что в критической области ($\xi \approx \xi_c$)

$$B_\epsilon \approx \hbar\omega_0 (4D/\hbar\omega_0)^{1/3}$$

и может достигать нескольких десятых электронвольта. Однако, как отмечалось в [26], при выходе из критической области за счет увеличения расстояния между атомами Si деформационный потенциал падает пропорционально ξ^{-2} .

В результате очень быстро достигается область двухъямных потенциалов с малыми деформационными потенциалами (второй пик на рис. 6.3), которые уже следует описывать в рамках многофононной теории [21–25].

§ 6.3. ТЕПЛОЕМКОСТЬ АМОРФНЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Экспериментально наблюдаемая линейная температурная зависимость стекол в пределе низких температур ($T < 1 \div 2$ К) указывает на существование элементарных возбуждений, плотность состояний которых в соответствующем интервале энергий практически постоянна. В модели двухуровневых систем, предложенной Филлипсом [14] и П.У. Андерсоном и др. [15], в качестве таких возбуждений служат туннельные переходы с нижнего в верхнее энергетическое состояние двухуровневой системы. В стекле имеется большое число двухуровневых систем с различными значениями разности энергий ΔE , и естественно предположить, что плотность двухуровневых систем $n(\Delta E)$ с данным значением ΔE слабо зависит от этой величины, во всяком случае в некотором достаточно широком интервале значений. По всей видимости, распределение плотности $n(\Delta E)$ ограничено сверху энергией $\Delta E_{\max} \sim k_B T_g$, где T_g — температура стеклования. Возможно, имеется также и ограничение снизу при некотором ΔE_{\min} . Однако, судя по большому числу экспериментальных данных, если нижняя граница и существует, то она отвечает очень низким температурам ($\Delta E_{\min}/k_B < 0,1$ К).

Воспользовавшись стандартными формулами статистической физики (см., например, [26]), запишем внутреннюю энергию стекла, связанную с возбуждением двухуровневых систем в виде

$$E_{\text{вн}} = \int_{\Delta E_{\min}}^{\Delta E_{\max}} d\Delta E \Delta E n(\Delta E) \frac{\exp[-\beta \Delta E]}{1 + \exp[-\beta \Delta E]}, \quad \beta = 1/k_B T. \quad (3.1)$$

Если считать, что $n(\Delta E)$ слабо зависит от разности энергий ΔE , и вынести эту функцию из-под знака интеграла в (3.1), то

$$E_{\text{вн}} = - \frac{\pi^2}{12} n(0) (k_B T)^2, \quad (3.2)$$

где $n(0)$ — среднее значение функции $n(\Delta E)$. Дифференцируя (3.2) по температуре, найдем теплоемкость

$$C(T) = \frac{\pi^2}{6} n(0) k_B^2 T. \quad (3.3)$$

Проведенное выше рассуждение позволяет не только понять природу линейного температурного закона для теплоемкости стекол, но и количественно оценить плотность двухуровневых систем. Например, для силикатных стекол, по данным Стефенса [31],

$$n(0) \sim 10^{32} \div 10^{33} \text{ эрг}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}.$$

Линейный закон для теплоемкости справедлив в области температур $\Delta E_{\min} < k_B T$. К настоящему времени выполнено много измерений теплоемкости в области низких температур вплоть до $T \sim 0,1$ К и заметных отклонений от зависимости (3.3) не обнаружено (см., например, [12]). Это обстоятельство и дает возможность получить приведенную выше оценку для ΔE_{\min} .

Оценить верхнюю границу ΔE_{\max} распределения плотности двухуровневых систем непосредственно из эксперимента не удастся, поскольку, уже

начиная с гелиевых температур, основной вклад в теплоемкость дают не двухуровневые системы, а фононы, и линейный закон сменяется кубическим. Выше мы уже говорили о том, что двухуровневые системы — это "замороженные" флуктуации, происходившие в жидкой фазе. Отсюда возникает температура плавления стекла как естественный масштаб распределения ΔE . Это относится как к величине $\Delta E_{\max} \sim k_B T_g$ [15, 27], так и к плотности состояний [32]

$$n(0) \sim (k_B T_g)^{-1}.$$

Такой закон для плотности состояний наблюдался экспериментально при измерении теплоемкости [33] и при измерении длины свободного пробега фононов [34, 35].

Теплоемкость есть величина термодинамическая, и, строго говоря, ее следует вычислять для системы, уже достигшей равновесия. Однако специфика неупорядоченных систем состоит в том, что в них достижение равновесия может оказаться затруднительным. Каждая отдельная двухуровневая система характеризуется не только разностью энергий, но и параметрами потенциального барьера. При этом амплитуда вероятности туннельных переходов

$$\Delta/\hbar = \nu \exp[-J/2] \quad (3.4)$$

может варьироваться за счет изменения параметра прозрачности J . Если величина J распределена в достаточно широком интервале значений, то для любого времени наблюдения t найдутся двухуровневые системы с таким большим значением J , что релаксация в них еще не успела произойти. С ростом времени их число будет уменьшаться, а количество энергии, накопленной в них при данной температуре, будет возрастать. Соответственно будет возрастать и измеренное значение теплоемкости.

Проще всего найти вид этой временной зависимости, если предположить, что параметр J распределен однородно в некотором интервале значений (J_{\min}, J_{\max}) . При достаточно больших временах наблюдения неравновесными остаются еще двухуровневые системы с такими большими значениями J , что для них выполнено неравенство

$$\Delta \ll \Delta E \sim k_B T.$$

В этом случае характерное время релаксации такой системы определяется формулой

$$1/\tau \sim \hbar \nu^2 \rho_{ph} \exp[-J], \quad (3.5)$$

где ρ_{ph} — плотность фононных состояний. К моменту времени t в равновесии с фононами окажутся все двухуровневые системы, у которых времена релаксации удовлетворяют условию $\tau < t$ или $J > J_b(t) \sim \ln(t/\hbar \nu^2 \rho_{ph})$. Теплоемкость пропорциональна числу двухуровневых систем, пришедших в равновесие к моменту наблюдения, поэтому она зависит от времени по закону

$$C(T, t) = C(T) \frac{J_b(t) - J_{\min}}{J_{\max} - J_{\min}} = \frac{C(T)}{J_{\max} - J_{\min}} \ln \frac{t}{\tau_{\min}}, \quad (3.6)$$

$$1/\tau_{\min} \sim \hbar \nu^2 \rho_{ph} \exp[-J_{\min}].$$

Эта логарифмическая временная зависимость теплоемкости является одним из наиболее важных следствий модели двухуровневых систем⁴. Ее экспериментальное обнаружение или же, наоборот, выяснение ее отсутствия позволило бы судить о распределении параметров потенциальных барьеров. Долгое время обнаружить какую-либо зависимость теплоемкости от времени не удавалось. Это давало основания делать вывод, что распределение параметра J узкое, близкое к δ -образному. Только в последнее время в экспериментах, проведенных при очень малых временах ($10 \text{ мкс} < t < 100 \text{ мс}$), удалось обнаружить зависимость теплоемкости от времени, близкую к логарифмической [36]. Однако в работе [37] эти результаты были поставлены под сомнение, поскольку при столь малых временах наблюдения еще не успевают установиться равновесие фононной системы.

Кроме того, как мы уже упоминали в § 6.2, Блэк и Гальперин [28, 29] обнаружили, что измерения теплоемкости, с одной стороны, и теплопроводности и фононного эха — с другой, дают разные значения спектральной плотности двухуровневых систем $n(0)$. Для объяснения этого обстоятельства они предположили, что в стеклах имеются две группы двухуровневых систем с разными временами релаксации (см. рис. 6.2). Тогда в кинетические эффекты дают вклад лишь быстросрелаксирующие двухуровневые системы, а в теплоемкость — обе группы. В этом случае временная зависимость теплоемкости имеет более сложный вид, чем логарифмический (см. формулу (3.6)), и для ее расчета необходимо знание деталей распределения $P(J)$ (см. рис. 6.2).

Даже если отвлечься от трудностей, связанных с временной зависимостью теплоемкости, останется еще ряд трудностей, возникающих при точном сравнении теории с экспериментальными данными по температурной зависимости теплоемкости. Как правило, эксперимент интерпретируется с помощью зависимости

$$C = C_1 T^n + C_3 T^3. \quad (3.7)$$

Иногда сюда входит также дополнительное слагаемое

$$C_E \left(\frac{T_E}{T} \right)^2 \frac{\exp [T_E/T]}{[\exp [T_E/T] - 1]^2},$$

связанное с вкладом эйнштейновской моды поперечных колебаний с характерной температурой $T_E \sim 50 \div 100 \text{ К}$. Из сравнения с экспериментом следует, что показатель $n \sim 1,1 \div 1,2$ и практически никогда не бывает равным единице. Значение коэффициента C_3 , как правило, более чем вдвое превышает величину, получающуюся из модели Дебая при известной скорости звука.

Последнее обстоятельство часто приписывают энергетической зависимости плотности двухуровневых систем вида

$$n(\Delta E) = a + b \Delta E^2. \quad (3.8)$$

⁴ Здесь хотелось бы подчеркнуть глубокую аналогию, существующую между этим подходом и методами полихронной кинетики. Эти методы при описании химических реакций обсуждаются в § 5.4, а применительно к реакциям туннельного захвата электронов — в главе 9.

При этом характерный масштаб этой зависимости должен быть ~ 1 К. Он вводится чисто феноменологически и не имеет какого-либо микроскопического обоснования. Выдвигались также предложения описывать теплоемкость с помощью формулы

$$C(T) = C_1 T + C_2 T^2 + C_{\text{Деб}} T^3. \quad (3.9)$$

Здесь $C_{\text{Деб}}$ — значение C_3 , вытекающее из модели Дебая. Появление квадратичного по температуре слагаемого связывалось в работе [38] с тем, что с ростом температуры должны рождаться новые двухуровневые системы. Другая причина была указана в работе [39], в которой квадратичный член в теплоемкости связывался с перенормировками плотности состояний за счет тепловых флуктуаций разности энергий ΔE в двухуровневых системах.

§ 6.4. РЕЛАКСАЦИЯ ДВУХУРОВНЕВЫХ СИСТЕМ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

При вычислении разности энергий двух состояний в двухуровневой системе удобно сначала воспользоваться так называемым недиагональным или локальным представлением. Будем считать, что частица находится в одной из двух ям потенциальной кривой, изображенной на рис. 6.2, з. Таким состояниям отвечают волновые функции ψ_1 и ψ_2 , каждая из которых локализована в пределах соответствующей ямы. Между этими двумя состояниями возможны переходы за счет туннелирования под барьером, поэтому полный гамильтониан двухуровневой системы в матричной форме может быть записан в виде

$$H = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \epsilon_a & \Delta_0 \\ \Delta_0 & -\epsilon_a \end{pmatrix}, \quad (4.1)$$

где

$$\epsilon_a = \langle \psi_1 | \mathcal{H} | \psi_1 \rangle - \langle \psi_2 | \mathcal{H} | \psi_2 \rangle;$$

$$\frac{1}{2} \Delta_0 = \langle \psi_1 | \mathcal{H} | \psi_2 \rangle;$$

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(R);$$

$V(R)$ — потенциал двухуровневой системы (см. рис. 6.3, з). Этот гамильтониан диагонализуется

$$H' = T^{-1} H T = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \Delta E & 0 \\ 0 & -\Delta E \end{pmatrix}, \quad (4.2)$$

где

$$\Delta E = \sqrt{\epsilon_a^2 + \Delta_0^2},$$

с помощью преобразования

$$T = \frac{1}{\sqrt{2\Delta E}} \begin{pmatrix} \sqrt{\Delta E + \epsilon_a'} & \sqrt{\Delta E - \epsilon_a'} \\ -\sqrt{\Delta E - \epsilon_a} & \sqrt{\Delta E + \epsilon_a} \end{pmatrix} \quad (4.3)$$

Это преобразование описывает переход к диагональному представлению, т. е. к собственным состояниям гамильтониана (4.1), которые могут быть записаны в виде суперпозиции состояний ψ_1 и ψ_2 . При этом затравочная разность энергий ϵ_a , которую часто называют параметром асимметрии, перенормируется, и расстояние между двумя уровнями двухуровневой системы оказывается равным ΔE .

В реальных системах возможны переходы и между этими диагональными состояниями. Они обусловлены связью двухуровневой системы с колебаниями атомов стекла и сопровождаются испусканием или поглощением фононов. При прохождении фононной волны происходит смещение атомов, формирующих потенциальную кривую двухуровневой системы (см. рис. 6.3, z). При этом искажаются отдельные ямы этой кривой, что приводит к смещению затравочных уровней энергии, и изменяется форма потенциального барьера, что приводит к изменению амплитуды вероятности туннельных переходов. Эти изменения можно записать как

$$\delta \epsilon_a = B_{ij} \xi_{ij}, \quad (4.4)$$

$$\delta \Delta_0 = D_{ij} \xi_{ij}. \quad (4.5)$$

Здесь B_{ij} и D_{ij} — тензоры потенциалов деформации, которые, вообще говоря, зависят от локальной структуры стекла в том месте, где расположена данная двухуровневая система. Тензор деформации

$$\xi_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)$$

выражается через вектор смещений, который можно разложить по нормальным фононным координатам:

$$\mathbf{u} = \frac{1}{\sqrt{2V\rho}} \sum_{\mathbf{k}\lambda} \frac{\mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda}}{\sqrt{\omega_{\mathbf{k}\lambda}}} \{ b_{\mathbf{k}\lambda} e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega_{\lambda}(\mathbf{k})t)} + b_{\mathbf{k}\lambda}^{\dagger} e^{-i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega_{\lambda}(\mathbf{k})t)} \},$$

где $b_{\mathbf{k}\lambda}^{\dagger}$, $b_{\mathbf{k}\lambda}$ — операторы рождения и уничтожения фононов с волновым вектором \mathbf{k} , вектором поляризации $\mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda}$ и частотой $\omega_{\lambda}(\mathbf{k})$; V — объем образца; ρ — плотность вещества.

Здесь мы пока ограничиваемся линейными членами в разложении величин ϵ_a и Δ_0 по деформациям, которое рассматривалось в работах Зусмана [40, 41]. К вопросу о применимости такого приближения мы вернемся в следующих параграфах этой главы, где будет показано, что им можно пользоваться только при достаточно низких температурах.

С помощью преобразования (4.3) можно записать гамильтониан взаимодействия двухуровневой системы с фононами в виде

$$H_{int} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} M_{j,ij} & M_{n,ij} \\ M_{d,ij} & -M_{d,ij} \end{pmatrix} \xi_{ij}, \quad (4.6)$$

где

$$M_{d,ij} = \frac{\epsilon_a}{\Delta E} B_{ij} + \frac{\Delta_0}{\Delta E} D_{ij}; \quad (4.7)$$

$$M_{n,ij} = -\frac{\Delta_0}{\Delta E} B_{ij} + \frac{\epsilon_a}{\Delta E} D_{ij}.$$

Диагональный матричный элемент взаимодействия $M_{d,ij}$ отвечает изменению разности энергий ΔE двухуровневой системы под влиянием колебаний атомов стекла, а недиагональный матричный элемент $M_{n,ij}$ отвечает переходу между состояниями двухуровневой системы в диагональном представлении (4.2). Это позволяет найти время релаксации этих состояний в двухуровневой системе с разностью энергий ΔE :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\pi}{\hbar V \rho} \sum_{\mathbf{k} \lambda} \frac{(M_{n\lambda} \mathbf{k})^2}{\omega_{\lambda}(\mathbf{k})} (2N_{\mathbf{k}\lambda} + 1) \delta(\Delta E - \hbar \omega_{\lambda}(\mathbf{k})), \quad (4.8)$$

где

$$M_{n\lambda, i} = \frac{1}{2} (M_{n, ij} + M_{n, ji}) e_{\mathbf{k}\lambda j}.$$

При низких температурах достаточно учесть вклад только акустических фононов, спектр которых хорошо описывается в дебаевском приближении

$$\omega_{\lambda}(\mathbf{k}) = s_{\lambda} k,$$

где s_{λ} — скорость звука, отвечающая поляризации λ . Тогда формула (4.8) преобразуется к виду

$$\frac{1}{\tau} = \sum_{\lambda} \frac{M_{n\lambda}^2}{s_{\lambda}^5} \frac{\Delta E^3}{2\pi \rho \hbar^4} \operatorname{cth} \left(\frac{\beta \Delta E}{2} \right). \quad (4.9)$$

Она описывает релаксацию двухуровневой системы с разностью энергий ΔE , которая происходит за счет переходов из одного состояния в другое и сопровождается испусканием или поглощением одного фонона с энергией

$$\hbar \omega_{\lambda}(\mathbf{k}) = \Delta E.$$

Обычно вклад в наблюдаемые величины дают двухуровневые системы с $\Delta E \lesssim k_B T$, для которых $\Delta_0 < k_B T$. Поэтому при низких температурах деформационный потенциал D мал за счет экспоненциальной малости Δ_0 . В то же время деформационный потенциал B велик для мягких двухъямных потенциалов (см. § 6.2), которые, по-видимому, дают основной вклад в кинетические эффекты при низких температурах. Для них этот деформационный потенциал оказывается большим ($B \gtrsim 0,5$ эВ), что позволяет пренебречь в выражении (4.7) для недиагонального матричного элемента $M_{n\lambda}$ вторым слагаемым и переписать формулу (4.9) для обратного времени релаксации в виде

$$\frac{1}{\tau} = \sum_{\lambda} \frac{B_{\lambda}^2}{s_{\lambda}^5} \frac{\Delta E \Delta_0^2}{2\pi \rho \hbar^4} \operatorname{cth} \left(\frac{\beta \Delta E}{2} \right), \quad (4.10)$$

в котором они чаще всего приводятся в литературе.

§ 6.5. ЗАТУХАНИЕ ЗВУКА И ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ

Затухание звука в стеклах, так же как и теплопроводность, определяется взаимодействием фононов с двухуровневыми системами. При его описании удобно использовать формальную аналогию между двухуровневой системой и частицей со спином $1/2$, у которой также имеется только два сос-

тояния [42]. Гамильтониан двухуровневой системы можно записать в виде

$$H = H_0 + H_{int}, \quad (5.1)$$

где

$$H_0 = \frac{1}{2} \Delta E \sigma_z; \quad (5.2)$$

$$H_{int} = \frac{1}{2} M_d \sigma_z \xi + \frac{1}{2} M_n \sigma_x \xi; \quad (5.3)$$

σ_i — матрицы Паули. (Здесь и ниже для сокращения записи мы используем символическую форму, опуская декартовы индексы у тензора деформации и тензоров деформационных потенциалов.) Этот гамильтониан описывает динамику частицы со спином $1/2$ во внешнем постоянном магнитном поле

$$\mathbf{B}_0 = (0, 0, -\Delta E), \quad (5.4)$$

направленном вдоль оси z , и переменном магнитном поле

$$\mathbf{B}' = (-M_n, 0, -M_d)\xi. \quad (5.5)$$

В таких обозначениях гамильтониан (5.1) можно переписать в виде

$$H = -(\mathbf{B}_0 + \mathbf{B}')\mathbf{S},$$

наглядно демонстрирующем эту аналогию. отождествление двухуровневой системы частице со спином $1/2$ во внешнем магнитном поле будет последовательным только в том случае, если мы пренебрежем тензорной структурой деформационных потенциалов. В общем случае эта аналогия достаточно условна.

Динамика рассматриваемой системы описывается уравнением Блоха

$$\frac{\partial \langle \mathbf{S}(t) \rangle}{\partial t} = \langle \mathbf{S}(t) \rangle [\mathbf{B}_0 + \mathbf{B}'(t)] + \left[\frac{\partial \langle \mathbf{S}(t) \rangle}{\partial t} \right]_{rel}, \quad (5.6)$$

где $\langle \mathbf{S}(t) \rangle$ — квантово-механическое среднее от оператора спина

$$\mathbf{S} = \frac{1}{2} \boldsymbol{\sigma}.$$

Введем два времени: продольное τ_1 и поперечное τ_2 , которые отвечают за релаксацию соответственно продольной

$$\left[\frac{\partial \langle S_z(t) \rangle}{\partial t} \right]_{rel} = -\frac{1}{\tau_1} [\langle S_z(t) \rangle - Z_{in}^0(t)] \quad (5.7)$$

и поперечной

$$\left[\frac{\partial \langle S_{x,y}(t) \rangle}{\partial t} \right]_{rel} = -\frac{1}{\tau_2} \langle S_{x,y}(t) \rangle \quad (5.8)$$

компонент спина. Продольная компонента релаксирует к тому равновесному значению спина, которое отвечает мгновенному значению z -компоненты магнитного поля, т.е.

$$Z_{in}^0(t) = \frac{1}{2} \text{th} \left[\frac{\beta(B_{0z} + B'_z(t))}{2} \right]. \quad (5.9)$$

Продольное время связано с переворотом спина, т.е. с переходом двухуровневой системы из одного состояния в другое. Поэтому оно совпадает

с временем релаксации, найденным в предыдущем параграфе:

$$1/\tau_1 = 1/\tau.$$

Поперечное время определяет время сбоя фазы системы, который может происходить как за счет обычной релаксации, так и за счет бездиссипативно-го спин-спинового взаимодействия разных двухуровневых систем:

$$1/\tau_2 = 1/2\tau + 1/\tau_\varphi.$$

В случае обыкновенных спиновых систем спин-спиновое взаимодействие обусловлено магнитодипольным взаимодействием. В нашем случае, употребляя термины "спин" и "магнитное поле", мы пользуемся лишь формальной аналогией. Ясно, что никакого дальнедействующего магнитного поля двухуровневые системы не создают. Тем не менее между двумя двухуровневыми системами с близкими значениями разности энергий ΔE возможно косвенное спин-спиновое взаимодействие за счет обмена резонансными фононами. Однако характерная плотность двухуровневых систем, находящихся в резонансе друг с другом, слишком мала ($\sim 10^{12} \text{ см}^{-3}$) для того, чтобы этот процесс давал существенный вклад в поперечное время τ_φ . Оказывается, что больший вклад могут дать нерезонансные процессы, обусловленные диагональным взаимодействием $M_d \zeta \sigma_z$ в (5.3).

Интересно, что энергия такого косвенного спин-спинового взаимодействия в этом случае уменьшается пропорционально третьей степени расстояния между двухуровневыми системами [43, 28], что совпадает с зависимостью, которая получается при обычном диполь-дипольном взаимодействии. Эти вопросы крайне важны для анализа различных коллективных явлений в стеклах, но не играют принципиальной роли для поведения отдельной двухуровневой системы. По этой причине здесь мы на них подробно останавливаться не будем.

Перейдем к анализу уравнения (5.6). В декартовых компонентах ему отвечает система трех уравнений для проекций спина S :

$$\begin{aligned}\dot{X} &= -\frac{X}{\tau_2} - \frac{\Delta E + M_d \zeta}{\hbar} Y, \\ \dot{Y} &= -\frac{Y}{\tau_2} + \frac{\Delta E + M_d \zeta}{\hbar} X - \frac{M_n \zeta}{\hbar} Z, \\ \dot{Z} &= \frac{M_n \zeta}{\hbar} Y - \frac{1}{\tau_1} (Z - Z_{in}^0).\end{aligned}\tag{5.10}$$

Предположим, что в стекле возбуждена монохроматическая звуковая волна, которая вызывает деформацию вида

$$\zeta = \zeta_0 \cos \omega_\lambda t,$$

где ω_λ — частота звука.

Решение системы уравнений (5.10) ищется в осцилляторном виде, например, для x -компоненты:

$$X = X_a \cos(\omega t + \varphi),$$

где

$$X_a = \frac{M_n \zeta}{\hbar} (Z_0 + Z) \left[\frac{1}{\omega_0 - \omega_\lambda - (i/\tau_2)} + \frac{1}{\omega_0 + \omega_\lambda - (i/\tau_2)} \right];$$

$$\omega_0 = \Delta E / \hbar. \quad (5.11)$$

Величина $Z_0 = \text{th}(\beta \Delta E / 2)$ получается из (5.9) в пренебрежении диагональным взаимодействием $B'_z(t)$,

$$\bar{Z} = \frac{-1}{4\hbar^2} \frac{M_n^2 \zeta_0^2 \tau_1 \tau_2 Z_0}{1 + (\omega_0 - \omega_\lambda)^2 \tau_1 \tau_2 + M_n^2 \zeta_0^2 \tau_1 \tau_2 / \hbar^2}. \quad (5.12)$$

Соответственно для амплитуды поперечных колебаний можно получить

$$Z_a = -M_d \zeta \frac{dZ_0}{d\Delta E} \frac{1 + i\omega_\lambda \tau_1}{1 + \omega_\lambda^2 \tau_1^2}. \quad (5.13)$$

Эти формулы позволяют вычислить затухание ультразвука в стекле. Для этого необходимо сначала найти поправку к полной внутренней энергии стекла, обусловленную взаимодействием двухуровневых систем со звуковыми колебаниями. В силу аналогии со спином, которой мы здесь постоянно пользуемся, поправка имеет вид энергии взаимодействия спинов с внешним переменным магнитным полем:

$$\delta U = \Sigma \mathbf{B} \cdot \langle \mathbf{S} \rangle. \quad (5.14)$$

Знак Σ указывает на то, что следует учесть вклады всех двухуровневых систем. Соответственно модуль упругости меняется на величину

$$\delta C = \frac{1}{\zeta} \frac{\partial \delta U}{\partial \zeta} = -\frac{1}{\zeta} \Sigma (M_n X + M_d Z), \quad (5.15)$$

зная которую, можно найти перенормировку скорости звука

$$\delta s = \frac{1}{2\rho s} \text{Re}(\delta C(\omega_\lambda)) \quad (5.16)$$

и коэффициент затухания (т.е. обратную длину затухания)

$$l^{-1} = -\frac{\omega_\lambda}{\rho s^3} \text{Im}(\delta C(\omega_\lambda)). \quad (5.17)$$

Энергия, выражаемая формулой (5.14), и поправка к динамическому модулю упругости (см. формулу (5.15)) содержат два слагаемых, пропорциональных квадрату матричного элемента недиагонального и диагонального взаимодействий двухуровневых систем со звуковой волной. Им отвечают два механизма взаимодействия, которые принято называть резонансным и релаксационным [42].

Рассмотрим сначала резонансный механизм, связанный с недиагональным взаимодействием M_n . В этом случае коэффициент затухания определяется выражением

$$l^{-1}(\omega_\lambda) = l_{res}^{-1}(\omega_\lambda) (1 + I/I_c)^{-1/2}, \quad (5.18)$$

где I — интенсивность звука; $I_c = 2\hbar^2 \rho^2 s^3 / M_n^2 \tau_1 \tau_2$ — критическая интенсивность;

$$l_{res}^{-1}(\omega_\lambda) = (n(0) M_n^2 \omega_\lambda / 4 \rho s^3) \operatorname{th}(\beta \hbar \omega_\lambda / 2) \quad (5.19)$$

— коэффициент поглощения звука при малых интенсивностях. Это поглощение происходит на двухуровневых системах, разность энергий которых равна энергии звукового кванта $\Delta E = \hbar \omega_\lambda$. При этом поглощается или испускается один фотон $\hbar \omega_\lambda$, а двухуровневая система повышает или понижает свою энергию на величину ΔE .

Как правило, эксперименты по измерению затухания ультразвука проводятся при таких частотах и температурах, при которых хорошо выполняется условие $\beta \hbar \omega_\lambda \ll 1$. В этом случае коэффициент поглощения звука

$$l_{res}^{-1}(\omega_\lambda) \propto \omega_\lambda^2 / T \quad (5.20)$$

должен возрастать с уменьшением температуры. Однако такая зависимость наблюдается далеко не во всех экспериментах, поскольку необходимо, кроме того, чтобы интенсивность звука была малой ($I \ll I_c$). Критическая интенсивность в стеклах крайне мала ($I_c \sim 10^{-3}$ Вт/см² при $T \sim 1,5$ К), и для проведения измерений в линейном режиме необходимо предпринимать специальные усилия, понижая интенсивность звука. Только в этом случае удается увидеть зависимость типа (5.20).

При больших интенсивностях звука ($I \gg I_c$) наступает индуцированная прозрачность, связанная с тем, что заселенности состояний в двухуровневых системах, находящихся в резонансе со звуковой волной, почти сравниваются, и они перестают поглощать звук. Аналогичный эффект известен в нелинейной оптике. Однако там его удалось наблюдать только после того, как были созданы достаточно мощные лазерные источники света.

Поскольку в большинстве экспериментов интенсивности звука достаточно велики ($I > I_c$), резонансный механизм не дает заметного вклада в поглощение, которое теперь определяется главным образом релаксационным механизмом (второе слагаемое в (5.15)). В этом случае звуковые колебания не вызывают сами по себе переходы между состояниями двухуровневой системы, а лишь модулируют исходное состояние, которое затем релаксирует за счет однофононных процессов, описанных в предыдущем параграфе. В этом смысле это двухфононный процесс. Поэтому связи между энергией звукового кванта и разностью энергий ΔE нет, и вклад в затухание звука дает весь спектр двухуровневых систем. Из (5.15) и (5.17) найдем

$$l_{rel}^{-1}(\omega_\lambda) = \int d\Delta E n(\Delta E) \frac{M_d^2}{4 \rho s^3} \frac{\beta \exp[\beta \Delta E]}{\{1 + \exp[\beta \Delta E]\}^2} \frac{\omega_\lambda^2 \tau(\Delta E)}{1 + \omega_\lambda^2 \tau^2(\Delta E)}. \quad (5.21)$$

Здесь мы предполагаем, что все двухуровневые системы характеризуются одним значением деформационного потенциала. Интеграл по ΔE в общем виде не берется, однако ясно, что основной вклад в него дают двухуровневые системы с $\Delta E \sim k_B T$. Тогда при сравнительно низких температурах, когда выполняется условие $\omega_\lambda \tau(k_B T) \gg 1$, коэффициент поглощения возрастает пропорционально третьей степени температуры и не зависит от

частоты звука:

$$l_{rel}^{-1} \propto 1/\tau(k_B T) \propto T^3. \quad (5.22)$$

Этот рост продолжается до тех пор, пока не окажется выполненным неравенство $\omega_\lambda \tau(k_B T) \gg 1$. Тогда основной вклад в интеграл (5.21) дают двухуровневые системы, для которых выполнено условие $\omega \tau(\Delta E) \approx 1$, поэтому

$$l_{rel}^{-1}(\omega_\lambda) \propto \omega_\lambda. \quad (5.23)$$

Аналогичным образом можно найти и перенормировку скорости звука, вызванную его взаимодействием с двухуровневыми системами. В этом случае практически при всех интенсивностях звука основной вклад дает резонансный механизм. Влияние эффекта индуцированной прозрачности слабо, поскольку заметная перезаселенность имеет место только в малой части двухуровневых систем с $\Delta E \approx \hbar \omega_\lambda$, а в перенормировку скорости звука дают вклад все системы.

С помощью формул (5.15) и (5.16), в которых мы удерживаем лишь недиагональные процессы, получим

$$\delta s = \frac{M_n^2}{8 \rho s} \int d\Delta E n(\Delta E) \left[\frac{1}{\hbar \omega_\lambda - \Delta E} - \frac{1}{\hbar \omega_\lambda + \Delta E} \right] \text{th} \left(\frac{\beta \Delta E}{2} \right). \quad (5.24)$$

В пределе $\beta \hbar \omega_\lambda \ll 1$ интеграл (5.24) дает

$$\delta s = (M_n^2/4 \rho s) \ln(k_B T/\Delta E_{\max}). \quad (5.25)$$

(Более точно этот интеграл вычислен в [12].) В эксперименте обычно сравнивают скорость звука при данной температуре T со скоростью звука, измеренной при некоторой другой реперной температуре T_0 , т.е. измеряют разность

$$s(T) - s(T_0) \propto \ln(T/T_0). \quad (5.26)$$

В такой форме этот результат был впервые экспериментально и теоретически получен в работе [44].

Таким образом, скорость звука в стекле с ростом температуры растет. Это можно понять следующим образом. Вклад в поправку к скорости звука дают все двухуровневые системы с $\Delta E > k_B T$. На двухуровневых системах с меньшим значением ΔE звук рассеивается слабо, поскольку заселенности состояний в них практически совпадают. Всякое рассеяние приводит к уменьшению скорости звука, но с ростом температуры число эффективно рассеивающих центров уменьшается и соответственно возрастает скорость звука.

Вычислим в заключение теплопроводность стекол. Здесь также основной вклад дает резонансное рассеяние звука, поскольку интенсивности тепловых потоков таковы, что условие $I \ll I_c$ всегда хорошо выполняется. Поэтому теплопроводность определяется выражением

$$\kappa = \sum_{k\lambda} \frac{s \hbar^2 \omega_\lambda^2(k)}{4 V k_B T^2} \text{ch}^{-2} \left(\frac{\beta \hbar \omega_\lambda(k)}{2} \right) l_{res}(\omega_\lambda(k)), \quad (5.27)$$

в котором для длины свободного пробега фонона следует воспользоваться

формулой (5.19). Выполнив необходимые интегрирования, найдем выражение для теплопроводности

$$\kappa = \frac{8\rho k_B}{\pi^2 n(0)\hbar^2} \left(\sum_{\lambda} \frac{s_{\lambda}}{M_{n\lambda}} \right)^2 T^2. \quad (5.28)$$

Появление квадратичной температурной зависимости (5.28) можно понять следующим образом. Основной вклад в перенос тепла дают фононы с энергией $\hbar\omega_{\lambda}(\mathbf{k}) \lesssim k_B T$. Их число растет с температурой пропорционально T^3 . В то же время длина свободного пробега теплового фонона с энергией $\hbar\omega_{\lambda}(\mathbf{k}) \approx k_B T$ падает с ростом температуры как T^{-1} . В результате возникает искомый закон $\kappa \propto T^2$.

Все полученные в этом параграфе результаты согласуются с большим числом экспериментальных данных, относящихся к самым различным стеклам (см., например, [12]). Их применимость ограничена областью сравнительно низких температур и частот ($\hbar\omega < k_B T$). Этот вопрос анализировался в работах Гуревича и Паршина [45, 46], в которых было показано, что использованная выше теория возмущений справедлива лишь при температурах, удовлетворяющих условию

$$T < T_c = \frac{(ms^2 k_B^3 T_D^3)^{1/2}}{k_B B} \sim 10 \div 20 \text{ К}. \quad (5.29)$$

При $T \gtrsim T_c$ уширение уровней энергии в двухуровневых системах сравняется с разностью энергий

$$\hbar/\tau(k_B T_c) \propto k_B T_c \quad (5.30)$$

(основной вклад дают двухуровневые системы с $\Delta E \sim k_B T$) и говорить о двухуровневых системах уже не имеет смысла. В этих же работах исследовалось релаксационное поглощение звука при $\hbar\omega \gg k_B T$ и было показано, что вместо зависимости типа (5.22) возникает закон

$$l_{rel}^{-1} \propto \omega^3.$$

§ 6.6. КИНЕТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В СТЕКЛАХ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Теория, изложенная в § 6.3–6.5 этой главы, позволила вполне удовлетворительно качественно и количественно объяснить широкий спектр явлений, происходящих в стеклах при низких температурах. (Как правило, речь идет о температурах ниже гелиевых.) Помимо уже упоминавшихся выше акустических явлений, можно назвать эффекты, наблюдаемые при прохождении высокочастотного электромагнитного излучения через аморфное вещество. Здесь опять основную роль играют двухуровневые системы.

Туннелирующая частица или окружающие ее атомы, которые формируют потенциальную кривую двухуровневой системы, обладают дипольным моментом. В результате электромагнитное излучение взаимодействует с двухуровневыми системами практически так же, как и звук. При этом можно пользоваться всеми результатами предыдущих параграфов, следует только интерпретировать величины M_d и M_n не как деформационные потенциалы,

а как постоянный и наведенный дипольные моменты двухуровневой системы и сделать замены: $\rho s^3 \rightarrow c \sqrt{\epsilon'}/4\pi$ при изучении поглощения и $\rho V^2 \rightarrow -8\pi$ при изучении скорости прохождения электромагнитной волны. (Здесь c — скорость света, ϵ' — действительная часть диэлектрической проницаемости.)

Трудности возникают при попытке распространить эти теоретические результаты на область более высоких температур (от гелиевых до температуры плавления). Закономерности поведения всех изученных в предыдущих параграфах величин при высоких температурах совсем не такие, как это следует из теории двухуровневых систем, изложенной выше. Проще всего обстоит дело с теплоемкостью — линейный закон ($C \propto T$) сменяется кубическим ($C \sim T^3$) при $T > 1 \div 2$ К, поскольку с ростом температуры фононный вклад в теплоемкость растет быстрее вклада двухуровневых систем и последний становится просто пренебрежительно малым. Здесь, правда, возникает вопрос о величине коэффициента в кубической зависимости, о котором шла речь в § 6.2. Сложнее обстоит дело с затуханием и перенормировкой скорости звука, а также с теплопроводностью. Сравнение данных, полученных для кристаллов и стекол, показывает, что рассеяние фононов на границах образца или друг на друге за счет ангармонизма, характерное для кристаллов, дает вклад на 2–3 порядка меньший, чем наблюдается в стеклах. С другой стороны, модель двухуровневых систем в той форме, как она была изложена выше, не может адекватно объяснить наблюдаемые эффекты.

Остановимся несколько подробнее на описании этих эффектов, используя данные, приведенные в [12]. Как и ранее, мы будем обсуждать три основные экспериментально измеряемые величины: теплопроводность, затухание звука и перенормировку скоростей звука.

Температурная зависимость теплопроводности, характерная практически для всех аморфных веществ, изображена на рис. 6.4. На этом же рисунке для сравнения приведена кривая температурной зависимости теплопроводности кристаллического диэлектрика. При низких температурах наблюдается уже обсуждавшийся квадратичный рост теплопроводности стекла, в области 5–10 К начинается температурное плато, ширина которого достигает двух десятков градусов, после чего теплопроводность опять начинает возрастать. Отметим также, что в работах [47, 48] вместо плато наблюдалось падение теплопроводности в этой области.

Такая картина резко отличается от зависимости теплопроводности кристаллического диэлектрика от температуры, для которой характерно монотонное падение в области высоких температур, обусловленное ростом интенсивности ангармонических процессов. При низких температурах теплопроводность кристалла определяется рассеянием фононов на границах образца. Следует также еще раз подчеркнуть, что в стекле теплопроводность на 2–3 порядка ниже, чем в кристалле.

На рис. 6.5 изображена температурная зависимость обратной длины затухания ультразвука (т.е. коэффициента поглощения). Наличие двух максимумов в области температур 5–10 и 50–100 К соответственно является характерной особенностью практически всех аморфных веществ, варьируется лишь высота и положение этих максимумов, главным образом второго. Например, у аморфного GeO_2 он расположен почти при комнатной

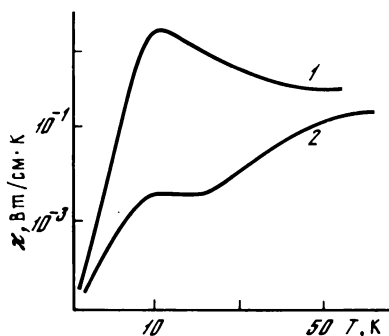


Рис. 6.4. Зависимость теплопроводности кристаллического (1) и аморфного (2) твердого тела от температуры

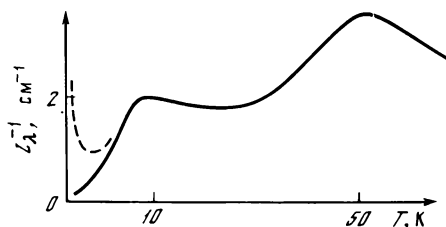


Рис. 6.5. Температурная зависимость обратной длины затухания ультразвука

Штриховой линией показана та же зависимость при учете вклада резонансного взаимодействия фононов с двухуровневыми системами, который во многих случаях не виден из-за эффекта индуцированной прозрачности

температуре. В то же время в разных стеклах по-разному проявляется первый максимум. У таких стекол, как $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ и B_2O_3 , наблюдается лишь слабо выраженное плато. У других же стекол (SiO_2 , BeF_2 , GeO_2 и т.д.) первый максимум и минимум после него выражены совершенно четко.

И, наконец, температурозависящая поправка к скорости звука δs также ведет себя немонотонным образом. При низких температурах δs возрастает пропорционально логарифму температуры, проходит через максимум в области 2–5 К (см. рис. 6.6, а) и начинает падать. Это падение продолжается (рис. 6.6, б) вплоть до температур 50–100 К, где δs проходит через минимум и начинает возрастать. В некоторых стеклах (BeF_2 , SiO_2) этот рост продолжается довольно долго и происходит по линейному температурному закону. Интересно, что при достаточно высоких температурах скорость звука в таких стеклах становится даже больше своего значения при гелиевых температурах.

Исследования высокотемпературных аномалий в поведении кинетических коэффициентов начались задолго до того, как была сформулирована гипотеза двухуровневых систем. Для их объяснения Андерсон и Бёммель [10] предложили модель структурного дефекта, согласно которой в стекле существуют локальные дефекты структуры, имеющие две различные конфигурации. Конкретные способы построения этих дефектов рассматривались в работах [10, 49, 50] (см. рис. 6.1). Отличие этой модели от модели двухуровневых систем [14, 15] состоит главным образом в механизме перехода между двумя ямами двухъямного потенциала. В модели структурного дефекта предполагалось, что эти переходы осуществляются за счет активационных процессов.

Представляется естественным рассматривать обе модели с единой точки зрения, а два пика поглощения звука связывать с наличием двух типов структурных дефектов, отличающихся своими основными параметрами. В § 6.2 мы рассматривали схему образования двухъямных потенциалов

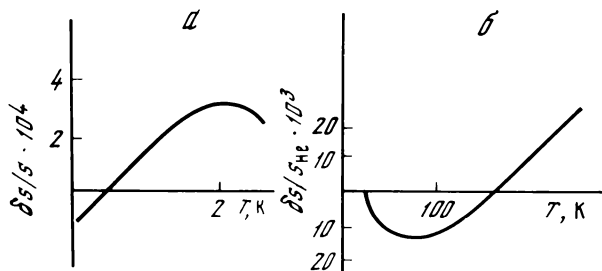


Рис. 6.6. Температурная зависимость изменения скорости звука, обусловленного его взаимодействием с двухуровневыми системами

и увидели, как возникают две группы двухъямных потенциалов. Опираясь на эту схему, можно представить себе механизм затухания ультразвука следующим образом.

Затухание звука во всем интервале температур обусловлено некоторым релаксационным механизмом

$$l_{rel}^{-1}(\omega_\lambda) \propto \tau(T) \omega_\lambda^2 / (1 + \tau^2(T) \omega_\lambda^2), \quad (6.1)$$

где $\tau(T)$ — время релаксации при данной температуре. Резонансное поглощение при низких температурах мало либо вследствие эффекта индуцированной прозрачности, либо из-за малости звуковых частот. Кроме того, с ростом температуры оно быстро падает, и в высокотемпературной области им практически всегда можно пренебречь. Релаксационное поглощение (6.1) проходит через максимум при температурах, удовлетворяющих условию

$$\tau(T) \omega_\lambda \sim 1. \quad (6.2)$$

Для мягких двухъямных потенциалов характерно более сильное затухание, чем для жестких, поскольку у последних мал деформационный потенциал. Поэтому именно с мягкими двухъямными потенциалами связан первый максимум поглощения, определяемый из условия

$$\omega_\lambda \tau_1(\Delta E)|_{\Delta E = k_B T} = 1. \quad (6.3)$$

С ростом температуры $1/\tau_1$ быстро растет и вклад мягких двухъямных потенциалов и релаксационное поглощение падает. При температурах, удовлетворяющих условию (5.26), затухание становится настолько сильным, что говорить о двухуровневых системах, связанных с мягкими двухъямными потенциалами, уже не имеет смысла.

Дальнейший рост релаксационного поглощения связан с другой группой дефектов — жесткими двухъямными потенциалами. Если считать, что переходы в них обусловлены активационным механизмом, то для них

$$\tau(T) \approx \tau_0 \exp[V_0/k_B T], \quad (6.4)$$

где V_b — высота энергетического барьера; τ_0 — период колебаний частицы в потенциальной яме. Затухание в этой группе двухъямных потенциалов оказывается слабым, а отвечающий ей максимум поглощения звука сдвигнут в высокотемпературную область.

Аналогичным образом объясняется температурная зависимость перенормировки скорости звука. В низкотемпературной области доминирует рассеяние на двухуровневых системах, создаваемых мягкими двухъямными потенциалами (см. формулу (5.25)), а при более высоких температурах основной вклад дает релаксационное рассеяние на жестких двухъямных потенциалах:

$$\frac{\delta s}{s} \propto \left\langle \frac{1}{1 + \omega_\lambda^2 \tau^2(T)} \right\rangle, \quad (6.5)$$

где $\langle \dots \rangle$ означает усреднение по высотам потенциальных барьеров V_b .

Несмотря на стройность изложенной выше картины, неясным остается еще целый ряд вопросов. Во-первых, на основе таких представлений не удастся объяснить температурную зависимость теплопроводности, и в первую очередь температурное плато. Во-вторых, детальное сравнение с экспериментом приводит в ряде случаев к довольно низкому значению высоты потенциального барьера ($V_b < 0,05$ эВ) [12]. При этом возникает вопрос: можно ли в случае столь низкого барьера считать, что активационный механизм сильнее туннельного? Как мы увидим ниже, туннелирование в этой области температур оказывается более эффективным даже в случае существенно больших барьеров. Кроме того, в ряде случаев (например, в металлических стеклах⁵ [51–54]) оказалось, что предэкспоненциальный множитель в формуле (6.4) может на много порядков отличаться от характерных колебательных времен в твердых телах $\tau_0 \sim 10^{-13}$ с.

В работах Флёрова и Трахтенберга [21–25] был предпринят детальный анализ процессов релаксации в жестких двухъямных потенциалах и их взаимодействия со звуком, когда существенную роль играет механизм флуктуационного приготовления барьера. Обсуждению результатов этого анализа будут посвящены последующие параграфы этой главы.

§ 6.7. ФЛУКТУАЦИОННОЕ ПРИГОТОВЛЕНИЕ БАРЬЕРА И ДВУХУРОВНЕВЫЕ СИСТЕМЫ

В теории взаимодействия фононов с двухуровневыми системами, изложенной в § 6.3–6.5 этой главы, предполагалось, что достаточно учесть лишь первые члены разложения параметра асимметрии ϵ_a и амплитуды вероятности туннельного перехода Δ/\hbar по малым деформациям ξ . В этом смысле теория является однофононной. В отношении параметра асимметрии такое приближение представляется достаточно обоснованным, поскольку нельзя указать механизм, благодаря которому сравнительно длинноволновые фононные колебания могли бы сильно изменить величину ϵ_a . Иначе обстоит дело с амплитудой вероятности туннельных переходов:

$$\Delta/\hbar = \nu \exp[-J/2],$$

где параметр прозрачности потенциального барьера J зависит от его шири-

⁵ К настоящему времени синтезировано большое число аморфных структур, обладающих металлической проводимостью. Их принято называть металлическими стеклами. Если отвлечься от эффектов, обусловленных электронами проводимости, то свойства этих веществ оказываются аналогичными свойствам диэлектрических стекол.

ны и высоты. В случае туннелирования тяжелой частицы параметр J достигает нескольких десятков, и даже относительно малые колебания формы барьера и, следовательно, величины J могут привести к очень сильным (на несколько порядков) изменениям амплитуды Δ/\hbar .

В силу этих причин ограничиваться первыми членами разложения по ζ нельзя, и однофононное приближение может оказаться несправедливым. Многоквантовый характер взаимодействия фононов с двухуровневыми системами обусловлен механизмом флуктуационного приготовления барьера [55] (см. также [56, 57]). Его суть в рассматриваемом случае сводится к следующему. За счет колебаний атомов стекла происходят флуктуации формы потенциального барьера и, следовательно, параметра прозрачности J . Из-за экспоненциально сильной зависимости амплитуды вероятности туннельного перехода от J туннелирующей частице оказывается "выгодным" не туннелировать через равновесный барьер, а подождать достаточно сильной флуктуации его формы, при которой туннелирование будет сильно облегчено из-за уменьшения J .

Читатель, внимательно ознакомившийся с главой 3, в которой изложены методы расчета константы скорости твердофазных химических реакций [57, 58], увидит глубокую аналогию между этими методами и тем подходом, которым мы собираемся воспользоваться при построении многофононной теории кинетических процессов в стеклах. В главе 3, в которой обсуждалось влияние флуктуаций пространственного расположения реагентов на скорость химических реакций в твердом теле, было использовано двойное адиабатическое приближение, позволившее разделить внутримолекулярные и межмолекулярные степени свободы. Это приближение обосновывалось тем, что внутримолекулярная связь всегда заметно сильнее межмолекулярной.

Вопрос о справедливости двойного адиабатического приближения возникает, естественно, и применительно к стеклам. Причем здесь он представляется более сложным, поскольку в стеклах нет четкого деления на внутри- и межмолекулярные степени свободы. Этот вопрос обсуждался в работе Флёрова и Трахтенберга [25], в которой были сделаны следующие заключения. Двойное адиабатическое приближение справедливо в том случае, когда время прохождения частицы под барьером меньше характерного времени изменения формы барьера. Параметр прозрачности J есть механическое действие, выраженное в единицах \hbar , поэтому скорость движения частицы под барьером оценивается по формуле

$$v \sim \hbar J / m \Delta d$$

(Δd — ширина барьера), а время прохождения под барьером

$$\tau_b \sim m \Delta d^2 / \hbar J.$$

Это значит, что адиабатическое приближение справедливо, если выполнено условие $\tau_b \Omega \ll 1$ (Ω — характерная частота колебаний барьера), которое можно представить в виде

$$\frac{m}{M} \frac{\Delta d^2}{a u_0} \frac{1}{R^{1/2}} \ll 1. \quad (7.1)$$

Здесь a — межатомное расстояние; $u_0^2 = \hbar / M \Omega$ — амплитуда нулевых

колебаний с частотой Ω и приведенной массой M ;

$$\mathcal{R} = \frac{\hbar (J')^2}{M\Omega}; \quad J' = \frac{\partial J}{\partial \Delta d}.$$

В формуле (7.1) можно указать следующие соотношения между входящими в нее величинами: ширина барьера, скорее всего, меньше межатомного расстояния ($\Delta d < a$), но больше амплитуды нулевых колебаний ($\Delta d > u_0$). Величины m и M близки, поскольку в обоих случаях речь идет об атомных массах. В результате наиболее существенным оказывается параметр \mathcal{R} , который характеризует силу связи двухуровневой системы с фононами.

Значение параметра \mathcal{R} сильно зависит от частоты колебаний формы барьера Ω . В стекле, так же как и в кристалле, имеется целый набор характерных частот, отвечающих продольным и поперечным ветвям акустических фононов, оптическим фононным ветвям, а также различным локальным модам колебаний. Естественно возникает вопрос: какую из этих частот следует подставлять в неравенство (7.1), которое лучше выполняется для мягких, низкочастотных мод колебаний и может нарушаться для жестких, высокочастотных мод? Оказывается, что двухуровневые системы сами "выбирают" мягкие моды.

Если частота колебаний барьера очень высока, так что время прохождения частицы под барьером во много раз превосходит период этих колебаний ($\tau_b \Omega \gg 1$), то параметр прозрачности следует усреднить по периоду колебаний [59], т.е.

$$\Delta/\hbar \sim \nu \exp[-\langle J \rangle].$$

В этом случае флуктуационное приготовление барьера и связанные с ним эффекты не играют существенной роли. Если же барьер колеблется медленно, т.е. $\tau_b \Omega \ll 1$, и туннелирующая частица движется практически сквозь статический барьер, то следует усреднять не параметр прозрачности J , а амплитуду вероятности туннельного перехода Δ/\hbar . Тогда механизм флуктуационного приготовления барьера обеспечивает сильное взаимодействие фононов с двухуровневыми системами. Причем именно самые мягкие низкокачественные моды, для которых параметр \mathcal{R} особенно велик, взаимодействуют с двухуровневыми системами сильнее всего. По этой причине ниже при оценках мы будем выбирать самые низкочастотные моды.

Проведем эти оценки для модельной системы, рассмотренной в § 6.2, т.е. будем считать, что туннелирует атом кислорода, а колебания формы потенциального барьера связаны с колебаниями атомов кремния. Для группы жестких двухъямных потенциалов возьмем следующие параметры: высота барьера $V = 0,5$ эВ, его ширина $\Delta d = 0,5$ Å, частота колебаний $\hbar\Omega/k_B = 50$ К. Тогда $J \approx 50$. Учитывая, что $J' \approx J/\Delta d$, найдем $\mathcal{R} \approx 500$. Благодаря столь большому значению параметра \mathcal{R} неравенство (7.1) хорошо выполняется и, следовательно, при анализе взаимодействия фононов с группой жестких двухуровневых систем можно пользоваться двойным адиабатическим приближением.

Высота барьера в мягких двухъямных потенциалах примерно в 100

раз меньше, чем в жестких ($V \sim 0,005$ эВ [19, 20]), в то время как ширина уменьшается не очень сильно. В результате параметр \mathcal{A} близок к единице, а неравенство (7.1), скорее всего, выполняется плохо. Таким образом, взаимодействие двух групп двухуровневых систем с фононами имеет совершенно различный характер. Для мягких двухъямных потенциалов полностью справедлива однофононная теория, изложенная в § 6.3–6.5. Они, по-видимому, доминируют при низких температурах из-за большого значения деформационного потенциала. Однако уже при температурах 10–30 К (см. формулу (5.26)) их вкладом можно пренебречь из-за очень сильного затухания и следует обратиться к группе жестких двухъямных потенциалов. Однофононное приближение для них уже несправедливо, и мы теперь перейдем к изложению многофононной теории, развитой в работах [21–25].

Рассмотрим отдельную двухуровневую систему, взаимодействующую с колебаниями среды. Ее можно описать с помощью гамильтониана

$$H = E_1(\{q_\mu\}) a_1^\dagger a_1 + E_2(\{q_\mu\}) a_2^\dagger a_2 + \frac{1}{2} \Delta(\{q_\mu\}) (a_2^\dagger a_1 + a_1^\dagger a_2) + H_{ph}(\{q_\mu\}). \quad (7.2)$$

Здесь $H_{ph}(\{q_\mu\})$ — гамильтониан фононной подсистемы среды, а q_μ — нормальные безразмерные координаты фононных колебаний, a_i^\dagger , a_i — квазифермионные операторы рождения и уничтожения состояний двухуровневой системы [60]. Если в (7.2) провести разложение по деформациям и ограничиться линейными членами, то получится гамильтониан, эквивалентный гамильтониану (4.1) — (4.3).

Поскольку туннелирующая частица обязательно находится либо в состоянии 1, либо в состоянии 2, для операторов a_i^\dagger и a_i , помимо стандартных коммутационных соотношений, должно быть справедливо равенство

$$a_1^\dagger a_1 + a_2^\dagger a_2 = 1.$$

С его помощью гамильтониан (7.2) можно преобразовать к виду

$$H = \frac{1}{2} [E_1(\{q_\mu\}) + E_2(\{q_\mu\})] - \frac{1}{2} \epsilon_a a_1^\dagger a_1 + \frac{1}{2} \epsilon_a a_2^\dagger a_2 + \sum_\mu g_\mu (b_\mu^\dagger + b_\mu) (a_2^\dagger a_2 - a_1^\dagger a_1) + \frac{1}{2} \Delta(\{q_\mu\}) (a_2^\dagger a_1 + a_1^\dagger a_2) + H_{ph}(\{q_\mu\}), \quad (7.3)$$

где b_μ^\dagger , b_μ — операторы рождения и уничтожения фононов. Здесь мы сразу ограничились линейным приближением в разложении функции $\frac{1}{2} [E_1(\{q_\mu\}) - E_2(\{q_\mu\})]$. При этом

$$g_\mu = iB \sqrt{\hbar/2\rho\omega_\mu} (\mathbf{e}_\mu \cdot \mathbf{k}_\mu), \quad (7.4)$$

где \mathbf{e}_μ , \mathbf{k}_μ , ω_μ — вектор поляризации, волновой вектор и частота, отвечающие фононной моде μ . Первое слагаемое в гамильтониане (7.3) может привести лишь к незначительным перенормировкам фононного спектра, которые мы в дальнейшем учитывать не будем.

Анализ недиагональных процессов взаимодействия фононов с двухуровневой системой, которые сопровождаются переходом частицы из

одной ямы в другую, следует проводить с учетом многофононных эффектов флуктуационного приготовления барьера. Рассмотрим сначала когерентные туннельные переходы между ямами в двухуровневой системе. При этом начальное и конечное состояния фононной подсистемы совпадают, и, следовательно, после такого перехода фаза сохраняется. Амплитуда вероятности этого процесса имеет вид

$$\Delta_1(T) = \text{Sp}[\rho_{ph}(\{q_\mu\})\Delta(\{q_\mu\})]/\text{Sp}[\rho_{ph}(\{q_\mu\})]. \quad (7.5)$$

Здесь мы имеем дело с более простым выражением, чем при вычислении константы скорости химических реакций в главе 3. В отличие от формулы (5.7) главы 3 в (7.5) фигурирует только одна матрица плотности фононов $\rho_{ph}(\{q_\mu\})$, и к тому же только ее диагональные элементы. Нет необходимости также учитывать закон сохранения энергии. Поэтому расчет амплитуды $\Delta_1(T)$ по формуле (7.5) существенно проще расчета константы скорости туннельной реакции. Здесь мы будем также пренебрегать поляронным эффектом (реорганизацией среды), т.е. будем считать, что положение атомов, формирующих потенциальную кривую двухуровневой системы, не меняется при переходе частицы из одной ямы в другую.

$$\begin{aligned} \Delta_1(T) &= \Delta_0 \prod_{\mu} \int dq_{\mu} [\pi \text{cth}(\beta \hbar \omega_{\mu}/2)]^{-1/2} \exp[-q_{\mu}^2 \text{th}(\beta \hbar \omega_{\mu}/2) - \\ &- 1/2 \sum_{\mu} A_{\mu} q_{\mu} - 1/4 \sum_{\mu\mu'} \tilde{B}_{\mu\mu'} q_{\mu} q_{\mu'}] = \\ &= [\det\{\Phi_{1\mu\mu'}\}]^{-1/2} \hbar \nu \exp[-1/2 J^*(T)], \end{aligned} \quad (7.6)$$

где

$$\begin{aligned} \Phi_{1\mu\mu'} &= [1/4 \tilde{B}_{\mu\mu'} + \text{th}(\beta \hbar \omega_{\mu}/2) \delta_{\mu\mu'}] \text{cth}(\beta \hbar \omega_{\mu}/2); \\ J_1(T) &= 1/4 \sum_{\mu\mu'} A_{\mu} [1/2 \tilde{B}_{\mu\mu'} + 2\text{th}(\beta \hbar \omega_{\mu}/2) \delta_{\mu\mu'}]^{-1} A_{\mu'}; \\ \Delta_0 &= \hbar \nu \exp[-1/2 J_0]; \quad J^*(T) = J_0 - J_1(T). \end{aligned}$$

Таким образом, при учете флуктуаций ширины потенциального барьера амплитуда вероятности туннельных переходов Δ_0 , которая отвечает равновесной ширине барьера ($q_{\mu} = 0$) и фигурирует во всех формулах однофононной теории, должна быть заменена на перенормированную амплитуду $\Delta_1(T)$.

При такой перенормировке предэкспоненциальный множитель меняется слабо, поскольку величина $\det\{\Phi_{1\mu\mu'}\}$ порядка нескольких единиц, а в приближении $\tilde{B}_{\mu\mu'} = 0$ она точно равна единице. Наиболее существенное изменение величины амплитуды вероятности туннельного перехода связано с тем, что сильно меняется прозрачность потенциального барьера. Для наглядности приведем некоторые оценки. Как и ранее, предположим, что речь идет о туннелировании атома кислорода через барьер высотой $V_b \sim 0,5$ эВ и шириной $0,5$ Å. В этом случае $J_0 \approx 50$. На первый взгляд кажется, что рассматривать двухуровневые системы с такими параметрами не имеет смысла, поскольку туннельные переходы в них будут происходить крайне медленно и не смогут оказать какое-либо влияние на кинетические процессы в стекле. На самом деле это не так, и при учете

флуктуаций ширины барьера можно получить вполне приемлемые значения частоты переходов.

Предположим, что колебания двухуровневой системы связаны с некоторой эйнштейновской модой. Тогда мы можем воспользоваться результатами § 3.8 и получить

$$J^*(T) = J_0 - \frac{\mathcal{R}}{2[\mathcal{R}_1 + 2\text{th}(\beta\hbar\Omega/2)]}, \quad (7.7)$$

$$\det\{\Phi_{1\mu\mu'}\} = 1 + (\mathcal{R}_1/2) \text{cth}(\beta\hbar\Omega/2),$$

$$\mathcal{R} = \hbar(J')^2/M\Omega, \quad \mathcal{R}_1 = \hbar J''/M\Omega.$$

Если считать, что приведенная масса эйнштейновского осциллятора M порядка массы молекулы SiO_2 , а частота $\hbar\Omega/k_B \approx 50$ К, то $\mathcal{R} \approx 500$ и $\mathcal{R}_1 \approx 5$. Тогда при нулевой температуре $J^* \approx 12$, т.е. амплитуда вероятности туннельных переходов возрастает за счет флуктуаций ширины потенциального барьера на много порядков.

Конечно, такие оценки носят весьма приближенный характер, поскольку мы почти ничего не знаем об основных параметрах задачи (массе туннелирующей частицы, массе и частоте эйнштейновского осциллятора, параметрах барьера) и можем судить о них, лишь исходя из общих физических соображений. Но отсюда можно сделать два существенных вывода. Во-первых, обсуждаемый механизм необычайно силен. Затравочное значение параметра прозрачности барьера уменьшается более чем на 30 единиц, а при больших температурах на еще большую величину, так как $J^*(T)$ с ростом температуры падает до нуля. В результате параметр $\Delta_1(T)$, который экспоненциально мал при низких температурах, возрастает, и при высоких температурах отвечающий ему вклад во взаимодействие двухуровневых систем с фононами становится определяющим. (Возрастает деформационный потенциал D в формуле (4.5).) Во-вторых, если не учитывать механизм флуктуационного приготовления барьера, может возникнуть впечатление, что заметную роль в кинетике стекол могут играть только двухуровневые системы с аномально низкими высотами потенциальных барьеров ($V_b \ll 1$ эВ). Как мы только что могли убедиться; это не так (или, во всяком случае, не всегда так): на самом деле высота барьера может быть существенно выше, что больше соответствует нашим представлениям о характерных масштабах энергий в твердых телах.

Описанные выше когерентные туннельные переходы приводят к формированию новых суперпозиционных состояний, и уже переходы между этими состояниями будут происходить диссипативно и сопровождаться испусканием или поглощением фононов. Выделим в гамильтониане (7.3) сначала "чисто недиссипативную часть". Для этого прибавим и вычтем в (7.3) член вида

$$\frac{1}{2} \Delta_1(T) (a_2^\dagger a_1 + a_1^\dagger a_2) \quad (7.8)$$

и рассмотрим ту часть гамильтониана, которая не зависит от фононных переменных:

$$H_0 = -\frac{1}{2} \epsilon_a a_1^\dagger a_1 + \frac{1}{2} \epsilon_a a_2^\dagger a_2 + \frac{1}{2} \Delta_1(T) (a_2^\dagger a_1 + a_1^\dagger a_2). \quad (7.9)$$

Гамильтониан (7.9) имеет ту же структуру, что и (4.1), но вместо затравочной амплитуды Δ_0 в нем фигурирует перенормированная амплитуда $\Delta_1(T)$, учитывающая флуктуации потенциального барьера. Его можно также диагонализировать

$$H'_0 = -\frac{1}{2} \Delta E a_1^\dagger a_1 + \frac{1}{2} \Delta E a_2^\dagger a_2,$$

где $\Delta E = \sqrt{\epsilon_a^2 + \Delta_1^2(T)}$, с помощью преобразования типа (4.3).

Другая часть гамильтониана (7.3)

$$H_{int} = \sum_{\mu} g_{\mu} (b_{\mu}^{\dagger} + b_{\mu}) (a_2^{\dagger} a_2 - a_1^{\dagger} a_1) + \frac{1}{2} [\Delta(\{q_{\mu}\}) - \Delta_1(T)] (a_2^{\dagger} a_1 + a_1^{\dagger} a_2) \quad (7.10)$$

ответственна за взаимодействие двухуровневой системы с фононами. С помощью преобразования типа (4.3) она приводится к виду

$$H'_{int} = M_d(\{q_{\mu}\}) (a_2^{\dagger} a_2 - a_1^{\dagger} a_1) + M_n(\{q_{\mu}\}) (a_2^{\dagger} a_1 + a_1^{\dagger} a_2), \quad (7.11)$$

где

$$M_d(\{q_{\mu}\}) = \sum_{\mu} g_{\mu} (b_{\mu}^{\dagger} + b_{\mu}) \frac{\epsilon_a}{\Delta E} + \frac{\Delta_1(T)}{\Delta E} [\Delta(\{q_{\mu}\}) - \Delta_1(T)]; \quad (7.12)$$

$$M_n(\{q_{\mu}\}) = -\sum_{\mu} g_{\mu} (b_{\mu}^{\dagger} + b_{\mu}) \frac{\Delta_1(T)}{\Delta E} + \frac{\epsilon_a}{\Delta E} [\Delta(\{q_{\mu}\}) - \Delta_1(T)]. \quad (7.13)$$

Формулы (7.12) и (7.13) для операторов взаимодействия двухуровневых систем с фононами имеют структуру, аналогичную структуре формул (4.7), и переходят в них в однофононном приближении. Нетрудно проверить, что операторы (7.12) и (7.13) дают нулевой вклад в когерентные переходы (7.5) и отвечают только за переходы, сопровождающиеся испусканием или поглощением фононов.

§ 6.8. РЕЛАКСАЦИЯ ДВУХУРОВНЕВЫХ СИСТЕМ В МНОГОФОНОННОМ РЕЖИМЕ

Релаксация двухуровневых систем в однофононном режиме происходит в результате переходов системы между двумя состояниями. При этом выполняется закон сохранения энергии

$$\hbar \omega_{\mu} = \Delta E, \quad (8.1)$$

где ω_{μ} — частота испущенного или поглощенного фонона, а за такие переходы отвечает оператор недиагонального взаимодействия M_n . Диагональное взаимодействие M_d не дает вклада в однофононную релаксацию в силу закона сохранения энергии. В этом случае двухуровневая система в результате процесса не меняет свое состояние и в правой части (8.1) следует поставить 0⁶.

⁶ Здесь и ниже мы будем пренебрегать уширением уровней вследствие затухания. Анализ влияния конечной ширины уровней на кинетические процессы можно найти в работе [25].

Более сложная ситуация имеет место в многофононном режиме, когда происходит одновременное испускание и поглощение большого числа фононов, и закон сохранения энергии следует записать в виде

$$\sum_{\mu} (\pm \hbar \omega_{\mu}) = \begin{cases} \pm \Delta E & - \text{недиагональный процесс,} \\ 0 & - \text{диагональный процесс,} \end{cases} \quad (8.2)$$

где суммирование в левой части проводится по всем фононам, принявшим участие в данном элементарном процессе. Знак "+" или "-" в левой части (8.2) показывает, поглощается или испускается фонон, а в правой части — повышается или понижается энергия двухуровневой системы. Нетрудно понять, что теперь закон сохранения энергии не запрещает диагональный процесс. В этом случае энергия всех испущенных фононов должна быть равна энергии всех поглощенных фононов.

При недиагональных процессах механизм релаксации заключается в том, что двухуровневая система за конечное время уходит из данного состояния либо, наоборот, приходит в него. При этом сама она меняет свою энергию на величину ΔE и на такую же величину меняется энергия фононного термостата. При диагональных процессах двухуровневая система все время остается в одном и том же состоянии и передача энергии в термостат (или обратно) не происходит. Происходит только испускание и поглощение некоторого числа фононов, суммарная энергия которых равна нулю. При этом состояние термостата меняется без изменения его полной энергии, т.е. меняется лишь его фаза и соответственно меняется фаза двухуровневой системы.

Перейдем теперь к вычислению времени релаксации. Константа скорости любого из обсуждавшихся выше процессов может быть записана в виде (ср. с формулой (57) в главе 3):

$$K_{\alpha\beta} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{i,f} |\langle \{v_i\} | M_{\alpha\beta} | \{v_f\} \rangle|^2 \frac{\exp[-\beta E_i]}{\sum_i \exp[-\beta E_i]} \delta(E_{\alpha\beta} + E_{phi} - E_{phf}),$$

$$E_i = E_{\alpha} + E_{phi}. \quad (8.3)$$

Здесь $E_{\alpha\beta} = E_{\alpha} - E_{\beta}$ — изменение энергии двухуровневой системы; E_{phi} и E_{phf} — энергии фононов в начальном и конечном состояниях;

$$M_{\alpha\beta} = M_d \sigma_z + M_n \sigma_x. \quad (8.4)$$

Из вида операторов M_n и M_d (см. формулы (7.12) и (7.13)) ясно, что вычисления можно провести следующим образом. Сначала подставим вместо $M_{\alpha\beta}$ в формулу (8.3) функцию $\Delta(\{q_{\mu}\})$ и проведем все расчеты до конца, а затем умножим результат на $(\Delta_1(T)/\Delta E)^2$ для диагональных процессов и на $(\epsilon_d/\Delta E)^2$ для недиагональных процессов. В формулах (7.12) и (7.13) фигурирует также оператор затравочных диагональных переходов $\sum_{\mu} g_{\mu} (b_{\mu}^{+} + b_{\mu})$, однако он не может оказать влияния на много-

фононные переходы, к тому же, как уже отмечалось выше, деформационный потенциал $B \sim g_{\mu}$ для рассматриваемых здесь жестких двухъямных потенциалов мал.

Соответствующие расчеты уже были проведены в главе 3, и теперь мы можем воспользоваться результатами применительно к изучаемой системе. Если вместо $M_{\alpha\beta}$ в формулу (8.3) подставить $\Delta(\{q_\mu\})$, то получится

$$K^{(0)}(\Delta E) = \frac{\Delta_0^2}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt \{ \det \Phi \}^{-1/2} \exp \left[\pm i \Delta E \left(\frac{t}{\hbar} - \frac{i\beta}{2} \right) + \mathcal{F}(T, t) \right], \quad (8.5)$$

$$\mathcal{F}(T, t) = \frac{1}{4} \sum_{\mu\mu'} A_\mu (B^{-1})_{\mu\mu'} A_{\mu'}.$$

Здесь мы по-прежнему пренебрегаем поляронным эффектом (реорганизацией среды) и считаем, что $\Delta q_\mu = 0$.

Используя разложение, аналогичное тому, что было проделано в § 3.8, представим функцию $\mathcal{F}(T, t)$ в виде

$$\mathcal{F}(T, t) = J_1(T, 0) + \delta J(T, t), \quad (8.6)$$

где

$$\begin{aligned} J_1(T, 0) &= \frac{1}{4} \sum_{\mu\mu'} A_\mu \left[\frac{1}{2} \frac{\partial^2 J}{\partial q_\mu \partial q_{\mu'}} + 2\delta_{\mu\mu'} \operatorname{th} \frac{\beta \hbar \omega_\mu}{2} \right]^{-1} A_{\mu'}, \\ \delta J(T, t) &= \frac{1}{2} \sum_{\mu\mu'\mu''\mu'''} A_\mu \left[\frac{1}{2} \frac{\partial^2 J}{\partial q_\mu \partial q_{\mu'}} + \right. \\ &+ 2\delta_{\mu\mu'} \operatorname{th} \left(\frac{\beta \hbar \omega_\mu}{2} \right) \left. \right]^{-1} \frac{\operatorname{sh}(\beta \hbar \omega_{\mu'}/4)}{\operatorname{ch}^3(\beta \hbar \omega_{\mu'}/4)} \delta_{\mu'\mu''} \left[\frac{1}{2} \frac{\partial^2 J}{\partial q_{\mu''} \partial q_{\mu'''}} + \right. \\ &+ 2\delta_{\mu''\mu'''} \operatorname{th} \left(\frac{\beta \hbar \omega_{\mu''}}{2} \right) \left. \right]^{-1} A_{\mu'''} (1 - \cos(\omega_{\mu'} t)). \end{aligned}$$

В выражении для функции $\delta J(T, t)$ под знаком суммы стоит множитель $\operatorname{ch}^{-3}(\beta \hbar \omega_\mu/4)$, благодаря которому при низких температурах основной вклад в эту сумму будут давать длинноволновые акустические фононы, которым отвечают малые деформации и, следовательно, малые значения величин

$$\frac{\partial^2 J}{\partial q_\mu \partial q_{\mu'}} \sim \mathcal{R}_1 \left(\frac{\pi k_B T}{\hbar \omega_D} \right)^2$$

(см. (7.1) в главе 3). Тогда при

$$k_B T < \hbar \omega_D / 2\pi \sqrt{\mathcal{R}_1} \quad (8.7)$$

вторыми производными $\partial^2 J / \partial q_\mu \partial q_{\mu'}$ в выражении для $\delta J(T, t)$ можно пренебречь:

$$\delta J(T, t) = -\frac{1}{4} \sum_{\mu} |A_\mu|^2 \frac{1 - \cos(\omega_\mu t)}{\operatorname{sh}(\beta \hbar \omega_\mu/2)}. \quad (8.8)$$

В функцию $J_1(T, 0)$ дают вклад все моды колебаний, как длинноволновые, так и коротковолновые, причем при низких температурах это будут

главным образом нулевые колебания. Пренебрегать величиной $\partial^2 J / \partial q_\mu \partial q_\mu$, здесь нельзя, и мы можем найти вид функции в эйнштейновской модели:

$$J_1(T, 0) = \Re [2\Re_1 + 4\text{th}(\beta\hbar\Omega/4)]^{-1}. \quad (8.9)$$

Таким образом, формулу (8.5) можно переписать в виде

$$K^{(0)}(\Delta E) = \frac{\Delta_1^2(T)}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp[\pm i\Delta E \left(\frac{t}{\hbar} + \frac{i\beta}{2} \right) + \delta J_1(T, t)]. \quad (8.10)$$

Здесь мы уже выделили существенный вклад многофононных процессов, который привел к перенормировке затравочной амплитуды вероятности туннельных переходов Δ_0 . Функция $\det\{\Phi\}$ вынесена из-под знака интеграла при $t \approx 0$.

Рассмотрим теперь ту часть многофононных процессов, которая описывается функцией $\delta J_1(T, t)$. Теперь речь пойдет уже не о перенормировках, а о реальных диссипативных процессах испускания и поглощения фононов. В области низких температур (8.7) мы можем пользоваться формулой (8.8). В этом случае возможны две ситуации. Если $\delta J_1(T, t)$ мала по сравнению с единицей, то экспоненциальную функцию в (8.10) можно разложить по $\delta J_1(T, t)$ и ограничиться первыми неисчезающими членами этого разложения. Воспользовавшись дебаевским приближением при вычислении суммы (8.8), найдем, что такое приближение будет справедливо при температурах, удовлетворяющих условию

$$T < \frac{\hbar\omega_D}{4} \left[\frac{\pi^6 \Re}{4} \right]^{-1/4} \equiv T_s \leq 10 \text{ K}. \quad (8.11)$$

Здесь и ниже мы при оценках имеем в виду двухуровневую систему с теми же параметрами, что и в § 6.7.

Удержим в (8.10) линейные по $\delta J(T, t)$, т.е. по $\cos(\omega_\mu t)$, члены и возьмем интеграл по t . При этом возникает δ -функция вида

$$\delta(\Delta E \pm \hbar\omega_\mu),$$

отражающая закон сохранения энергии в однофононном процессе. Обратное время релаксации

$$1/\tau = K_{21} + K_{12} \quad (8.12)$$

в однофононном режиме, вычисленное таким образом, будет, естественно, совпадать с результатом (4.9). Следует, конечно, учитывать и вклад однофононных процессов, связанный с затравочным диагональным взаимодействием g_μ в (7.13). Единственное отличие заключается только в том, что в формуле (4.9) вместо затравочной амплитуды Δ_0 появляется перенормированная величина $\Delta_1(T)$. Однако это обстоятельство не играет принципиальной роли, поскольку при таких низких температурах зависимость величины $\Delta_1(T)$ от температуры очень слаба, и речь идет, по сути дела, о том, чтобы вместо одних феноменологических констант ввести другие. Таким образом, обе группы двухуровневых систем, связанных как с мягкими, так и с жесткими двухъямными потенциалами, при низких температурах (см. формулу (8.11)) релаксируют за счет однофононных процес-

сов. Однако оба деформационных потенциала B и D в жестких системах в этой области температур малы, в то время как деформационный потенциал B велик для мягких систем, поэтому и величина $1/\tau$ для них будет существенно больше.

Обратимся теперь к рассмотрению области более высоких температур: $T > T_s$. Этим температурам отвечает также и изменение знака неравенства в (8.7), поэтому пренебрегать величинами $\partial^2 J / \partial q_\mu \partial q_\mu$ в формуле (8.6) теперь уже не следует. Следовательно, мы воспользуемся результатами § 3.8 и найдем в эйнштейновской модели:

$$K^{(0)}(\pm \Delta E) = \frac{1}{\tau^{(0)}} \exp [\pm \beta \Delta E], \quad (8.13)$$

где

$$\frac{1}{\tau^{(0)}} = \frac{\nu^2 \tau_p}{\sqrt{\varphi_3}} \exp [-J_0 + \varphi_1]; \quad (8.14)$$

$$\frac{1}{\tau_p^2} = \frac{\partial^2}{\partial t^2} \delta J_1(T, t) \Big|_{t=0} = \Omega^2 \varphi_1(T) \varphi_2(T).$$

Просуммируем теперь вклады диагональных (7.12) и недиагональных (7.13) процессов и найдем время релаксации двухуровневой системы:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau^{(0)}} \left\{ \operatorname{ch} \left(\frac{\beta \Delta E}{2} \right) - \frac{\Delta_1^2(T)}{\Delta E^2} \left[\operatorname{ch} \left(\frac{\beta \Delta E}{2} \right) - 1 \right] \right\}. \quad (8.15)$$

Результат (8.14) получается из (8.10) (см. также формулу (8.4) в главе 3), если функцию $\delta J_1(T, t)$, фигурирующую в показателе экспоненты, разложить по t вблизи перекрестной точки $t \approx 0$. Это разложение справедливо, если функция $\delta J(T, t)$ достаточно велика и определяет сходимость интеграла в достаточно узкой области значений t . Для двухуровневых систем с $\Delta E \lesssim k_B T$ эти условия выполняются, если

$$\tau_p \omega_T \ll 1, \quad (8.16)$$

где $\hbar \omega_T = k_B T$ — характерная частота теплового фонона. Подставляя τ_p (см. (8.14)) в (8.16), найдем, что это неравенство выполняется при температурах, превышающих некоторую температуру T_m , определяемую из уравнения

$$\frac{\hbar \Omega}{k_B T_m} = 2 \ln \left\{ \frac{2\mathfrak{R}}{(\mathfrak{R}_1 + 2)^2} \left(\frac{\hbar \Omega}{k_B T_m} \right)^2 \right\}.$$

Полагая, как и ранее, $\mathfrak{R} = 500$, а $\mathfrak{R}_1 = 5$, получим, что

$$k_B T_m / \hbar \Omega \approx 1/7,$$

т.е. $T_m \approx 3$ К при $\hbar \Omega / k_B = 50$ К.

При температурах $T \gg T_m$ релаксация жесткой двухуровневой системы происходит за счет испускания пакета, представляющего собой супер-

позицию большого числа фононов. Время испускания и соответственно длительность пакета порядка τ_p , т.е. порядка той области значений t , в которой сходится интеграл (8.10).

Температурная зависимость обратного времени релаксации (8.15) определяется главным образом экспоненциальным множителем в формуле (8.14). Выражение, фигурирующее в показателе экспоненциальной функции, можно записать в виде

$$\begin{aligned} -J_0 + \varphi_1(T) &= -\frac{\mathcal{R} \operatorname{th}(\beta \hbar \Omega / 4)}{\mathcal{R}_1 [\mathcal{R}_1 + 2 \operatorname{th}(\beta \hbar \Omega / 4)]} \approx \\ &\approx -\frac{\mathcal{R} \hbar \Omega}{4 \mathcal{R}_1 (\mathcal{R}_1 + \hbar \Omega / 2 k_B T)} \frac{1}{k_B T}. \end{aligned} \quad (8.17)$$

Последнее равенство в (8.17) справедливо в области температур $k_B T > \hbar \Omega / 4$. При выводе (8.17) было использовано соотношение $2 \mathcal{R}_1 J_0 = \mathcal{R}$. Это равенство, автоматически получающееся для параболического барьера, в общем случае следует рассматривать как дополнительное условие, вытекающее из требования обращения в нуль выражения (8.17) при $T \rightarrow \infty$. В этом пределе температурная зависимость обратного времени релаксации носит чисто активационный характер, причем роль энергии активации играет не высота потенциального барьера, которая вообще в явной форме не фигурирует в выражении (8.17), а величина

$$E_a = \mathcal{R} \hbar \Omega / 4 \mathcal{R}_1^2. \quad (8.18)$$

При значениях параметров, которые мы используем при оценках, $E_a / k_B \approx 250$ К, в то время как высота барьера $V_b / k_B \approx 5000$ К.

При $k_B T \ll \hbar \Omega / 4$ выражение (8.17) стремится к конечному пределу $-\mathcal{R} / \mathcal{R}_1 (\mathcal{R}_1 + 2)$, аналогичному низкотемпературному плато в химических реакциях, о которых шла речь в предыдущих главах. Особый интерес представляет промежуточная область температур $k_B T \sim \hbar \Omega / 2 \mathcal{R}_1$, в которой могут наблюдаться отклонения от обычной активационной зависимости. При выбранном нами значении параметра $\mathcal{R}_1 \approx 5$ эта область очень узка, и переход от активационной зависимости к низкотемпературному пределу происходит очень быстро. Однако в стеклах с меньшими значениями \mathcal{R}_1 может наблюдаться активационный закон с зависящей от температуры энергией активации. Если изобразить зависимость времени релаксации от температуры в аррениусовских координатах, то вместо привычной прямой линии A мы увидим кривую C (рис. 6.7').

Для веществ с относительно малыми значениями параметра $\mathcal{R}_1 < 1$ существует достаточно широкая область температур, в которой $\mathcal{R}_1 < \hbar \Omega / 2 k_B T$ и вместо закона Аррениуса время релаксации подчиняется "обратному закону Аррениуса"

$$1/\tau \propto \exp [-\mathcal{R} / 2 \mathcal{R}_1 + T / T_0], \quad (8.19)$$

где $T_0 = 2 \hbar \Omega / k_B \mathcal{R}$. Этот термин впервые возник, по-видимому, для обо-

⁷ Кривые такого типа наблюдались в релаксационных экспериментах в стекле $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ [61].

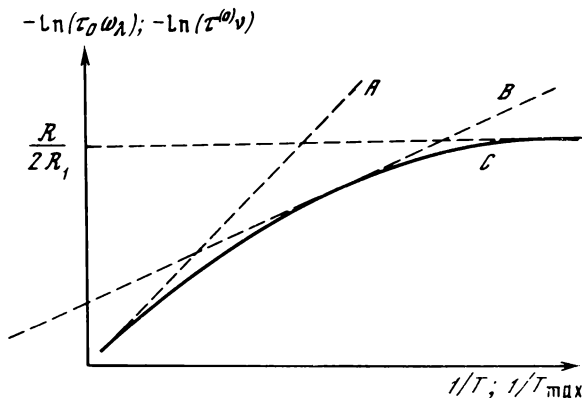


Рис. 6.7. Температурная зависимость времени релаксации в аррениусовских координатах

Штриховые линии показывают вид этой зависимости в тех случаях, когда закон Аррениуса справедлив

значения температурного закона, который был обнаружен в ряде халькогенидных стеклообразных полупроводников (см., например, [62]) при измерении температурной зависимости интенсивности люминесценции.

По поводу интерпретации этого закона был высказан ряд мнений. Стрит [62] (см. также [63]) связывает обратный закон Аррениуса с крупномасштабными флуктуациями потенциала, которые оказывают влияние на характер туннельного переноса электронов. Другие авторы считают, что речь идет об электронно-ядерном переходе и следует в первую очередь обращать внимание на туннелирование тяжелых частиц. В работе Стыся и Фойгеля [64] рассматривалось движение тяжелой частицы в статическом двухъямном потенциале с большим числом уровней в каждой яме. Закон типа (8.18) возникал в их модели в промежуточной области температур, где имеет место конкуренция туннельных и активационных переходов. Нетрудно видеть, что этот подход по ряду признаков (статический барьер, большое число уровней) прямо противоположен модели, обсуждаемой в этой главе.

Подробный анализ структуры халькогенидных стекол был произведен Филлипсом [17], согласно которому для этих веществ характерно образование кластеров с ближним порядком, а двухъямные потенциалы образуются в промежуточных областях между двумя кластерами. Сочетание этой модели с изложенным выше подходом [22, 25] позволяет применить формулу (8.18) для объяснения обратного закона Аррениуса в халькогенидных стеклообразных полупроводниках. Из эксперимента известно, что $T_0 \approx 30$ К, а сама зависимость наблюдается от 30 до 200 К и выше. Это говорит о том, что R_1 должно быть заметно меньше единицы. Соответственно и R должно быть близко к единице в отличие от значения, которым мы пользовались выше. Такого уменьшения параметров R_1 и R можно добиться, если считать, что осцилляции формы потенциального барьера связаны с относительными колебаниями соседних кластеров, которым отвечает большая приведенная масса осциллятора M . При этом, несмотря

на то что параметр \mathcal{R} близок к единице, условие применимости двойного адиабатического приближения (7.1) по-прежнему справедливо теперь уже за счет большой величины M . Наконец, частота сдвиговых межслойных колебаний $\hbar\Omega/k_B$ отвечает температуре в несколько десятков градусов [17], т.е. близка к наблюдаемому значению $T_0 \approx 30$ K.

§ 6.9. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЗВУКА С ДВУХУРОВНЕВЫМИ СИСТЕМАМИ В МНОГОФОНОННОМ РЕЖИМЕ

Выше уже говорилось о двух режимах взаимодействия фононов с двухуровневыми системами: резонансном и релаксационном. В этом параграфе мы рассмотрим еще один режим — многофононный, который может иметь место при взаимодействии фононов с жесткими двухуровневыми системами при сравнительно высоких температурах ($T > T_m$). При исследовании взаимодействия звука с двухуровневыми системами в стеклах нам необходимо знать функцию линейного отклика на внешнее возмущение, роль которого в данном случае играют деформации стекла, вызванные звуковыми колебаниями. Эта функция имеет вид

$$\pi^r(\omega_\lambda) = \text{Av}_i \sum_f |\langle \{\psi_i\} | M'_{\alpha\beta} | \{\psi_f\} \rangle|^2 [E_{\alpha\beta} + (\hbar\omega_\lambda + i\delta) + E_{phi} - E_{phf}]^{-1}. \quad (9.1)$$

Ее мнимая часть определяет затухание звука, а действительная — перенормировку его скорости. Здесь α, β — номер состояния частицы в двухуровневой системе, поэтому $E_{\alpha\beta} = 0$ для диагональных процессов и $E_{\alpha\beta} = \pm \Delta E$ для недиагональных процессов. Выбор знака перед разностью энергий ΔE и энергией звукового кванта $\hbar\omega_\lambda$ зависит от того, повышается или понижается энергия двухуровневой системы в данном элементарном процессе и захватывается или испускается при этом звуковой фонон. Отсюда видно, что могут происходить четыре различных недиагональных (рис. 6.8, а) и четыре диагональных (рис. 6.8, б) элементарных процесса.

При резонансном поглощении звука происходит изменение энергии двухуровневой системы на величину ΔE , которое сопровождается захватом или испусканием звукового фонона с энергией $\hbar\omega_\lambda = \Delta E$. Релаксационное поглощение происходит при диагональном взаимодействии, когда $\Delta E = 0$. Этот процесс оказывается разрешенным только в силу нестационарности состояний двухуровневой системы, т.е. в нем, помимо звукового фонона, участвуют также и фононы термостата. По этой причине релаксационное взаимодействие появляется при учете членов выше второго порядка по операторам взаимодействия M_n и M_d . При многофононных процессах, связанных с флуктуационным приготовлением барьера, мы по-прежнему учитываем вклады только второго порядка по операторам взаимодействия M_n и M_d , но $\hbar\omega_\lambda \neq \Delta E$, а дефект энергии покрывается за счет испускания или поглощения многофононного пакета, о котором шла речь в предыдущем параграфе.

Оператор $M'_{\alpha\beta}$ в формуле (9.1) описывает взаимодействие двухуровневой системы со звуковой волной и в линейном приближении имеет вид

$$q_\lambda \frac{\partial M_{\alpha\beta}}{\partial q_\lambda} \quad (9.2)$$

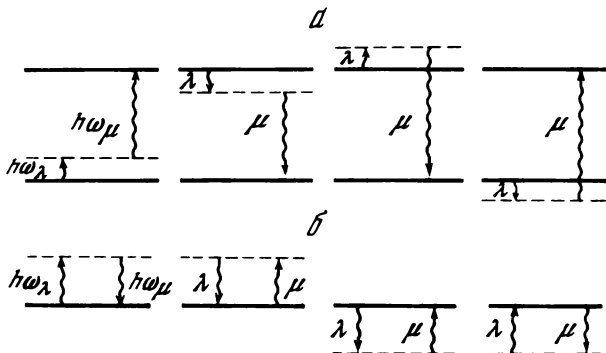


Рис. 6.8. Различные недиагональные (а) и диагональные (б) процессы взаимодействия фонона $\hbar\omega_\lambda$ с двухуровневой системой

Индекс μ указывает многофононный пакет

Знак Av_i в (9.1) символизирует усреднение по начальным состояниям двухуровневой системы (восемь процессов на рис. 6.8) и фононов, а также усреднение по ансамблю двухуровневых систем. По всем конечным состояниям проводится суммирование.

Исходя из формул (7.12) и (7.13) для M_n и M_d , вычислим сначала отклик (9.1) в предположении, что

$$M'_{\alpha\beta} = q_\lambda \frac{\partial \Delta(\{q_\mu\})}{\partial q_\alpha}. \quad (9.3)$$

Воспользуемся интегральным представлением

$$\begin{aligned} [E_{\alpha\beta} \pm (\hbar\omega_\lambda + i\delta) + E_{phi} - E_{phf}]^{-1} = \\ = \mp \int_{-\infty}^0 dt \exp[-it(\hbar\omega_\lambda + i\delta \mp E_{\alpha\beta} \mp (E_{phi} - E_{phf}))] \end{aligned} \quad (9.4)$$

и рассмотрим вклад в $\pi^r(\omega_\lambda)$ только одной двухуровневой системы с разностью энергий ΔE . Кроме того, ограничимся для определенности только одним из процессов на рис. 6.8, а, которому отвечает знак "+" перед ΔE и $\hbar\omega_\lambda$. Тогда, проведя все необходимые интегрирования (ср. с формулой (7.5)), найдем

$$\begin{aligned} \pi^{(1)} &= i\gamma\omega_\lambda \Delta_0^2 \int_{-\infty}^0 \frac{dt}{\hbar} \left\{ \det \Phi \left(t + \frac{i\beta\hbar}{2} \right) \right\}^{-1/2} \times \\ &\times \exp \left[i \left(\frac{\Delta E}{\hbar} + \omega_\lambda \right) t + \mathcal{F} \left(T, t + \frac{i\beta\hbar}{2} \right) \right], \\ \gamma &= \frac{1}{\omega_\lambda} \left\langle q_\lambda \frac{\partial}{\partial q_\lambda} \exp \left[-\frac{1}{2} J(\{q_\mu\}) \right] \right\rangle_{q_r=0}^2 = \frac{\pi^2 \hbar^2 \mathcal{R}}{20 \omega_D}. \end{aligned} \quad (9.5)$$

Угловые скобки $\langle \dots \rangle$ означают здесь усреднение по ориентациям двухуровневой системы. Вклады, отвечающие другим процессам на рис. 6.8, а,

получаются из (9.5) заменой знаков перед ΔE и $\hbar\omega_\lambda$, а в случае диагональных процессов на рис. 6.8, б следует считать, что $\Delta E = 0$.

Рассмотрим сначала затухание звука в многофононном режиме, которое определяется мнимой частью π^r . Поскольку подынтегральная функция в $\text{Im } \pi^{(1)}$ четна по t , пределы интегрирования в (9.5) можно распространить на интервал $(-\infty, +\infty)$, а затем произвести замену переменных $t + i\beta\hbar/2 \rightarrow t$. В результате (ср. с формулой (8.5))

$$\begin{aligned} \text{Im } \pi^{(1)} &= K^{(0)} (\Delta E + \hbar\omega_\lambda) \gamma \omega_\lambda = \\ &= (\gamma \hbar \omega_\lambda / 2 \tau^{(0)}) \exp [\beta (\Delta E + \hbar\omega_\lambda) / 2]. \end{aligned} \quad (9.6)$$

Просуммируем вклады всех элементарных процессов (см. рис. 6.8), которые входят с весом

$$\{1 + \exp [\pm \beta \Delta E]\}^{-1}, \quad (9.7)$$

отражающим вероятность заполнения начального состояния, и усредним по всем двухуровневым системам. В результате для обратной длины затухания ультразвука получим следующее выражение:

$$\Gamma_m^{-1}(\omega_\lambda) = 2g(T) \left(\frac{\gamma \omega_\lambda}{\hbar^2 s \tau^{(0)}} \right) \text{sh} \left(\frac{\beta \hbar \omega_\lambda}{2} \right), \quad (9.8)$$

где

$$\begin{aligned} g(T) &= \int_{\Delta_1(T)}^{\Delta E_{\max}} d\Delta E n(\Delta E) \left[1 + 8 \left(\frac{\Delta_1(T)}{\Delta E} \right)^2 \text{sh}^2 \left(\frac{\beta \Delta E}{4} \right) \right] \times \\ &\times \text{ch}^{-1} \left(\frac{\beta \Delta E}{2} \right) \end{aligned} \quad (9.9)$$

Эта формула справедлива при высоких температурах ($T > T_m$) и описывает затухание ультразвука в многофононном режиме.

Температурная зависимость затухания ультразвука определяется главным образом временем релаксации двухуровневых систем $\tau^{(0)}(T)$, найденным в пределах $\Delta E = 0$. В подавляющем большинстве случаев речь идет о температурах и частотах звука, для которых хорошо выполняется условие

$$\begin{aligned} \beta \hbar \omega_\lambda &\ll 1, \\ \text{sh}(\beta \hbar \omega_\lambda / 2) &\approx \hbar \omega_\lambda / 2k_B T. \end{aligned} \quad (9.10)$$

Благодаря этому при температурах выше темпериатуры $T_a = E_a/k$ обратная длина затухания ультразвука не выходит на насыщение, а начинает падать как T^{-1} , т.е. зависимость Γ_m^{-1} проходит при $T \sim T_a$ через максимум.

Следует отметить, что вблизи второго максимума использованные выше приближения могут уже недостаточно хорошо "работать" [23, 24]. В этой области затухание двухуровневых систем становится очень сильным и нужно учитывать процессы многократного испускания многофононных пакетов. Ограничиваясь выше учетом только одного такого процесса, мы использовали малость параметра

$$\tau_p \omega_T \ll 1,$$

который характеризует вероятность испускания пакета (см. § 6.8). Но при температурах $T \sim T_a$ длительность пакета τ_p перестает уменьшаться с ростом температуры и параметр $\tau_p \omega_T$ начинает расти. Это, конечно, может повлиять на детали поведения функции Γ_m^{-1} в области самых высоких температур.

Перейдем теперь к вычислению перенормировки скорости звука за счет его взаимодействия с двухуровневыми системами в многофононном режиме. Изменение скорости звука происходит вследствие виртуального захвата фононов двухуровневыми системами. В случае резонансного механизма (см. § 6.5) захват звукового кванта не сопровождается испусканием или поглощением фононов термостата. Можно сказать, что звуковой фонон часть времени не распространяется в стекле, а находится в "связанном состоянии". В результате скорость звука уменьшается. Отличие многофононного режима от резонансного заключается в том, что виртуальный захват звукового фонона сопровождается испусканием или поглощением многофононного пакета. Это обстоятельство приводит к появлению дополнительной сильной температурной зависимости вероятности процесса.

Поправка к скорости звука δs выражается через действительную часть линейного отклика (9.1) с помощью соотношения

$$\delta s/s = \text{Re } \pi^r / 2 \hbar \omega_\lambda. \quad (9.11)$$

Интеграл (8.5), вычисленный методом перевала, оказывается чисто мнимым и порядка $(\tau_p \omega_T)^{1/2}$. Поэтому, чтобы найти интересующую нас действительную часть отклика, необходимо выйти за перевальное приближение и найти члены порядка $\tau_p \omega_T$. Вычисляя интеграл (9.5) и усредняя результат по начальным состояниям двухуровневых систем, найдем (подробнее см. [23]) в эйнштейновской модели

$$\frac{\delta s}{s} = -g(T) \frac{\gamma \omega_\lambda}{\varphi_1 \varphi_2 \sqrt{\varphi_3}} \left(\frac{\nu}{\Omega} \right)^2 \exp [-J_0 + \varphi_1] \text{sh} \left(\frac{\beta \hbar \omega_\lambda}{2} \right). \quad (9.12)$$

Из формулы (9.12) следует, что поправка к скорости звука, обусловленная многофононным механизмом его взаимодействия с двухуровневыми системами, так же и обратная длина затухания, проходит через максимум при температуре T_a . Следует подчеркнуть, что на самом деле такая оценка завышена, поскольку учет конечной ширины уровней [25] и нелинейных механизмов, рассмотренных в [24], существенно ее понижает.

§ 6.10. ДВА ТИПА ДВУХУРОВНЕВЫХ СИСТЕМ

В § 6.2 отмечалось, что в стеклах возможно существование двух групп двухуровневых систем, которые характеризуются различными параметрами потенциальных барьеров. В первой группе барьеры невысокие, а частоты нулевых колебаний относительно малые. При изучении их свойств было отмечено [20, 21], что в этом случае довольно большим должен быть деформационный потенциал ($B \gtrsim 0,5$ эВ), что соответствует экспериментальным данным в области низких температур. Таким двухуровневым системам отвечают две сильно перекрывающиеся потенциальные кривые (см. § 6.2), так что при деформации (например, при изменении длины цепочки

Si—O—Si) сильно меняется форма двухъямного потенциала и, следовательно, величина ϵ_a . В то же время для них параметр \mathcal{R} мал, поскольку малым барьерам отвечают малые значения J и J' . Во вторую группу входят двухуровневые системы с большими потенциальными барьерами. Им отвечает малый деформационный потенциал B и большой параметр \mathcal{R} .

Теперь общая картина кинетических процессов в стеклах выглядит следующим образом. При низких температурах определяющую роль играет первая группа двухуровневых систем с мягкими двухъямными потенциалами. Вторая группа с жесткими потенциалами может давать вклад только в теплоемкость, для которой величина деформационного потенциала несущественна. Напомним, что именно разные значения плотности состояний $n(0)$, получаемые из данных по низкотемпературной теплоемкости, теплопроводности и фоновому эху, навели впервые на мысль о существовании двух типов двухуровневых систем [28, 29].

При высоких температурах ($T > T_m \sim 10$ К) затухание ультразвука определяется главным образом двумя механизмами: релаксационным, который рассматривался в § 6.5, и многофононным. Резонансный механизм в этой области температур дает малый вклад. Мы можем пренебречь также и вкладом мягких двухуровневых систем из-за большого затухания $1/\tau$ (см. (5.28), [45, 46]). Иная ситуация имеет место для жестких двухуровневых систем. Несмотря на малость деформационного потенциала B , взаимодействие фононов с ними с ростом температуры растет, поскольку при $T > T_m$ начинает экспоненциально быстро возрастать эффективная амплитуда туннельных переходов $\Delta_1(T)$.

Отношение коэффициентов затухания звука, обусловленных релаксационным и многофононным взаимодействиями с жесткими двухуровневыми системами, имеет вид

$$\frac{\Gamma_{rel}^1}{l_m^{-1}} \sim \frac{\Delta_1^2(T)}{Ms^2 \hbar \omega_D} \frac{\tau^2 \omega_D^2}{1 + \tau^2 \omega_\lambda^2}. \quad (10.1)$$

Из выражения (10.1) следует, что многофононный механизм будет доминировать при высоких частотах, когда не только выполняется условие $\tau \omega_\lambda \gg 1$, но и отношение ω_D/ω не слишком велико.

В области низких частот поглощение звука определяется релаксационным механизмом. Однако характерные времена переходов $1/\tau$ сами связаны с многофононными процессами и зависят от температуры не по активационному закону Аррениуса, как обычно предполагается в модели структурного дефекта [10], а подчиняются более сложной зависимости типа (8.14), (8.17).

В этом случае температура второго максимума поглощения звука определяется из условия

$$\tau(T) \omega_\lambda \approx 1. \quad (10.2)$$

Если имеет место активационная зависимость (см. формулу (8.18)), то температура максимума связана с частотой звука соотношением

$$-\ln(\tau_0 \omega_\lambda) = E_a/k_B T_{\max}, \quad (10.3)$$

в котором τ_0 — предэкспоненциальный множитель в (8.14) (или (8.15)).

Зная из эксперимента зависимость T_{\max} от ω_λ , мы можем определить значения τ_0 и E_a . Отличие от стандартной модели структурного дефекта (см. § 6.6) сводится к тому, что роль высоты барьера V_b играет теперь величина E_a , имеющая иной физический смысл и иной энергетический масштаб. Если найденное экспериментальное значение ~ 500 К представляется малым для высоты барьера V_b , то оно уже не вызывает удивления, если речь идет о величине E_a .

В общем случае зависимость $1/T_{\max}$ от $\ln \omega_\lambda$ не обязательно будет линейной, поскольку "энергия активации" E_a сама зависит от температуры. В эксперименте измеряют лишь ограниченный участок кривой зависимости $1/T_{\max}$ от $\ln \omega_\lambda$, который из-за экспериментальных ошибок не всегда можно надежно отличить от отрезка прямой линии (см. рис. 6.7). Казалось бы, в этом случае можно воспользоваться формулой (10.3), однако получающиеся при этом значения τ_0 и E_a не будут иметь прямого отношения к величинам, фигурирующим в теории. Особенно сильно такая процедура влияет на величину τ_0 , которая может меняться на много порядков. Возможно, с этим связаны трудности, с которыми столкнулись в работах [51–54], где для τ_0 получены значения на много порядков меньшие характерных фоновых времен 10^{-13} с.

Затухание высокочастотного звука, которое должно происходить за счет многофононных процессов, экспериментально изучено довольно слабо. Упомянем лишь работы [65, 66], где наблюдалась квадратичная частотная зависимость коэффициента поглощения вплоть до температур $\sim 200 \div 300$ К.

§ 6.11. ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ СТЕКОЛ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ ($T > 10$ К)

При низких температурах ($T < T_m$) теплопроводность определяется резонансным взаимодействием фононов с двухуровневыми системами и подчиняется закону $\kappa \propto T^2$ (см. § 6.5). Основную роль здесь играет группа мягких двухъямных потенциалов с большим значением деформационного потенциала B , взаимодействие фононов с которыми описывается в рамках однофононного подхода (см. § 6.5). Попытки описать теплопроводность при более высоких температурах оказались безуспешными. Подробно этот вопрос разбирался в работе [67], в которой было показано, что ни резонансное, ни релаксационное взаимодействие не может привести к экспериментально наблюдаемой температурной зависимости для теплопроводности. При этом в работе [67] не учитывалось сильное затухание, которое, согласно [45, 46], должно иметь место при этих температурах см. (5.28) и (5.29))⁸. Если учесть это затухание, то расхождение между теорией и экспериментом стало бы еще больше.

Выйти из этого затруднительного положения можно, по-видимому, если учесть вклад группы жестких двухъямных потенциалов. При вычисле-

⁸ В статье Карпова и Паршина [67] обращается внимание на то, что в области температур порядка 30 К могут играть существенную роль сильно асимметричные потенциалы, которым отвечают уже не двухуровневые системы, а ангармонические осцилляторы.

нии теплопроводности по формуле

$$\kappa = s \sum_{\mu} \frac{(\hbar \omega_{\mu})^2}{4k_B T^2 V} \operatorname{sh}^{-2} \left(\frac{\beta \hbar \omega_{\mu}}{2} \right) l(\omega_{\mu}) \quad (11.1)$$

следует для длины свободного пробега $l(\omega_{\mu})$ воспользоваться формулами, полученными в § 6.9 в многофононном режиме. Это связано с тем, что основной вклад в теплопроводность дают высокочастотные фононы $\hbar \omega_{\mu} \sim k_B T$, для которых релаксационное взаимодействие с двухуровневыми системами относительно слабо. Поэтому для теплопроводности мы получаем выражение

$$\kappa = \frac{\tau^{(0)}(T) k_B^3}{\pi^2 \gamma s} T^2 \frac{G(T)}{g(T)}, \quad (11.2)$$

где $G(T)$ — функция, возникшая в результате усреднения по фононному спектру. В дебаевском приближении она имеет вид

$$G(T) = \int_0^{T_D/2T} dy y^3 \operatorname{sh}^{-3} y.$$

Время релаксации $\tau^{(0)}(T)$ жестких двухуровневых систем в области температур от T_m до E_a/k должно падать в связи с ростом амплитуды флуктуаций ширины барьера. По этой причине теплопроводность должна была бы также быстро падать. Однако ее падение существенно ослабляется остальными функциями, зависящими от температуры, в формуле (11.2). Зависимость T^2 в (11.2) отвечает росту фазового объема фононов, принимающих участие в переносе тепла. Функция $G(T)$ от температуры почти не зависит, а функция $g(T)$, возникшая при усреднении по двухуровневым системам с различными значениями разности энергий ΔE , быстро падает с температурой за счет роста эффективной амплитуды туннельных переходов $\Delta_1(T)$ (см. § 6.9). Падение κ с температурой будет еще больше замедляться, если при вычислении $\tau^{(0)}(T)$ учесть конечную ширину уровней в двухуровневой системе.

На эксперименте в области температур 10–20 К наблюдается плато в теплопроводности и лишь в некоторых случаях [47, 48] падение. Многофононная теория кинетических процессов в стеклах, изложенная выше, дает возможность качественно понять такое поведение теплопроводности. Однако для подробного количественного сравнения теории с экспериментом необходимо проведение численных расчетов с помощью формул типа (11.1), (11.2), для чего, в свою очередь, требуется знание как фононного спектра, так и распределения параметров, характеризующих двухуровневые системы, а для их определения необходима дальнейшая разработка теоретических моделей и проведение новых измерений различных кинетических характеристик аморфных веществ.

ТУННЕЛИРОВАНИЕ ТЯЖЕЛЫХ ЧАСТИЦ В КРИСТАЛЛАХ

В седьмой главе излагаются основные результаты физики квантовых кристаллов и квантовой диффузии. Когда кристаллы состоят из достаточно легких частиц, миграция частиц может осуществляться при низких температурах за счет туннельного эффекта. Свойства таких квантовых кристаллов во многих отношениях отличаются от свойств обычных классических кристаллов. Рядом интересных особенностей обладает и диффузия атомарных частиц в классическом кристалле, также происходящая за счет туннельных переходов.

Обсуждаются основные физические идеи, дающие представление о том, что такое квантовые кристаллы. Отмечается отсутствие однозначной связи между числом узлов кристаллической решетки идеального кристалла и числом составляющих его атомов. Дан критерий квантового кристалла.

Излагается теория квантовой диффузии невзаимодействующих частиц в предельно узкой зоне беспримесного кристалла. Исследуется температурная зависимость коэффициента диффузии, содержащего два слагаемых, отвечающих когерентному и некогерентному режимам.

Рассматривается также и более сложная картина, возникающая при учете взаимодействия между частицами и наличии классических дефектов в кристалле, вызывающих локальное разрушение зоны. Обсуждается ряд экспериментов, в которых наблюдалась квантовая диффузия.

Излагаются основы физики поверхности квантовых кристаллов. Если поверхность классических кристаллов с понижением температуры обязательно становится атомно-гладкой, то в случае квантовых кристаллов возможно существование при нулевой температуре как атомно-гладких, так и атомно-шероховатых поверхностей. Коэффициенты роста поверхностей двух типов характеризуются резко различным поведением при низких температурах.

Рассматривается теория волн кристаллизации, возникающих на атомно-шероховатой поверхности квантовых кристаллов. Вычисляется спектр волн кристаллизации. Кратко излагаются экспериментальные данные по наблюдению волн кристаллизации.

§ 7.1. КВАНТОВЫЕ ЭФФЕКТЫ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

В предыдущей главе обсуждались эффекты, обусловленные туннелированием атомов (или групп атомов) в аморфных твердых телах. Их аморфность играла принципиальную роль, поскольку именно она была причиной появления двухъямных потенциалов, отсутствующих в кристаллических твердых телах. Мы, по сути дела, рассматривали неравновесные системы с очень большими временами релаксации, намного превосходящими характерные времена наблюдения. В равновесии при низких температурах все вещества кристаллизуются в форме различных кристаллических решеток. Исключение составляет гелий, который из-за квантовых эффектов кристаллизуется только при повышенном давлении. Эффекты, связанные с

аморфностью, в них, естественно, отсутствуют, поскольку отсутствуют двухъямные потенциалы, и обычно предполагается, что частицы, образующие идеальные кристаллы, локализованы в своих узлах и совершают в них лишь малые по амплитуде колебания вблизи положения равновесия.

Эти колебания описываются на языке фононов, и для них квантовые эффекты играют принципиальную роль, особенно при температурах ниже температуры Дебая T_D . Не станем здесь останавливаться на таких квантовых явлениях, описание которых уже давно вошло в стандартные курсы физики твердого тела (см., например, [1, 2]). Вместо этого обратим внимание на следующее обстоятельство. Атомы при таком подходе оказываются неквантовыми частицами, поскольку мы их считаем различимыми. Они индивидуализированы своей принадлежностью к определенным узлам решетки. По этой причине такая квазиклассическая картина кристалла приближенна, хотя ее точность в подавляющем большинстве случаев очень высока.

В рамках квазиклассических представлений при нулевой температуре все атомы в идеальных бездефектных кристаллах находятся в строго определенных местах — узлах решетки. При конечных температурах эти атомы за счет теплового возбуждения могут перейти в междоузлия и в покинутых узлах возникнут вакансии. По этой причине в кристалле всегда имеется некоторое число междоузлий и вакансий, равновесная плотность которых меняется с температурой по активационному закону

$$n_V \sim \exp [-E_V/k_B T], \quad (1.1)$$

где E_V — энергия перевода частицы из узла в междоузлие. С понижением температуры равновесная плотность вакансий и междоузлий быстро падает и в классическом кристалле должна была бы обратиться в нуль при $T = 0$.

Совершенно иная ситуация имеет место в квантовых кристаллах, которые представляют собой весьма необычные и очень интересные объекты. В них в отличие от классических кристаллов поведение отдельных атомов должно описываться на языке квантовой механики [3—5]. В частности, в этом случае нельзя высказать суждение типа: данный атом находится в данном узле решетки, поскольку при этом определяются одновременно и координата атома и его импульс, который считается равным нулю (атом неподвижен). Действительно, согласно принципу неопределенности, если нам известна координата атома, то ничего нельзя сказать о его импульсе. Если же мы утверждаем, что знаем импульс атома, то это равносильно ситуации, когда атом делокализован по всему кристаллу. В силу этого пропадает однозначная связь между числом узлов кристаллической решетки и числом атомов, характерная для классических кристаллов. Теперь уже узлами следует считать не те места, где находятся атомы, поскольку их точно указать нельзя, а лишь места, где атомы можно обнаружить с наибольшей вероятностью. Это значит, что узлам решетки соответствуют пучности волновых функций атомов.

Отсутствие строгой связи между числом узлов кристаллической решетки и числом атомов означает, что даже в регулярной бездефектной решетке атомы могут находиться, вообще говоря, в произвольном месте, в частности в междоузлии. В то же время в узле атома может и не быть, т.е. в кри-

сталле всегда имеется конечное число междоузлий и вакансий даже при нулевой температуре.

Столь необычные свойства квантового кристалла связаны с тем, что атом за счет туннельного эффекта имеет возможность покинуть свой узел даже в тех случаях, когда такой процесс классически запрещен. В результате, в кристалле при $T = 0$ имеется конечная плотность вакансий

$$n_V \sim \exp [-1/\Lambda], \quad (1.2)$$

где $\Lambda^{-1} \sim (a/\hbar) (mV_b)^{1/2}$; a — межатомное расстояние; m — масса атома; V_b — характерный потенциал взаимодействия атомов, т.е. высота потенциального барьера. Параметр Λ служит количественной мерой квантовости кристалла. Его удобно связать с дебаевской температурой. Характерная частота колебаний атома

$$\Omega \sim \sqrt{\kappa/m}$$

выражается через "жесткость пружины"

$$\kappa \sim V_b/a^2,$$

удерживающей атомы в положении равновесия. В то же время она связана с температурой Дебая:

$$T_D = \hbar \Omega / k_B.$$

В результате находим

$$\Lambda \sim k_B T_D / V_b. \quad (1.3)$$

Чем больше квантовый параметр Λ , тем ярче выражены квантовые свойства у соответствующих кристаллов. Численное значение этого параметра максимально для кристаллов, состоящих из наиболее легких и слабо-взаимодействующих атомов, например, $\Lambda = 0,49$ для ^3He , $\Lambda = 0,43$ для ^4He и $\Lambda = 0,28$ для H_2 . Для более тяжелого неона квантовый параметр оказывается существенно меньше, $\Lambda = 0,07$, а для всех остальных веществ Λ уже настолько малая величина, что рассматривать квантовые эффекты в них не имеет смысла. По этой причине, когда говорят о квантовых кристаллах, обычно имеют в виду твердый гелий или водород.

Возможен еще и другой важный случай, когда квантовые эффекты в поведении тяжелых частиц могут играть определяющую роль. Такая ситуация возникает, если в кристалл, составленный из тяжелых атомов, вводятся в качестве примесей какие-либо более легкие атомы, например, изотопы гелия или водорода, а также μ -мезоны. Тогда атомы, составляющие матрицу, будут вести себя вполне классически, в то время как примесные атомы делокализируются в кристалле и их диффузия носит существенно квантовый характер.

Вакансии, междоузлия, чужеродные атомы в квантовых кристаллах или же легкие атомы в классических кристаллах уже более нельзя рассматривать как обычные дефекты кристаллической структуры. Теперь это квазичастицы, которые часто называют дефектонами или примесонами. Ширина энергетической зоны этих частиц очень мала:

$$\Delta \sim \hbar \Omega \exp [-1/\Lambda].$$

Например, для примесей ^3He в ^4He $\Delta/k_B \sim 10^{-4}$ К, а соответствующая групповая скорость $v \sim a\Delta/\hbar \lesssim 10^{-1}$ см/с. При конечных температурах примесоны взаимодействуют с фононами, причем из-за столь малой ширины зоны это взаимодействие носит весьма необычный характер и имеет мало общего, скажем, с электрон-фононным взаимодействием в металлах.

Любой классический дефект создает вокруг себя обширную область, в которой масштаб возмущения больше ширины зоны Δ . В результате уже при малой концентрации таких дефектов свободное движение квантовой квазичастицы (примесона) становится невозможным. В квантовом кристалле ^4He с малой концентрацией примесей ^3He последние можно рассматривать как газ взаимодействующих частиц. Узость зоны и в этом случае приводит к тому, что сечение рассеяния примесонов друг на друге велико и уже при сравнительно малой их концентрации газ становится неидеальным.

Наконец, чрезвычайный интерес представляют различные физические процессы на поверхности квантовых кристаллов. Совершенно необычный характер в них носят плавление и кристаллизация, которые при определенных условиях могут происходить практически бездиссипативно. Неожиданное звучание приобретают такие задачи классической кристаллографии, как вопросы равновесной формы и огранки кристаллов. На поверхности квантовых кристаллов возможно возбуждение слабозатухающих поверхностных волн, сопровождающихся периодическим плавлением и кристаллизацией.

§7.2. ПЕРЕНОС ЧАСТИЦ В ПРЕДЕЛЬНО УЗКИХ ЗОНАХ

Задача о движении примесонов в квантовых кристаллах или диффузии легких атомов в классических кристаллах сводится к задаче о переносе квантовой частицы в предельно узкой зоне. Ее ширина определяется интегралом перекрытия волновых функций частицы на соседних узлах,

$$\Delta_b = z \Delta, \quad (2.1)$$

где z — число ближайших соседей, а Δ — амплитуда вероятности туннельного перехода между ближайшими соседними узлами. Предельно узкими можно считать зоны, ширина которых мала по сравнению с характерной энергией фононов и температурой. Для описания движения частицы в такой зоне удобно воспользоваться формализмом матрицы плотности, развитым для этой задачи в работах Кагана и Максимова [6] и Кагана и Клингера [7]. Суть его заключается в следующем. Запишем гамильтониан системы в виде

$$H = H^0 + V, \quad (2.2)$$

где

$$H^0 = H_1 + H_2; \quad H_1 = H_1^0 + \langle H' \rangle; \quad V = H' - \langle H' \rangle. \quad (2.3)$$

Здесь H_1^0 — гамильтониан частицы в периодическом потенциале; H_2 — гамильтониан фононной подсистемы; H' — гамильтониан взаимодействия частицы с фононами. Скобки $\langle \dots \rangle$ означают усреднение по равновесному фононному ансамблю.

Усредним уравнение для матрицы плотности

$$i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = [H, \rho] \quad (2.4)$$

по фоновым переменным. В результате уравнение для матрицы плотности частицы

$$\rho_1 = \text{Sp}_2 \rho \quad (2.5)$$

можно записать в виде

$$i\hbar \frac{\partial \rho_1}{\partial t} = [H_1, \rho] + \text{Sp}_2 \{ [V, \rho] \}. \quad (2.6)$$

С другой стороны, из уравнения (2.4) для полной матрицы плотности следует, что

$$\rho(t) = e^{-iH^0 t} \rho(0) e^{iH^0 t} - \frac{i}{\hbar} \int_0^t e^{-iH^0 \tau} [V, \rho(t - \tau)] e^{iH^0 \tau} d\tau.$$

Тогда, если в качестве начального условия принять, что $\rho(0) = \rho_1(0) \rho_2^{(0)}$, где $\rho_1(0)$ — матрица плотности частицы в начальный момент времени, а $\rho_2^{(0)}$ — равновесная матрица плотности фоновой подсистемы, то уравнение (2.6) можно переписать в виде

$$\hbar \frac{\partial \rho_1}{\partial t} + i[H_1, \rho_1] = \text{Sp}_2 \int_0^t [e^{-iH^0 \tau} [V, \rho(t - \tau)] e^{iH^0 \tau}, V] d\tau. \quad (2.7)$$

Взаимодействие частиц с фононами считается слабым, и учитываются только члены второго порядка по V . Поэтому в правую часть уравнения (2.7), которая уже содержит квадрат потенциала взаимодействия V , нужно подставить выражение

$$\rho(t - \tau) = e^{iH^0 \tau} \rho(t) e^{-iH^0 \tau}, \quad (2.8)$$

найденное в нулевом порядке по V . Получающееся уравнение удобно записать в узельном представлении

$$\frac{\partial \rho_{1mn}}{\partial t} + i[H_1, \rho]_{mn} = -I_{mn}, \quad (2.9)$$

где

$$I_{mn} = \pi \sum_{\substack{\alpha\beta \\ sl}} \rho_{2\alpha}^{(0)} \delta(\epsilon_m - \epsilon_n + E_\alpha - E_\beta) \left\{ V_{ms}^{\alpha\beta} V_{sl}^{\beta\alpha} \rho_{1ln} + \right. \\ \left. + V_{ls}^{\alpha\beta} V_{sn}^{\beta\alpha} \rho_{1ml} - 2V_{ms}^{\alpha\beta} V_{lm}^{\beta\alpha} \rho_{1sl} \right\}; \quad (2.10)$$

ϵ_n — энергия частицы на узле n ; E_α — энергия фоновой подсистемы в состоянии α .

Недиагональный по номеру узлов матричный элемент оператора V пропорционален интегралу перекрытия Δ (т.е. амплитуде вероятности туннельного перехода между ближайшими соседями), который мы считаем малым. Поэтому в нулевом приближении по Δ в (2.10) следует сохранить лишь диагональные по номеру узлов матричные элементы оператора взаимодействия V . В результате

$$I_{mn}^{(0)} = W_{mn} \rho_{1mn}, \quad (2.11)$$

где величина

$$W_{mn} = \pi \sum_{\alpha\beta} \rho_{2\alpha}^{(0)} \delta(\epsilon_m - \epsilon_n + E_\alpha - E_\beta) \left\{ V_{mm}^{\alpha\beta} V_{mm}^{\beta\alpha} + V_{nn}^{\alpha\beta} V_{nn}^{\beta\alpha} - 2 V_{mm}^{\alpha\beta} V_{nn}^{\beta\alpha} \right\}$$

характеризует вероятность перескока с узла m на узел n . Отсюда, в частности, следует, что

$$W_{mm} = 0. \quad (2.12)$$

Таким образом, затухание недиагональных элементов матрицы плотности частицы возникает уже в нулевом порядке по перекрытию Δ . В то же время диагональные матричные элементы в этом приближении не затухают. Их затухание появляется только во втором порядке по перекрытию и описывается интегралом столкновений стандартного вида

$$I_{mm}^{(2)} = 2\pi \sum_{\alpha\beta s} \rho_{2\alpha}^{(0)} \delta(E_\alpha - E_\beta) |V_{ms}^{\alpha\beta}|^2 (\rho_{1mm} - \rho_{1ss}). \quad (2.13)$$

Учитывая малость интеграла перекрытия Δ , можно ограничиться приближением ближайших соседей и записать уравнение (2.9) в виде

$$\hbar \frac{\partial \rho_{mn}}{\partial t} + i \Delta \sum_g (\rho_{m+g,n} - \rho_{m,n+g}) = -I_{mn}. \quad (2.14)$$

В этом параграфе ограничимся рассмотрением случая идеальной решетки, по которой диффундирует малое число невзаимодействующих частиц. Тогда интеграл столкновений I_{mn} зависит только от разности $l = m - n$ и матрицу плотности $\rho_{m,n}$ удобно представить как функцию переменных l и m , а затем по переменной m произвести преобразование Фурье:

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_l(k) + i \Delta \sum_g \rho_{l+g}(k) [e^{ikg} - 1] = \\ = -W_l \rho_l(k) (1 - \delta_{l0}) - I^{(2)} \delta_{l0}. \end{aligned} \quad (2.15)$$

В любой физической задаче нас обычно интересует распределение плотности частиц, масштаб которого L велик по сравнению с межатомным расстоянием ($L \gg a$). Это означает, что уравнения (2.15) можно анализировать в длинноволновом пределе, т.е. при малых k , и считать выполненным условие

$$\Delta |e^{-ikg} - 1| / W_g = \Delta kg / W_g \sim a \Delta / L W_g \ll 1. \quad (2.16)$$

Благодаря этому система уравнений (2.15) при $l = 0$ и $l = g$ после преобразования Лапласа по времени примет вид

$$\begin{aligned} -p\rho_g(k) + \Delta \sum_g kg\rho_0(k) &= -W_g\rho_g(k), \\ -p\rho_0(k) - \Delta \sum_g \rho_g(k) kg &= -\eta(k)\rho_0(k), \end{aligned} \quad (2.17)$$

где

$$\eta(k) = -2\pi i \sum_{\alpha\beta g} \rho_{2\alpha}^{(0)} \delta(E_\alpha - E_\beta) |V_{m,m+g}^{\alpha\beta}|^2 kg. \quad (2.18)$$

Выразим теперь функцию $\rho_g(k)$ через ρ_0 с помощью первого из уравнений (2.17) и подставим ее во второе уравнение. Решения получающегося при этом секулярного уравнения

$$p - \eta = - \sum_g \frac{(kg)^2 \Delta}{p - W_g} \quad (2.19)$$

будем искать в виде

$$p = p' + W_g.$$

Для новой переменной p' получается квадратное уравнение, корни которого имеют вид

$$p_{1,2} = \frac{W_g + \eta}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{W_g - \eta}{2}\right)^2 - \sum_g (kg)^2 \Delta^2}.$$

Из формул (2.12) и (2.13) следует, что величина η пропорциональна квадрату интеграла перекрытия, в то время как W_g этой малой величины не содержит, т.е. $\eta \ll W_g$. Воспользовавшись этим неравенством, а также неравенством (2.16), найдем

$$p_1 = \eta + \sum_g (kg)^2 \Delta^2 / W_g,$$

$$p_2 = W_g.$$

Нас интересуют времена, существенно превосходящие характерные времена перескока между соседними узлами, т.е. $t \gg \hbar W_g^{-1}$. Это позволяет считать, что быстрые процессы, которым отвечает корень p_2 , к моменту наблюдения уже заканчиваются и видны лишь медленные процессы с характерными временами порядка p_1^{-1} . Выделим в p_1 явно зависимость от k , т.е.

$$p_1 = k^2 D.$$

Тогда уравнение для $\rho_0(k)$ в случае простой кубической решетки примет вид стандартного уравнения диффузии

$$\frac{\partial \rho_0(k)}{\partial t} = -k^2 D \rho_0(k), \quad (2.20)$$

где

$$D = D_{coh} + D_{incoh}, \quad (2.21)$$

$$D_{coh} = \frac{\Delta^2 a^2 z}{3 W_g \hbar}, \quad D_{incoh} = \frac{\pi z a^2}{3 \hbar} \sum_{\alpha \beta g} \rho_{2\alpha}^{(0)} |V_{m, m+g}^{\alpha \beta}|^2 \delta(E_\alpha - E_\beta).$$

Из этого уравнения видно, что частица диффундирует на расстояние L за время $t \sim L^2/D$. Отсюда можно заключить, что использованное нами неравенство $t W_g / \hbar \gg 1$ тождественно неравенству (2.16).

Коэффициент диффузии (2.21) состоит из двух слагаемых различной физической природы. Второй из них, коэффициент некогерентной диффузии, имеет обычную структуру, и его величина определяется отношением a^2/τ , где τ — характерное время межузельных туннельных переходов. В приближении ближайших соседей таким переходам отвечает матричный элемент

$$V_{m, m+g}^{\alpha \beta} = \langle \{\alpha\} | \Delta(\{\alpha_\mu\}) | \{\beta\} \rangle, \quad (2.22)$$

и при вычислении D_{incoh} мы можем воспользоваться результатами глав 3 и 6. Специфика ситуации заключается в том, что при низких температурах времени τ определяется не однофононными процессами, как это было в случае двухуровневых систем, а двухфононными. Только тогда может быть выполнен закон сохранения энергии в элементарном акте при условии $k_B T \gg \Delta_1(T)$. По этой причине возникает зависимость

$$1/\tau \propto T^7, \quad (2.23)$$

которую нетрудно понять следующим образом. Двум фононам отвечает фазовый объем $\sim T^6$, квадрат амплитуды взаимодействия с двумя длинноволновыми фононами дает T^2 , однако одна степень температуры снимается при учете закона сохранения энергии. При более высоких температурах, когда доминирующую роль играют многофононные процессы, мы можем воспользоваться формулой (7.5) главы 6.

Совершенно необычным в формуле (2.21) является первое слагаемое, описывающее когерентную диффузию. Его физический смысл можно понять следующим образом. В отсутствие взаимодействия с фононами частица должна была бы двигаться в идеальной решетке по зоне шириной $\sim \Delta$. Такому движению отвечает групповая скорость $v \sim a\Delta/\hbar$. Колебания решетки ограничивают длину свободного пробега. Они вызывают осцилляции уровней энергии в отдельных ямах, что приводит к динамическому разрушению зоны. В силу неравенства $k_B T \gg \Delta$ речь идет именно о разрушении, когда уровни энергии в соседних ямах расходятся так сильно, что когерентный туннельный переход частицы становится невозможным. Этот процесс лимитирует время свободного пробега частицы $1/\tau_f \sim W_g/\hbar$ и тем самым определяет величину коэффициента когерентной диффузии

$$D_{coh} \sim l_f^2 / \tau_f \sim a^2 \Delta^2 / \hbar W_g,$$

где $l_f \sim \tau_f v$ — длина свободного пробега частицы.

Следует подчеркнуть, что эта оценка остается справедливой и при $W_g > \Delta$, когда длина свободного пробега

$$l_f \sim a \Delta / W_g$$

становится меньше межузельного расстояния a . Использование в этом случае термина "длина свободного пробега" не вполне обоснованно, поскольку, по сути, речь идет о прыжковой диффузии. При этом частица большую

часть времени находится неподвижно на каком-либо узле и имеет возможность перескочить на соседний узел в те редкие моменты, когда уровни энергии в соответствующих потенциальных ямах оказываются в резонансе.

Амплитуда вероятности когерентного туннельного перехода подробно анализировалась в § 6.7. Поэтому для вычисления коэффициента когерентной диффузии необходимо найти лишь температурную зависимость величины

$$W_g = \pi \sum_{\alpha\beta} \rho_{2\alpha}^{(0)} \delta(E_\alpha - E_\beta) |V_{mm}^{\alpha\beta} - V_{m+g, m+g}^{\alpha\beta}|^2. \quad (2.24)$$

Основной вклад в (2.24) дают двухфононные: диагональные по номеру узла процессы, амплитуда которых имеет вид

$$V_{mm} = \frac{1}{2} \sum_{k_1, k_2} \frac{B_{mm}(k_1, k_2)}{(\omega_{k_1} \omega_{k_2})^{1/2}} b_{k_1} b_{k_2}. \quad (2.25)$$

Используя соотношение

$$B_{mm}(k_1, k_2) = B_{00}(k_1, k_2) e^{i(k_1 + k_2)m},$$

получим

$$W_g = 4\pi \sum_{k_1, k_2} \frac{|B_{00}(k_1, k_2)|^2}{\omega_{k_1} \omega_{k_2}} N_{k_1} (N_{k_2} + 1) [1 - \cos(k_1 + k_2, m)]. \quad (2.26)$$

Отсюда нетрудно понять, что $W_g \propto T^9$. Эта величина характеризует частоту относительных колебаний уровней энергии на соседних узлах. Такое движение определяется разностью фаз фононов на узлах, что приводит к появлению двух дополнительных степеней температуры по сравнению с (2.23).

Таким образом, коэффициент диффузии можно записать в виде

$$D = \frac{za^2 \Delta_1(T)}{3\hbar} \left\{ W_g^{-1} + f_{incoh}(T) \right\}, \quad (2.27)$$

где $f_{incoh}(T) \propto T^7$ при $T < T_m$, а при $T > T_m$ $f_{incoh} \approx (\hbar^2 \Omega^2 \varphi_1 \varphi_2)^{-1/2}$.

Общий вид зависимости (2.27) изображен на рис. 7.1. При низких температурах, когда величина $\Delta_1(T)$ практически постоянна, величина коэффициента диффузии определяется первым слагаемым в (2.27) (когерентная диффузия). При этом он быстро возрастает с уменьшением температуры [3]:

$$D_{coh} \propto T^{-9}. \quad (2.28)$$

Коэффициент некогерентной диффузии $D_{incoh} \propto T^7$ в этой области очень мал. С ростом температуры ($T > T_m$) попадаем в область, где коэффициент некогерентной диффузии определяется многофононными процессами. При этом функция $f_{incoh}(T)$ проходит через максимум и начинает падать по закону T^{-3} , а затем при $T > 1/4 T_D$ — по более медленному закону $T^{-1/2}$. В этой области $W_g^{-1} \propto T^{-2}$, т.е. эта функция все время падает быстрее $f_{incoh}(T)$. Таким образом, при высоких температурах определяющей будет некогерентная диффузия. Однако наиболее существенно на температурной зависимости коэффициента диффузии скажется не смена режима, а экспоненциальный рост множителя $\Delta_1^2(T)$ с температурой, который обус-

ловлен ростом амплитуды флуктуаций ширины потенциального барьера [8]. В результате коэффициент диффузии проходит через минимум, положение которого определяется конкуренцией экспоненциально растущего множителя $\Delta_1^2(T)$ и падающего по степенному закону множителя в фигурных скобках в (2.27). При высоких температурах диффузия становится активационной:

$$D \propto T^{-1/2} \exp[-T_3/T]. \quad (2.29)$$

Здесь, так же как и в химических реакциях и релаксационных процессах в стеклах, речь идет скорее не о возбуждении частицы над барьером, а о возбуждении флуктуации расположения узлов решетки, в результате которой барьер понижается.



Рис. 7.1. Температурная зависимость коэффициента квантовой диффузии в идеальном кристалле

В принципе здесь может также иметь место и поляронный эффект (реорганизация среды), который приводит к сужению когерентной ширины зоны [7]. В этом смысле он действует в сторону, противоположную механизму флуктуационного приготовления барьера, и может количественно повлиять на описанную выше картину. Качественных изменений он, по-видимому, вызывать не может.

§ 7.3. КВАНТОВАЯ ДИФФУЗИЯ В КРИСТАЛЛАХ С ДЕФЕКТАМИ

Рассмотренная в предыдущем параграфе картина относится к идеальным бездефектным кристаллам, которых, как хорошо известно, в природе не существует. Даже в обычных системах с широкими зонами (например, электроны в металле) небольшое число дефектов приводит к появлению дополнительного механизма рассеяния и существенно влияет на величину коэффициента диффузии при низких температурах. В случае предельно узких зон это влияние оказывается гораздо более сильным и имеет ряд своеобразных качественных черт поведения, которые мы обсудим ниже [9] (см. также обзор Кагана [10]).

Ограничимся изучением только точечных дефектов. Каждый такой дефект создает вокруг себя обширную область радиусом $r_0 \gg a$, в которой статический сбой уровней энергии в отдельных ямах превышает ширину зоны $z\Delta$. Сдвиг энергетических уровней, индуцированный точечным дефектом, определяется с помощью формулы [11]

$$|\Delta\epsilon(r)| \approx \kappa_{ip} \tilde{\epsilon}(a/r)^3. \quad (3.1)$$

где $\tilde{\epsilon}$ — энергия порядка энергии связи атома, а безразмерный параметр

$$\kappa_{ip} \approx \left| \frac{\Delta V}{V_0} \right|_i \left| \frac{\Delta V}{V_0} \right|_p$$

определяется изменением объема элементарной ячейки, занятой дефектом (i) или диффундирующей частицей (p), по отношению к объему V_0 элементарной ячейки в бездефектном кристалле. Здесь для простоты не учитываются зависимости ΔV от кристаллографических направлений.

При низких температурах, когда диффузия в идеальном кристалле была бы чисто когерентной, мы имеем дело с задачей сфер, которая рассматривается в теории протекания [12], хотя и в несколько видоизмененной постановке. Радиус сфер фиксирован соотношением

$$|\epsilon(r_0)| \approx z\Delta_1, \quad (3.2)$$

а переменным является число хаотически расположенных центров, около которых описаны сферы, т.е. концентрация примесей. Кроме того, нас интересует не возможность протекания по сферам, а, наоборот, протекание по областям, не занятым сферами. Дело в том, что частица может когерентно диффундировать только вдаль от примесей, где статическое разрушение зоны слабо. В двумерных задачах возникновение протекания по сферам и прекращение протекания по свободным областям происходит одновременно (см., например, [12]). В трехмерном случае возможна ситуация, когда протекание по сферам уже началось, а протекание по свободным областям еще не прекратилось. Тем не менее и в этом случае имеется некоторая критическая концентрация дефектов, при которой описанные вокруг них сферы полностью прекращают протекание:

$$x_c \approx \nu \frac{1}{\kappa_{ip}} \frac{z\Delta_1}{\tilde{\epsilon}}, \quad (3.3)$$

где ν — безразмерный коэффициент, меньший единицы, характеризующий положение порога протекания. Ширина зоны в задачах квантовой диффузии обычно очень мала (< 1 K), поэтому $x_c \ll 1$. По этой причине к качеству образцов, в которых могла бы наблюдаться когерентная квантовая диффузия, должны быть предъявлены очень жесткие требования.

Помимо идеальности образцов, необходимо также, чтобы число диффундирующих частиц было невелико. Каждая такая частица создает вокруг себя поле смещений уровней энергии, благодаря которому она может взаимодействовать с другими такими же частицами. Соответственно имеется критическая концентрация частиц

$$x_p^c \approx \nu \frac{1}{\kappa_{pp}} \frac{z\Delta}{\tilde{\epsilon}}, \quad (3.4)$$

начиная с которой их уже нельзя рассматривать как газ. Взаимодействие между ними становится в этом случае сильным, и они ведут себя скорее как жидкость сильно взаимодействующих частиц или даже стекло.

В подавляющем большинстве экспериментов условия

$$x < x_c, \quad x_p < x_p^c$$

не выполняются, и поэтому не удивительно, что в них не наблюдается идеальная когерентная диффузия. Сюда относятся, в частности, многочисленные эксперименты по диффузии водорода в различных классических кристаллах.

Обсудим теперь, как должна выглядеть температурная зависимость коэффициента когерентной диффузии в неидеальном случае. Для этого нужно учесть в (2.11), что энергии ϵ_m на разных узлах решетки различны. При этом в выражении для коэффициента когерентной диффузии (2.21) нужно величину Δ^2/W_g заменить на

$$\frac{\Delta_1^2 W_{m,m+g}}{(\epsilon_{m,m+g})^2 + (W_{m,m+g})^2}, \quad \epsilon_{m,m+g} = \epsilon_m - \epsilon_{m+g}. \quad (3.5)$$

Трансляционная инвариантность, позволившая нам перейти от переменных n и m к $l = m - n$, в этом случае, конечно, нарушается. Однако это обстоятельство не очень существенно, если речь идет о процессах, характерный пространственный масштаб которых достаточно велик. Мы не будем здесь подробно рассматривать соответствующую процедуру усреднения, а приведем лишь оценки, достаточные для качественного и количественного понимания физики процессов.

Пусть сначала $x \ll x_c$ и $x_p \ll x_p^c$. Тогда сбой уровней под действием напряжений, создаваемых дефектами или самими диффундирующими частицами, в среднем мал. При низких температурах время свободного пробега частицы лимитируется уже не динамическим разрушением зоны, а рассеянием на исключенных объемах радиусом r_0 вблизи дефектов. Чтобы найти это время, воспользуемся формулой

$$1/\tau = n\nu\sigma,$$

где n — число рассеивающих центров в единице объема; ν — групповая скорость частиц; σ — сечение рассеяния частиц на дефектах. В нашем случае $n \sim x/a^3$, $\nu \sim a\Delta/\hbar$ и $\sigma \sim r_0^2$. Отсюда получаем, что вместо W_g нужно использовать величину

$$W_i \sim \hbar/\tau \sim x(\kappa_{ip}^2 \tilde{\epsilon}^2 \Delta_1)^{1/3}. \quad (3.6)$$

Следовательно,

$$D_{coh}^{im} \approx \frac{za^2 \Delta_1^{5/3}}{(\kappa_{ip} \tilde{\epsilon})^{2/3}} \frac{1}{x}. \quad (3.7)$$

В случае если концентрация диффундирующих частиц велика, т.е. $x\kappa_{ip}^{2/3} \ll x_p\kappa_{pp}^{2/3}$, то основную роль играет их рассеяние друг на друге. Тогда коэффициент когерентной диффузии имеет вид

$$D_{coh}^{int} \approx \frac{za^2 \Delta_1^{5/3}}{(\kappa_{pp} \tilde{\epsilon})^{2/3} x_p}. \quad (3.8)$$

При этом в обоих случаях его значение при $T \rightarrow 0$ выходит на некоторое постоянное значение (рис. 7.2).

С иной ситуацией мы сталкиваемся в "сильно дефектных кристаллах", когда $x > x_c$. (Напомним, что $x_c \ll 1$, и такие кристаллы могут быть еще очень хорошими, например, с точки зрения рентгенструктурного анализа.) В этом случае для коэффициента диффузии нужно воспользоваться формулой

$$D_{coh} \approx \frac{za^2}{3} \frac{\Delta_1^2 W_g}{\delta \epsilon^2 + W_g^2}, \quad (3.9)$$

которая получается из (2.21) с помощью (3.5). Здесь $\delta\epsilon$ — характерная величина разности уровней на соседних узлах. В § 7.2 было показано, что при низких температурах $W_g \propto T^9$. Отсюда ясно, что вместо зависимости (2.28) мы получим

$$D_{coh} \propto T^9,$$

т.е. коэффициент когерентной диффузии обращается в нуль при $T \rightarrow 0$ в отличие от зависимости T^{-9} , характерной для коэффициента когерентной диффузии в бездефектных кристаллах. Естественно, что так и должно быть при движении в системе со статически сильно разрушенной зоной. При более высоких температурах, когда $W_g(T) > |\delta\epsilon|$, возможен выход на зависимость (2.28), характерную для бездефектных кристаллов. Общий вид температурной кривой коэффициента когерентной диффузии в сильно дефектных кристаллах изображен на рис. 7.2.

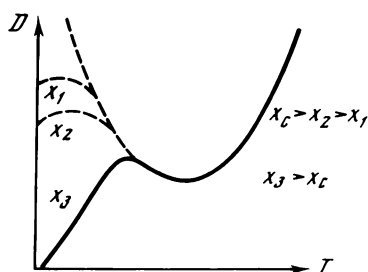


Рис. 7.2. Температурная зависимость коэффициента квантовой диффузии в неидеальном кристалле при различной концентрации дефектов

В настоящее время имеется уже ряд экспериментальных фактов, свидетельствующих о наблюдении именно квантовой диффузии. Хорошую возможность проведения таких экспериментов дает метод деполяризации положительных μ -мезонов [13, 14], с помощью которого можно определять коэффициент диффузии относительно легких μ -мезонов в различных кристаллах. Такие измерения были проведены в меди [15], висмуте [16] и алюминии [17, 18]. Аномальное (с точки зрения классических представлений) температурное и концентрационное поведение коэффициента диффузии находит свое объяснение в рамках идей, рассмотренных в этой главе.

Другой круг экспериментов относится к диффузии атомов ^3He в кристалле ^4He , которая изучается методом спинного эха ЯМР [19–21]. В этом случае атомы ^3He замещают атомы ^4He и диффузия происходит за счет обмена $^3\text{He} \rightleftharpoons ^4\text{He}$. В этих экспериментах, по-видимому, впервые была наиболее четко выявлена зависимость $D_{coh} \propto T^{-9}$, предсказанная Андреевым и Лифшицем [3]. В них также подробно исследовалось поведение системы при большой концентрации диффундирующих частиц, когда из-за взаимодействия между частицами диффузия замедляется и может даже вообще прекратиться.

Упомянем, наконец, эксперименты [22, 23] по измерению диффузии ортоводорода в кристалле параводорода, в которых также были обнаружены аномалии, связанные с проявлениями квантового характера диффузии. Более подробное обсуждение этих, а также ряда других экспериментов и сравнение их с теорией можно найти в обзоре Кагана [10].

§ 7.4. ПОВЕРХНОСТЬ КВАНТОВЫХ КРИСТАЛЛОВ

Квантовый характер движения атомов приводит к наиболее ярким эффектам на поверхности кристалла. Здесь возможен ряд красивых когерентных явлений, не сопровождаемых диссипацией энергии, причем некоторые из них можно наблюдать визуально. Обсуждение этих вопросов мы проведем, опираясь главным образом на работы Андреева и Паршина [24, 25].

Плавление или кристаллизация классического кристалла, погруженного в расплав, происходят медленно за счет термоактивационных процессов (см., например, [26, 27]). При достаточно низких температурах у кристаллов в равновесии имеется огранка, т.е. участки плоской поверхности, перпендикулярные различным кристаллографическим осям. Рассмотрим, как меняется энергия такой поверхности α (отнесенная к единице площади) в зависимости от угла φ между нормалью к этой поверхности и соответствующей кристаллографической осью. Сначала речь пойдет о классическом кристалле. Его поверхность имеет форму, изображенную на рис. 7.3. Каждой ступеньке отвечает новый моноатомный слой. При малых углах φ расстояние между ступеньками велико, и их взаимодействием можно пренебречь, тогда

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\beta}{a} |\varphi|, \quad (4.1)$$

где α_0 — энергия поверхности при нулевом наклоне; β — энергия, приходящаяся на единицу длины ступеньки; a — межатомное расстояние. Из (4.1) видно, что производная поверхностной энергии по углу наклона, $d\alpha/d\varphi$, испытывает при $\varphi = 0$ конечный скачок [28]:

$$\delta \frac{d\alpha}{d\varphi} = 2 \frac{\beta}{a}. \quad (4.2)$$

Эти рассуждения обобщаются и на случай, когда наклон плоскости определяется не одним, а двумя углами. При этом у ступенек на такой плоскости появляются изломы (кинки) (рис. 7.4).

Как показал Ландау [28], огранка кристалла есть следствие разрывности функции $d\alpha/d\varphi$. Если бы она была гладкой, то в равновесии в отсутствие внешних полей кристалл принял бы форму шара. При разрывной функции $d\alpha/d\varphi$ минимуму энергии отвечает ограниченный кристалл с плоскими гранями, размер которых пропорционален величине скачка производной $\delta(d\alpha/d\varphi)$ для соответствующего кристаллографического направления.

При конечных температурах вместо энергии β следует рассматривать свободную энергию

$$\tilde{\beta} = \beta - Ts. \quad (4.3)$$

Энтропия ступеньки s (отнесенная к единице ее длины) определяется числом и конфигурацией изломов разного знака, которые рождаются за счет термоактивационных процессов (рис. 7.5). При температуре выше

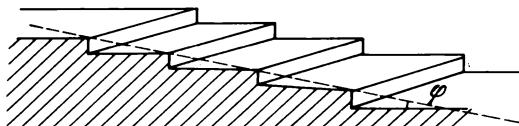


Рис. 7.3. Поверхность кристалла, характеризующаяся одним углом наклона к кристаллографической плоскости

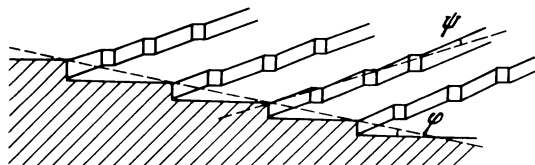


Рис. 7.4. Поверхность кристалла, характеризующаяся двумя углами наклона к кристаллографической плоскости

температуры перехода, определяемой из условия

$$\tilde{\beta}(T) = 0.$$

огранка становится энергетически невыгодной и вместо атомно-гладкой поверхности возникает атомно-шероховатая поверхность с большим числом ступеней и изломов.

В квантовом кристалле любые частицы делокализованы, поэтому буквальный перенос изложенных выше представлений недопустим. Понятие ступеньки и излома на ней, конечно, сохранится, но теперь они приобретают существенно квантовый характер. Это в первую очередь отражается на энергии ступеньки β . В классическом кристалле она обязательно положительна. В квантовом кристалле имеются разные возможности. Дело в том, что излом на ступеньке теперь следует рассматривать как делокализованную квазичастицу, которая может двигаться вдоль ступеньки за счет туннельных переходов. Физическим механизмом, вызывающим движение излома, является захват (или отрыв) атомов из расплава в соответствующие "узлы" на ступеньке. Движение излома происходит по одномерной зоне

$$\beta(p) = \beta_0 + \frac{\epsilon}{a} + \frac{\Delta}{2a} \cos(pa), \quad (4.4)$$

где β_0 и ϵ — энергии ступеньки и излома без учета квантовых эффектов; Δ — туннельный интеграл перескоков для изломов, т.е. амплитуда вероятности захвата или отрыва атома; p — квазиимпульс. Если энергия

$$\beta_0 + (\epsilon - \Delta/2)/a,$$

отвечающая дну зоны, отрицательна, то энергетически выгодным будет рождение пар изломов противоположного знака на ступеньке и рождение ступенек. В результате поверхность квантового кристалла при нулевой температуре станет атомно-шероховатой. В этом случае число ступенек и изломов не фиксировано и определяется из условия минимальности энергии. Это значит, что зона (4.4) заполняется до уровня с таким значением

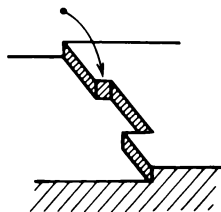
p , при котором энергия $\beta(p)$ обращается в нуль, а функция $\partial\alpha/\partial\varphi$ становится гладкой.

Будет ли поверхность квантового кристалла при нулевой температуре атомно-гладкой или атомно-шероховатой зависит от значений параметров в формуле (4.4), которые сами зависят от кристаллографического направления. Поэтому разные поверхности одного и того же кристалла ведут себя по-разному и по-разному происходит кристаллизация или плавление на такой поверхности. В случае атомно-гладкой поверхности кристаллизация происходит путем образования нового кристаллического моноатомного слоя. Этот процесс начинается с появления зародыша, энергия которого зависит от его радиуса (рис. 7.6):

$$U(R) = 2\pi\beta R - \pi R^2 \rho_s a \delta\mu. \quad (4.5)$$

Первый член в (4.5) отвечает энергии кольцевой ступеньки а второй член — энергии, связанной с атомами, вошедшими в состав зародыша; ρ_s — плотность вещества в твердой фазе; $\delta\mu$ — разность химических потенциалов

Рис. 7.5. Движение кинка вдоль ступеньки за счет захвата атома из жидкой фазы



твердой и жидкой фаз. Здесь мы сталкиваемся с ситуацией, аналогичной фазовым переходам первого рода [29, 30]. Образование зародыша становится энергетически выгодным только начиная с некоторого конечного значения радиуса

$$R > R_0 = 2\beta/\rho_s a \delta\mu,$$

которое определяется из условия $U(R_0) = 0$. При меньших значениях R энергия $U(R)$ положительна и имеет вид кривой с максимумом

$$U_{\max} = \pi\beta^2/\rho_s a \delta\mu$$

при

$$R = R_0/2.$$

Таким образом, при нулевой температуре образование зародыша происходит за счет туннелирования под барьером (U_{\max}).

Обычно скорость кристаллизации характеризуют коэффициентом κ , который определяется формулой

$$\kappa = \lim_{\delta\mu \rightarrow 0} \frac{\partial v}{\partial \delta\mu},$$

где v — скорость роста кристалла, т.е. линейная скорость движения его поверхности. При $\delta\mu \rightarrow 0$ высота и ширина барьера стремятся к бесконечности, поэтому скорость роста будет экспоненциально быстро падать к нулю. Отсюда следует, что коэффициент роста κ атомно-гладкой поверх-

ности квантового кристалла при $T = 0$ обращается в нуль. Это же справедливо и для классических кристаллов, рост которых происходит за счет термоактивационных процессов.

Совершенно иная ситуация имеет место в случае атомно-шероховатой поверхности. В классическом кристалле при $T = 0$ атомно-шероховатая поверхность вообще существовать не может. В квантовом кристалле для нее характерно постоянное бездиссипативное рождение и уничтожение ступенек и изломов. Энергетический барьер (U_{\max}) для рождения зародыша теперь отсутствует, поскольку $\beta(p) \leq 0$. Это значит, что кристаллизация и плавление могут происходить с конечной скоростью при сколь угодно малом значении разности химических потенциалов двух фаз $\delta\mu$, следовательно, в случае атомно-шероховатой поверхности квантового кристалла при $T = 0$ коэффициент роста κ обращается в бесконечность.

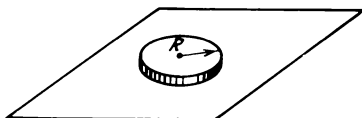


Рис. 7.6. Зародыш нового слоя на атомно-гладкой поверхности квантового кристалла

При конечных температурах имеет место диссипация энергии за счет взаимодействия с возбуждениями в кристалле и в жидкости. Это приводит к тому, что коэффициент роста остается конечным. В случае ^4He речь идет о взаимодействии с фононами или ротонами. При $T < 0,6$ К основной вклад дают фононы и $\kappa \propto T^{-4}$. При более высоких температурах взаимодействие с ротонами приводит к зависимости $\kappa \propto \exp[-\Delta_r/k_B T]$, где Δ_r — порог возбуждения ротонов. В случае ^3He почти по всей области температур (за исключением предельно низких) диссипация энергии определяется фермиевскими возбуждениями и $\kappa \sim v_F^{-1}$, где v_F — скорость квазичастиц на поверхности Ферми.

§ 7.5. ВОЛНЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Атомно-шероховатая поверхность, разделяющая кристаллическую и жидкую фазы гелия, внешне очень похожа на границу раздела жидкость—газ. Например, для нее характерно появление мениска, как и для жидкости в капилляре. При низких температурах скорость движения такой поверхности за счет кристаллизации или плавления может стать довольно большой при относительно малой диссипации энергии. Поэтому на такой поверхности можно возбудить волны, напоминающие капиллярные. Однако эта аналогия будет только внешней. Капиллярные волны сопровождаются движением жидкости под поверхностью раздела. Волны на атомно-шероховатой поверхности квантового кристалла возникают за счет периодического плавления и кристаллизации на различных участках поверхности. Существование этих волн было предсказано Андреевым и Паршиным [24], а затем они наблюдались Кешишевым, Паршиным и Бабкиным ([31], см также [32]).

Чтобы исследовать основные свойства волн кристаллизации, рассмотрим плоскую поверхность раздела кристалл—жидкость ($Z = 0$), отдельные

участки которой могут испытывать малые смещения

$$\zeta(X_\mu, t) = \zeta(t) e^{ik_\mu X_\mu} \quad (5.1)$$

в нормальном направлении. Здесь k_μ и X_μ — двумерные волновой вектор и радиус-вектор, лежащие в плоскости $Z = 0$; $\mu = 1, 2$.

Полная энергия такой поверхности определяется интегралом

$$U = \int \alpha(n) dS, \quad (5.2)$$

где $\alpha(n)$ — плотность поверхностной энергии как функция нормали n к данному участку поверхности. При малых значениях ζ можно считать, что $n_z \approx 1$, а $n_\mu = \partial \zeta / \partial X_\mu$. Тогда элемент поверхности определяется формулой

$$dS = dX dY \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \zeta}{\partial X} \right)^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \zeta}{\partial Y} \right)^2 \right\},$$

а плотность энергии

$$\alpha(n) = \alpha(0) + \frac{1}{2} \alpha_{\mu\nu} \frac{\partial \zeta}{\partial X_\mu} \frac{\partial \zeta}{\partial X_\nu}, \quad (5.3)$$

где

$$\alpha_{\mu\nu} = \frac{\partial^2 \alpha}{\partial n_\mu \partial n_\nu}.$$

Отсюда находим, что потенциальная энергия волн кристаллизации есть

$$\Delta U = \frac{S}{4} (\alpha k^2 + \alpha_{\mu\nu} k_\mu k_\nu) |\zeta|^2, \quad (5.4)$$

где S — площадь поверхности.

Движение границы с некоторой скоростью $\dot{\zeta}$ сопровождается движением вещества в жидкости. Оно происходит со скоростью, много меньшей скорости звука, поэтому жидкость можно считать несжимаемой, т.е. можно ввести потенциал скорости ($\mathbf{v} = \nabla \psi$), который удовлетворяет уравнению Лапласа $\Delta \psi = 0$. Запишем закон сохранения массы на границе

$$\rho_l \left. \frac{\partial \psi}{\partial Z} \right|_{Z=0} = -\dot{\zeta} (\rho_s - \rho_l), \quad (5.5)$$

где ρ_l — плотность жидкости. Здесь в левой части (5.5) стоит поток вещества из жидкости в кристаллическую фазу, а в правой — изменение массы в элементарном объеме вблизи границы при смещении последней со скоростью $\dot{\zeta}$. Потенциал скорости ψ экспоненциально спадает при удалении от поверхности на расстояниях порядка длины волны, поэтому из (5.5) следует

$$\psi = -\frac{1}{k} e^{-kZ} \frac{\rho_s - \rho_l}{\rho_s} \dot{\zeta}.$$

В результате для полной кинетической энергии поверхности найдем

$$K = \int dX dY \int_0^{\infty} dZ \frac{\rho_l}{2} |\nabla \psi|^2 = \frac{S}{4} \frac{(\rho_s - \rho_l)^2}{k \rho_l} |\dot{\xi}|^2. \quad (5.6)$$

Потенциальная ΔU и кинетическая K энергии отвечают гармоническому осциллятору с частотой

$$\omega^2(k) = \frac{\rho_l k}{(\rho_s - \rho_l)^2} (\alpha k^2 + \alpha_{\mu\nu} k_\mu k_\nu). \quad (5.7)$$

Энергия \dot{E} , диссипирующая при движении границы, равна $\delta\mu \dot{M}$, где \dot{M} — поток вещества через границу или изменение массы вещества в кристаллической фазе, т.е.

$$\dot{M} = \rho_s \dot{\xi}.$$

Из определения (4.8) следует, что $\delta\mu = \dot{\xi} \kappa$, поэтому

$$\dot{E} = \int dX dY \delta\mu \rho_s \dot{\xi} = \frac{S}{2} \frac{\rho_s}{\kappa} |\dot{\xi}|^2. \quad (5.8)$$

В результате для коэффициента затухания волн кристаллизации находим выражение

$$\gamma = \frac{\rho_s \rho_l k}{2 \kappa (\rho_s - \rho_l)^2}, \quad (5.9)$$

из которого видно, что они будут слабо затухать при больших значениях коэффициента роста κ .

Волны кристаллизации связаны с периодическим плавлением и кристаллизацией, которые вызывают колебания поверхности раздела двух фаз. В случае атомно-шероховатой поверхности при $T = 0$ этот процесс происходит бездиссипативно ($\kappa = \infty$) и волны не затухают. При конечных температурах происходит диссипация энергии за счет взаимодействия с возбуждениями. Если речь идет, например, о фононах, когда $\kappa \propto T^{-4}$, затухание возрастает с ростом температуры по закону $\gamma \propto T^4$. Волны кристаллизации наблюдались в ^4He при температурах ниже 0,5 К [31]. При более высоких температурах эти колебания прекращались из-за сильного роста затухания. Существенно, что при таких температурах вклад в затухание начинают давать ротоны. Измерения спектра частот волн кристаллизации показали, что он описывается зависимостью $\omega \propto k^{3/2}$, которая соответствует формуле (5.7). Для самой поверхности в этих условиях характерно появление мениска. Здесь мы сталкиваемся, по-видимому, с уникальной в современном эксперименте ситуацией, когда существенно квантовые явления (мениск, волны кристаллизации) можно наблюдать визуально. Именно так эти явления и были обнаружены в эксперименте [31].

У кристаллов ^4He с кристаллической решеткой типа ГПУ (гексагональная плотноупакованная) имеются также грани, которые при низких температурах становятся атомно-гладкими [31, 32]. Переход поверхнос-

ти из одного состояния в другое происходит при 0,9 К для базовой плоскости (0001) и при 1,17 К для плоскостей (1120) или (1010). Этот факт подтверждается также малой величиной коэффициента прохождения звука через поверхность (0001) [32]. Для этих плоскостей характерно быстрое уменьшение коэффициента роста при уменьшении температуры. Остальные плоскости остаются атомно-шероховатыми вплоть до самых низких температур, и их коэффициент роста увеличивается [32, 33–35].

Поверхности квантовых кристаллов – это своеобразные двумерные квантовые жидкости, в которых квазичастицами служат ступеньки и изломы. Мы обсудили здесь лишь некоторые их свойства, не затрагивая целый ряд интересных вопросов, которые исследуются в этой быстро развивающейся области. Один из таких вопросов – это фазовый переход из атомно-гладкого в атомно-шероховатое состояние, наблюдавшийся для плоскостей ^4He типа (0001) и (1120). Очевидная особенность этого перехода обусловлена двумерностью системы. Вклад флуктуаций в этом случае должен быть пропорционален $\ln(L/a)$, где L – линейный размер плоскости, испытывающей фазовый переход [25].

Глава 8

ДИСПЕРСИОННЫЙ ТРАНСПОРТ

В восьмой главе излагается теория переноса избыточных электронов в диэлектрических аморфных веществах. Обсуждаются различия двух типов транспорта: гауссового, который осуществляется в упорядоченных средах, и дисперсионного, который осуществляется в неупорядоченных веществах.

Описывается модель случайных блужданий в непрерывном времени (СБНВ) для диффузии электронов в неупорядоченной среде. Существенным элементом модели является процедура пространственного усреднения, позволяющая применить теорию случайных блужданий, первоначально разработанную для описания диффузии частиц по регулярной решетке.

Обсуждается, каким образом марковская диффузия в неупорядоченной среде в модели СБНВ превращается в немарковскую диффузию в упорядоченной среде. Показано, что приближение СБНВ применимо в тех случаях, когда длина одного скачка электрона превышает среднее расстояние между центрами, по которым он движется. Такая ситуация реализуется, если диффузия осуществляется за счет термической активации электронов в зону проводимости.

Для прыжковой диффузии, когда перенос электронов происходит за счет туннельных переходов между ближайшими центрами и модель СБНВ неприменима, развита перколяционная модель дисперсионного транспорта. Рассмотрен случай чисто недиагонального беспорядка, когда энергии связи электронов одинаковы для всех центров, а варьируется только расстояние между центрами. Вся совокупность центров разделена на диффузионный кластер, по которому собственно осуществляется диф-

фузия электронов, и изолированные центры, которые лишь обмениваются электронами с центрами на диффузионном кластере. В результате транспорт электронов удастся описать с помощью обобщенного диффузионного уравнения с источниками.

Проведено обобщение перколяционной модели дисперсионного транспорта на случай систем с диагональным беспорядком, в которых варьируется также и энергия связи электронов на центре.

§ 8.1. ГАУССОВ И ДИСПЕРСИОННЫЙ ТРАНСПОРТ

Процессы переноса электронов между различными центрами локализации в твердом теле, происходящие как за счет туннельных, так и за счет активационных переходов, играют очень большую роль во многих явлениях в физике, химии и биологии. В этой главе ограничимся задачами дисперсионного транспорта электронов, с которыми мы сталкиваемся в физике. Процессы переноса электронов в химико-физических и биологических системах будут обсуждаться в следующих главах.

Остановимся прежде всего на самом термине "дисперсионный транспорт", который употребляется в противовес термину "гауссов транспорт". Чтобы понять смысл этих терминов, рассмотрим следующую ситуацию. Пусть пакет электронов движется в твердом диэлектрике или полупроводнике за счет перескоков между различными центрами локализации. Такими центрами могут служить, например, точечные дефекты структуры. Их можно также создавать, искусственно вводя специально подобранные примеси. Пока что не будем конкретизировать, каким именно образом электрон переходит с центра на центр — активационно или туннельно, поскольку различие между двумя видами транспорта связано не с этим. Предположим, что центры локализации расположены упорядоченным образом. Тогда движение электронов будет описываться стандартным уравнением диффузии и пакет, локализованный первоначально в некоторой малой области, будет со временем расплываться по хорошо известному закону

$$n(r) \sim \exp[-r^2/Dt],$$

где D — коэффициент диффузии; r — пространственная координата; t — время. Такой пакет имеет гауссову форму, и его дисперсия возрастает пропорционально \sqrt{t} . Если к образцу приложено внешнее электрическое поле, то форма пакета будет сохраняться при его дрейфе. Соответственно транспорт в этом случае называется гауссовым.

Более сложная ситуация имеет место в неупорядоченных системах. В этом случае характерное время перескока электрона между различными парами соседних центров может меняться в очень широких пределах. В результате обычное уравнение диффузии оказывается неприменимым для описания движения электронов (подробнее это обстоятельство будет обсуждаться ниже). Пакет электронов не сохраняет свой гауссов вид и характеризуется аномальной дисперсией, откуда и возник термин "дисперсионный транспорт" применительно к таким системам. Аналогичная ситуация возникает и при изучении переноса электронов в некоторых химико-

физических процессах. Для их описания была разработана так называемая полихронная кинетика (т.е. кинетика процессов, характеризующихся широким спектром времен), которую мы обсудим в следующей главе.

В этой главе нам предстоит разобраться в том, как происходит диффузия электронов в неупорядоченных средах. Теперь уже вопрос о том, как именно электрон переходит с одного центра на другой — туннельно или активационно, играет принципиальную роль. От ответа на этот вопрос зависит физический характер процесса диффузии и формальный подход к его описанию. В связи с этим в настоящее время развиты две модели: модель случайных блужданий [1–3] и перколяционная модель [4–9]. Первая из этих моделей, первоначально предназначавшаяся для описания прыжкового (т.е. туннельного) дисперсионного транспорта электронов, как раз в этом случае недостаточно обоснована. Однако ею с успехом можно пользоваться в случае активационного переноса электронов [4, 10–12]. В связи с этим и возникла необходимость в разработке альтернативной перколяционной модели для описания прыжкового дисперсионного транспорта.

Эти два подхода отличаются друг от друга как концептуально, так и формально. При их разработке были использованы совершенно разные математические методы. В модели случайных блужданий была применена процедура усреднения, позволяющая свести задачу о диффузии электрона в неупорядоченной среде к диффузии в упорядоченной среде. При этом, однако, обычная вероятность перескока с узла на узел заменяется распределением времен перескока. В результате становится возможным применить аппарат теории случайных блужданий по регулярной решетке [13]. В то же время в перколяционной модели с целью избежать опасной процедуры пространственного усреднения был использован метод теории протекания.

Развитие теоретических исследований в этой области стимулировалось работами по совершенствованию современных фотокопирующих устройств. Были поставлены эксперименты по измерению нестационарной диффузии электронов в ряде аморфных веществ во внешнем электрическом поле. При этом применялись самые разные типы веществ, например аморфные As_2S_3 [3, 14], As_2Se_3 [15, 16] или [17, 18]. Большое число ссылок на экспериментальные работы по дисперсионному транспорту можно найти в обзорах [19, 20].

§ 8.2. ПРИБЛИЖЕНИЕ СЛУЧАЙНЫХ БЛУЖДАНИЙ В НЕПРЕРЫВНОМ ВРЕМЕНИ

Это приближение было предложено в работе Шера и Лакса [1, 2] и Шера и Монтролла [3] для описания временной зависимости тока в так называемых времяпролетных экспериментах. Ставятся они обычно следующим образом: на одной из граней плоскопараллельной пластинки, сделанной из какого-либо аморфного диэлектрика, инжектируется с помощью электрического разряда или светового импульса некоторое количество избыточных электронов (рис. 8.1), которые под действием внешнего поперечного электрического поля диффундируют к противополож-

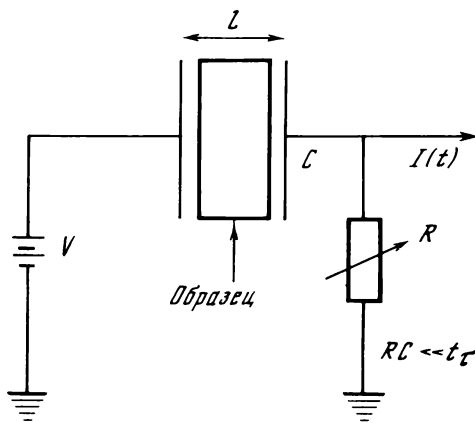


Рис. 8.1. Схема времяпролетного эксперимента

ной грани. В идеализированном случае, когда все электроны движутся с одинаковой скоростью, временную зависимость тока во внешней цепи можно представить в виде ступенчатой функции, изображенной на рис. 8.2. В этом случае подразумевается, что группа избыточных электронов с практически нулевым поперечным размером за время пролета t_f проходит расстояние L от одной пластины до другой. При временах $0 < t < t_f$ наблюдается конечный и постоянный ток во внешней цепи, а при $t > t_f$ ток в цепи отсутствует.

Можно указать следующие механизмы, которые приводят к отклонению от идеальности: а) конечное время задержки контура (рис. 8.1) RC ; б) потери электронов при их захвате на глубокие ловушки; в) отклонение локальной дрейфовой подвижности в результате неоднородности образца от среднего значения

$$\mu = L^2 t_f / V, \quad (2.1)$$

г) локальные электрические поля, связанные с электронами, захваченными глубокими ловушками; д) размывание пакета электронов до поперечных размеров, сравнимых с L ; е) кулоновское взаимодействие электронов. Роль практически всех этих механизмов можно свести к минимуму, подбирая соответствующим образом условия эксперимента. Механизмы а) и б) не существенны, если выполнены условия

$$RC \ll t_f \ll \tau_D, \quad (2.2)$$

где τ_D — характерное время захвата электронов глубокими ловушками. Механизмы в) и г) меняют уровень тока, но не могут существенно размыть ступеньку. Подбирая соответствующим образом интенсивность и продолжительность светового импульса, поперечный размер образца и напряженность электрического поля, можно сделать пренебрежимо малым воздействие механизмов д) и е).

Несмотря на это, экспериментально наблюдаемая картина очень далека от идеальной (рис. 8.3). Немедленно после вспышки света виден сра-

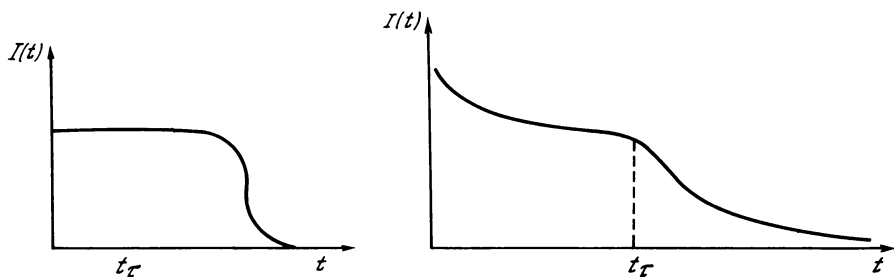


Рис. 8.2. Идеальная зависимость тока от времени во времяпролетном эксперименте в случае упорядоченной среды

Рис. 8.3. Характерная зависимость тока от времени во времяпролетном эксперименте в случае неупорядоченной среды

нительно короткий пик, затем плечо и очень длинный "хвост". Существование этого хвоста указывает на наличие статистического процесса, который вызывает очень большой разброс времен пролета отдельных электронов. Отметим также свойство "универсальности", наблюдавшееся в экспериментах [17]. Оно заключается в том, что временной ход нормированного тока $I(t)/I(t_\tau)$ слабо меняется при изменении напряженности электрического поля E и поперечного размера образца L .

Ясно, что причина появления статистического разброса времен пролета так или иначе связана с неупорядоченностью, присущей аморфным веществам. Исходя из этого, в работах [1–3] для описания экспериментальных данных было предложено приближение случайных блужданий в непрерывном времени (СБНВ), которое мы рассмотрим ниже. Традиционная теория диффузии частиц в упорядоченной среде изучает движение "гауссовых пакетов" электронов и опирается на математическую теорию марковских процессов. Ее основное уравнение имеет вид [13]

$$\frac{dP(s, t)}{dt} = \frac{1}{\tau_0} \sum_{s'} [p(s - s') P(s', t) - p(s' - s) P(s, t)], \quad (2.3)$$

где функция $P(s, t)$ характеризует вероятность обнаружить частицу в узле s в момент времени t . Первый член в правой части уравнения (2.3) отвечает приходу частиц вследствие перескоков с узлов s' на узел s , а второй — уходу частиц с узла s на узлы s' . В общем случае мы можем рассмотреть и немарковские процессы диффузии, которые описываются обобщенным уравнением

$$\frac{dP(s, t)}{dt} = \int_0^t \varphi(t - \tau) \sum_{s'} [p(s - s') P(s', \tau) - p(s' - s) P(s, \tau)] d\tau. \quad (2.4)$$

В нем функция $\varphi(t)$ характеризует "память" системы. Это значит, что эволюция системы при $t' > t$ зависит не только от ее состояния в момент наблюдения $t' = t$, но и от предыстории, т.е. от того, какова была ее эволюция при $t' < t$. Более подробно этот вопрос мы еще обсудим в следующем параграфе. Образ Лапласа функции $\varphi(t)$ связан с образом Лапласа

функции распределения вероятностей перескоков $\psi(t)$ с помощью простого соотношения

$$\varphi^*(p) = \frac{p\psi^*(p)}{1 - \psi^*(p)}. \quad (2.5)$$

В случае марковских процессов имеется одно характерное время τ_0 и

$$\psi(t) = \frac{1}{\tau_0} \exp\left\{-\frac{t}{\tau_0}\right\}. \quad (2.6)$$

Тогда с помощью (2.6) и (2.7) найдем, что

$$\varphi(t) = \frac{1}{\tau_0} \delta(t),$$

и, следовательно, уравнение (2.4) совпадает с уравнением (2.3).

В неупорядоченной среде диффузию частиц по узлам уже нельзя характеризовать всего одним значением времени перескоков τ_0 , поскольку в уравнении (2.3) параметр τ_0 зависит от номеров узлов, между которыми перескакивает частица. В работах [1–3] сформулирована модель, в которой диффузия электронов в неупорядоченной среде описывается уравнением типа (2.4). Представим себе аморфное вещество как среду, в которой случайным образом расположены узлы. Электроны движутся в этой среде, перескакивая с одного узла на другой. Такие перескоки могут происходить, например, за счет туннельного подбарьерного перехода. При другом возможном механизме перехода электрон термически возбуждается из узла в зону проводимости, движется некоторое время по ней, а затем захватывается другим узлом. В любом случае характерное время перескока заметно меняется в зависимости от выбора пары узлов, между которыми происходит перескок электрона. Особенно сильными эти изменения будут при туннельных переходах, когда характерное время зависит от расстояния экспоненциально. В этом случае даже весьма однородные в технологическом смысле вещества следует считать сильно неупорядоченными системами, поскольку разброс времен перескока может достигать в них многих порядков.

Для того чтобы использовать математический аппарат теории случайных блужданий, развитый специально для описания движения частиц по решетке [13], все пространство, заполненное аморфным веществом, разделяется на совершенно одинаковые ячейки, расположенные в виде регулярной решетки. Предполагается, что размер каждой ячейки достаточно велик и в ней содержится большое число хаотически расположенных узлов. При этом флуктуации плотности узлов в ячейках уже достаточно малы, и с этой точки зрения все ячейки также эквивалентны друг другу.

В процессе движения электрон перескакивает последовательно с одного узла на другой и в конце концов переходит из одной ячейки в другую. Теперь при движении по решетке ячеек за время перескока следует принять время, которое проходит от того момента, как электрон попадает в данную ячейку, до того момента, как он ее покидает. Неупорядоченность распределения узлов в ячейке отражается формой функции распределения времен перескоков $\psi(t)$. Она имеет смысл вероятности события:

электрон покидает ячейку через время t после того, как он в ней оказался (к расчету явного вида функции $\psi(t)$ мы перейдем позднее). В результате сделанных предположений мы получаем возможность свести задачу о движении электрона в неупорядоченной среде к движению по регулярной решетке, а вся неупорядоченность будет характеризоваться функцией распределения времен перескоков $\psi(t)$.

Будем анализировать задачу методами теории случайных блужданий, одним из следствий которой является уравнение (2.4) для немарковской диффузии. Предположим, что мы построили простую кубическую решетку ячеек так, что направление одной из ее осей, которой отвечает координата s_1 , совпадает с направлением вектора напряженности электрического поля E . Электрический ток, связанный с пакетом электронов, движущихся по узлам в аморфной среде, можно найти, если знать среднюю координату этого пакета:

$$I(t) \propto \frac{d\langle s_1 \rangle}{dt}, \quad (2.7)$$

где

$$\langle s_1 \rangle = \sum_s s_1 P(s, t). \quad (2.8)$$

Расчет методом теории случайных блужданий для гауссова пакета, когда вероятность перескока характеризуется лишь одним временем τ_0 , дает

$$\langle s_1(t) \rangle = \bar{s} t / \tau_0, \quad (2.9)$$

где \bar{s} — среднее смещение частицы вдоль оси s_1 за один скачок. Аналогичным образом можно найти дисперсию пакета

$$\sigma(t) = \{ \langle s_1^2(t) \rangle - \langle s_1(t) \rangle^2 \}^{1/2}, \quad (2.10)$$

которая в гауссовом случае имеет вид

$$\sigma(t) / \langle s_1(t) \rangle \propto (t / \tau_0)^{-1/2}. \quad (2.11)$$

Таким образом, согласно формулам (2.9) и (2.11) пакет электронов движется равномерно и увеличивает свою ширину за счет диффузии. При этом ток не зависит от времени до тех пор, пока пакет не достигает противоположной обкладки конденсатора (см. рис. 8.1). После этого ток быстро падает до нуля. В результате мы получаем картину, близкую к идеальной (см. рис. 8.2). Эти же утверждения справедливы не только для экспоненциальной функции $\psi(t)$ типа (2.6), но и для любой другой функции, у которой существуют первые два момента \bar{t} и t^2 , где

$$\bar{t}^n = \int_0^\infty dt t^n \psi(t),$$

при условии, что рассматриваются времена, удовлетворяющие неравенству $t > \bar{t}, (t^2)^{1/2}$.

Совершенно иная ситуация возникает, если функция $\psi(t)$ медленно падает на больших временах и второй момент t^2 обращается в бесконечность. Возьмем, например, функцию вида

$$\psi(t) = [A(t/\tau_1)^{1+\alpha} \Gamma(1-\alpha)]^{-1}, \quad 0 < \alpha < 1, \quad (2.12)$$

где τ_1 — характерное время; A — константа; $\Gamma(1-\alpha)$ — гамма-функция

Эйлера. Согласно расчетам Шлезингера [21], воспользовавшегося тауберовой теоремой [22] для асимптотического поведения образа Лапласа функции (2.12), средняя координата определяется формулой

$$\langle s_1(t) \rangle \approx \bar{s} \frac{A}{\Gamma(1+\alpha)} \left(\frac{t}{\tau_0} \right)^\alpha, \quad (2.13)$$

а для дисперсии имеем соотношение

$$\sigma(t)/\langle s_1(t) \rangle \approx \{ 2\Gamma^2(1+\alpha)/\Gamma(1+2\alpha) - 1 \}^{1/2}. \quad (2.14)$$

Таким образом, мы сталкиваемся теперь с совершенно необычным поведением диффундирующих электронов. Средняя координата пакета пропорциональна дробной степени времени, а отношение дисперсии к средней координате от времени не зависит вообще. Поэтому движение пакета как целого и его размывание теперь уже неразличимы. Дифференцируя (2.13) по времени t , найдем, что ток зависит от t по закону

$$I(t) \propto t^{-(1-\alpha)}. \quad (2.15)$$

Никакого плато, как в случае гауссова транспорта, теперь уже нет. Вместо этого ток со временем падает, стремясь асимптотически к нулю при $t \rightarrow \infty$ даже в том случае, когда не происходит поглощение носителей на противоположной обкладке конденсатора. Кроме того, результаты (2.13) и (2.14) означают, что максимум распределения плотности электронов практически не перемещается, а происходит лишь асимметричное уширение пакета в направлении электрического поля, поэтому средняя координата $\langle s_1(t) \rangle$ и дисперсия $\sigma(t)$ зависят от времени одинаково.

Для полного описания эксперимента следует учесть, что поперечный размер образца конечен и носители, достигшие правой обкладки конденсатора, не дают более вклада в ток. С этой целью рассмотрим функцию $P_b(s_1, t)$, которая определяет вероятность того, что носитель, стартовавший в момент времени $t = 0$ от левой обкладки конденсатора ($s_1 = 0$), в момент времени $t \neq 0$ окажется в узле s_1 . Ясно, что такое событие возможно только в том случае, если этот носитель в период времени $(0, t)$ ни разу не пересекал правую границу ($s_1 = N_1$).

Вероятность пройти из 0 в s_1 по пути, пересекающему правую границу, можно представить в виде произведения вероятности достичь границу впервые $F(N_1, \tau)$ в некий промежуточный момент времени $0 < \tau < t$ на вероятность в оставшийся отрезок времени $t - \tau$ пройти по какому-либо пути от правой границы в точку s_1 . Используя квазипериодические граничные условия для функции $P(s_1 - N_1, t - \tau)$, получим

$$P_b(s_1, t) = P(s_1, t) - \int_0^t d\tau P(s_1, t - \tau) F(N_1, \tau). \quad (2.16)$$

Затем умножим уравнение (2.16) на $s_1 - N_1$ и просуммируем по s :

$$\langle s_1(t) \rangle_b = \langle s_1(t) \rangle - \int_0^t d\tau \langle s_1(t - \tau) \rangle F(N_1, \tau). \quad (2.17)$$

На начальном этапе, когда частица еще не успела совершить достаточное число шагов, чтобы достичь правой границы, вторым членом в (2.17) можно пренебречь и воспользоваться результатами, полученными выше

без учета поглощения электронов на правой границе. Это приближение справедливо до тех пор, пока выполняется неравенство $\langle s_1(t) \rangle \ll L$, которому отвечает временной интервал

$$t < t_\tau = (\Gamma(\alpha + 1)/A)^{1/\alpha} (L/\bar{s})^{1/\alpha} \tau_1. \quad (2.18)$$

В противоположном пределе при $t \gg t_\tau$ поглощение электронов на правой границе играет определяющую роль. Второе слагаемое в (2.17) возрастает и почти полностью компенсирует первое слагаемое, так что их разность стремится к нулю. Чтобы исследовать поведение электрического тока в этом случае, удобно сделать в уравнении (2.17) преобразование Лапласа и воспользоваться асимптотическим поведением функции

$$F^*(N, p) \approx 1 - ap^\alpha \quad (2.19)$$

при малых p , найденном в работе [21].

Если при гауссовом транспорте ток после того, как пакет электронов достиг правой границы, начинает экспоненциально падать со временем, то при дисперсионном транспорте выход электронов к границе и их поглощение происходит существенно медленнее, поскольку с ходом времени уменьшается подвижность электронов. Из формул (2.7), (2.18) и (2.19) найдем, что поведение тока как функции времени подчиняется закону

$$I(t) \propto \begin{cases} t^{-(1-\alpha)}, & t < t_\tau, \\ t^{-(1+\alpha)}, & t > t_\tau. \end{cases} \quad (2.20)$$

Отсюда следует один из наиболее существенных выводов теории, который поддается непосредственной экспериментальной проверке: сумма показателей двух асимптотик равна -2 независимо от типа исследуемого вещества, которое характеризуется значением параметра α .

Теперь нам осталось обсудить вопрос: почему при описании кинетических процессов в неупорядоченных средах следует пользоваться распределением $\psi(t)$ с асимптотикой типа (2.12)? Первоначально предполагалось [1–3], что перенос электронов происходит по туннельному прыжковому механизму. Однако позднее выяснилось, что приближение СБНВ в этом случае несправедливо, и им можно пользоваться только при активационном механизме переноса. Тем не менее мы найдем вид функции для туннельного механизма, что поможет нам разобраться в различиях между двумя случаями. К тому же эти результаты будут полезны для дальнейшего. Функция $\psi(t)$ для случая активационного переноса электронов будет вычислена в следующем параграфе.

Рассмотрим величину $Q(t)$, определяющую вероятность найти частицу на данном узле в момент времени $t > 0$, если она находилась на нем при $t = 0$. Эта величина подчиняется уравнению

$$\frac{dQ}{dt} = -Q \sum_j W(r_j), \quad (2.21)$$

где

$$W(r_j) = v \exp[-2r_j/a] \quad (2.22)$$

— константа скорости туннельного перехода на узел, находящийся на расстоянии r_j . Решение уравнения (2.21) следует усреднить по всем воз-

возможным конфигурациям узлов [1–3]:

$$Q(t) = \exp \left\{ - \int d^3 r p(r) (1 - \exp [-W(r)t]) \right\}, \quad (2.23)$$

где $p(r)$ — плотность вероятности найти узел на расстоянии r .

Чтобы найти искомую функцию $\psi(t) = dQ(t)/dt$, заменим подынтегральное выражение в (2.23) ступенчатой функцией

$$1 - \exp [-W(r)t] = \theta \left(\frac{a}{2} \ln \nu t - r \right),$$

а распределение узлов будем считать случайным, т.е. $p(r) = c_t$, где c_t — относительная концентрация узлов. В результате получим

$$\psi(t) = 4\pi \nu c_t \ln^2 \nu t (\nu t)^{-[1 + (4\pi c_t/3) \ln^2 \nu t]}, \quad (2.24)$$

где $\nu t \gg 1$.

Таким образом, распределение $\psi(t)$ имеет вид, близкий к (2.12), причем фигурирующий в нем параметр $\alpha = (4\pi c_t/3) \ln^2 \nu t$ сам зависит от времени. Однако эта зависимость логарифмически слабая, и ею можно пренебречь в достаточно широком интервале времени. В некоторых случаях учет зависимости α от времени существен. Например, функция с асимптотикой типа (2.12) не имеет даже первого момента, в то время как для функции (2.24) он существует. С функцией типа (2.24) мы еще будем неоднократно сталкиваться ниже как в задачах дисперсионного транспорта, так и в следующей главе, где будут рассматриваться процессы захвата электронов.

§ 8.3. КОГДА СПРАВЕДЛИВО ПРИБЛИЖЕНИЕ СБНВ?

Наиболее существенным приближением, использованным при разработке модели СБНВ [1–3], была своеобразная процедура усреднения. Она позволила свести задачу о движении электронов в неупорядоченной среде к задаче о движении электрона в некоторой эффективной упорядоченной среде, в которой вероятность перескока с одного узла на другой характеризуется не одним временем, а распределением времен и функция $\psi(t)$ имеет существенно неэкспоненциальный вид. В результате оказывается возможным применить аппарат теории случайных блужданий по решетке, что эквивалентно решению кинетического уравнения типа (2.4), описывающему некоторый немарковский процесс с функцией памяти $\varphi(t - \tau)$.

Прежде чем продолжить наши рассуждения, напомним определение марковского процесса. Пусть система может находиться в различных состояниях α . Предположим, что мы знаем состояние системы в момент времени t . Процесс изменения состояния α считается марковским, если для предсказания состояния системы в более поздний момент времени $t'' > t$ нет необходимости знать что-либо о ее состоянии в более ранний момент времени $t' < t$. Иными словами, условная вероятность

$$P = P(\alpha, t'' | \beta, t; \gamma, t') \quad (3.1)$$

найти систему в состоянии α в момент времени t'' , если известно, что она была в состоянии β при $t < t''$ и в состоянии γ при $t' < t$,

в случае марковского процесса не зависит от γ . В противном случае процесс немарковский, и система тем или иным способом сохраняет память о состояниях, в которых она пребывала ранее. Именно это свойство описывается функцией памяти $\varphi(t - \tau)$.

Если не интересоваться когерентными эффектами типа локализации Андерсона [23], то задача о блужданиях электрона носит исключительно марковский характер. Пусть электрон находится на узле i . Вероятность перескочить на другой узел j не зависит от того, с какого именно узла он ранее пришел на узел i . Это утверждение справедливо как для упорядоченных, так и для неупорядоченных систем. В связи с этим и возникает вопрос: почему и при каких условиях уравнение (2.4) для немарковского процесса в упорядоченной среде описывает марковский процесс в неупорядоченной среде?

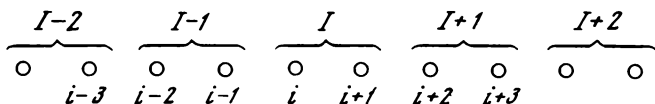


Рис. 8.4. Одномерная цепочка узлов, разбитая на группы по два узла

Вкратце ответ на этот вопрос, данный Поллаком [4], можно сформулировать следующим образом: уравнение для немарковского процесса в упорядоченной среде возникает не в результате немарковского характера самого процесса, а вследствие того, что при огрубляющей процедуре усреднения теряется определенная часть детальной информации о процессе. Это утверждение нетрудно понять с помощью простого иллюстративного примера. Рассмотрим марковский процесс движения электрона до одномерной цепочки узлов (рис. 8.4). Предположим для простоты, что электрон через фиксированные интервалы времени Δt совершает скачки на ближайший соседний узел, направо или налево с вероятностью $1/2$.

В этом случае отличны от нуля лишь условные вероятности:

$$P(i, t | i - 1, t - \Delta t) = \frac{1}{2},$$

$$P(i, t | i + 1, t + \Delta t) = \frac{1}{2}. \quad (3.2)$$

Ясно также, что сведения о том, где находился электрон в момент времени $t - 2\Delta t$, несущественны.

Перейдем теперь к более огрубленному описанию и будем рассматривать группы, состоящие из двух соседних узлов (см. рис. 8.4). Движение по таким группам будет немарковским. Действительно, нетрудно убедиться, что для нахождения значений условных вероятностей

$$P(I, t | I - 1, t - \Delta t; I - 1, t - 2\Delta t) = \frac{1}{4},$$

$$P(I, t | I - 1, t - \Delta t; I, t - 2\Delta t) = \frac{1}{2},$$

$$P(I, t | I - 1, t - \Delta t; I - 2, t - 2\Delta t) = 0. \quad (3.3)$$

необходимо знать, в какой группе находился электрон в момент времени $t - 2\Delta t$. Смысл этого результата достаточно очевиден. Рассматривая движения электрона детально, мы всегда знали узел, на котором он нахо-

дится в данный момент времени, и тем самым полностью определяли состояние системы. При огрубленном описании, задавая группу узлов, на которой находится электрон, мы не определяли полностью состояние системы, поскольку оставалось неизвестным, на каком из узлов этой группы он оказался. Таким образом, потеряна определенная часть информации, связанная с внутренней структурой группы. Для компенсации этой потери необходимо знать состояние системы в момент времени $t - 2\Delta t$.

В общем случае можно сформулировать и более формальное утверждение. Тот факт, что функции заполнения узлов f_i можно найти, зная их значения в какой-либо предыдущий момент времени, следует из возможности описать их эволюцию уравнениями Больцмана, т.е. системой дифференциальных уравнений первого порядка. При огрубленном описании функции заполнения групп узлов f_I являются линейными комбинациями функций f_i . Однако функций f_I меньше, чем функций f_i , причем тем меньше, чем больше узлов мы включили в группу. Из теории линейных дифференциальных уравнений известно, что число переменных можно понизить, если соответственно увеличить порядок дифференциальных уравнений. Таким образом, эволюция функций f_I описывается системой дифференциальных уравнений высокого порядка и знание $f_I(t)$ в некоторый момент времени не составляет полностью начальных условий. Необходимо задать также либо производные $f_I^{(n)}(t)$ в этот же момент времени, либо значения $f_I(t')$ в другие моменты времени. При этом ясно, что полное число равенств в системе начальных условий должно совпадать с полным числом узлов. Совершая предельный переход к группам, содержащим макроскопически большое число узлов, перейдем от задания начальных условий $f_I(t)$ в некоторые дискретные моменты времени к заданию их во всем непрерывном временном интервале $0 < \tau < t$. Именно этой свойство имелось в виду, когда речь шла о сохранении памяти в приближении СБНВ.

Это приближение разработано для макроскопически однородных материалов. Проводя деление на ячейки, мы должны выбирать их размер h достаточно большим, чтобы флуктуации распределения узлов в них были бы малыми и все ячейки можно было бы считать одинаковыми. Это требование задает некоторый масштаб h , начиная с которого вещество уже выглядит однородным. Число узлов в ячейках размером h очень велико, и процесс движения электронов по ним будет немарковским. При этом, с одной стороны, задача усложняется при замене марковского процесса немарковским, а с другой — существенно упрощается за счет рассмотрения некоторой эффективной однородной среды.

Вопрос, на который теперь следует ответить, заключается в следующем: при каких условиях и в какой степени потеря информации при такой процедуре усреднения влияет на справедливость физических результатов, получаемых в приближении СБНВ? Чтобы лучше разобраться в этом вопросе, рассмотрим процессы переноса в случае, когда электрон перескакивает с ловушки на ловушку путем возбуждения в зону проводимости. Такая ситуация часто реализуется в полупроводниках с примесями, в которых энергия связи электрона на ловушке может быть сравнимой с температурой. В работе Поллака [4] было показано, что перенос электронов в такой системе вполне адекватно описывается в приближении

СБНВ. Запишем кинетические уравнения для чисел заполнения ловушек f_i и зоны проводимости f_c :

$$\frac{\partial}{\partial t} f_i = f_c w_{ci} - f_i w_{ic}, \quad (3.4a)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} f_c = \sum_i (f_i w_{ic} - f_c w_{ci}). \quad (3.4б)$$

Здесь w_{ci} и w_{ic} — константы скорости переходов из зоны в ловушку i и обратно. Величина w_{ci} отвечает переходу с понижением энергии и не связана с активацией, величина w_{ic} отвечает переходу с повышением энергии и становится малой при достаточно низких температурах ($w_{ci} \gg w_{ic}$). В этом случае можно считать, что

$$\frac{\partial f_c}{\partial t} \approx 0$$

и

$$f_c = \sum_i f_i \frac{w_{ic}}{\sum_j w_{cj}}. \quad (3.5)$$

Подставляя (3.5) в (3.4a), получим

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} \approx \sum_{j \neq i} f_j \frac{w_{jc} w_{ci}}{\sum_k w_{ck}} - f_i w_{ic}. \quad (3.6)$$

Определим константу скорости перескока с ловушки на ловушку как

$$w_{jc} \equiv w_{jc} w_{ci} / \sum_k w_{ck}. \quad (3.7)$$

Тогда, используя равенство

$$\sum_j w_{ij} = w_{ic} \sum_j \frac{w_{cj}}{\sum_k w_{ck}} = w_{ic}, \quad (3.8)$$

получим

$$\frac{\partial f_i(t)}{\partial t} = \sum_j (f_j(t) w_{ji} - f_i(t) w_{ij}). \quad (3.9)$$

Величину w_{ji} в формуле (3.7) можно записать в форме $w_j p_{ij}$, где $w_{ij} = w_0 \exp [-E_j / k_B T]$ — константа скорости активации, а p_{ij} — вероятность того, что носитель, покинув ловушку i , попадает на ловушку j . Нетрудно убедиться, что $0 \leq p_{ij} \leq 1$ и $\sum_j p_{ij} = 1$.

Разделим теперь среду согласно процедуре СБНВ на кубические ячейки. Все ловушки, попавшие в одну ячейку, образуют одну группу. Размер ячейки должен быть не меньше \hbar . Определим вероятность перехода из ячейки I в ячейку J согласно формуле

$$p_{IJ} = \sum_{j \in J} p_{ij}, \quad i \in I. \quad (3.10)$$

Определение (3.10) имеет смысл только в случае, если p_{ij} слабо зависит от i для всех $i \in I$. Тогда величину p_{IJ} можно использовать

в уравнении (2.4). Такая ситуация может иметь место, если вероятность перехода на узел i не зависит от его расположения в пределах ячейки I и переходы внутри группы достаточно редки. Эти условия выполняются, когда средняя длина перехода между ловушками больше размера куба, т.е. $l > h$. Если же $l \ll h$, то носитель может прибыть в ячейку I из некоторой другой ячейки K , причем переход произойдет между ловушками, находящимися вблизи границы раздела ячеек K и I . В начальный период времени после перехода вероятность p_{IJ} велика, если $J = K$, и мала, если $J \neq K$. Если же носитель остается в ячейке I долго, то он может продиффундировать в глубь ее, и тогда p_{IK} уменьшится, а p_{IJ} ($J \neq K$) возрастут. Таким образом, при $l \gg h$ величины p_{IJ} нельзя считать просто числами и следует учитывать их зависимость от времени. Такая ситуация не может быть описана единственной функцией $\psi(t)$, фигурирующей в приближении СБНВ.

Если перескоки электронов с узла на узел происходят через зону проводимости, то средняя длина скачка l порядка средней длины свободного пробега электрона в зоне проводимости относительно его захвата ловушками. Эта величина может быть больше среднего расстояния между ловушками, причем настолько больше, что условие $l > h$ будет выполнено. В этом случае можно ввести функцию распределения вероятностей перескоков $\psi(t)$, и результаты, полученные в § 8.2 в приближении СБНВ, будут справедливы.

Найдем теперь вид функции $\psi(t)$ для переноса электронов с участием зоны проводимости [4, 11–12]. Будем считать, что в начальный момент времени электрон может с равной вероятностью оказаться на любой из ловушек в данной ячейке. Это значит, что мы пренебрегаем зависимостью вероятности w_i от глубины ловушки ϵ_i . Для того чтобы найти функцию $\psi(t)$, нужно усреднить величину

$$w_i \exp[-w_i t], \quad (3.11)$$

где $w_i = w_0 \exp[-E_i/k_B T]$ — константа скорости перехода электрона с ловушки глубиной ϵ_i в зону проводимости по всем значениям w_i :

$$\psi(t) = \int dw p(w) w \exp[-wt]. \quad (3.12)$$

Здесь $p(w)$ — плотность вероятности найти данное значение w . В силу своего определения она связана с плотностью примесных состояний $f(\epsilon) = N_t^{-1} p(\epsilon)$, где N_t — полная концентрация ловушек. Если функция $p(\epsilon)$ не зависит от ϵ , то

$$p(w) \propto w^{-1}.$$

Тогда

$$\psi(t) \propto t^{-1}.$$

Если же имеется зависимость $p(\epsilon)$ от E , то

$$\psi(t) \propto t^{-(1+\alpha)}. \quad (3.13)$$

Выражение для параметра α можно найти с помощью соотношения для плотностей вероятности

$$p(w) = wp[-\ln(w/w_0)]. \quad (3.14)$$

Формула (3.13) получается, если в некотором интервале значений ϵ аппроксимировать функцию (3.14) формулой

$$p[-\ln(w/w_0)] \sim K(w/w_0)^\alpha, \quad (3.15)$$

где K – константа. Тогда

$$\alpha = k_B T \left. \frac{d \ln p(\epsilon)}{d \epsilon} \right|_{\epsilon = -k_B T \ln(t w_0)} \quad (3.16)$$

Можно также отказаться от сделанного выше предположения, что w_{cj} не зависит от ϵ_j . Тогда вместо формулы (3.12) получается

$$\psi(t) = \int d\epsilon p(\epsilon) w_c(\epsilon) w(\epsilon) \exp[-w(\epsilon)t], \quad (3.17)$$

где $w_c(\epsilon) = w_{cj}$. Предполагая, что $w_c(\epsilon)$ зависит от ϵ слабее, чем экспоненциально, получим формулу для α , аналогичную выражению (3.16):

$$\alpha = \left. \frac{d \ln [p(\epsilon) w_c(\epsilon)]}{d \epsilon} \right|_{\epsilon = -k_B T \ln(t w_0)} \quad (3.18)$$

Приведенные выше результаты могут служить доказательством применимости приближения СБНВ для описания дисперсионного транспорта в системах, в которых перенос электрона осуществляется при участии зоны проводимости и может быть в силу этого выполнено условие $l > h$. В то же время в системах, в которых перескок электрона с узла на узел происходит за счет прямого подбарьерного туннелирования без участия зоны проводимости, характерная длина скачка порядка среднего расстояния между ловушками:

$$l \sim (3/4 \pi N_t)^{1/3}. \quad (3.19)$$

Для величины h , характеризующей размер области, которую уже можно считать макроскопически однородной, заведомо выполняется неравенство

$$h \gg (3/4 \pi N_t)^{1/3}. \quad (3.20)$$

В силу этого $h \gg l$, и процедура усреднения СБНВ в этом случае неприменима.

Этот результат представляется нам весьма поучительным. Как известно, в теории неупорядоченных систем достаточно часто применяются те или иные процедуры усреднения. Такой подход требует осторожности и, строго говоря, специального обоснования в каждом случае. Приведенный выше анализ, принадлежащий Поллаку [4], как раз и является таким обоснованием для задач дисперсионного транспорта. Его результат можно сформулировать следующим образом: при выполнении условия $l > h$ система является в некотором смысле "самоусредняющейся", т.е. применение в этом случае процедуры усреднения при формальных расчетах диктуется самой природой физической системы. С другой стороны, при $l \ll h$ ситуация обратная, и применение формального усреднения является "насилием" над физической природой системы.

Несмотря на свою наглядность, этот вывод оспаривался в работе Клафтера и Силби [24], предложивших доказательство справедливости приближения СБНВ в общем случае. Процедура доказательства состоит в том, что вводится усредненная по конфигурациям ловушек функция $\langle P_i(t) \rangle$, характеризующая вероятность найти электрон в узле i , а затем доказываются, что для нее справедливо уравнение типа (2.4). На самом деле мы здесь имеем дело с хорошо известной из формальной логики ошибкой *civulus vitiosus* (порочный круг), когда посылка уже содержит в себе утверждение, которое будет потом доказываться.

Основной вопрос здесь заключается в следующем: можно ли пользоваться усредненной функцией вероятности $\langle P_i(t) \rangle$? Если на этот вопрос уже заранее дан положительный ответ, то после работ [1–3] утверждение, что функция подчиняется уравнению типа (2.4), представляется тривиальным. Утверждение же Поллака [4] состоит в том, что усредненной функцией $\langle P_i(t) \rangle$ можно пользоваться далеко не всегда. Здесь уместно указать на аналогичную проблему в связи с локализацией Андерсона [23]. Этот эффект невозможно получить, если рассматривать только усредненную одночастичную функцию Грина. Приходится либо отказываться от усреднения [23], либо вводить более сложные объекты типа двухчастичной функции Грина (см., например, обзор [25]).

§ 8.4. ПЕРКОЛЯЦИОННАЯ МОДЕЛЬ ДИСПЕРСИОННОГО ТРАНСПОРТА. НЕДИАГОНАЛЬНЫЙ БЕСПОРЯДОК

Если перескоки электрона с узла на узел происходят за счет квантово-механического туннелирования, то аргументация Поллака (см. § 8.3), позволившая обосновать применимость приближения СБНВ для описания процессов переноса в системах с "зонным" механизмом перескоков, не проходит. Действительно, характерная длина скачка в этом случае порядка среднего расстояния между примесями

$$l \sim \left(\frac{4\pi}{3} N_t \right)^{-1/3} \quad (4.1)$$

и, следовательно,

$$h \gg l. \quad (4.2)$$

Неравенство (4.2) следует из очевидного требования, что пространственно однородным можно считать только объем, содержащий большое число узлов. В связи с этим возникает необходимость разработать модель, которая могла бы заменить приближение СБНВ в тех случаях, когда справедливо условие (4.2). Поллак [4] предложил строить такую модель, используя идеи теории протекания. В дальнейшем этот подход применялся также Звягиным [6, 7] при описании начального этапа. И, наконец, наиболее подробно перколяционная модель дисперсионного транспорта была разработана в работах Чекунаева и др. [8, 9], на основе которых написан этот параграф, а также § 8.5. Близкие по духу идеи применялись Коганом и Шкловским [26, 27] при анализе механизма низкочастотного шума в системах с прыжковой проводимостью.

Аморфное вещество рассматривается как среда, в которой случайным

образом распределены центры локализации (ловушки). Избыточные электроны, инжектированные тем или иным способом (см. описание постановки эксперимента в § 8.2), занимают малую долю этих центров и могут совершать туннельные переходы из одного центра в другой. В этом параграфе пренебрежем разбросом энергий связи электронов на ловушках, т.е. будем считать, что энергия электрона в результате скачка не меняется и единственная переменная, характеризующая процесс, — это расстояние r между соседними центрами локализации. Такой беспорядок часто называют недиагональным. В действительности, конечно, энергии связи всегда распределены в некотором интервале $\delta\epsilon$ и сделанное предположение оправдано, если температура настолько высока, что справедливо неравенство

$$k_B T \gg \delta\epsilon. \quad (4.3)$$

Теория дисперсионного транспорта при низких температурах (противоположный знак неравенства) будет рассмотрена в § 8.5, где этот критерий будет сформулирован более точно.

В силу (4.3) энергии электронов на ловушках i и j можно считать совпадающими. Тогда константа скорости туннельного перехода электрона между центрами i и j падает с ростом r как

$$W_{ij} = W_{ji} = \nu \exp \left[-2r/a \right], \quad (4.4)$$

где ν — характерная частота, а a — параметр перекрыwania электронных волновых функций для локализованных состояний i и j . Зависимостью ν и a от i и j мы пренебрегаем.

Характерное время $\tau = W^{-1}$, за которое совершается туннельный переход электрона, экспоненциально зависит от случайного параметра r . По этой причине скорость движения электрона вдоль различных траекторий меняется очень сильно. Здесь под словом траектория понимается цепочка ловушек, которые электрон последовательно посещает, туннелируя из одного локализованного состояния в другое. Если выбрана траектория, вдоль которой соседние ловушки лежат близко друг от друга и характерные времена перескоков малы, то скорость движения электрона вдоль такой траектории сравнительно велика. В то же время можно найти другую траекторию такой же геометрической формы и длины, но с меньшим числом центров. В этом случае характерные расстояния и тем более времена перескоков существенно больше и электрон будет двигаться вдоль такой траектории очень медленно. Скорость его движения может упасть на много порядков.

Совершенно иная ситуация имеет место в среде с упорядоченным расположением узлов (ловушек). Время Δt движения частицы вдоль траектории длиной L определяется формулой

$$\Delta t \sim \tau L/r_0 \quad (4.5)$$

и не зависит ни от геометрической формы, ни от расположения траектории в пространстве. По этой причине движение в упорядоченной среде можно характеризовать универсальным параметром, подвижностью

$$\mu_0 \sim \frac{e\nu r^2}{k_B T} \exp \left[-\frac{2r_0}{a} \right], \quad (4.6)$$

а в силу равноправности всех траекторий поток частиц распределяется по ним равномерно. Возможные неоднородности могут быть связаны только с геометрией образца, начальными условиями или внешними силами. Однако такие неоднородности имеют макроскопический масштаб и, во всяком случае их характерный размер больше h . В неупорядоченной среде (при условии $h \gg l$) вследствие флуктуаций пространственного распределения ловушек имеются "быстрые" и "медленные" траектории. В результате возникает микроскопическая неоднородность распределения тока, масштаб которой меньше h . Электроны движутся главным образом вдоль быстрых траекторий, а медленные траектории практически не дают вклада в ток, образуя застойные области, которые служат источниками и стоками. Ясно, что эта картина не может быть адекватно отражена в рамках приближения СБНВ и для ее описания необходимо применить другой формализм, не использующий (во всяком случае, на существенных начальных этапах анализа) процедуры усреднения. Таким формализмом может служить теория протекания. Она позволяет провести разделение траекторий на быстрые и медленные и научиться описывать процессы диффузии электронов в такой системе.

Чтобы выделить совокупность быстрых траекторий, по которым осуществляется главным образом перенос заряда, мы проведем рассуждения, во многом аналогичные рассуждениям с помощью которых в работах [28–30] (см. также [31]) была вычислена электропроводность сильно неоднородных сред. Пусть в задаче сфер (см., например, [31]) задано некоторое значение r_m . Будем считать, что ловушки, отстоящие друг от друга на расстояние

$$r_{ij} \leq r_m,$$

связаны. В противном случае они не связаны. Назовем траектории, проходящие по связанным узлам, быстрыми, все остальные траектории — медленными. Основной вопрос теперь заключается в том, как выбрать оптимальное значение r_m ? Совершенно ясно, что оно должно превосходить критический радиус протекания:

$$r_m \geq r_c. \quad (4.7)$$

В противном случае все быстрые траектории будут конечными и макроскопический ток по ним будет равен нулю. Он по-прежнему равен нулю, если $r_m = r_c$, поскольку плотность бесконечного кластера в этом случае равна нулю. Конечный ток может возникнуть, если проводить отбор быстрых траекторий исходя из значения $r_m > r_c$. При этом, с одной стороны, с ростом r_m растет плотность бесконечного кластера, что приводит к росту проходящего по нему тока. С другой стороны, носители начинают перескакивать на все большие расстояния и, начиная с некоторого $r_m \geq r_d$, дальнейшее увеличение r_m перестанет существенно влиять на величину тока по бесконечному кластеру. Бесконечный кластер $r_m = r_d$ назовем диффузным кластером (ДК). (В теории прыжковой проводимости сильно неупорядоченных систем его часто называют критической сеткой.) Из его определения следует, что ток электронов, движущихся по нему, практически совпадает с полным током через образец.

Для того чтобы понять, насколько r_d должно превосходить r_c , про-

ведем следующее рассуждение. При данном значении r_m ток, текущий по бесконечному кластеру, можно оценить по формуле

$$J \sim \int_{r_c}^{r_m} f(\xi) \exp \left[-\frac{2\xi}{a} \right] d\xi. \quad (4.8)$$

Функция $f(\xi)$ определяет "плотность траекторий" в бесконечном кластере с $r \leq \xi$. Ясно, что вблизи порога протекания $f(\xi)$ зависит от $(\xi - r_c)/r_c$ по степенному закону с некоторым критическим индексом. Поэтому сходимость интеграла (4.8) определяется экспоненциальным множителем, который характеризует скорость перескоков электронов между ловушками. Отсюда следует, что ДК — это бесконечный кластер, удовлетворяющий критерию связности

$$r_{ij} \leq r_d \approx r_c + a.$$

Таким образом, можно считать, что прыжковая диффузия электронов происходит почти исключительно по ДК. Точность этого утверждения тем выше, чем сильнее зависимость характерного времени перескока электрона от расстояния в области $r_{ij} \sim r_d$. К счастью, в экспериментах по дисперсному транспорту обычно хорошо выполняется условие $a \ll r_c$, и поэтому использование методов теории протекания представляется вполне оправданным.

Прыжковая диффузия электронов происходит почти исключительно по ДК. Он представляет собой сетку с характерным размером ячейки порядка L . Центры локализации, оказавшиеся внутри ячеек, лишь обмениваются электронами с ДК, и по ним не происходит "токового" движения электронов. Такие центры будем называть изолированными (ИЦ). Предлагаемый механизм переноса электрона схематично проиллюстрирован на рис. 8.5. Волнистой сплошной линией показан ДК. Буквами A и B обозначены два произвольных изолированных центра локализации. Если при $t = 0$ электрон находился в ИЦ, то при $t > 0$ он может выйти по кратчайшему пути на центр A' , принадлежащий ДК, и начать двигаться в направлении, указанном тонкой волнистой линией со стрелкой. Достигнув ИЦ B' , электрон может либо продолжать двигаться по ДК, либо покинуть его, перейдя на центр B . В принципе он мог бы протуннелировать непосредственно из A и B или пройти из A в B по траектории, не принадлежащей ДК. Однако такие процессы происходят крайне медленно, и мы ими будем пренебрегать.

Хотя ток определяется главным образом движением носителей по ДК, мы тем не менее не можем полностью пренебречь ролью ИЦ, которые постоянно обмениваются с ДК. Благодаря этому сравнительно медленному процессу они играют роль источников или стоков для электронов, движущихся по ДК. Нам необходимо найти способ формального описания этого процесса. С этой целью введем определение расстояния R от ИЦ до ДК. Среди всех траекторий, ведущих из данного центра I (рис. 8.6, на котором показаны две такие траектории) на какой-либо центр, принадлежащий ДК, выберем траекторию, требующую для своего прохождения наименьшего времени. Далее среди всех прыжков, которые электрон должен совершить, двигаясь вдоль этой минимальной траекто-

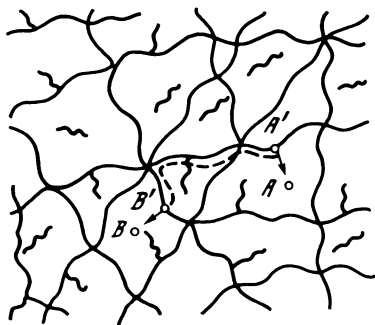


Рис. 8.5. Движение электрона от изолированного центра A к изолированному центру B через диффузионный кластер

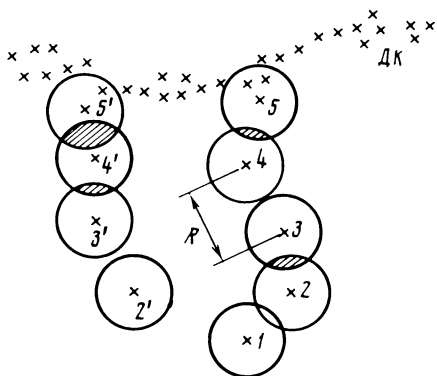


Рис. 8.6. Иллюстрация определения расстояния R от изолированного центра I до диффузионного кластера

рии, выберем самый длинный. Длину этого прыжка мы и назовем расстоянием от ИЦ 1 до ДК. Ясно, что $R > r_d$. В противном случае соответствующий центр сам принадлежит ДК. Кроме того, само определение расстояния R имеет смысл только в том случае, когда скорость обмена между ИЦ и ДК практически полностью определяется выбранным оптимальным прыжком, т.е.

$$W_{ex}(R) \sim \nu \exp[-2R/a]. \quad (4.9)$$

Это, по всей видимости, справедливо в силу экспоненциально сильной зависимости константы скорости туннелирования от расстояния между ловушками при условии $r_d \gg a$.

Рассмотрим теперь процесс обмена электрона между ДК и ИЦ. Оценим, во-первых, число ИЦ $N(R \leq R_0)$, отстоящих от ДК на расстояние, не превышающее R_0 . Все такие ловушки принадлежат бесконечному кластеру с $r_m = R_0$, а центры, удаленные от ДК на расстояние, большее R_0 , не принадлежат этому кластеру. Следовательно,

$$N(R \leq R_0) \propto \left(\frac{R_0 - r_c}{r_c} \right)^\beta, \quad (4.10)$$

где $\beta < 1$ — критический индекс.

Эта оценка справедлива, если $R_0 - r_c \gg a$, а $(R_0 - r_c)/r_c \gg 1$. Тогда число ИЦ в интервале $(R_0, R_0 + dR)$ определяется выражением

$$\frac{dN(R \leq R_0)}{dR} dR_0 \propto \frac{\beta}{r_c} \left[\frac{R_0 - r_c}{r_c} \right]^\beta. \quad (4.11)$$

Если же мы имеем дело с большими расстояниями R , то можно воспользоваться распределением Пуассона. В этом случае число центров,

отстоящих от ДК на расстояние, большее R_0 , определяется формулой

$$N(R \geq R_0) \propto \exp \left[-\frac{4\pi}{3} N_t R_0^3 \right], \quad (4.12)$$

справедливой при условии $R_0 \gg r_c$.

Пользуясь формулой Пуассона, предположим, что при $R \gg r_c$ критическим прыжком, определяющим расстояние от ИЦ до ДК, оказывается первый прыжок с ИЦ. Такой ситуации соответствует одинокая ловушка в объеме с характерным размером R , в котором нет других ловушек. Ситуации, когда критическим оказывается не первый прыжок, соответствует кластер из нескольких ловушек, окруженный со всех сторон пустым пространством. Вероятность найти такой кластер при $R \gg r_c$ крайне мала, и соответствующий вклад в формуле (4.12) не учитывается.

Кинетика обмена электронами между ДК и ИЦ на расстоянии описывается уравнением

$$\frac{dN_i(t)}{dt} = W_{ex}(R_i) [\eta(t) - N_i(t)]. \quad (4.13)$$

Здесь $N_i(t)$ — вероятность обнаружить электрон на ИЦ в момент времени t ; $\eta(t)$ — вероятность найти электрон, на центре, принадлежащем ДК. Строго говоря, нужно было рассматривать вероятности найти электрон на двух центрах i и j , между которыми происходит критический прыжок. Двигаясь в направлении ДК, мы попадаем на центр j , принадлежащий бесконечному кластеру с $r_m < R$. Перемешивание электронов в этом бесконечном кластере происходит за времена, меньшие характерного времени критического скачка. Поэтому мы можем считать, что вероятность N_j найти электрон на центре j практически равна η . То же относится и к перемешиванию электронов в пределах конечного кластера, которому принадлежит центр i . Если число центров в этом кластере равно M , то в качестве константы скорости обмена следует взять величину

$$W_{ex}(R_i) = \frac{\nu}{M} \exp \left[-\frac{2R}{a} \right]. \quad (4.14)$$

(Вывод этой формулы см. в [27].)

Перейдем теперь к выводу уравнения диффузии для электронов, движущихся по ДК в присутствии внешнего электрического поля. Пусть $n(\mathbf{r})$ и $N(\mathbf{r})$ — плотности электронов на ДК и ИЦ соответственно, усредненные в масштабе, большем корреляционной длины L . Уравнение непрерывности имеет вид

$$\frac{\partial}{\partial t} [n(\mathbf{r}, t) + N(\mathbf{r}, t)] = -\frac{1}{e} \operatorname{div} \mathbf{j}, \quad (4.15)$$

где e — заряд электрона. Поскольку ток переносят только электроны, движущиеся по ДК, то ток записывается в виде

$$\mathbf{j} = -e D_0 \nabla n(\mathbf{r}, t) + e \mathbf{E} \mu n(\mathbf{r}, t), \quad (4.16)$$

где

$$D_0 \sim \nu r_d^2 \exp[-2r_d/a], \quad \mu = e D_0 / k_B T$$

— коэффициент диффузии и подвижность электронов на ДК. Подставляя (4.16) в уравнение (4.15), получим

$$\frac{\partial}{\partial t} [n(\mathbf{r}, t) + N(\mathbf{r}, t)] = D_0 \Delta n(\mathbf{r}, t) - \mu E \nabla n(\mathbf{r}, t). \quad (4.17)$$

Чтобы исключить величину $N(\mathbf{r}, t)$ из уравнения (4.17), воспользуемся уравнением обмена электронами между ДК и ИЦ (4.13). Решая это уравнение относительно $N_i(t)$ и усредняя результат по объему Ω с характерным размером, большим L , но меньшим, чем размер образца, получим следующий результат:

$$N(\mathbf{r}, t) = \int_0^t \psi(t - \tau) n(\mathbf{r}, \tau) d\tau + \frac{1}{\Omega} \sum_i N_i(\mathbf{r}, 0) \exp \{-W_{ex}(R_i)t\}, \quad (4.18)$$

где $\psi(t) = \frac{1}{\Omega N_{\text{ДК}}} \sum W_{ex}(R_i) \exp \{-W_{ex}(R_i)t\}$ (см.¹);

$N_{\text{ДК}}$ — плотность центров на ДК.

Подставим (4.18) в (4.17) и найдем уравнение диффузии электронов по ДК:

$$\begin{aligned} \frac{\partial n(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial t} \int_0^t \psi(t - \tau) n(\mathbf{r}, \tau) d\tau - D_0 \Delta n(\mathbf{r}, t) + \mu E \nabla n(\mathbf{r}, t) = -\frac{d}{dt} Q(t); \\ Q(t) = \frac{1}{\Omega N_{\text{ДК}}} \sum_i N_i(\mathbf{r}, 0) \exp [-W_{ex}(R_i)t]. \end{aligned} \quad (4.19)$$

Второй член в левой части уравнения (4.19) описывает обмен электронами между ДК и ИЦ. Член в правой части уравнения имеет то же происхождение и существенно зависит от начального распределения электронов по ИЦ. Остальные слагаемые имеют вид, стандартный для уравнения диффузии. Уравнение (4.19) справедливо при достаточно больших временах:

$$t \gg t_0 \sim \nu^{-1} \exp [2r_d/a],$$

необходимых для перемешивания электронов на ДК. Поведение электрического тока при малых временах рассмотрим отдельно в конце этого параграфа.

Обратимся теперь к стандартной постановке времяпролетных экспериментов, описанной в § 8.2, и решим уравнение (4.19) в этом случае. Предположим, что в начальный момент времени ($t=0$) на некотором расстоянии l_0 от левой обкладки конденсатора (см. рис. 8.1) была созда-

¹Вычисление $\psi(t)$ с помощью распределения (4.12) дает тот же результат, что и в приближении СБНВ (см. формулу (2.34)). Результаты расчета с помощью распределения (4.10), (4.11), справедливые в ограниченном интервале времени, приведены в [8]. Подчеркнем также, что функция $\psi(t)$ играет в двух моделях совершенно разную роль и имеет разный физический смысл.

на некоторая плотность электронов на ДК

$$n(x, t=0) = n_0 \delta(x-l_0)$$

и на ИЦ

$$N(x, t=0) = N_0 \delta(x-l_0).$$

Будем считать начальное распределение электронов по ловушкам хаотичным, тогда уравнение (4.19) примет вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial n(x, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial t} \int_0^t \psi(t-\tau) n(x, \tau) d\tau - D_0 \frac{\partial^2}{\partial x^2} n(x, t) + \\ + E \mu \frac{\partial}{\partial x} n(x, t) = n_0 \psi(x) \delta(x-l_0) \end{aligned} \quad (4.20)$$

с граничными условиями $n(0, t) = n(l, t) = 0$. При выводе правой части уравнения (4.20) мы использовали соотношение

$$N_0/n_0 = N_t/N_{\text{ДК}}.$$

Это уравнение удобно анализировать, перейдя к образу Лапласа функции $n(x, t)$ по переменной t . Тогда, интегрируя решение линейного дифференциального уравнения второго порядка по x в пределах от 0 до l , найдем образ Лапласа зависящего от времени электрического тока:

$$\begin{aligned} J^*(p) = \frac{eE\mu n_0}{lp} \left\{ 1 - \exp[\alpha_1(l-l_0)] \frac{\text{sh}\alpha_2 l_0}{\text{sh}\alpha_2 l} - \right. \\ \left. - \exp[-\alpha_1 l] \frac{\text{sh}\alpha_2(l-l_0)}{\text{sh}\alpha_2 l} \right\}, \end{aligned} \quad (4.21)$$

где $\alpha_1 = E\mu/2D_0$; $\alpha_2 = \sqrt{\alpha_1^2 + \epsilon(p)/D_0}$; $\epsilon(p) = p + p\psi^*(p)$.

К сожалению, нельзя вычислить прообраз Лапласа функции (4.21) и найти временную зависимость электрического тока в общем случае. Однако можно проделать это в некоторых предельных случаях, отвечающих специальным соотношениям параметров, входящих в выражение (4.21). Рассмотрим предел сильного поля: $\alpha_1 l_0 \gg 1$. Поскольку $l \gg l_0$, неравенство $\alpha_2 l_0 \gg 1$ следует автоматически. Пусть $\tau_d \sim l_0^2/D_0$ — время, необходимое частице, чтобы продиффундировать на расстояние l_0 , отделяющее ее от левой, ближней обкладки конденсатора, а $\tau_f \sim l_0/\mu E$ — время, необходимое, чтобы пройти это же расстояние под действием электрического поля E . Тогда условие сильного поля принимает вид $\tau_f \ll \tau_d$. Оно означает, что частица, которую электрическое поле тянет в сторону правой дальней обкладки конденсатора, не может диффузионно попасть на левую обкладку. С другой стороны, $\alpha_2 l \gg 1$, и движение частиц к правой обкладке определяется электрическим полем, а не диффузией.

Можно выделить два характерных временных интервала, в которых должны наблюдаться различные временные зависимости электрическо-

го тока. При временах, меньших времени пролета: $t < (l/l_0)\tau_f$, когда пакет электронов еще не достиг правой обкладки, справедливо неравенство $(\alpha_2 - \alpha_1)l \gg 1$, и мы получаем из (4.21) после обратного преобразования Лапласа

$$J(t) = eEn_0 \mu/l. \quad (4.22)$$

Таким образом, ток пропорционален электрическому полю и практически не зависит от времени. Это отвечает движению пакета электронов во внешнем электрическом поле, сопровождаемом относительно слабым диффузионным размыванием. В этом смысле ситуация мало отличается от движения обычного гауссова пакета.

К моменту времени $t \sim (l/l_0)\tau_f$ пакет электронов достигает правой обкладки конденсатора и более не дает вклада в ток. При $t \gg (l/l_0)\tau_f$ ток обусловлен лишь электронами, которые с самого начала попали на ИЦ на большом расстоянии от ДК и только теперь начали выходить на ДК. Ясно, что сила тока должна быть пропорциональна скорости их выхода. И, действительно, из (4.21) следует, что ток

$$J(t) = en_0 \psi(t) \quad (4.23)$$

зависит от времени и не зависит от электрического поля.

Область применимости уравнения диффузии (4.19) ограничена временами $t > t_0$. При меньших временах ток связан с переходами электронов между близко расположенными центрами ($r_{ij} \ll r_d$). Его величину можно найти с помощью следующих простых рассуждений [32]. Рассмотрим две пары узлов, соединенных вектором r , и будем считать, что на каждой из них имеется по электрону, которые в начальный момент времени расположены так, что в одном случае электрон при перескоке движется по полю, а в другом — против. Тогда мы можем записать уравнения

$$\begin{aligned} \frac{dN_1}{dt} &= -W_{ex}(r)N_1, \\ \frac{dN_2}{dt} &= -W_{ex}(r)N_2 \exp[-eEr/k_B T], \end{aligned} \quad (4.24)$$

где N_i — вероятность того, что переход электрона в паре i еще не произошел. При достаточно малых значениях r ($eEr/k_B T \ll 1$) можно найти сумму токов перехода в этих двух парах, а затем произвести усреднение по направлению и величине вектора r .

Поскольку основной вклад в ток дают пары с малыми значениями r , их плотность N_0 можно считать не зависящей от r . Тогда для суммарного тока получается выражение

$$j \approx \frac{4}{3} \frac{e^2 EN_p}{k_B T} \left(\frac{a}{2} \right)^5 \frac{\ln^4 vt}{t}. \quad (4.25)$$

Более подробно временная зависимость тока на начальном этапе рассматривалась Звягиным [6, 7], который применил методы теории протекания, чтобы иметь возможность учесть вклад в ток электронов, успевших при $t < t_0$ совершить много "быстрых" ($r < r_d$) прыжков.

§ 8.5. ПЕРКОЛЯЦИОННАЯ МОДЕЛЬ ДИСПЕРСИОННОГО ТРАНСПОРТА. ДИАГОНАЛЬНЫЙ БЕСПОРЯДОК

Перколяционная модель дисперсионного транспорта, изложенная в § 8.4, учитывала только недиагональный беспорядок, обусловленный разбросом расстояний между центрами локализации электронов. Диагональный беспорядок, т. е. разброс энергий связи электронов на центрах, не учитывался. В результате возникла картина, которая несет в себе черты как гауссова, так и дисперсионного транспорта. При временах, меньших времени пролета, ток остается постоянным, что отвечает гауссову случаю. Однако при временах, больших времени пролета, поведение тока отличается от экспоненциального, как должно было бы быть при гауссовом транспорте. В то же время в большинстве случаев дисперсионный характер транспорта электронов при всех временах достаточно четко виден в экспериментах, проведенных на хороших диэлектриках, где электроны переходят с центра на центр исключительно туннельным образом.

В этом параграфе рассматривается перколяционная модель дисперсионного транспорта для систем с недиагональным беспорядком, в которой существенную роль играет разброс энергий связи электронов. Ясно, что такой разброс всегда существует и может сказаться на диффузии электронов, если температура мала по сравнению с его характерным масштабом. И только при достаточно высоких температурах может реализовываться ситуация, разобранный в § 8.4. В работах [33–35] задача решалась путем численного моделирования (см. также обзор [20]). Однако, как мы увидим ниже, основные результаты могут быть получены аналитически [9].

Диффузия электронов по центрам локализации с энергиями связи, распределенными в некотором интервале значений, сильно отличается от диффузии в системах с чисто недиагональным беспорядком. В этом случае необходимо следить не только за пространственным положением электрона, но и за его энергией. Диффузия в этом смысле становится четырехмерной. Распределение энергий связи можно характеризовать плотностью состояний $f(\epsilon)$ в некотором конечном интервале значений $(-\epsilon_b, +\epsilon_b)$. Будем для простоты рассматривать симметричное распределение с одним максимумом при $\epsilon = 0$ (рис. 8.7, *a*). На первый взгляд может показаться, что основной вклад в ток дадут электроны, движущиеся по центрам с энергией вблизи максимума плотности состояний или же вблизи максимума распределения электронов (см., например, [36]). На самом деле это не всегда так.

Рассмотрим область низких температур и достаточно больших времен, когда можно считать, что электроны локально термализованы, т. е. вероятность обнаружить электрон на данном центре зависит от его энергии в соответствии с распределением Больцмана. (Строгие критерии будут выведены ниже.) В области ниже максимума $f(\epsilon)$ при понижении энергии ϵ , с одной стороны, уменьшается плотность центров локализации и соответственно увеличивается расстояние между ними, что приводит к уменьшению подвижности электронов по таким центрам. С другой стороны, заселенность этих центров возрастает. Конкуренция этих двух противодействующих факторов определяет ту область энергий, с которой связан основной вклад в ток. Разумеется, это рассуждение имеет смысл только при достаточно

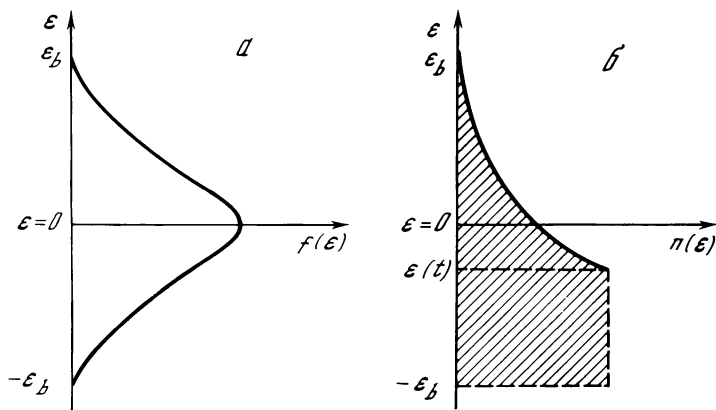


Рис. 8.7. Распределение энергий связи на узлах (а) и зависимость вероятности обнаружить электрон на узле от его энергии связи (б) в момент времени t . Электроны выше уровня $\epsilon(t)$ термализованы

низких температурах, когда перескоки электронов с центра на центр с большим увеличением энергии маловероятны.

Проанализируем этот вопрос подробнее. Для этого рассмотрим полосу шириной Δ вблизи некоторой энергии ϵ . Электроны, двигающиеся по центрам, попавшим в эту полосу, дают вклад в ток, который определяется формулой

$$j(\epsilon) = e E \mu f(\epsilon) n_0 \Delta(\epsilon) \exp[-\beta(\epsilon + \epsilon_b)], \quad (5.1)$$

где

$$\mu = e R^2(\epsilon) \beta \nu \exp[-2R(\epsilon)/a - \beta \Delta], \quad \beta = 1/k_B T, \quad (5.2)$$

— подвижность электронов, совершающих перескоки на расстояние $R(\epsilon)$ с изменением энергии на величину Δ ; $n_b \exp\{-\beta(\epsilon + \epsilon_b)\}$ — число электронов на центрах с энергией ϵ . Величины $R(\epsilon)$ и $\Delta(\epsilon)$ можно найти с помощью рассуждений, аналогичных тем, что проводятся при выводе закона Мотта [36] (см. также [31]). Среднее расстояние между центрами с энергией в интервале $(\epsilon - \Delta/2, \epsilon + \Delta/2)$ есть

$$R^3(\epsilon) \sim f(\epsilon) \Delta(\epsilon). \quad (5.3)$$

Подставляя (5.3) в (5.2) и минимизируя показатель экспоненты, найдем

$$\begin{aligned} R(\epsilon) &\sim a (\beta/f(\epsilon) a^3)^{1/4}, \\ \beta \Delta(\epsilon) &\sim (\beta/f(\epsilon) a^3)^{1/4}. \end{aligned} \quad (5.4)$$

Эти значения расстояния между центрами и изменения энергии характеризуют прыжки, которые главным образом совершает электрон с энергией ϵ . Прыжки с другими значениями R и Δ маловероятны и не влияют существенно на подвижность. Однако мы еще не определили ту энергию ϵ , с которой связан основной вклад в ток. Для этого подставим (5.4) и (5.2) в формулу (5.1) и найдем ток, переносимый электронами, движущимися по

центрам с энергией в интервале $(\epsilon - \Delta/2, \epsilon + \Delta/2)$:

$$j(\epsilon) \approx e^2 n_b E (\beta^3/a)^{1/4} \nu \exp \left[\frac{1}{4} \ln f(\epsilon) - g(\beta/f(\epsilon) a^3)^{1/4} - \beta(\epsilon + \epsilon_b) \right], \quad (5.5)$$

где g — численный множитель порядка единицы.

Минимизируя показатель экспоненты в (5.5), получим уравнение

$$(f'/4f) [1 + 2\beta\Delta] = \beta, \quad (5.6)$$

решение которого определяет ту оптимальную энергию ϵ_{opt} , с которой и связан основной вклад в ток. При достаточно низких температурах ($f'/f \ll \beta$) единицей в квадратных скобках в (5.6) можно пренебречь. Если при этом аппроксимировать плотность состояний в интересующей нас области энергий функцией

$$f(\epsilon) = (N_t/2 k_B T_0) \exp [-|\epsilon|/k_B T_0], \quad (5.7)$$

то решение уравнения (5.6) примет вид

$$\epsilon_{opt} = -3 k_B T_0 \ln (TR_{cp}/T_0 a), \quad (5.8)$$

где $R_{cp} \approx (4\pi N_t/3)^{-1/3}$ — среднее расстояние между центрами.

Подставив (5.8) в (5.5), найдем выражение для тока, переносимого электронами, движущимися по центрам с энергиями в полоске

$$(\epsilon_{opt} - \Delta/2, \epsilon_{opt} + \Delta/2):$$

$$j(\epsilon_{opt}) \approx \frac{e^2 n_b E \nu}{a k_B T_0} \exp \{ -\beta [\epsilon_b + \epsilon_{opt}(T)] - 4\beta k_B T_0 \}. \quad (5.9)$$

Этот результат описывает температурную зависимость тока в системе, в которой поддерживается малая постоянная локальная плотность электронов, и представляет собой обобщение закона Мотта [36] на случай невырожденного электронного газа в системе с переменной плотностью состояний. Температурная зависимость тока подчиняется активационному закону с зависящей от T энергией активации.

Решение (5.8) справедливо при температурах, которым отвечает значение ϵ_{opt} , лежащее как вдали от максимума, так и вдали от нижней границы плотности состояний: $-\epsilon_b < \epsilon_{opt} < 0$. С ростом температуры ϵ_{opt} будет приближаться к нулю, и при

$$T/T_0 > a/2R_{cp} \quad (5.10)$$

ток потечет главным образом по центрам с энергиями вблизи максимума плотности состояний. При этом формулой (5.7) пользоваться нельзя, но в этой области энергий, где $f'(\epsilon) = 0$, плотность состояний можно считать постоянной. Тогда из (5.5) получаем

$$j \propto n_b \exp [-\beta \epsilon_b], \quad (5.11)$$

т. е. величина тока определяется активацией на уровень $\epsilon \approx 0$. Эта ситуация сохраняется при любых температурах, удовлетворяющих неравенству (5.10), поскольку электроны, движущиеся по центрам с большими положительными энергиями выше максимума $f(\epsilon)$, дают малый вклад в ток из-за малой плотности таких центров.

До сих пор мы обсуждали стационарный режим, когда в системе поддер-

живается постоянная локальная плотность электронов, которые уже успели термализоваться. Однако во времяпролетных экспериментах ситуация, во всяком случае в начальный период времени, иная. Инжектированные электроны равномерно заселяют центры локализации независимо от их энергии. Соответственно вначале основной вклад в ток дают электроны, двигающиеся по центрам с $\epsilon \sim 0$, т. е. вблизи максимума плотности состояний.

При высоких температурах эта ситуация со временем не меняется, поскольку при этом $\epsilon_{opt} \sim 0$. Однако при более низких температурах ($T/T_0 < a/2R_{cp}$) уровень, по которому течет ток, должен будет со временем понижаться, пока не достигнет своего стационарного значения $\epsilon \sim \epsilon_{opt}$. При временах t , когда этот процесс еще не закончился, имеется некоторая энергия $\epsilon(t) > \epsilon_{opt}$, отвечающая уровню протекания тока. Выше этого уровня находится область энергий, в которой термализация уже произошла, ниже — область, где заселенность центров по-прежнему слабо зависит от их энергии (см. рис. 8.7, б).

Зависимость $\epsilon(t)$ можно найти с помощью следующих простых соображений. Вероятность того, что электрон, находящийся на центре с энергией ϵ , перейдет на другой центр с меньшей энергией можно оценить по формуле

$$W(\epsilon) = \nu \exp [-(4\pi N(\epsilon) a^3/3)^{1/3}], \quad (5.12)$$

где $N(\epsilon) = N_t \int_{-\epsilon_b}^{\epsilon} f(\epsilon) d\epsilon$ — число центров с энергией, меньшей ϵ . Ясно, что термализация электронов на центрах с данной энергией произойдет за времена

$$t \approx W^{-1}(\epsilon). \quad (5.13)$$

Разрешая уравнение (5.13) относительно $\epsilon(t)$, найдем искомую зависимость, которая для плотности состояний типа (5.7) имеет вид

$$\epsilon(t) = -3kT_0 \ln [a/2R_{cp}] \ln(\nu t). \quad (5.14)$$

Наконец, сравнивая (5.14) с (5.8), найдем, что уровень $\epsilon(t)$ достигает ϵ_{opt} за время

$$t_\theta \approx \nu^{-1} \exp [-\beta k_B T_0], \quad (5.15)$$

которое можно считать характерным временем локальной термализации.

Временную зависимость тока в начальный период $t < t_\theta$ можно найти так же, как и в случае чисто диагонального беспорядка. Ток в этом случае определяется переходами электронов между близко расположенными парами центров и описывается формулой типа (4.31). Однако теперь вместо $r_d \sim R_{cp}$ должно фигурировать среднее расстояние между центрами в оптимальной полоске $r_{dopt} \sim a\beta k_B T_0$. Соответственно продолжительность начального периода характеризуется не временем t_0 , а большим временем t_θ .

При больших временах ($t > t_\theta$) уровень термализации электронов $\epsilon(t)$ опускается ниже уровня ϵ_{opt} , по которому теперь в основном течет ток. Процесс дальнейшей термализации происходит теперь уже путем обмена электронами между центрами, лежащими ниже ϵ_{opt} , через промежуточный этап их возбуждения на уровень ϵ_{opt} . Чтобы описать этот процесс,

рассмотрим совокупность центров $s \in (\epsilon_{opt} - \Delta/2, \epsilon_{opt} + \Delta/2)$. Воспользовавшись рассуждениями, проведенными в § 8.4, мы можем сформировать из этих центров ДК. Ситуация с ИЦ теперь, однако, более сложная, чем в случае систем с чисто недиагональным беспорядком, поскольку имеются изолированные центры двух типов: одни отделены от ДК, как и ранее, пространственно, а другие, лежащие вне оптимальной полосы, — энергетически.

Вывод уравнения диффузии в такой системе проводится так же, как в § 8.4. Единственное отличие состоит в том, что вместо уравнения (4.13), описывающего кинетику обмена электронами между ИЦ и ДК, нужно записать два уравнения. Одно из уравнений описывает обмен электронами с ИЦ, энергии которых лежат в оптимальной полоске $|\epsilon_i - \epsilon_{opt}| < \Delta/2$:

$$\frac{\partial N_i(t)}{\partial t} = \nu \exp \left[-\frac{2R_i}{a} \right] \{ N_i(t) - \eta(t) \exp [\beta \Delta] \}, \quad (5.16)$$

где R_i — расстояние от i -го центра до ДК, определенное в § 8.4. Второе уравнение описывает обмен с ИЦ, лежащими вне этой полоски $|\epsilon_i - \epsilon_{opt}| > \Delta/2$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial N_i(t)}{\partial t} &= -\bar{W} \{ N_i(t) - \eta(t) \exp [\beta |\epsilon_i - \epsilon_{opt}|] \}, \\ \bar{W} &= \nu \exp [-2\bar{R}_{\text{ДК}}/a - \beta (\epsilon_{opt} - \epsilon_i)], \end{aligned} \quad (5.17)$$

где $\bar{R}_{\text{ДК}} \sim [(4\pi/3)N_{\text{ДК}}]^{-1/3}$ — среднее расстояние между центрами на ДК. Нетрудно убедиться, что это уравнение описывает установление термодинамического равновесия между изолированным центром и центрами на оптимальной полоске.

Уравнение (5.17) записано исходя из следующих соображений. Рассматриваются низкие температуры, когда бозе-максвелловская экспонента падает с ростом ϵ быстрее, чем возрастает плотность состояний. Поэтому можно пренебречь вкладом ИЦ с $\epsilon_i \gg \epsilon_{opt}$. Плотность центров с $\epsilon_i \ll \epsilon_{opt}$ существенно меньше плотности центров на ДК, поэтому характерное расстояние между ИЦ с $\epsilon_i \ll \epsilon_{opt}$ и центрами, принадлежащими ДК, определяется средним расстоянием между центрами на ДК. Наконец, в формуле (5.17) предполагается, что перескок с ИЦ на центр, принадлежащий ДК, происходит непосредственно, а не через какой-либо промежуточный центр. Как показано в работе [9], учет процессов с участием промежуточных центров может привести к поправкам только в предэкспоненциальных множителях.

В результате опять получится уравнение диффузии с источниками типа (4.19). Отличие будет заключаться в том, что функции $Q(t)$ и $\psi(t)$ содержат теперь два слагаемых. В первое слагаемое дают вклад центры с энергией, лежащей в оптимальной полоске. Их появление связано с недиагональным беспорядком, который подробно обсуждался в § 8.4. В этом случае справедливо равенство

$$-\frac{dQ_n(t)}{dt} = \psi_n(t),$$

которое позволяло перейти от уравнения (4.19) к уравнению (4.20).

Появление второго слагаемого связано с диагональным беспорядком, т. е. разбросом энергий связи электронов на изолированных центрах, и в него дают вклад центры с энергией, меньшей ϵ_{opt} . В этом случае

$$-\bar{W}Q_d(t) = \psi_d(t), \quad (5.18)$$

а выражение для $Q_d(t)$ определяется интегралом

$$Q_d(t) = \int d\epsilon f(\epsilon) \exp \{ -\bar{W}t \exp [\beta(\epsilon - \epsilon_{opt})] \}. \quad (5.19)$$

Не останавливаясь подробно на вычислении этого интеграла, которое было проведено в работе [9], приведем лишь конечный ответ, полученный для плотности состояний типа (5.7):

$$Q_d(t) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} e^{\epsilon_{opt}/k_B T_0} (T/T_0)^{T/T_0 - 1/2} (\bar{W}t)^{-T/T_0}. \quad (5.20)$$

Аналогичное выражение будет получаться и для других функций $f(\epsilon)$, удовлетворяющих условию $\beta f'/f \gg 1$ при тех значениях $\epsilon \sim \epsilon_0$, где набирается интеграл (5.19). При этом в (5.20) будет фигурировать характерная температура

$$k_B T_0 \sim f(\epsilon)/f'(\epsilon) |_{\epsilon \sim \epsilon_0},$$

которая логарифмически слабо зависит от времени, поскольку от времени зависит величина ϵ_0 (см. § 8.3).

Если теперь сравнить выражения для $\psi_n(t)$ и $\psi_d(t)$, отвечающие соответственно вкладу недиагонального и диагонального беспорядков, то нетрудно убедиться, что при низких температурах ($T < T_0$) вкладом недиагонального беспорядка можно пренебречь. При высоких температурах ($T > T_0$) ситуация будет обратной и определяющим будет вклад недиагонального беспорядка, т. е. реализуется ситуация, рассмотренная в § 8.4.

Возвращаясь к исследованию области низких температур, мы можем решить уравнение диффузии (4.19) и найти выражение для электрического тока в стандартном времяпролетном эксперименте, которое отличается от выражения (4.22) только видом функций Q и ψ .

При временах, меньших времени пролета, выражение для тока принимает вид

$$j(p) = \frac{e E \mu n_0}{l} \frac{2 - p Q_d^*(p)}{p (1 + \psi_d^*(p))}. \quad (5.21)$$

Образ Лапласа функции $\psi_d(t)$ можно найти при малых p с помощью тауберовой теоремы (см., например, [22])

$$\psi^*(p) = \Gamma(1 - T/T_0) (T/T_0)^{T/T_0 - 1/2} (p/\bar{W})^{T/T_0 - 1}, \quad (5.22)$$

$\Gamma(x)$ — гамма-функция Эйлера. Из (5.22) видно, что при $p < \bar{W}$ (это неравенство выполняется, если $t > t_0$) величина $\psi_d^*(p)$ возрастает и становится больше единицы, в то же время величина $p Q_d^*(p)$ падает и становится меньше единицы. Поэтому обратное преобразование Лапласа, которое также проводится с помощью тауберовой теоремы, дает для (5.21)

$$j(t) = \frac{e E \mu}{\pi l} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1/2 - T/T_0} (\bar{W}t)^{T/T_0 - 1} \sin \frac{\pi T}{T_0} \quad (5.23)$$

При временах, больших времени пробега

$$j(p) = en_0 (2 - pQ_d^*(p)).$$

В этом случае малой величиной $pQ_d^*(p)$ нельзя пренебрегать по сравнению с двойкой, поскольку при обратном преобразовании Лапласа не зависящее от p слагаемое дает $\delta(t)$, и поведение тока на больших временах определяется как раз этой малой поправкой:

$$j(t) = en_0 \bar{W} (T/T_0)^{T/T_0 + 1/2} (\bar{W}t)^{-1 - T/T_0}. \quad (5.24)$$

Таким образом, рассматривая модель, сильно отличающуюся от модели СБНВ, и применяя совершенно иной формальный подход, мы тем не менее пришли к выводу, что ток зависит от времени по закону (ср. с формулой (4.28))

$$j(t) \propto \begin{cases} t^{-(1-\alpha)}, & t < t_\tau, \\ t^{-(1+\alpha)}, & t > t_\tau, \end{cases} \quad (5.25)$$

где $\alpha = T/T_0$. То же самое значение показателя α получится, если в формулу (3.16) подставить плотность состояний (5.7). Такое совпадение на самом деле не удивительно. Несмотря на ряд серьезных различий в постановке задачи в перколяционной модели и в модели СБНВ, в них имеется также ряд аналогий. В обоих случаях необходимо учитывать дисперсию энергий связи электронов на центре. В случае модели СБНВ это продиктовано необходимостью обосновать ее применимость (см. обсуждение в § 8.3). В перколяционной модели без учета дисперсии не удастся адекватно описать временную зависимость тока при временах, меньших времени пролета.

В обеих моделях выделена область энергий, где происходит перенос электронов. В модели СБНВ — это зона проводимости, в которую возбуждаются электроны с ловушек. В перколяционной модели — это центры с энергией, лежащей в оптимальной полоске, которые формируют ДК. Одновременно видно и различие этих моделей. Во-первых, характер температурной зависимости подвижности электронов в зоне проводимости и оптимальной полоске совершенно разный. Электроны в зоне проводимости квазисвободны, и их подвижность определяется рассеянием на фононах или дефектах. Движение электронов по оптимальной полоске осуществляется за счет туннельных переходов с центра на центр; соответствующая подвижность вычислялась в этом параграфе. Наиболее ярко различие проявляется в системах с чисто недиагональным беспорядком. Модель СБНВ приводит к дисперсионному транспорту как при $t < t_\tau$, так и при $t > t_\tau$, в то время как перколяционная модель — только при $t > t_\tau$.

Кроме того, высокотемпературный предел для двух моделей совершенно разный. В модели СБНВ происходит возбуждение электронов в зону проводимости, где транспорт становится чисто гауссовым. В то же время в перколяционной модели с повышением температуры оптимальная полоска смещается ближе к максимуму плотности состояний и уширяется. В пределе получается система, описанная в § 8.4, в которой основную роль играет недиагональный беспорядок. При этом транспорт электронов сохраняет во многих отношениях свой негауссов характер. Наряду с этим

в [9] было отмечено, что при

$$T_0 > T > T_0 a/2 R_{cp}$$

и

$$t_r < t < \nu^{-1} \exp [(T/T_0)^{1/2} (2 R_{cp}/a)^{3/2}]$$

частично реализуется ситуация чисто недиагонального беспорядка. В этом случае в формуле (5.25) следует считать, что

$$\alpha = (a/2 R_{cp})^3 \ln^2 \nu t.$$

В заключение сравним области применимости двух рассмотренных в этой главе моделей транспорта электронов в неупорядоченных системах.

Модель СБНВ, по-видимому, справедлива для полупроводников со сравнительно узкой шириной запрещенной зоны. В этом случае электроны двигаются по центрам, у которых энергии связи могут быть сравнимы или даже меньше комнатной температуры. В диэлектриках энергия связи электронов на дефектах, как правило, атомного масштаба и тепловое возбуждение электронов в зону проводимости практически невозможно. Тогда следует, конечно, пользоваться перколяционной моделью. Для того, чтобы модель СБНВ была бы справедливой, должны быть выполнены следующие условия. С одной стороны, средняя энергия связи электронов ϵ и разброс этой энергии $\delta \epsilon$ должны быть больше температуры:

$$\bar{\epsilon}, \delta \epsilon > k_B T,$$

в противном случае все электроны будут возбуждены в зону проводимости (если $\epsilon < k_B T$) или дисперсия характерных времен активации будет слишком малой (если $\delta \epsilon < k_B T$). С другой стороны, активация в зону проводимости должна быть более вероятной, чем прямое туннелирование между центрами, т. е.

$$k_B T > \bar{\epsilon} a/2 R_{cp}.$$

В противном случае начнется прыжковая проводимость и нужно будет воспользоваться перколяционной моделью. Таким образом, мы видим, что имеется ограниченный интервал температур, в котором справедлива модель СБНВ. Этот интервал, вообще говоря, может и не существовать. Например, в легированных полупроводниках, в которых разброс энергий связи обусловлен только перекрытием электронных волновых функций, т. е.

$$\delta \epsilon \sim \bar{\epsilon} \exp [-2 R_{cp}/a],$$

оба условия не могут быть выполнены одновременно.

Однако в аморфных системах разброс энергий связи может быть большим и у модели СБНВ будет иметься широкая область применимости. Системы с большими значениями $\delta \epsilon$ представляют особый интерес (например, аморфный SiH [37]). В них имеется край подвижности ϵ_m (см. § 1.6) и роль зоны проводимости играют делокализованные состояния, лежащие выше него: $\epsilon > \epsilon_m$. Роль ловушек будут играть локализованные состояния, лежащие при меньших энергиях: $\epsilon < \epsilon_m$. При достаточно низких температурах, когда $\epsilon_{opt} < \epsilon_m$, транспорт электронов будет происхо-

доть согласно перколяционному механизму. С ростом температуры ϵ_{opt} будет сдвигаться в область более высоких энергий, и при $\epsilon_{opt} > \epsilon_m$ возникает ситуация, отвечающая модели СБНВ. Из сравнения двух энергий можно найти температуру перехода [9]

$$T_m \sim T_0 \exp [\epsilon_m / 3 k_B T_0].$$

При этой температуре прыжковая проводимость сменяется на зонную и на графике зависимости логарифма подвижности электронов от температуры должен наблюдаться излом.

Глава 9

ТУННЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ ЗАХВАТА ЭЛЕКТРОНА

В девятой главе рассматриваются основные представления о реакциях захвата электронов, осуществляемых за счет туннельных переходов. После краткого изложения истории вопроса и постановки основных задач, с которыми мы сталкиваемся в этой области, обсуждаются различные приближения, используемые при анализе одностадийных туннельных реакций захвата электрона.

Изучается влияние электрического поля, меняющего форму потенциального барьера, на кинетику захвата электронов.

Обсуждаются диффузионно-контролируемые реакции захвата. Рассматривается ситуация, характерная для жидкостей, когда возможна обычная диффузия как доноров, так и акцепторов наряду с прямым туннельным переходом электронов между ними.

Исследуется захват электронов, блуждающих по регулярной решетке со случайно расположенными центрами захвата, когда кинетика на больших временах определяется относительно редкими флуктуациями пространственного распределения центров захвата.

Рассматривается более общий случай прыжковой диффузии электронов по системе случайно расположенных центров, часть из которых является центрами захвата.

§ 9.1. ВВЕДЕНИЕ

В этой главе займемся изучением класса явлений, связанных с туннельным переносом электронов и во многом близких предмету предыдущей главы — дисперсионному транспорту электронов. Речь пойдет о процессах захвата электронов на ловушки, достаточно глубокие для того, чтобы "выключить электроны из игры". Строго говоря, такие процессы всегда имеют место и при дисперсионном транспорте. Однако при этом они считаются побочными, и экспериментаторы предпринимают все необходимые усилия, чтобы свести их к минимуму. Теперь же мы, наоборот, сконцентрируемся на их исследовании и будем специально подбирать условия, при которых захват электронов играет определяющую роль.

Изучение таких процессов представляет принципиальный интерес для многих проблем химии и биохимии. Действительно, окислительно-восста-

новительная реакция сопровождается переносом электрона между реагентами. Как правило, такой перенос происходит при непосредственном контакте молекул, когда расстояние между ними равно сумме их газокинетических или кристаллографических радиусов. Однако в твердых телах при низких температурах, когда непосредственный контакт реагентов из-за их малой диффузионной подвижности становится маловероятным, определяющими могут оказаться процессы переноса электрона на большие расстояния, достигающие до нескольких десятков ангстрем.

Одним из первых примеров такого рода было наблюдение переноса электрона в сравнительно сложной биологической системе — от цитохрома С к окисленной форме хлорофилла в бактерии *Chromatium D* [1] в широком интервале температур: 4,2–300 К. Константа скорости этого процесса не зависела от температуры при $T < 130$ К и подчинялась активационному закону при более высоких температурах. Кажущееся очевидным объяснение, что низкотемпературная область обусловлена туннельным переносом электрона, а высокотемпературная — активационным, оказалось не вполне точным. На самом деле во всей температурной области имеет место туннельный перенос электронов, поскольку для столь легкой частицы температура туннелирования T_t [2] достигает нескольких тысяч градусов. Для понимания температурной зависимости константы скорости переноса электрона потребовалось привлечь представления об электронно-ядерных переходах [3–5]. Подробнее мы остановимся на этом вопросе в следующей главе.

Для подробного и тщательного изучения реакций переноса электрона удобнее пользоваться более простыми химическими системами, как это делается во многих лабораториях разных стран начиная с середины шестидесятых годов [6–12]. К настоящему времени появились многие десятки, если не сотни, экспериментальных работ на эту тему. Подробное обсуждение их результатов было несколько лет назад дано в обзоре Замаараева и Хайрутдинова [13].

Все эксперименты по изучению захвата электрона, по сути дела, однотипны. Образец, представляющий собой, как правило, аморфный или поликристаллический диэлектрик, подвергается при низких температурах воздействию света или более жесткого излучения. Возбуждаемые при этом электроны начинают двигаться по образцу. Через некоторое время они термализуются и локализуются на каких-либо ловушках, которые всегда имеются в достаточном количестве в неупорядоченном веществе. В результате в образце создается некоторая концентрация потерявших электрон молекул (или атомов) и захвативших электрон структурных ловушек. Их наличие можно регистрировать, например, по сигналу ЭПР, если потеря или захват электрона приводят к образованию парамагнитных центров. В дальнейшем электроны e_{tr} могут совершить туннельный переход и вернуться на те центры, с которых они были возбуждены. Константа скорости туннельного перехода определяется формулой

$$W(r) = \nu \exp [-2r/a] . \quad (1.1)$$

Снимая кинетические кривые процесса обратного захвата электронов, можно найти такие важные характеристики элементарного акта, как час-

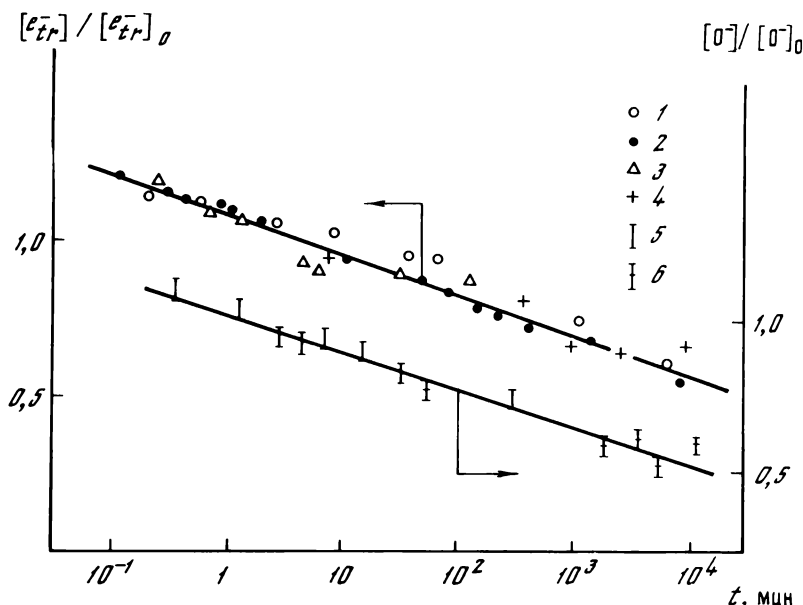


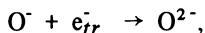
Рис. 9.1. Кинетические кривые уменьшения концентрации e_{tr}^- и O^- в стеклообразном водном растворе 10 M NaOH

e_{tr}^- : 1 — β -радиолиз, доза $3 \cdot 10^{19}$ эВ/см³, $T = 77$ K; 2 — β -радиолиз, доза $3,6 \cdot 10^{20}$ эВ/см³, $T = 77$ K; 3 — β -радиолиз, доза $1,2 \cdot 10^{20}$ эВ/см³, $T = 120$ K; 4 — γ -радиолиз, доза $1,2 \cdot 10^{20}$ эВ/см³, $T = 120$ K;

O^- : 5 — β -радиолиз, доза $1,2 \cdot 10^{20}$ эВ/см³, $T = 77$ K; 6 — γ -радиолиз, доза $1,2 \cdot 10^{20}$ эВ/см³, $T = 77$ K

тоту ν , радиус локализации электрона a , а также среднее расстояние r , на которое электрон туннелирует.

Первым процессом, для которого было экспериментально доказано, что электрону действительно приходится туннелировать на значительное расстояние, была реакция переноса захваченного электрона e_{tr}^- к аниону O^- [10]. Захваченные электроны создавались в 10 M растворе NaOH в H_2O при 77 K в процессе его облучения электронами с энергией 4,5 МэВ. Временной ход концентрации захваченных электронов $n(t)$, которая падает за счет обратного захвата электронов в процессе реакции



регистрировался по сигналу ЭПР при различных температурах. По ширине линий ЭПР оценивалось среднее расстояние между e_{tr}^- и O^- , которое превосходило 14 Å. Этот факт наряду с наблюдавшейся независимостью скорости процесса от температуры (температурное плато) убедительно свидетельствует в пользу туннельного характера переноса электрона.

Кинетические кривые для концентрации e_{tr}^- подчинялись закону (рис. 9.1)

$$n(t)/n(t_0) = 1 - M \lg(t/t_0), \quad (1.2)$$

где $n(t_0)$ — концентрация e_{tr}^- в некоторый момент времени t_0 , принимае-

мый за начало отсчета. Логарифмический закон (1.2) объяснялся в работе [10] (см. также [14]) разбросом расстояний у разных пар реагирующих частиц. Благодаря этому процесс характеризуется не одной константой скорости, а широким спектром констант и, следовательно, широким спектром характерных времен. По этой причине кинетику процессов такого типа стали называть полихронной.

Работа [10] послужила прообразом большого числа работ, появившихся в печати за прошедшие с тех пор годы. В обзоре [13] приведена сводка результатов, полученных в экспериментах, в которых в твердую матрицу специально вводились молекулы каких-либо соединений, с которых затем возбуждались электроны. При обратном захвате они служили в качестве акцепторов. В работах [15, 16] специально вводились также и молекулы, захватывающие возбужденные электроны.

Обычно реакцию обратного захвата электронов при низких температурах рассматривали как одностадийный процесс, что позволило успешно проинтерпретировать многочисленные экспериментальные данные по низкотемпературному захвату электронов в стеклах [9–21]. В рамках представлений об одностадийном переходе электрона предполагается, что процесс происходит за счет однократного туннельного перехода от ловушки (донора) к акцептору (т.е. к молекуле, с которой он был возбужден). Возможность многостадийного процесса, при котором электрон на пути от донора к акцептору совершает несколько туннельных переходов и посещает другие ловушки, при таком подходе исключается.

Проблема многостадийного туннельного захвата электронов стала привлекать все больше внимания. Число экспериментальных фактов, указывающих на возможность туннельной диффузии электрона на пути от донора к акцептору, пока невелико. Укажем в качестве примера сдвиг спектра поглощения в фиолетовую сторону в *l*-пропанолe, облученном электронами при 77 К [22] (см. также [23]). Этот сдвиг, вероятно, объясняется тем, что по мере приближения электрона к заряженному акцептору, ловушки, по которым он движется, становятся все глубже.

Гораздо большее внимание этой проблеме уделяли теоретики. В особенности этот интерес стимулировался очевидным родством задачи о диффузии электрона между донором и акцептором с задачами дисперсионного транспорта, обсуждавшимися в главе 8. Так, в работах Хэмилла и Фунабаши [24–26] была использована модель случайных блужданий в непрерывном времени (СБНВ). Этот же подход развивался в работах [27–29]. Однако, как видно из обсуждения, приведенного в главе 8, модель СБНВ применима для описания диффузии электронов по ловушкам с участием зоны проводимости, когда перенос электронов происходит за счет их термического возбуждения. Для описания туннельной диффузии такой подход неприменим, и возникает необходимость в развитии альтернативного подхода.

Теоретические задачи такого типа обсуждаются в литературе достаточно давно. Среди работ на эту тему следует выделить статью Балагурова и Вакса [30], в которой рассматривалось движение частицы по регулярной решетке со случайно расположенными центрами захвата. Основным результатом работы заключается в том, что долговременная кинетика захвата частиц определяется маловероятными флуктуациями пространствен-

ного распределения центров захвата. Однако в эксперименте, как правило, регулярной решетки нет, и неупорядоченным оказывается не только распределение центров захвата, но и сами узлы, по которым движется электрон, тоже распределены в пространстве хаотически. Поэтому существенную роль будут играть также и флуктуации пространственного распределения узлов. Такая ситуация была проанализирована с помощью представлений, близких к идеям, положенным в основу перколяционной модели дисперсионного транспорта, в работе Чекунаева и др. [31].

Наличие большого числа разнообразных теоретических подходов к этой задаче отражает на самом деле многообразие экспериментальных ситуаций. Варьируя условия эксперимента, мы в принципе имеем возможность подобрать их так, чтобы реализовывались условия применимости той или иной теоретической модели. К сожалению, такая задача в полном объеме еще далеко не решена. Экспериментаторы даже не всегда могут определить, какой именно тип процесса они наблюдают. Мы надеемся, что изложение в этой главе совокупности различных подходов наряду с обсуждением условий их применимости будет способствовать прояснению этого вопроса.

§ 9.2. ПРИБЛИЖЕНИЕ ИЗОЛИРОВАННЫХ ПАР

В результате возбуждения электронов из молекул А и их последующего захвата какими-либо другими молекулами В образуются положительно (A^+) и отрицательно (B^-) заряженные центры (акцепторы и доноры соответственно). Этот процесс и получающееся при этом распределение центров A^+ и B^- можно описать с помощью двух характерных длин. Длина свободного пробега l_1 характеризует расстояние, которое проходит электрон от покинутого им центра A^+ до захватившей его ловушки — центра B^- . Ясно, что эта длина определяется временем термализации электрона и его скоростью. Среднее же расстояние l_2 между двумя однотипными центрами A^+ или B^- связано с дозой возбуждающего воздействия. В этом параграфе мы будем предполагать, что концентрации N и n этих центров одинаковы, тогда

$$l_2 \sim (4\pi N/3)^{-1/3}. \quad (2.1)$$

Кинетика одностадийного захвата электронов существенно зависит от соотношения между этими длинами. Если

$$l_2 \gg l_1, \quad (2.2)$$

то распределение центров A^+ и B^- сильнейшим образом коррелировано. В силу неравенства (2.2) каждый электрон "помнит", из какой именно молекулы A^+ он был возбужден. Она удалена от него на малое расстояние порядка l_1 , в то время как все остальные молекулы A^+ отстоят на гораздо большее расстояние l_2 . При этом ясно, что в процессе рекомбинации электрон с подавляющей вероятностью вернется на свою "материнскую" молекулу, т. е. рекомбинация каждой пары A^+ и B^- будет происходить независимо.

Концентрацию центров A^+ и B^- в зависимости от времени можно в этом случае найти с помощью простых рассуждений. Пусть $N(r, t)$ — концентра-

ция пар $A^+ B^-$ с расстоянием r между реагентами в момент времени t . Нетрудно понять, что временной ход этой величины можно описать следующим дифференциальным уравнением:

$$\frac{dN(r, t)}{dt} = -W(r)N(r, t), \quad (2.3)$$

решение которого имеет вид

$$N(r, t) = N(r, 0) \exp[-W(r)t]. \quad (2.4)$$

Величину $N(r, t)$ в некоторый момент времени $t = 0$, который мы приняли за начало отсчета, можно представить в форме

$$N(r, 0) = N_0 \eta(r),$$

где N_0 — полная концентрация пар в начальный момент времени, а $\eta(r)$ — начальное распределение расстояний между реагентами, нормированное на единицу:

$$\int_0^{\infty} \eta(r) dr = 1. \quad (2.5)$$

Мы предполагаем, что регистрация концентрации e_{tr}^- начинается в момент времени $t = 0$ после того, как облучение образца уже закончено. Чтобы найти полную концентрацию пар в момент времени $t \neq 0$, следует усреднить выражение (2.4) по расстоянию r :

$$N(t) = N_0 \int_0^{\infty} dr \eta(r) \exp\{-\nu t \exp[-2r/a]\}. \quad (2.6)$$

Здесь для константы скорости $W(r)$ туннельного перехода электрона используется выражение (1.1).

Вид начального распределения $\eta(r)$ и, следовательно, $N(t)$ зависит от способа генерации пар. Если считать, что разброс Δl длин свободного пробега электрона после возбуждения вблизи среднего значения l_1 невелик, то в качестве простейшего приближения можно взять однородное распределение в интервале от $l_1 - \Delta l/2$ до $l_1 + \Delta l/2$, т. е. считать, что

$$\eta(r) = \begin{cases} 1/\Delta l, & \text{при } |r - l_1| \leq \Delta l/2, \\ 0, & \text{при } |r - l_1| > \Delta l/2. \end{cases} \quad (2.7)$$

Тогда, подставив (2.7) в (2.6), получим

$$N(t) = \frac{N_0}{\Delta l} \int_{l_1 - \Delta l/2}^{l_1 + \Delta l/2} dr \exp\{-\nu t \exp[-2r/a]\}. \quad (2.8)$$

Обычно как сама длина свободного пробега электрона, так и ее дисперсия заметно превосходят радиус локализации электрона, т. е.

$$l_1 \gg a, \quad \Delta l \gg a. \quad (2.9)$$

В силу этого имеется очень широкий интервал значений t :

$$\nu^{-1} \exp \left[\frac{2(l_1 - \Delta l/2)}{a} \right] \ll t \ll \nu^{-1} \exp \left[\frac{2(l_1 + \Delta l/2)}{a} \right],$$

когда подынтегральную функцию в (2.8) можно заменить ступенчатой функцией Хевисайда $\theta [r - (a/2) \ln \nu t]$. Тогда интеграл (2.8) легко берется, и мы получаем

$$N(t) = \frac{N_0}{l} \left(l_1 + \frac{\Delta l}{2} - \frac{a}{2} \ln \nu t \right). \quad (2.10)$$

Физический смысл результата (2.10) совершенно ясен. К моменту времени t во всех парах с малым расстоянием между реагентами $[r < (a/2) \times \ln \nu t]$ переход электрона уже произошел, остались лишь пары с большим расстоянием между реагентами $[r > (a/2) \ln \nu t]$. Если распределение расстояний в парах характеризуется выражением (2.7), то число оставшихся пар должно определяться формулой (2.10). Такое строгое разделение пар соответствует замене подынтегрального выражения в (2.8) функцией Хевисайда. На самом деле (имеется в виду переходная область при $r \sim (a/2) \times \ln \nu t$) прореагировала лишь часть пар. Однако в силу неравенств (2.9) и экспоненциальной зависимости константы скорости туннельного перехода $W(r)$ от расстояния r соответствующие поправки в (2.11) пренебрежимо малы.

Описанный выше подход был использован в работах [10, 14] для интерпретации экспериментальных результатов по обратному захвату электрона в замороженном растворе NaOH в воде. Формула (2.10) использовалась в последующие годы для интерпретации результатов многочисленных экспериментальных работ (см. обзор [13]), позволяя определять параметры a и ν .

Однако, хотя приближение однородного начального распределения (2.7) может служить базой качественного, а во многих случаях и количественного описания процесса, ясно, что в реальных условиях оно никогда точно таким не бывает. В работе [13] была указана интересная возможность восстановления этого распределения из экспериментальных данных по кинетике рекомбинации пар. Сделаем в (2.6) замену переменных

$$x = \nu \exp \{-2r/a\}$$

и продифференцируем по времени:

$$\frac{1}{N_0} \frac{dN(t)}{dt} = \frac{a}{2} \int_0^\infty dx \eta \left(\frac{a}{2} \ln \frac{\nu}{x} \right) \exp \{-xt\} dx. \quad (2.11)$$

Левая часть формулы (2.11) есть экспериментально наблюдаемая величина. Зная ее в достаточно широком интервале времен, можно с помощью обратного преобразования Лапласа найти зависимость $\eta \left(\frac{a}{2} \ln \frac{\nu}{x} \right)$ и, следовательно, $\eta(r)$.

§ 9.3. ПРИБЛИЖЕНИЕ "ПАРНЫХ СТОЛКНОВЕНИЙ"

В этом параграфе мы рассмотрим ситуацию, в некотором смысле противоположную той, что обсуждалась в предыдущем параграфе. Предположим, что длина свободного пробега электрона велика, т. е.

$$l_1 \gg l_2. \quad (3.1)$$

Тогда электрон уже "не помнит", из какого именно центра A^+ он был возбужден, и при обратном захвате может туннелировать на любой другой центр. Для описания кинетики захвата электронов в этом случае удобно применить метод, близкий по духу вириальному разложению, которое используется в кинетической теории газов (см., например, [32]). Этот подход был применен к данной задаче в работах [33–36].

Введем понятие условной концентрации [37]. Пусть $n(\mathbf{r}_1, t; \{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_j\})$ ($i \neq 1$) — условная концентрация доноров, которая характеризует условную вероятность найти донор в момент времени t в точке \mathbf{r}_1 , если известно, что в точках $\{\mathbf{r}_i\}_{i \neq 1}$ расположены другие доноры, а в точках $\{\mathbf{R}_j\}$ — акцепторы. Естественно предполагается, что никакая пара векторов $\{\mathbf{r}_i\}$ и $\{\mathbf{R}_j\}$ не совпадает. Аналогично вводится определение условной концентрации акцепторов. Для совокупности условных концентраций доноров и акцепторов можно построить цепочку уравнений. Например, условная концентрация доноров $n(\mathbf{r}_1, t; \mathbf{R}_1)$ связана с условной концентрацией акцепторов $N(\mathbf{R}_2, t; \mathbf{r}_1, \mathbf{R}_1)$ с помощью уравнения

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} n(\mathbf{r}_1, t; \mathbf{R}_1) = & -W(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_1|) n(\mathbf{r}_1, t; \mathbf{R}_1) - \\ & - \int d^3 \mathbf{R}_2 W(|\mathbf{R}_2 - \mathbf{r}_1|) N(\mathbf{R}_2, t; \mathbf{r}_1, \mathbf{R}_1) n(\mathbf{r}_1, t; \mathbf{R}_1). \end{aligned} \quad (3.2)$$

Оно отражает тот факт, что электронная плотность на доноре с координатой \mathbf{r}_1 может измениться за счет ухода электрона либо на акцептор, расположенный в точке \mathbf{R}_1 (первое слагаемое в (3.2)), либо на какой-нибудь другой акцептор, расположенный в точке $\mathbf{R}_2 \neq \mathbf{R}_1$. Поскольку уже известно, что в точке \mathbf{r}_1 есть донор, а в точке \mathbf{R}_1 — акцептор, вероятность найти акцептор в точке \mathbf{R}_2 характеризуется условной концентрацией $N(\mathbf{R}_2, t; \mathbf{r}_1, \mathbf{R}_1)$. Для этой величины можно написать уравнение, связывающее ее с условной концентрацией доноров. Структура и смысл этого уравнения вполне аналогичны уравнению (3.2). Ясно также, что такие уравнения остаются справедливыми при замене всех донорных величин на акцепторные и наоборот. В уравнении типа (3.2) уже сделано предположение, что процесс захвата электрона одностадийный, поскольку оно не содержит членов, описывающих диффузию электронов по центрам типа В и дырок по центрам типа А.

Для решения цепочки таких уравнений, которую можно продолжать бесконечно, необходимо сделать какие-либо дополнительные приближения, позволяющие замкнуть ее. Обычно используются приближения типа "самосогласованного поля". При этом предполагают, что

$$N(\mathbf{R}_2, t; \mathbf{r}_1, \mathbf{R}_1) = N(\mathbf{R}_2, t; \mathbf{r}_1), \quad (3.3)$$

$$n(\mathbf{r}_2, t; \mathbf{r}_1, \mathbf{R}_1) = n(\mathbf{r}_2, t; \mathbf{R}_1). \quad (3.4)$$

Тогда уравнение (3.2) сводится к эффективно одномерному [37]

$$\frac{\partial}{\partial t} n(r, t) = - [W(r) + 4\pi \int_0^{\infty} d\rho \rho^2 W(\rho) N(\rho, t)] n(r, t). \quad (3.5)$$

Аналогично для условной концентрации акцепторов мы можем написать

$$\frac{\partial}{\partial t} N(r, t) = - [W(r) + 4\pi \int_0^{\infty} d\rho \rho^2 W(\rho) n(\rho, t)] N(r, t). \quad (3.6)$$

Обычные концентрации связаны с условными концентрациями, фигурирующими в уравнениях (3.5) и (3.6), предельными соотношениями

$$n(t) = \lim_{r \rightarrow \infty} n(r, t), \quad N(t) = \lim_{r \rightarrow \infty} N(r, t). \quad (3.7)$$

Поскольку в процессе захвата "гибнет" одинаковое число доноров и акцепторов,

$$\frac{\partial n(t)}{\partial t} = \frac{\partial N(t)}{\partial t}. \quad (3.8)$$

Условие (3.8) позволяет получить из уравнений (3.5) и (3.6) следующее равенство:

$$N(r, t) n(t) = n(r, t) N(t). \quad (3.9)$$

Теперь мы можем записать дифференциальное уравнение

$$\frac{\partial}{\partial t} \theta(r, t) = -W(r) \theta(r, t) \quad (3.10)$$

для новой безразмерной переменной

$$\theta(r, t) = n(r, t)/n(t) = N(r, t)/N(t). \quad (3.11)$$

Решая уравнение (3.10), найдем зависимость концентрации доноров от времени:

$$\frac{n(t)}{n(0)} = \frac{1 - N_0/n_0}{1 - (N_0/n_0) \exp\left\{(1 - N_0/n_0) \int_0^{\infty} [1 - \exp\{-W(r)t\}] N(r, 0) 4\pi r^2 dr\right\}}, \quad (3.12)$$

где n_0 и N_0 — начальная концентрация доноров и акцепторов соответственно.

Если считать, что $N_0 \gg n_0$ и что в начальный момент времени акцепторы были распределены случайно и независимо от доноров, т. е. $N(r, 0) = N_0$, то интеграл в (3.12) можно вычислить подобно тому, как мы вычисляли аналогичный интеграл в предыдущей главе (см. § 8.2). В результате

$$n(t) = n_0 \exp\left[-\frac{\pi a^3}{6} N_0 \ln^3 \nu t\right]. \quad (3.13)$$

Этот ответ можно также получить и с помощью простых качественных рассуждений. Рассмотрим донор, отстоящий от ближайшего акцептора на

расстояние R . Вероятность найти такой донор определяется распределением Пуассона

$$f(R) \propto 4\pi R^2 \exp \left[-\frac{4\pi}{3} R^3 N_0 \right]. \quad (3.14)$$

Ясно, что к моменту времени t электроны со всех доноров с $R < a/2 \ln \nu t$ уже перейдут на акцепторы. Таким образом, число оставшихся электронов будет определяться формулой (3.14), в которую следует подставить $R = a/2 \ln \nu t$, т. е. формулой (3.13).

Цепочка уравнений типа (3.2) в пренебрежении диффузией электронов содержит полную информацию о процессе захвата электронов. Для того чтобы разорвать эту цепочку, мы прибегли к приближению (3.3) и (3.4), которое привело нас к замкнутой системе уравнений (3.5) и (3.6). Не выясненным при этом остался вопрос об области применимости этих уравнений и вытекающих из них решений.

В уравнении (3.5) уже нет требования $R_1 \neq R_2$. Это означает, что во втором слагаемом в правой части этого уравнения появились фиктивные вклады, отвечающие повторному учету процессов, уже включенных в первое слагаемое. В уравнении (3.5) мы фактически допускаем ситуацию, когда два акцептора оказываются в одной точке. Связанная с этим ошибка будет малой, если мала концентрация акцепторов. Аналогичная неточность имеется и в уравнении (3.6), поэтому концентрация доноров также должна быть малой. Оба эти требования обычно хорошо выполняются в реальных экспериментальных ситуациях.

Более сложным оказывается вопрос о применимости приближений (3.3) и (3.4). Например, равенство (3.3) означает, что наличие еще одного акцептора в точке R_1 не влияет на условную концентрацию $N(R_2, t; r_1)$. Хотя строгий формальный анализ вопроса отсутствует, мы попытаемся указать ситуации, когда приближение (3.3) представляется разумным. Если концентрация доноров существенно превосходит концентрацию акцепторов, $N_0 \ll n_0$, то акцепторы не будут конкурировать из-за доноров, и поэтому процессы происходящие на разных акцепторах, будут независимы. В случае обратного неравенства ($N_0 \gg n_0$), каждый донор уже испытывает на себе влияние большого числа акцепторов, и появление еще одного не может что-либо существенно изменить. Аналогичные рассуждения можно провести по поводу равенства (3.4).

В случае равенства концентраций акцепторов и доноров ($N_0 = n_0$) в процессе захвата электронов будут возникать взаимные корреляции распределений акцепторов и доноров. Поэтому анализ кинетики захвата электронов с помощью уравнений (3.5) и (3.6) может быть хоть в какой-то степени обоснован лишь на самой начальной стадии процесса при малых степенях превращений, пока корреляции еще незначительны.

Примером ситуации, когда приближения (3.3) и (3.4) заведомо не работают, можно считать случай изолированных пар, рассмотренный в § 9.2. Действительно, мы предполагали, что доноры и акцепторы распределены попарно с относительно большим расстоянием между парами, т. е. их распределения сильно скоррелированы. Благодаря этому вторым слагаемым в уравнении (3.2) можно пренебречь. В результате, мы сразу приходим к уравнению типа (2.3) настоящей главы.

§ 9.4. ВЛИЯНИЕ ВНЕШНЕГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА КИНЕТИКУ ЗАХВАТА ЭЛЕКТРОНОВ

Внешнее электрическое поле, действующее на частицу в потенциальной яме, меняет форму барьера и, тем самым, меняет вероятность туннелирования. Этот механизм достаточно часто проявляется в самых разнообразных физических эффектах. С ним связаны ионизация атомов в сильных электрических полях [38], пробой Ландау–Зинера и эффект Франца–Келдыша (см., например [39]). Неудивительно, что электрическое поле влияет и на процессы туннельного захвата электронов, увеличивая их скорость. Впервые этот эффект наблюдался Буллотом и Альбрехтом [40] при изучении обратного захвата электронов, возбужденных при низких температурах путем фотолиза стеклообразных матриц. Объяснение данных [40] было предложено в работах [41, 42] (см. также [13]).

Рассмотрим эту задачу для случая парного распределения. Будем считать, что основное влияние внешнего электрического поля на кинетику туннельного захвата электронов связано с изменением константы скорости туннельного перехода. Ее зависимость от расстояния определяется главным образом экспоненциальным множителем, в котором в качестве показателя степени стоит величина типа

$$-\frac{2r}{a_E} = -\frac{2}{\hbar} \int_0^r [2mU(\rho)]^{1/2} d\rho, \quad (4.1)$$

где

$$U(\rho) = U_0(\rho) - eEr \cos \theta.$$

Здесь $U_0(\rho)$ — потенциальный барьер в отсутствие внешнего электрического поля E ; e — заряд электрона; θ — угол между направлением переноса электрона и направлением электрического поля; r — ширина барьера. Если поле достаточно слабое, чтобы его можно было считать малым возмущением, то

$$a_E^{-1} = a^{-1} \left(1 - \frac{eEr \cos \theta}{4U_0} \right). \quad (4.2)$$

где U_0 — характерная энергия, определяющая масштаб потенциального барьера $U_0(\rho)$:

$$U_0 = \left(\frac{1}{r} \int_0^r [U(\rho)]^{1/2} d\rho \right)^2. \quad (4.3)$$

Таким образом, константа скорости туннелирования в присутствии внешнего электрического поля будет иметь вид

$$W(r, \theta) = \nu \exp \left[-\frac{2r}{a} - \frac{r^2}{2a U_0} eE \cos \theta \right]. \quad (4.4)$$

При выводе этой формулы мы предполагали малость электрического поля, поэтому она справедлива лишь при описании туннельных переходов на не слишком большие расстояния: $r < 4U_0/eE$.

Дальнейший расчет кинетики захвата электронов полностью аналогичен расчету, проведенному в § 9.2. Единственное отличие заключается в том, что условная концентрация $n(r, \theta, t)$ зависит теперь от угла между направлением туннелирования электрона и направлением электрического поля. Если считать, что начальное распределение пар изотропно, т. е.

$$n(r, \theta, 0) = \frac{1}{2} n_0 \eta(r) \sin \theta, \quad (4.5)$$

то кинетика захвата электронов будет описываться формулой

$$n(t) = \frac{1}{2} n_0 \int_0^\infty dr \int_0^\pi d\theta \sin \theta \exp[-W(r, \theta)t] \eta(r). \quad (4.6)$$

Имеет смысл рассмотреть не саму величину $\eta(t)$, а ее производную по времени, тем более что в экспериментах по изучению влияния электрического поля на кинетику захвата электронов измеряли не полное число электронов $n(t)$, а интенсивность люминесценции $I(t)$. Она определяется числом электронов, захватывающихся в единицу времени, и, следовательно, пропорциональна $\partial n(t)/\partial t$:

$$I(t) = \frac{A}{2} \int_0^\infty dr \int_0^\pi d\theta \sin \theta W(r, \theta) \exp[-W(r, \theta)t] \eta(r). \quad (4.7)$$

Здесь A — коэффициент пропорциональности.

Сходимость интеграла (4.8) определяется экспоненциальными множителями, поэтому сравнительно гладкую функцию $\eta(r)$ можно вынести из-под знака интеграла в точке $r = (a/2) \ln \nu t$. В силу малости электрического поля эта процедура справедлива лишь при не слишком больших временах:

$$t < \nu^{-1} \exp[8U_0/eEa]. \quad (4.8)$$

При больших временах основной вклад в интеграл (4.7) начинают давать процессы туннелирования электронов на столь большие расстояния, что условие малости электрического поля не выполняется.

Удерживая при интегрировании ведущие по малому параметру $4U_0/eE$ члены, мы пришли бы к выражению

$$I_0(t) = A \frac{a}{2t} \eta\left(\frac{a}{2} \ln \nu t\right), \quad (4.9)$$

совпадающему с результатом, получающимся при $E = 0$. Нетривиальный результат получится, если считать, что электрическое поле было включено не в начальный момент времени $t = 0$, а в некоторый более поздний момент $\tau > 0$. Тогда, чтобы найти зависимость интенсивности люминесценции от времени при $t > \tau$, необходимо вычислить интеграл

$$I_1(t) = \frac{A}{2} \int_0^\infty dr \int_0^\pi d\theta \sin \theta W(r, \theta) \exp[-W(r)\tau] \exp[-W(r, \theta)(t - \tau)] \eta(r). \quad (4.10)$$

В этом случае интегрирование дает

$$I_1(t) = A \frac{\eta(a/2 \ln \nu t)}{2 \ln b} \frac{1}{x\tau} \ln \frac{1 + bx}{1 + x/b}, \quad (4.11)$$

где

$$x = \frac{t - \tau}{t}; \quad b = \exp \left[\frac{a \ln^2 \nu t}{4U_0} eE \right].$$

Для того чтобы выявить влияние электрического поля на кинетику захвата электронов, удобнее всего сравнивать интенсивность люминесценции при $E = 0$ (см. формулу (4.9)) и при $E \neq 0$ (см. формулу (4.11)) при $t = \tau$, т.е. в момент включения электрического поля. При этом интенсивность люминесценции возрастает скачком, относительная величина которого характеризуется выражением

$$\frac{I_1(\tau)}{I_0(\tau)} = \frac{b - 1/b}{2 \ln b}. \quad (4.12)$$

Параметр b , фигурирующий в (4.12), вообще говоря, зависит от времени. Однако эта зависимость слабая, и в некотором интервале времени ею можно пренебречь и считать b константой. Чтобы оценить этот интервал времени, запишем b в виде

$$b = (\nu t)^\gamma,$$

где $\gamma = (acE/4U_0) \ln \nu t$. В силу (4.8) $\gamma \ll 1$, поэтому величину b можно считать постоянной в интервале $(t, t + \Delta t)$, если $\Delta t < t/\gamma$.

Формулу (4.12) можно использовать для восстановления параметра b из эксперимента. Например, по данным работы [40], в которой исследовалась кинетика люминесценции в фотовозбужденных стеклообразных матрицах (3-метилпентан) с примесью молекул тетраметил-*p*-фенилендиамина при 77 К, интенсивность люминесценции менялась в 2 раза при включении электрического поля $E = 4 \cdot 10^5$ В/м. Отсюда нетрудно определить значение $b = 8,7$ [41].

Зная величину b , мы имеем возможность восстановить распределение пар по расстояниям $\eta(r)$. Из формулы (4.11) следует соотношение

$$\frac{\eta(R_t)}{\eta(R_\tau)} = \frac{I_1(t)}{I_1(\tau)} \frac{(b - 1/b)x}{\ln \left(\frac{1 + bx}{1 + x/b} \right)}, \quad (4.13)$$

справедливое при $t > \tau$. Здесь $R_t = a \ln \nu t$. При $t < \tau$ соответствующее соотношение может быть получено из формулы (4.9):

$$\frac{\eta(R_t)}{\eta(R_\tau)} = \frac{t}{\tau} \frac{I_0(t)}{I_0(\tau)}, \quad (4.14)$$

которая дает выражение для той же величины, что и формула (4.13), но в отсутствие внешнего электрического поля.

На этом мы закончим изложение основных теоретических результатов, касающихся одностадийной кинетики захвата электронов. С помощью результатов, изложенных в § 9.2–9.4, можно не только понять качественно и описать количественно многие эксперименты в различных физико-химических системах, но и восстановить параметры, характеризующие пространственное распределение реагентов или индивидуальные акты

туннелирования. Наибольший интерес здесь представляют величины ν и a , определяющие характерную частоту движения электронов внутри потенциальной ямы и локализацию электронной волновой функции. Эти параметры восстанавливаются путем непосредственного сравнения кинетических кривых, известных из теории и полученных экспериментально. В настоящее время эти параметры найдены для большого числа различных молекул, которые специально вводились в качестве акцепторов. Соответствующие данные приведены, например, в работах [13, 15].

Из этих данных следует, что параметр a , имеющий смысл радиуса локализации волновой функции электрона, действительно близок к величине боровского радиуса $0,5 \text{ \AA}$ и отличается от него в ту или иную сторону не больше чем в 2–3 раза. Сложнее обстоит дело с предэкспоненциальным множителем ν . Обычно считается, что он имеет смысл "частоты попыток" и по порядку величины должен быть близок к характерной электронной частоте $\sim 10^{15} - 10^{16} \text{ с}^{-1}$. Однако из эксперимента следует, что ν меняется в очень широких пределах: от $\nu = 10^{10,9} \text{ с}^{-1}$ для BrO_3^- в замороженном растворе NaOH в воде до $\nu = 10^{23,3} \text{ с}^{-1}$ для CrO_4^{2-} в том же растворе.

Для объяснения столь сильного отклонения предэкспоненциального множителя ν от характерных электронных частот приходится отказаться от простой модели туннельных переходов и перейти к более сложным моделям, базирующимся на теории безызлучательных переходов [43–45]. Процесс рассматривается теперь как электронно-ядерный переход, учитывается также возможность переходов с участием возбужденных состояний. Как мы увидим ниже, возможный многостадийный характер захвата электронов также влияет на наблюдаемое значение ν .

§ 9.5. ДИФФУЗИОННО-КОНТРОЛИРУЕМЫЙ ЗАХВАТ ЭЛЕКТРОНОВ. ВЗАИМНАЯ ДИФФУЗИЯ ДОНОРОВ И АКЦЕПТОРОВ

До сих пор при анализе кинетики захвата электронов мы ограничивались одностадийным приближением, считая, что электрон с центра B^- туннелирует непосредственно на какой-либо центр A^+ . Хотя во многих случаях такое приближение оказывается достаточным для адекватного описания эксперимента, возможны ситуации, когда необходимо обратиться к теории, не содержащей столь сильного ограничения. Многостадийность процесса захвата электронов может быть обусловлена либо диффузией самих центров A^+ и B^- , либо туннельной прыжковой диффузией электронов по центрам B^- . В первом случае, который будет рассмотрен в этом параграфе, необходимо, чтобы подвижность сравнительно тяжелых объектов (акцепторов или доноров) была достаточно высокой. Такие условия могут реализовываться в жидкостях или в твердых телах при не очень низкой температуре.

Прежде чем обратиться к общей задаче диффузионно-контролируемого захвата электронов в жидкостях, имеет смысл рассмотреть более простую задачу. Предположим, что захват электронов происходит только при непосредственном контакте центров A^+ и B^- , а туннельный перенос электронов не играет никакой роли. Кинетика такого процесса описывается

сферически симметричным уравнением диффузии типа

$$\frac{\partial P}{\partial t} = D \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial P}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial P}{\partial r} \right) + \frac{\alpha}{r^2} \frac{\partial P}{\partial r} \right], \quad (5.1)$$

где $\alpha = e^2/\epsilon k_B T$ — радиус Онзагера [46]; e — заряд электрона; ϵ — диэлектрическая проницаемость среды; $P(r, t)$ — условная концентрация доноров, несущих электрон; D — коэффициент взаимной диффузии доноров и акцепторов. Поясним причины возникновения второго слагаемого в правой части уравнения (5.1). При наличии электрического потенциала $\varphi(\mathbf{r})$ в уравнении диффузии всегда появляется дрейфовый член вида $e\mu \nabla \varphi \nabla P$, где μ — подвижность частиц, которая связана с коэффициентом диффузии соотношением Эйнштейна $\mu = D/k_B T$. Если учесть, что электрическое поле в данном случае обусловлено взаимным притяжением заряженных доноров и акцепторов, т.е. $\varphi(r) = -e^2/\epsilon r$, то как раз и получится второе дрейфовое слагаемое в уравнении (5.1).

Эта задача (без учета кулоновского взаимодействия) анализировалась Смолуховским в связи с проблемой коагуляции частиц [47]. Он считал, что имеется некоторый центр коагуляции радиусом R , к которому прилипают частицы, взвешенные вокруг него. Начальная концентрация этих частиц была равной P_0 , а их распределение было однородным. Кроме этого, предполагалось, что центр коагуляции не влияет на распределение частиц, находящихся на большом расстоянии от него. В результате возникают граничные условия Смолуховского

$$\begin{aligned} P(r, t) &= 0, \text{ при } r < R, t \geq 0, \\ P(r, t) &= P_0, \text{ при } r > R, t = 0, \\ P(r, t) &\rightarrow P_0, \text{ при } r \rightarrow \infty, t \geq 0. \end{aligned} \quad (5.2)$$

Решение такой задачи

$$P(r, t) = P_0 \left[1 - \frac{R}{r} + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{R}{r} \int_0^{(r-R)/\sqrt{4Dt}} e^{-\xi^2} d\xi \right] \quad (5.3)$$

в стационарном пределе (при $t \rightarrow \infty$) сводится к

$$P_\infty(r) = P_0(1 - R/r). \quad (5.4)$$

Теперь можно найти поток частиц через сферу радиуса R ;

$$I = 4\pi DR^2 \left. \frac{\partial P}{\partial r} \right|_{r=R} = 4\pi DRP_0,$$

который связан с константой скорости процесса в стационарном пределе

$$k = I/P_0 = 4\pi DR. \quad (5.5)$$

Радиус R , фигурирующий в формуле (5.5) для константы скорости реакции, часто называют радиусом реакции. В рассмотренном выше простейшем случае он совпадает с радиусом акцептора. Однако это далеко не всегда так. Например, мы можем учесть кулоновское притяжение электрона и акцептора. Тогда стационарному решению уравнения (5.1)

$$P_\infty(r) = P_0 \left\{ 1 + \frac{R}{\alpha} (1 - e^{\alpha/r}) \right\}$$

отвечает радиус реакции

$$R_{\text{эф}} = \alpha \frac{e^{\alpha/R}}{e^{\alpha/R} - 1}. \quad (5.6)$$

В пределе $\alpha \gg R$ эффективный радиус реакции полностью определяется кулоновским взаимодействием $R_{\text{эф}} = \alpha$ [46, 48, 49].

Еще более сложная ситуация возникает, если принять во внимание возможность туннельного перехода электрона от донора к акцептору. В этом случае следует воспользоваться уравнением вида

$$\frac{\partial P}{\partial r} = D \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial P}{\partial r} \right) + \frac{\alpha}{r^2} \frac{\partial P}{\partial r} \right] - W(r)P, \quad (5.7)$$

которое анализировалось в работах [50–53] без учета кулоновского взаимодействия и в общем виде в работах [54–56]. Если сравнить это уравнение с уравнением (3.6) для одностадийного туннельного захвата электронов, то можно заметить следующее. С одной стороны, теперь учтены диффузия и дрейф доноров и акцепторов и туннельный переход электронов между ними. С другой стороны, не учитывается возможность ухода электронов на "другие" акцепторы (второе слагаемое в правой части уравнения (3.6)). Этот процесс был рассмотрен в работе [57], однако здесь мы ограничимся более простым вариантом и достаточно подробно обсудим кинетику процесса захвата электронов, описываемую уравнением (5.7).

Если пренебречь кулоновским взаимодействием, то стационарная задача для уравнения (5.7) имеет решение

$$P_{\infty}(r) = \frac{aP_0}{r} \left[K_0(x) - \frac{K_0(x_0)I_0(x)}{I_0(x_0)} \right], \quad (5.8)$$

где

$$x = a(v/D)^{1/2} \exp[-r/a]; \quad x_0 = a(v/D)^{1/2} \exp[-R/a];$$

$K_0(x)$ и $I_0(x)$ — функции Макдональда и Бесселя мнимого аргумента. Это выражение позволяет вычислить эффективный радиус реакции

$$R_{\text{эф}} = a \left\{ \ln \left[\frac{a\gamma}{2} \left(\frac{\nu}{D} \right)^{1/2} \right] + \frac{K_0(x_0)}{I_0(x_0)} \right\}, \quad (5.9)$$

где $\gamma = e^C$; C — постоянная Эйлера.

Если скорость туннельных переходов мала ($x_0 \ll 1$), то выражение (5.9) совпадает с результатом Смолуховского, т.е. $R_{\text{эф}} = R$. В противоположном предельном случае при $x_0 \gg 1$

$$R_{\text{эф}} = a \ln [\gamma x_0/2] + R. \quad (5.10)$$

Теперь скорость реакции определяется не столько диффузионным сближением реагентов, сколько туннельным переносом электронов. В резуль-

тате эффективный радиус реакции может заметно возрасти, поскольку она будет протекать без непосредственного контакта реагентов. Качественно такая ситуация рассматривалась в [10, 14].

При изучении кинетики захвата электронов интерес представляет не только сама константа скорости, получаемая в квазистационарном приближении при $t \rightarrow \infty$, но и вся кинетическая кривая зависимости концентрации электронов от времени. Эта задача для случая $\alpha > R$ рассматривалась в работе [54] аналитически (численно она решалась в [56]). Кроме того, имеет смысл отказаться от предположения об однородном начальном распределении электронов относительно акцепторов и рассмотреть общий случай, задавая это распределение с помощью функции $\eta(r_0)$ (см. § 9.2). Будем считать, что в начальный момент времени электрон находился в некоторой точке \mathbf{r}_0 (акцептор помещается в начало координат), т.е.

$$P(\mathbf{r}, t)|_{t=0} = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0). \quad (5.11)$$

В данном случае удобно применить метод "предписанной диффузии" [48, 49] и искать решение в виде

$$P(\mathbf{r}, t) = (4\pi Dt)^{-3/2} \exp\left[-\frac{(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)^2}{4Dt}\right] F_{r_0}(t). \quad (5.12)$$

Функция $F(t)$ зависит от времени и от начального расстояния между электроном и акцептором и выражается через условную концентрацию $P(\mathbf{r}, t)$ с помощью интегрального соотношения

$$F_{r_0}(t) = \int d^3\mathbf{r} P(\mathbf{r}, t).$$

Отсюда ясен физический смысл этой функции. Она определяет вероятность того, что электрон, находившийся в момент времени $t = 0$ на расстоянии r_0 от акцептора, избегнет захвата этим акцептором к моменту наблюдения $t > 0$. Усредняя $F_{r_0}(t)$ по начальному распределению,

$$\bar{F}(t) = \int_0^\infty dr_0 \eta(r_0) F_{r_0}(t) = n(t)/n_0,$$

находим величину, которую уже можно измерять экспериментально.

Уравнение для $F_{r_0}(t)$ получится, если в (5.7) подставить функцию (5.12), а затем выполнить интегрирования по направлениям вектора \mathbf{r}_0 и по переменной r :

$$\frac{dF(t)}{dt} = -\Gamma t^{-1/2} \exp\left[-\frac{r_0^2}{4Dt}\right] \left[t^{-1} + \frac{S(r_0, t)}{\alpha r_0}\right] F(t), \quad (5.13)$$

где

$$\Gamma = \alpha(4\pi D)^{-1/2};$$

$$S(r_0, t) = 2 \int_0^\infty dr r W(r) \exp\left[-\frac{r^2}{Dt}\right] \operatorname{sh}\left[\frac{rr_0}{2Dt}\right].$$

В качестве начального условия следует взять $F(t) = 1$ при $t = 0$. Тогда решение уравнения (5.13) можно найти в виде

$$F_{r_0}(t) = \exp \left\{ -\frac{\alpha}{r_0} \operatorname{erfc} \left[\frac{r_0}{\sqrt{4Dt}} \right] - \Psi(r_0, t) \right\}, \quad (5.14)$$

где

$$\Psi(r_0, t) = \int_0^t \Gamma \frac{S(r_0, x)}{\sqrt{x} \alpha r_0} \exp \left[-\frac{r_0^2}{Dx} \right] dx;$$

$\operatorname{erfc}(x)$ — функция ошибок.

Вычисление функции $F(t)$ с помощью формулы (5.14) в общем виде может быть проведено только численно. Однако в целом ряде интересных предельных случаев анализ можно провести до конца; например, стационарный предел при $t \rightarrow \infty$ имеет вид

$$\bar{F}_\infty = \int_0^\infty dr_0 \eta(r_0) \exp \left[-\frac{\alpha + R_T}{r_0} \right] dr_0, \quad (5.15)$$

где

$$R_T = \frac{a^3 \nu}{4D} \left\{ 1 - \left(\frac{r_0}{a} + 1 \right) \exp \left[-\frac{2r_0}{a} \right] \right\}.$$

Если туннельные переходы слабы ($R_T \ll \alpha$), т.е. $4D\alpha/\nu a^3 \gg 1$, то эффективный радиус реакции определяется размером кулоновской ямы α . В противоположном предельном случае определяющим оказывается "туннельный" радиус R_T , который задает сферическую область вокруг акцептора. Электрон, оказавшийся в этой области в начальный момент времени, не может из нее выйти и туннелирует к акцептору.

Можно также составить определенное представление о временном ходе функции $\bar{F}(t)$. При малых временах туннельный перенос электрона будет превалировать над диффузионным. Действительно, за время t электрон за счет диффузии может пройти расстояние $r_D \sim \sqrt{Dt}$, а за счет туннелирования — расстояние $r_T \sim (a/2) \ln \nu t$. Поэтому на начальном этапе при $t < (a^2/4D) \ln^2 \nu t$ диффузионное сближение реагентов роли не играет, $r_D < r_T$. В этом случае

$$\Psi(r_0, t) = \nu t \exp [-2r_0/a]$$

и

$$\bar{F}(t) = \int_0^\infty dr_0 \eta(r_0) \exp \{ -\nu t \exp [-2r_0/a] \}. \quad (5.16)$$

Экспоненциальная функция под интегралом (5.16) мала при $r_0 < (a/2) \ln \nu t$ и близка к единице при $r_0 > (a/2) \ln \nu t$. Это означает, что все электроны, находившиеся при $t = 0$ на небольшом расстоянии от акцептора, уже протуннелировали на него, тогда как более удаленные электроны еще "не сдвинулись с места".

В пределах больших времен диффузионное сближение реагентов начнет существенно влиять на кинетику захвата электронов, которая теперь будет описываться кинетическим законом псевдопервого порядка:

$$\frac{d\bar{F}}{dt} = -\Gamma \left[1 + \frac{a^3 \nu}{4D\alpha} \right] t^{-3/2} \bar{F}. \quad (5.17)$$

Аналогичный закон получается непосредственно из уравнения (5.1), в котором туннельный эффект вообще не учитывается [48, 49]. Учет туннелирования в этом случае приводит к некоторому увеличению константы в уравнении (5.17), которое имеет то же происхождение, что и увеличение эффективного радиуса реакции (5.10).

Аномально большие значения эффективного радиуса отмечались в экспериментах уже довольно давно (см., например, [58, 59]), хотя их тогда и не связывали с туннельным эффектом. Однако к настоящему времени туннельный эффект при интерпретации механизма захвата электронов акцепторами в жидкостях занял уже достойное место (см., например, обзор [60]). Недавно увеличение эффективного радиуса реакции наблюдалось также и в реакциях позитрония в водно-глицериновых смесях [61] и в неполярных углеводородах [62].

§ 9.6. СЛУЧАЙНЫЕ БЛУЖДЕНИЯ ЧАСТИЦЫ ПО РЕШЕТКЕ С ЦЕНТРАМИ ЗАХВАТА

В этом параграфе мы рассмотрим процесс блуждания частицы по регулярной решетке, которая в некоторых узлах содержит расположенные случайным образом центры захвата. Эта задача имеет ряд приложений к вопросам диффузии вакансий или междоузельных атомов в кристаллах с примесными центрами. Однако ряд идей, с которыми мы познакомимся при ее изучении, будут весьма полезны в дальнейшем при разработке моделей, специально предназначенных для описания экспериментов по захвату электронов. Как мы увидим ниже, анализ проводится в предположении, что перенос частиц происходит только между ближайшими соседними узлами. Лучше всего такое условие осуществляется при туннельном переносе с резкой зависимостью вероятности перехода от расстояний.

Наиболее подробно задача о диффузии частицы по решетке с центрами захвата исследовалась в работе Балагурова и Вакса [30]. Основная идея этой работы заключалась в том, что кинетика захвата блуждающих частиц в пределе больших времен определяется маловероятными флуктуациями пространственного распределения центров захвата. Считая концентрацию блуждающих частиц малой, авторы работы [30] рассмотрели движение одной частицы. Для описания этого движения можно воспользоваться методами теории случайных блужданий [63]. Для величины $P_s(\mathbf{r})$, характеризующей вероятность найти частицу в узле \mathbf{r} после того, как она совершила s шагов, можно написать уравнение движения

$$P_{s+1} = \sum_{\mathbf{r}'} P(\mathbf{r} - \mathbf{r}') (1 - \delta_{\mathbf{r}}) P_s(\mathbf{r}') + \delta_{\mathbf{r}} P_s(\mathbf{r}). \quad (6.1)$$

Здесь величина $\delta_{\mathbf{r}}$ равна единице, если в узле \mathbf{r} находится центр захвата, и нулю — в противоположном случае. Поэтому первое слагаемое в правой части уравнения (6.1) отвечает приходу частицы в узел \mathbf{r} с узла \mathbf{r}' , а множитель $(1 - \delta_{\mathbf{r}})$ исключает такую возможность, если в узле \mathbf{r} есть центр захвата. Если же центр захвата в узле \mathbf{r} имеется, то частица, попавшая туда на s -м шаге, останется там и на $s+1$ -м шаге. Это обстоятельство учитывается вторым слагаемым в правой части (6.1).

Нас, как обычно, будут интересовать значения величины $P_s(\mathbf{r})$ лишь в

узлах без центра захвата, т.е. вероятность не быть захваченным. Поэтому удобно ввести величину

$$\tilde{P}_s(\mathbf{r}) = (1 - \delta_{\mathbf{r}}) P_s(\mathbf{r}),$$

совпадающую с $P_s(\mathbf{r})$ в узлах без центров захвата и равную нулю в узлах с центрами захвата. Ограничимся учетом перескоков только на ближайших соседей. Тогда, умножив уравнение (6.1) на $(1 - \delta_{\mathbf{r}})$, получим для величины $\tilde{P}_s(\mathbf{r})$ уравнение

$$\tilde{P}_{s+1}(\mathbf{r}) = \tilde{D} \sum_{\boldsymbol{\rho}} \eta(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \boldsymbol{\rho}) \tilde{P}_s(\mathbf{r} + \boldsymbol{\rho}). \quad (6.2)$$

Здесь $\tilde{D} = 1/N_c$, где N_c — число ближайших соседей, поэтому \tilde{D} характеризует вероятность перехода на один из них. Величина $\eta(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \boldsymbol{\rho})$ равна единице, если в узлах \mathbf{r} и $\mathbf{r} + \boldsymbol{\rho}$ нет центров захвата, и нулю, если центр захвата есть хотя бы на одном из этих узлов.

Выражение для величины $P_s(\mathbf{r})$ можно найти с помощью разложения по собственным функциям эрмитова интегрального оператора $D\eta(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$. Это, однако, не позволит нам существенно продвинуться, поскольку в общем случае не известен явный вид этих функций. Исключение составляет задача о блуждании частицы по одномерной решетке с центрами захвата, которая допускает точное решение. Это обстоятельство связано со спецификой одномерной задачи, когда частица, оказавшаяся между двумя соседними центрами захвата, уже никак не чувствует присутствие других центров. Поэтому в этом случае мы имеем дело с диффузией частицы по ограниченному отрезку с нулевыми граничными условиями (подробнее см. [30]).

В системе большей размерности ситуация не исчерпывается двумя центрами захвата, поскольку частица может всегда обойти один из них и встретиться с каким-либо другим центром. Тем не менее асимптотическое поведение величины $\tilde{P}(t)$ (усредненная вероятность обнаружить незахваченную частицу на каком-либо узле решетки) можно найти с экспоненциальной точностью с помощью следующих рассуждений. При больших временах t частицы будут "выживать" только в достаточно больших областях, свободных от центров захвата. Внутри этих областей движение частицы подчиняется обычному уравнению диффузии, следующему из уравнения (6.2) при $t \gg \tau$ и $r \gg \rho_0$ (ρ_0 — расстояние между ближайшими узлами, τ — характерное время одного скачка). За границей такой области центры захвата распределены со средней плотностью, и, следовательно, функция $\tilde{P}(t, \mathbf{r})$ будет здесь затухать на расстояниях порядка среднего расстояния между центрами, которое мы считаем много меньшим размера области. Поэтому с достаточной для наших целей точностью мы можем искать $\tilde{P}(t, \mathbf{r})$ как решение уравнения

$$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{P}(t, \mathbf{r}) + D \Delta \tilde{P}(t, \mathbf{r}) = 0, \quad (6.3)$$

где $D = \rho_0^2 \tilde{D} / \tau$, с условиями $\tilde{P}(t, \mathbf{r}) = 0$ на границе области и $\tilde{P}(0, \mathbf{r}) = 1/N_d$ внутри области, где N_d — число узлов решетки, попавших внутрь области.

Вероятность найти незахваченную частицу в области объемом V (мы имеем в виду трехмерный случай) при больших временах определяется

формулой

$$\tilde{P}_V(t) \propto \exp[-Dk_{0V}^2 t] \quad (6.4)$$

которая следует из уравнения диффузии (6.3). Здесь k_{0V} — минимально возможное собственное число для данной области V .

Искомая величина $\bar{P}(t)$, характеризующая среднюю плотность незахваченных частиц, получается из $\tilde{P}_V(t)$ усреднением по всем флуктуационным областям. Вероятность найти пустую область объемом V при хаотическом распределении центров захвата по решетке определяется формулой Пуассона

$$f(V)dV = c \exp[-cV] dV \quad (6.5)$$

(c — относительная концентрация центров захвата), которая зависит только от объема, но не зависит от формы области. Ограничимся для простоты шаром, тогда

$$k_{0V} = \pi/R, \quad (6.6)$$

где R — радиус шара. Усредняя (6.4) с весом (6.5), найдем

$$\bar{P}(t) \propto \exp[-\alpha_s(c^2/3 t \rho_0^2 / \tau)^{3/5}] \quad (6.7)$$

при $t \rho_0^2 / \tau \gg c^{-2/3}$, где $\alpha_s = 5(\pi/3)^{3/5} 2^{-1/5} \approx 4,7$.

При выводе формулы (6.7) мы считали, что все флуктуационные области имеют форму шара. Но, поскольку шар обладает наименьшим собственным числом среди всех областей данного объема V , учет вклада нешаровых областей может изменить лишь предэкспоненциальный множитель, в то время как главный экспоненциальный множитель остается неизменным.

Наиболее интересный качественный вывод из этого параграфа состоит в том, что асимптотическое поведение числа свободных частиц, движущихся по решетке с хаотически разбросанными центрами захвата, определяется флуктуациями пространственного распределения последних. В работе [30] было проведено сравнение формулы (6.7), а также формул для одно- и двумерных систем с соответствующими формулами, полученными в газовом приближении [64], т.е. в пренебрежении флуктуациями. В этой связи можно назвать также, например, и работу [27], где не рассматривалось влияние маловероятных флуктуаций пространственного распределения центров захвата на асимптотическое поведение числа свободных частиц. Оказалось, что газовое приближение работает лишь в двух или трехмерном случае, да и то в ограниченном интервале сравнительно малых времен. С другой стороны, в главе 8 было показано, что флуктуации пространственного распределения узлов принципиально важны при описании диффузии частицы в неупорядоченной среде. Ниже мы перейдем к изучению захвата частиц, диффундирующих в неупорядоченной среде со случайно расположенными центрами захвата, где будет проанализирована роль флуктуаций обоих типов.

§ 9.7. ДИФФУЗИОННО-КОНТРОЛИРУЕМЫЙ ЗАХВАТ ЭЛЕКТРОНОВ ПРИ $N_0 \gg n_0$. ПРЫЖКОВАЯ ДИФФУЗИЯ

В процессе диффузионно-контролируемого захвата в отличие от одно-стадийного процесса (см. § 9.2–9.4) электрон некоторое время движется по центрам, которые ниже будут называться ловушками, и лишь затем захватывается акцептором. Модель диффузии электрона по случайно расположенным ловушкам (в отсутствие акцепторов) подробно обсуждалась в главе 8, где была выявлена принципиальная роль, которую играют флуктуации пространственного распределения ловушек в формировании диффузионного тока. С другой стороны, в § 9.6 была продемонстрирована ведущая роль флуктуаций пространственного распределения акцепторов в кинетике захвата частиц, блуждающих по регулярной решетке со случайно расположенными в ней центрами захвата (акцепторами). Теперь же мы обратимся к анализу ситуации, в которой имеют место оба типа флуктуаций.

В этом параграфе рассматривается случай, когда число акцепторов много больше числа возбужденных электронов ($N_0 \gg n_0$). При этом можно пренебречь тем обстоятельством, что число незанятых акцепторов со временем уменьшается, и считать величину N_0 постоянной. Для анализа кинетики захвата электронов в этом режиме в работе [31] был применен подход Балагурова и Вакса [30], подробно описанный в предыдущем параграфе. Между тем то, что происходит в упорядоченной и неупорядоченной средах, имеет существенные качественные отличия. Они связаны в первую очередь с тем, что в неупорядоченной среде диффузионный перенос носителей происходит лишь по малой части центров, совокупность которых мы называли диффузионным кластером (ДК) (см. главу 8). Остальные (изолированные) центры (ИЦ) служат лишь источниками или стоками. По этой причине для описания движения электронов нельзя более пользоваться стандартным уравнением диффузии и следует обратиться к модифицированному уравнению, предложенному в работе [65] (см. § 8.4). Здесь пренебрежем дисперсией энергии связи ϵ_i электронов на ловушках и сочтем, что все они равны одной и той же величине ϵ_l .

Рассмотрим шар радиусом R (учет нешаровых флуктуаций меняет лишь коэффициент пропорциональности в окончательном результате [31]) и предположим, что внутри него нет акцепторов. Движение электронов описывается уравнением

$$\frac{\partial}{\partial t} n(\mathbf{r}, t) + \frac{\partial}{\partial t} \int_0^\infty \psi(t - t') n(\mathbf{r}, t') dt' + D \Delta n(\mathbf{r}, t) = n_0 \psi(t), \quad (7.1)$$

где $n(\mathbf{r}, t)$ — плотность свободных электронов в точке \mathbf{r} в момент времени t , причем $n(\mathbf{r}, 0) = n_0$. Это требование отвечает предположению, что в начальный момент времени $t = 0$ электрон мог быть с равной вероятностью найден в любой точке флуктуационного объема.

Поскольку вне рассматриваемой флуктуационной области имеется достаточное число акцепторов, эффективно захватывающих электроны, уравнение (7.1) следует дополнить граничным условием $n(\mathbf{r}, t) = 0$ при $|\mathbf{r}| = R$. Перейдем в уравнении (7.1) к образу Лапласа по переменной t , найдем его решение и проинтегрируем по флуктуационному объему. Затем

сделаем обратное преобразование Лапласа в пределе больших времен $t \gg \tau_R$, где $\tau_R \sim R^2/D$ — время, за которое электроны покидают флуктуационный объем при обычной диффузии. После усреднения результата по распределению Пуассона (6.5) получим [31]

$$n(t) = \frac{n_0}{45D} \Gamma(5/3) (3/4 \pi N_0)^{2/3} \psi(t), \quad (7.2)$$

где $\Gamma(5/3)$ — гамма-функция Эйлера.

Итак, видно, что в случае неупорядоченной среды выражение для зависимости концентрации свободных электронов $n(t)$ (7.2) отличается от (6.7). Это обусловлено тем, что часть электронов находится на ИЦ вдали от ДК. При $t \gg \tau_R$ кинетика выхода этих электронов из соответствующего флуктуационного объема будет определяться самой медленной стадией — стадией выхода электронов с ИЦ на ДК, которая описывается функцией $\psi(t)$ и не зависит от флуктуационного объема. Последующий выход электронов за его пределы путем диффузии по ДК осуществляется сравнительно быстро за время τ_R . В результате плотность электронов на ДК спадает не по экспоненциальному закону типа (6.7), а по более медленному закону (близкому к степенному), определяемому функцией $\psi(t)$.

Помимо электронов на ДК, поведение которых обсуждалось до сих пор, всегда имеется некоторое число электронов на ИЦ. Задача определения плотности этих электронов существенно проще и сводится к решению простого дифференциального уравнения (см. § 8.4)

$$\frac{\partial}{\partial t} n_{j, \text{ иц}} = -W_j(n_{j, \text{ иц}} - \eta). \quad (7.3)$$

Найдем его решение, пренебрегая малой величиной η в правой части, и усредним по расстояниям между ИЦ и ДК. В результате для средней плотности электронов на ИЦ получим

$$n_{\text{иц}} = n_0 \exp \left[-\frac{4\pi}{3} n_t a^3 \ln^3 \nu t \right], \quad (7.4)$$

где n_t — концентрация ловушек, по которым может диффундировать электрон.

Функция $\psi(t)$, по определению, есть производная по времени функции $Q(t) = n_{\text{иц}}(t)/n_0$. Отсюда уже нетрудно увидеть, что в пределе больших времен основная доля незахваченных электронов будет находиться на ИЦ, и кинетические кривые захвата электронов будут описываться формулой (7.4). Однако это относится только к общему числу электронов. Если бы мы измерили ток в системе, т.е. число подвижных электронов, то оно оказалось бы равным числу электронов на ДК, т.е. $n(t)$.

Вывод, который можно сформулировать на основе приведенных выше результатов, заключается в следующем. В неупорядоченной среде при $n_0 \ll N_0$ главную роль играют флуктуации пространственного распределения узлов, а не акцепторов, как это было в случае, когда ловушки были расположены в узлах регулярной решетки.

§ 9.8. ДИФФУЗИОННО-КОНТРОЛИРУЕМЫЙ ЗАХВАТ ЭЛЕКТРОНОВ ПРИ $N_0 = n_0$. ПРЫЖКОВАЯ ДИФФУЗИЯ

В этом параграфе рассматривается поведение концентрации свободных электронов в предположении, что в начальный момент времени их число было равно числу акцепторов ($n_0 = N_0$). Поскольку при каждом акте захвата электрона акцептором как число свободных электронов, так и число свободных акцепторов уменьшается на единицу, равенство $n(t) = N(t)$ остается справедливым в течение всего процесса. Будем, как в § 9.7, считать, что электрон имеет возможность диффундировать по ловушкам, число которых намного превосходит число акцепторов.

В пределе больших времен захват электронов может происходить только через ДК. Электрон, находившийся на изолированном центре, покидает его, выходит на ДК, некоторое время движется по ДК, а затем захватывается акцептором. Здесь имеет смысл расширить определение ДК и включить в него также и часть изолированных центров, которые к интересующему нас моменту уже успели обменяться электронами с центрами, исходно входившими в ДК. Если пользоваться таким определением расширенного ДК (РДК), то в пределе больших времен изолированным можно будет считать только тот центр, который вследствие флуктуаций пространственного распределения отстоит достаточно далеко от другого ближайшего к нему центра, и характерное время туннельного перехода электрона на этот центр превосходит время, прошедшее с начала процесса. На таких изолированных центрах могут оказаться электроны, которые еще не совершили ни одного прыжка, некоторое число электронов будет в это время находиться на РДК, причем вероятность η обнаружить электрон на одном из центров РДК мала ($\eta \ll 1$) и слабо зависит от номера центра.

Уравнения баланса для обмена электронами между ИЦ и РДК можно записать в виде

$$\frac{d}{dt} N_i(t) = W(R_i) (\eta - n_i(t)) \approx -W(R_i) n_i(t), \quad (8.1)$$

где $n_i(t)$ — вероятность найти электрон к моменту времени t на ИЦ i , если в начальный момент времени $n_i(0) = 1$. Уравнение баланса для свободных акцепторов записывается следующим образом:

$$\frac{dN_j}{dt} = -W_A(R_j) \eta N_j, \quad (8.2)$$

где $N_j(t)$ — вероятность найти j -й акцептор свободным (в начальный момент времени $N_j(0) = 1$);

$$W(R_i) = \nu \exp[-2R_i/a]; \quad W_A(R_j) = \nu_A \exp[-2R_j/a_A] \quad (8.3)$$

— вероятности туннелирования с изолированного центра или акцептора соответственно на другой ближайший изолированный центр.

Переход электрона с ИЦ на акцептор происходит в три этапа: 1) выход электрона с ИЦ на РДК, 2) движение по РДК, 3) захват электрона с РДК на акцептор. Движение по РДК происходит быстро, поэтому лимитирующей стадией может быть либо этап 1), либо этап 2). Соответственно воз-

можно два режима, которые можно назвать режимами доноров и акцепторов. (В данном случае роль доноров играют изолированные центры.) Сначала мы рассмотрим более сложный режим акцепторов, а затем режим доноров. Сравнивая получающиеся результаты, найдем условия, при которых реализуется тот или иной режим.

В режиме акцепторов электроны быстро покидают ИЦ и начинают двигаться по РДК, с которого сравнительно медленно стекают на акцепторы. В этом случае можно считать, что практически все свободные электроны находятся на РДК, т.е.

$$\eta(t) = n(t)/n_t.$$

Кинетика захвата электронов определяется одним только уравнением (8.2), решение которого имеет вид

$$N_j(t) = \exp \left[-W_A(R_j) \int_0^t \eta(\tau) d\tau \right]. \quad (8.4)$$

Просуммируем (8.4) по всем j , используя при этом равенство числа свободных электронов и акцепторов:

$$n(t) = \sum_j N_j(t).$$

Усредняя затем результат по расстояниям R_j с помощью распределения Пуассона, получим уравнение для средней концентрации свободных электронов в момент времени t :

$$n(t) = 4\pi n_0 n_t \int_0^\infty dR R^2 \exp \left\{ -(R/R_t)^3 - (\nu_A/n_t) \mathcal{N}(t) \exp [-2R/a_A] \right\}. \quad (8.5)$$

$$\text{Здесь } R_t = (4\pi n_t/3)^{-1/3}; \mathcal{N}(t) = \int_0^t n(\tau) d\tau.$$

Второе слагаемое в показателе экспоненты в (8.5) велико для всех значений R , удовлетворяющих условию

$$R < R_1(t) = \frac{a_A}{2} \ln(\nu_A \mathcal{N}(t)/n_t), \quad (8.6)$$

и мало в противоположном случае. Физически это означает, что к моменту времени t все относительно доступные акцепторы с $R < R_1(t)$ оказались уже занятыми, в то время как остальные акцепторы с $R > R_1(t)$ свободны. Это обстоятельство позволяет вычислить приближенно интеграл в правой части (8.5) и свести это уравнение к дифференциальному относительно переменной $x = n(t)/n_0$:

$$\frac{dx(t)}{dt} = - \frac{3\nu_A n_0 x^2}{n_t R_t} \ln^{2/3} \left(\frac{1}{x} \right) \exp \left[- \frac{R_t}{a_A} \ln^{1/3} \left(\frac{1}{x} \right) \right]. \quad (8.7)$$

Приближенное решение этого уравнения, в свою очередь, удовлетворяет уравнению вида

$$\ln x + \frac{R_t}{a_A} \ln^{1/3} x + \ln \beta t = 0, \quad (8.8)$$

$$\text{где } \beta = \frac{\nu_A n_0}{n_t} \frac{a_A}{R_t} \left[3 \ln^2 \left(\frac{1}{x} \right) + \frac{R_t}{a_A} \right]$$

— новый предэкспоненциальный множитель, который уже не обязан совпадать с характерной электронной частотой 10^{15} с^{-1} .

В начальный период времени

$$\beta t < \exp \left[\left(\frac{R_t}{a} \right)^3 \right] \quad (8.9)$$

первым слагаемым в уравнении (8.8) можно пренебречь. Тогда

$$n(t) = n_0 (\beta t)^{-\gamma_A}, \quad (8.70)$$

где $\gamma_A = (a_A / R_t)^3 \ln^2 \beta t$. При больших временах (противоположный знак неравенства в (8.9)) определяющим становится первый член в (8.8), тогда

$$n(t) = \frac{n_0}{\beta t} \exp \left[\frac{R_t}{a_A} \ln^{1/3} \beta t \right]. \quad (8.11)$$

Физическая причина появления двух зависимостей (8.10) и (8.11) заключается в следующем. Сначала на РДК еще сравнительно много свободных электронов, и лимитирующей стадией процесса захвата является собственно захват электрона акцептором, а не его подход к акцептору. По этой причине вид зависимости (8.10) определяется в первую очередь пространственным распределением ловушек около акцептора. Действительно, к моменту времени t свободными остаются лишь те акцепторы, вблизи которых на расстоянии

$$R > a_A \ln (n_0 v t / n_t) \quad (8.12)$$

нет ни одной ловушки. Появление в этой формуле фактора n_0 / n_t связано с тем, что вероятность обнаружить электрон вблизи акцептора мала. Подставляя (8.12) в распределение Пуассона, получим формулу (8.10).

Иная ситуация имеет место при больших временах. Лимитирующей стадией процесса оказывается подход электрона к акцептору. Сама же реакция захвата происходит очень быстро. Поскольку число свободных электронов равно числу свободных акцепторов, кинетика их рекомбинации определяется уравнением

$$\frac{dx}{dt} \propto -x^2, \quad (8.13)$$

решение которого имеет вид, близкий к выражению (8.11). Величина β в формуле (8.11) пропорциональна как вероятности встречи электрона с акцептором, так и вероятности реакции между ними.

Выше мы предполагали, что электроны быстро покидают ИЦ и собираются на РДК. Это предположение справедливо только в том случае, если скорость перехода электронов на РДК выше скорости их захвата акцепторами. В этом случае можно предположить, что практически все электроны находятся на ИЦ, а кинетика их захвата описывается уравнением (8.1). Решая это уравнение, получим формулу (7.10).

Переход от режима захвата электронов, определяемого уравнением (8.2), который будем называть акцепторным режимом, к донорному режиму, когда захват электронов определяется уравнением (8.1), происхо-

дит, если скорость выхода электронов с ИЦ на РДК сравнивается со скоростью их захвата акцепторами. Нетрудно понять, что в донорном режиме эти две скорости всегда равны, поскольку скорость захвата, определяемая концентрацией η свободных электронов на РДК, будет "следить" за скоростью выхода электронов с ИЦ. В то же время последняя практически не зависит от ситуации на РДК.

Чтобы найти условия, при которых реализуется тот или иной режим, следует приравнять производные по времени от функций (7.10) и (8.10) или (8.11). При временах, удовлетворяющих условию (8.9), отношение этих производных имеет вид

$$\chi(t) \sim \exp \left[- (a/R_t)^3 \ln^3 \nu t + (a_A/R_t)^3 \ln^3 \beta t \right]. \quad (8.14)$$

Функция $\chi(t)$ возрастает со временем и становится больше единицы, если величина

$$\mu = \frac{a_A}{a} \frac{\ln \nu t - \ln (\nu/\beta)}{\ln \nu t}$$

превосходит единицу. В противоположном случае функция $\chi(t)$ падает. Если $a > a_A$, то при всех временах $\mu < 1$ и $\chi(t)$ уменьшается со временем. Поэтому реализуется донорный режим.

Если $a_A > a$, то ситуация несколько более сложная. При малых временах $\nu t < (\nu/\beta)^{a/a - a_A}$

выполняются условия, необходимые для реализации донорного режима. Затем при больших временах мы переходим к акцепторному режиму. Теперь следует учесть, что в самом акцепторном режиме возможен переход от кинетической зависимости (8.10) к зависимости (8.11). При этом функция $\chi(t)$, с помощью которой определяется тип режима, также меняет свою форму на

$$\chi(t) \sim \exp \left[- (a/R_t)^3 \ln^3 \nu t - (R_t/a_A) \ln^{1/3} \beta t \right]. \quad (8.15)$$

Из этого выражения можно понять, что функция $\chi(t)$ проходит через максимум и обращается в нуль при $t \rightarrow 0$. Время, когда функция $\chi(t)$ становится равной единице, приблизительно определяется из неравенства

$$\beta t > \exp \left[- \lambda (R_t/a)^{3/2} \right], \quad (8.16)$$

где $\lambda \lesssim 1$. При таких временах акцепторный режим снова сменяется донорным.

К сожалению, экспериментально вопрос о роли многостадийной прыжковой диффузии в кинетике захвата электронов изучен недостаточно подробно. Это осложняется еще тем, что отличить одностадийный захват от многостадийного не просто, поскольку кинетические кривые для разных случаев, получающиеся в результате усреднения по распределению Пауссона, оказываются достаточно близкими. Поэтому необходимо более подробное исследование, например, разделение вклада подвижных и неподвижных носителей (см. § 9.7) или же обнаружение различных режимов (см. § 9.8), для идентификации многостадийного прыжкового захвата электронов.

ТУННЕЛЬНЫЙ ЭФФЕКТ В БИОЛОГИИ

В десятой главе обсуждаются биологические явления, в которых существенную роль играет туннельный эффект.

Рассматривается туннельный процесс электрона в реакционном центре при фотосинтезе.

Анализируется возможная роль туннельного эффекта при переходе между различными конформационными подсостояниями биополимеров и формулируется стеклообразная модель белка.

Обсуждаются туннельные химические реакции в межзвездной пыли, которые приводят к образованию достаточно сложных органических молекул, служащих в дальнейшем исходным материалом биологической эволюции на ее начальных стадиях.

§ 10.1. ТУННЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ В ФОТОСИНТЕЗЕ

В биологических системах постоянно происходят различные биохимические процессы, связанные с переносом электронов или более тяжелых частиц. Исследования в настоящее время проводятся в самых разных режимах, в том числе и при низких температурах, когда константа скорости некоторых из этих процессов может определяться туннелированием, а не активацией. Например, при изучении температурной зависимости константы скорости присоединения СО к гемоглобину было обнаружено плато при температурах ниже 25 К [1], что указывает на существенную роль туннельного эффекта при таких условиях. И хотя они крайне далеки от нормальных, получаемая в таких опытах информация помогает нам составить лучшее представление об изучаемом объекте и, следовательно, о его нативной функции.

Более неожиданным оказывается тот факт, что туннелирование может происходить довольно быстро и при комнатной температуре, более того, оно может играть ключевую роль в нативной функции некоторых биологических систем. Наиболее яркий пример такого рода – фотосинтез. Хотя механизм функционирования фотосинтезирующего реакционного центра пока что еще во всех деталях не понят, сейчас уже вполне ясно, что без туннельного переноса электрона фотосинтез был бы невозможен.

Впервые туннельный переход электрона в биологическом объекте был зарегистрирован в работах [2–4], в которых было показано, что перенос электрона от цитохрома С к окисленной форме бактериохлорофилла в фотосинтезирующем реакционном центре бактерии *Chromatium D* протекает с конечной скоростью даже при самых низких температурах. Время переноса электрона $\tau(T)$ при понижении температуры от комнатной до 130 К экспоненциально возрастало от 10^{-6} до 10^{-3} с, а затем вплоть до температуры жидкого гелия оставалось постоянным. Согласно первоначальной интерпретации этого результата плато в температурной зависимости $\tau(T)$ приписывалось туннельным переходам, а рост величины $\tau^{-1}(T)$ при $T > 130$ К связывается с надбарьерными переходами. Однако в этом случае ширина барьера должна быть чрезвычайно большой ($d \sim$

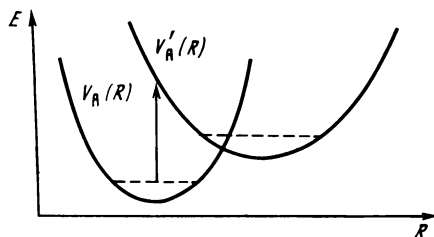
$\sim 70 \text{ \AA}$), а высота, наоборот, малой ($V_b \sim 0,14 \text{ эВ}$). Это плохо согласовывалось с нашими представлениями о структуре реакционного центра, поскольку более реалистичными были бы следующие значения этих параметров: $d \sim 10 \div 20 \text{ \AA}$ и $V_b \sim 1 \div 2 \text{ эВ}$. В этом случае скорость туннельного переноса электрона даже при комнатной температуре на много порядков больше, чем скорость надбарьерных переходов. При этом возникает вопрос о том, с чем связана температурная зависимость времени перехода $\tau(T)$. В работах [5–8] она объяснялась тем, что при туннельном переходе электрона происходит испускание или поглощение некоторого количества фононов, а также изменением частот и равновесных положений осцилляторов.

Рассмотрим полуклассическую схему Хопфилда [7]. Пусть перенос электрона происходит от молекулы А к молекуле В. При этом энергия молекулы А меняется на величину

$$\Delta E_A = E_A + V'_A(\{R_i\}) - V_A(\{R_i\}), \quad (1.1)$$

где E_A — энергия связи электрона в молекуле; $V_A(\{R_i\})$ и $V'_A(\{R_i\})$ — потенциальная энергия ядер в молекуле до и после ухода электрона (рис. 10.1). Предполагается, что за время перехода ядерные

Рис. 10.1. Схема неадиабатического перехода в молекуле при туннельном переходе электрона



координаты измениться не успевают. Вероятность того, что в начальный момент времени ядра в молекуле А имели координаты $\{R_i\}$, можно записать в виде

$$P_A(\{R_i\}) dR_i = \frac{\exp[-V(\{R_i\})/k_B T]}{\int \exp[-V(\{R_i\})/k_B T] dR_i} dR_i. \quad (1.2)$$

Аналогичным образом можно характеризовать и молекулу В. Разница будет заключаться в том, что энергия E_B будет входить с противоположным знаком.

Вероятность туннелирования электрона из молекулы А в молекулу В записывается в виде

$$W_{AB} = \frac{2\pi}{\hbar} |T_{AB}|^2 \int dR_A dR_B P_A(\{R_{iA}\}) P_B(\{R_{iB}\}) \times \\ \times \delta(\Delta E_A + \Delta E_B), \quad (1.3)$$

где $T_{AB} \sim \hbar \nu \exp[-R_{AB}/a]$ — матричный элемент перехода. Ограничимся гармоническим приближением для потенциальных энергий ядер:

$$V_A(R) = \frac{1}{2} k_A R^2, \\ V'_A(R) = \frac{1}{2} k_A (R - R_{0A})^2, \quad (1.4)$$

считая, что при электронном переходе коэффициент упругости k_A не меняется, а минимум энергии сдвигается на величину R_{0A} . Тогда

$$P_A(\Delta E_A) d\Delta E_A = \frac{1}{\sqrt{4\pi k_B T \Delta_A}} \exp \left[-\frac{(\Delta E_A - E_A - \Delta_A)^2}{4k_B T \Delta_A} \right] d\Delta E_A, \quad (1.5)$$

где $\Delta_A = \frac{1}{2} k_A R_{0A}^2$. Аналогичная формула получается для молекулы В (E_A заменяется на $-E_B$). Теперь можно выполнить интегрирование в (1.3) и найти вероятность туннельного перехода

$$W_{AB} = \frac{2\pi}{\hbar} |T_{AB}|^2 \frac{1}{\sqrt{4\pi k_B T \Delta}} \exp \left[-\frac{(E_A - E_B - \Delta)^2}{4k_B T \Delta} \right], \quad (1.6)$$

где $\Delta = \Delta_A + \Delta_B$.

Эта формула, выведенная Хопфилдом [7], послужила основой для обработки результатов многих экспериментов [9–11], проводимых при температурах, близких к комнатной. При более низких температурах, когда такой подход, использующий полуклассические представления, несправедлив, следует применять результаты более строгого квантово-механического анализа, проведенного Йортнером [8]. Мы не станем останавливаться на этих довольно громоздких вычислениях подробнее. К тому же во многих случаях для качественного понимания, а иногда и для количественного описания достаточно ограничиться упрощенным полуклассическим подходом, изложенным выше.

Многочисленные работы по исследованию структуры фотосинтезирующего реакционного центра бактерий позволили к настоящему времени получить достаточно подробное представление о его химической структуре и схеме энергетических процессов (см., например, [12–15]). Так, реакционный центр бактерии *Rhodospseudomonas sphaeroides* имеет общий вес порядка 70 000, содержит четыре бактериохлорофилла (BChl), два бактериофеофетина (BPh), в которых по сравнению с BChl центральный атом магния заменен двумя протонами. В состав реакционного центра входит также цитохром С, атом двухвалентного железа и две молекулы хинона (Q). Два BChl поглощают свет с характерной длиной волны около 800 нм. Два BPh поглощают свет в области > 500 нм, причем их спектры поглощения несколько отличаются друг от друга. Один из хинонов (первичный Q), по-видимому, связан с атомом железа сильнее, чем второй (вторичный Q). Как правило, реакционный центр содержит две фотохимические системы, работающие последовательно и поглощающие свет на разных длинах волн. Назначение такой двухступенчатой системы пока еще не вполне ясно, правда, имеется ряд соображений в пользу того, что она дает преимущества с точки зрения естественного отбора (см., например, [15]).

На рис. 10.2 изображена энергетическая схема процессов, происходящих в реакционном центре. Для простоты рассмотрим только одну фотохимическую систему. Квант света ($\sim 1,5$ эВ) возбуждает BChl бактерии *Rhodospseudomonas sphaeroides*. После этого электрон переходит от BChl к BPh за время порядка 10^{-11} с, затем от BPh к комплексу хинона с железом за 10^{-10} с, а от цитохрома С к восстановленному $BChl^+$ за 10^{-6} с. В результате этого процесса происходит, по-первых, разделение электрических зарядов, так что на клеточной мембране, с которой сопряжен реакционный

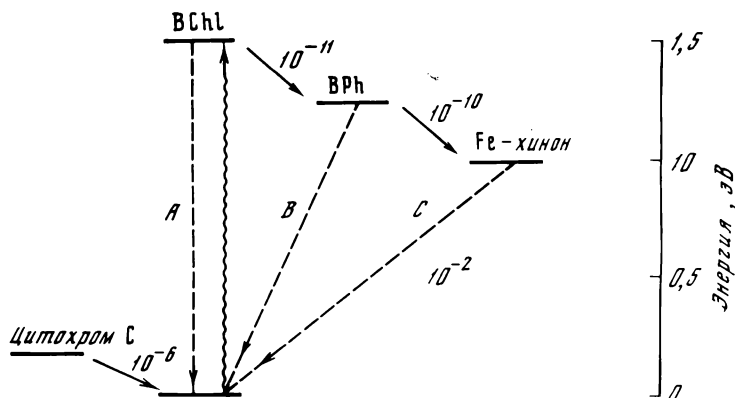


Рис. 10.2. Энергетическая схема процессов в реакционном центре
Сплошными линиями показаны основные переходы, штриховыми — паразитные

центр, образуется двойной слой. Созданное им поле будет существенно влиять на транспорт вещества через эту мембрану. Во-вторых, первоначальная энергия электронного возбуждения в процессе переноса электрона понижается и преобразуется в химическую энергию вследствие изменения конформационных состояний молекул реакционного центра. (Аналогом таких изменений в физике является поляронный эффект, а в химии — реорганизация среды). Таким образом, энергия светового кванта преобразуется в те формы энергии, которые могут быть усвоены молекулами аденозинтрифосфата — основными переносчиками энергии в клетке.

Мы не ставим себе здесь цели подробно разобраться во всех деталях процесса фотосинтеза, тем более что далеко не все из них понятны в настоящее время (см., например, [12–14]). Поэтому обсудим только один вопрос: почему туннельный эффект играет столь существенную роль в фотосинтезе. Постановка вопроса такого типа возможна только применительно к живым системам. В этом случае действует фактор естественного отбора, благодаря которому сохраняются лишь системы, приспособленные функционально наилучшим образом. Поставленный вопрос можно сформулировать иначе: какие преимущества дает туннельный эффект при фотосинтезе.

Одно из преимуществ вытекает непосредственно из формулы (1.6) для вероятности туннельного перехода между двумя молекулами. Такой электронно-ядерный переход сопровождается изменением равновесных положений ядер. Это обстоятельство учитывается экспоненциальным фактором (фактором Франка–Кондона) в формуле (1.6). Его величина очень сильно зависит от соотношения энергий $E_A - E_B$ и Δ , где последняя характеризует энергию конформационных перестроек (поляронный эффект). Вероятность максимальна при $E_A - E_B = \Delta$ и резко падает, если эти энергии сильно различаются. Благодаря этому при соответствующем выборе электронных энергий и энергий конформационных перестроек можно добиться того, чтобы процесс преобразования энергии света в "биохимическую" энергию происходил бы с минимальными потерями. Для это-

го необходимо, чтобы факторы Франка–Кондона для “паразитных” процессов, показанных штриховыми линиями на рис. 10.2, были бы малыми.

Внимание на это обстоятельство впервые было обращено в работах [5, 6] (см. также книгу [12]). В этих работах была высказана и подробно разработана [16] еще одна идея. Вполне вероятно, что конформационным преобразованиям, которые испытывает макромолекула после перехода на нее электрона, отвечает нелинейный полярон. Электрическое поле вызывает смещения отдельных сегментов макромолекулы, в результате чего молекула переходит в некоторое метастабильное состояние, сохраняющееся довольно длительное время даже после ухода электрона и исчезновения его электрического поля, вызвавшего конформационную перестройку. Это также дает существенные преимущества, поскольку позволяет не только переводить энергию света в более удобную для биосистем форму энергии, но и сохранять ее в течение достаточно продолжительных отрезков времени, необходимых для протекания сравнительно медленных процессов биосинтеза.

Таким образом, белковую глобулу можно сравнить с простейшей механической машиной [16, 17], у которой имеется одна степень свободы и два фиксированных устойчивых положения. Дальнейшее развитие этот взгляд на биомолекулу получил в работе [18], в которой исследовалась взаимосвязь сегментальной подвижности и туннельного переноса электронов в фотосинтезирующих реакционных центрах бактерий *Rhodospirillum rubrum* и *Rhodopseudomonas sphaeroides*.

§ 10.2. ТУННЕЛЬНЫЕ ПЕРЕХОДЫ МЕЖДУ КВАЗИВЫРОЖДЕННЫМИ КОНФОРМАЦИОННЫМИ СОСТОЯНИЯМИ БИОПОЛИМЕРОВ

После открытия Чансом и де Волгом [3, 4] низкотемпературного плато скорости окисления цитохрома С хлорофиллом стало ясно, что туннельный эффект играет существенную роль не только в чисто химических превращениях, но и в некоторых биологических процессах. Но при этом речь шла лишь о переходах электронов, а смещения ядер рассматривались только в связи с электронно-ядерными переходами, дающими вклад в факторы Франка–Кондона (см. § 10.1). Однако после открытия квантового низкотемпературного предела скорости химических реакций в полном смысле этого слова на примере формальдегида [19, 20] появились сообщения об обнаружении плато, связанного с туннелированием тяжелых частиц в реакциях биологической значимости, а именно восстановления связей между атомом Fe и лигандами (CO, O₂) в гемсодержащих белках [1, 21].

В этом параграфе рассматривается роль туннелирования тяжелых частиц не в химических превращениях биополимеров, а в их динамических свойствах, а именно в переходах между конформационными подсостояниями или, лучше сказать, квазивырожденными конформационными состояниями (КВКС) белков. Для этого необходимо вспомнить о роли туннельного эффекта в процессах, происходящих в стеклах, о которых шла речь в главе. 6. Там отмечалось, что наиболее важной характеристикой стекла является наличие в нем двухъямных потенциалов, приводящих к появлению двухуровневых систем. В § 6.2 говорилось о том, что наличие двух-

уровневых систем в стекле непосредственно следует из его неравновесности. Макроскопическое состояние стекла характеризуется ненулевой энтропией S и может быть реализовано при нулевой температуре с помощью большого числа ($\sim e^S$) микроскопических состояний с различными пространственными конфигурациями атомов, между которыми возможны переходы, происходящие при достаточно низких температурах за счет туннельного эффекта.

Можно сказать, что принципиальная разница между кристаллическим и аморфным состояниями заключается в следующем. Кристалл равенсцен и упорядочен, а атомы в нем при нулевой температуре, когда, согласно теореме Нернста, $S = 0$, локализованы геометрически однозначно¹, т.е. положение каждого атома определено с точностью до величины амплитуды нулевых колебаний ($\sqrt{\langle x^2 \rangle} \sim 0,1 \text{ \AA}$, где $\langle x^2 \rangle$ — среднее квадратичное смещение атомов). Стекло неравновесно и неупорядоченно ($S \neq 0$ при $T = 0$, поскольку теорема Нернста неприменима к неравновесным системам), поэтому даже при низких температурах по крайней мере часть его атомов локализована геометрически неоднозначно и может занимать различные пространственные положения. По этой причине среднеквадратичное смещение атомов $\sqrt{\langle x^2 \rangle}$ может заметно превышать амплитуду нулевых колебаний, особенно при высоких температурах, поскольку оно определяется расстоянием между ямами в двухъямном потенциале.

Таким образом, вещество может характеризоваться наличием (+) или отсутствием (—) порядка, периодичности и геометрической однозначности. В этих обозначениях идеальный классический кристалл (+++) и стекло (---) — полные антиподы. В отличие от простых веществ, для которых все три плюса (минуса) следуют из их равновесности (неравновесности), ситуация с биополимерами много сложнее, поскольку своеобразное сочетание кристаллических и стекловых свойств присуще каждой отдельной биомолекуле.

Как известно, Шредингер [22] около сорока лет назад назвал белки аperiодическими кристаллами, считая упорядоченность главным фактором их функциональной активности. Аperiодический кристалл можно представить себе как совершенно определенную жесткую структуру, в которой пространственные положения атомов относительно друг друга фиксированы, причем этим свойством обладает отдельная биомолекула, а не многомоллекулярная система типа обычного кристалла. От обычного кристалла он отличается лишь отсутствием периодичности, т.е. (+—+). В середине пятидесятих годов Линстрём-Ланг (см., например, [23]) впервые высказал мнение, что динамические свойства белков не менее важны для их функциональной активности, чем их упорядоченность. С годами это утверждение, казавшееся поначалу ненадежной гипотезой, стало общепринятым, подтвержденным большим числом экспериментальных данных, полученных такими методами, как изотопный (H—D) обмен, ЯМР и методы спиновой, люминесцентной и мёссбауэровской меток [24].

¹ Это утверждение несправедливо только для квантовых кристаллов (см. главу 7), в которых амплитуда нулевых колебаний сравнима с межатомным расстоянием.

Полного понимания конформационной подвижности белков нет и поныне. Как подчеркивают многие авторы, одной из главных особенностей этих движений (зачастую гипотетических), отвечающих переходам между различными конформационными состояниями белковой глобулы, является их кооперативный характер, т.е. участие большого числа атомов сразу или больших сегментов макромолекулы. Наряду с этим при описании конформационной подвижности предполагали, что глобула находится в основном состоянии, отвечающем самому глубокому абсолютному минимуму в многомерном энергетическом рельефе. Все другие конформационные состояния связывались с возбуждениями в лежащие выше побочные минимумы (рис. 10.3). Поэтому они были слабо заселенными короткоживущими флуктуациями основной структуры. По этой причине конформационная подвижность еще не требовала пересмотра приведенного выше обозначения (+—+) для биополимерной макромолекулы.

Принципиально новый подход к динамике белков возник в связи с появлением рентгенодинамического анализа (РДА) [24, 25], который дает возможность определять средние квадратичные смещения отдельных неводородных атомов в белковой глобуле. В результате были обнаружены различные структуры в пределах одной и той же глобулы, например "квазитвердотельные" участки, где среднеквадратичные смещения не превышают обычных амплитуд колебаний ($\langle x^2 \rangle \sim 0;01 \div 0,04 \text{ \AA}^2$), и "жидкие" участки, где смещения атомов существенно больше. Это дало возможность говорить о конформационной гетерогенности биополимера и о квазивыврожденных конформационных состояниях (КВКС).

КВКС следует понимать как различные конфигурации одной и той же gross-структуры биомолекулы с равными или почти равными энергиями, а расположения атомов лишь немного различаются (например, вследствие обратимых поворотов вокруг σ -связей, смещений водородных мостиков, флуктуационных разрывов и восстановленных водородных связей, которые приводят к малым смещениям больших молекулярных групп по отношению ко всей глобуле). Концепция КВКС и переходов между ними позволила объяснить излом в температурной зависимости вероятности эффекта Мёссбауэра и ее быстрое падение при $T \gtrsim 200 \text{ K}$, которое впервые наблюдалось несколькими годами ранее [26]. Количественно эта концепция была подтверждена в экспериментах по мёссбауэровской спектроскопии [27—29] и по релеевскому рассеянию мёссбауэровского излучения [30, 31] (см. также обзоры [32, 33]).

Для различных КВКС характерно наличие атомов или атомных групп типа CH_2 , NH и других, которые могут занимать два или более положений с почти одинаковой энергией. Следовательно, при наличии КВКС макромолекула биополимера не обладает геометрической однозначностью расположения атомов и ее следует обозначать как (+—), что уже ближе к стеклу, чем к идеальному кристаллу. Такие сочетания стеклообразных и кристаллических свойств, присущих отдельной молекуле, связаны с тем, что такая молекула должна выполнять определенную биологическую функцию. Каждая биомолекула представляет собой информационную систему и по этой причине должна быть упорядочена. Это обстоятельство подчеркнул Шредингер [22] с помощью определения биомо-

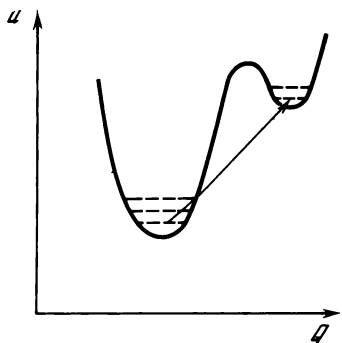


Рис. 10.3. Энергетическая схема конформационных переходов в биомолекуле согласно концепции аperiodического кристалла

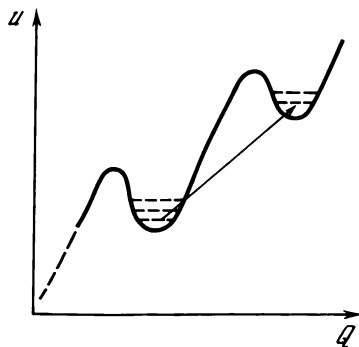


Рис. 10.4. Энергетическая схема конформационных переходов в биомолекуле с точки зрения стеклообразной модели

лекулы как аperiodического кристалла. С другой стороны, она должна быть неравновесна, т.е. обладать ненулевой энтропией, причем это свойство биомолекулы сохраняется и при нулевой температуре. Поэтому у нее появляются стеклообразные свойства. Другими словами, нативная биомолекула находится не в абсолютном энергетическом минимуме, а в некотором побочном минимуме, т.е. ее состояние метастабильно, и упоминавшиеся выше крупномасштабные конформационные переходы соответствуют возбуждению молекулы в еще более высокие побочные минимумы (рис. 10.4). В соответствии с принципами квантовой механики основное состояние системы обязательно невырождено, в то время как возбужденные состояния обычно вырождены. Вырождение побочного минимума означает, что можно найти несколько таких минимумов с очень близкими энергиями (т.е. несколько КВКС) в многомерном энергетическом рельефе.

Последовательный анализ картины КВКС неизбежно приводит к заключению о том, что не только структурные свойства биополимеров и стекол аналогичны, но должно быть много общего и в их динамических свойствах, в частности переходы между различными КВКС должны происходить за счет туннельного эффекта. По этой причине следует ожидать, что в биополимерах будут наблюдаться различные эффекты, характерные для стекол.

Эта идея была впервые высказана в работе [34]. В ней же была проведена обработка экспериментальных данных по низкотемпературной теплоемкости целого ряда полимеров и биополимеров [35–39]. Оказалось, что эти данные достаточно хорошо подчиняются линейному температурному закону, характерному для стекол (см. § 6.3). Интересно отметить, что плотность КВКС (двухуровневых систем) $n(0)$ возрастает по мере усложнения молекул, так что для коллагена [35] и ДНК [39] она уже почти на два порядка больше, чем в простых стеклах. Позднее была предпринята еще одна попытка проверить эту гипотезу [40]. Измерения теплоемкости и диэлектрической постоянной в метмиоглобине

вплоть до температуры 0,1 К показали, что эти величины ведут себя именно так, как они должны себя вести в обычном стекле.

Таким образом, в соответствии со стеклообразной моделью [34] биополимеры и, в частности белки, можно считать своеобразным и интересным классом диэлектрических стекол, где каждая отдельная макромолекула представляет собой гетерогенное стекло с областями с более высокой и более низкой плотностями $n(0)$ и, следовательно, более низкой и более высокой температурами стеклования. Ясно, что эти области соответствуют "жидкообразным" и "квазигвердотельным" областям, наблюдаемым методом РДА при комнатной температуре. При этом не следует думать, что при таких температурах переходы будут обязательно надбарьерными. Из результатов главы 6 следует, что туннельный эффект в обычных стеклах и, вероятно, в биополимерах будет играть существенную роль и в той области температур, где осуществляется нагивная функция белка.

§ 10.3. ХОЛОДНАЯ ДОБИОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ

Согласно современным представлениям о возникновении жизни на Земле (см., например, [15]) этап добиологической эволюции включает в себя следующие стадии:

- 1) образование соединений различной сложности вплоть до мономеров белков и нуклеиновых кислот;
- 2) полимеризацию (поликонденсацию) мономеров в протеноидные или полинуклеотидные цепи;
- 3) компартментализацию — образование замкнутых надмолекулярных систем в растворе — коацерватов (по Опарину [41]) или протеноидных микросфер (по Фоксу [42, 43]), являющихся предтечами клеток;
- 4) каталитическое взаимодействие полинуклеотидных и полипептидных систем. Возникновение генетического кода и переход к биологической эволюции.

На каждой из этих стадий возникают все более сложноорганизованные системы, т.е. происходит "антигитермодинамическая" эволюция, сопровождающаяся понижением энтропии этих систем. Такие процессы возможны только благодаря тому, что системы, о которых идет речь, открыты и постоянно обмениваются энергией и веществом со своим окружением. По этой причине самоорганизация не противоречит второму закону термодинамики.

Благодаря этому возникает уверенность в том, что добиологическая эволюция возможна с точки зрения законов физики и возникновение жизни на Земле не требует для своего объяснения "акта творения". Однако на пути к построению последовательной теории добиологической и биологической эволюции (особенно ее начальных этапов) стоит еще большее число нерешенных проблем. В частности, необходимо понять конкретные механизмы процессов самоорганизации и убедиться в том, что они действительно успевают произойти за время существования Земли и Вселенной. Например, если считать, что первые две стадии проходили в условиях земной атмосферы при биологических температурах (~410 К), то возникнет целый ряд трудностей. В первую очередь это относится ко

второй стадии — полимеризации, которая в таких условиях может потребовать для своего осуществления времени, превосходящего время существования Земли.

По этой причине особый интерес представляет возможность холодной добиологической эволюции в межзвездной среде, где могут протекать любые экзотермические реакции с образованием даже самых сложных продуктов. Подобные процессы становятся термодинамически выгодными, поскольку всякие энтропийные ограничения снимаются при $T \rightarrow 0$. В результате образуются достаточно сложные соединения с "запасом отрицательной энтропии", которые могли существенно ускорить добиологическую и биологическую эволюцию на Земле.

Однако идея холодной добиологической эволюции натолкнулась бы на непреодолимые трудности, если бы закон Аррениуса был справедлив вплоть до самых низких температур. Столь соблазнительные процессы "запасания отрицательной энтропии" протекали бы крайне медленно в условиях космического холода, и достаточное количество сложных молекул накопилось бы лишь за времена, превосходящие время существования Земли. Эту проблему разрешило экспериментальное доказательство возможности туннельных низкотемпературных экзотермических реакций (на примере полимеризации формальдегида [19, 20]), что дало возможность поставить вопрос о туннельной холодной эволюции. Конечная скорость туннельных реакций при $T \rightarrow 0$ позволяет надеяться на то, что время "запасания отрицательной энтропии" будет малым [44] и холодная добиологическая эволюция протекает с достаточной скоростью.

Согласно современным представлениям о химии межзвездной среды (см., например, [45—47]) наиболее распространенным во Вселенной элементом является водород, космическая распространенность гелия относительно водорода составляет 0,09, далее следует кислород — $7 \cdot 10^{-4}$, углерод — $3 \cdot 10^{-4}$, азот — $9 \cdot 10^{-5}$, магний, кремний, железо (в сумме $\sim 10^{-4}$). Среди примерно 50 межзвездных молекул, обнаруженных методами радиоспектроскопии и оптической спектроскопии, наиболее распространенными (не считая H_2) являются CO ($\sim 10^{-4}$), NH_3 , HCN и HNC ($\sim 10^{-6}$). Не вызывает сомнения, что в межзвездном пространстве достаточно богато представлены также вода и метан. Назовем еще формальдегид ($\sim 10^{-8}$), низкотемпературная полимеризация которого непосредственно наблюдалась в лабораторных условиях.

Основной сценой межзвездной химии являются так называемые межзвездные облака — гигантские (10^{17} — $5 \cdot 10^{19}$ см) суспензии зерен пыли в газе. Общий вес межзвездной пыли составляет $\sim 0,01$ от веса газа; считается, что в пылинках имеются центральные "ядрышки" ($r \sim 10^{-6}$ см) из кремнезема или графита, которые окружены шубой из "грязного льда" ($r \sim 10^{-5}$ см) — смеси названных выше замороженных веществ. На каждую пылинку в облаке приходится около 10^{12} атомов водорода.

Принято различать диффузные ($n_H \sim 10 \div 10^3$ см $^{-3}$) и плотные или темные ($n_H \sim 10^3 \div 10^7$ см $^{-3}$) облака. Диффузные облака прозрачны для УФ-излучения, которое вызывает ионизацию атомов и диссоциацию молекул, плотные же облака не пропускают УФ-излучения. Поэтому в глубинах плотных облаков процессы фотодиссоциации отсутствуют, здесь

представлен значительно более широкий ассортимент сложных многоатомных молекул (обнаружены молекулы с числом атомов m до 11, это цианотетраацетилен HC_9N). Отсюда и происходит применяемое иногда к плотным облакам название "молекулярные облака". Температура зерен межзвездной пыли в этих облаках равняется 10–20 К.

В наружных слоях темных облаков, куда еще проникает УФ-излучение (поток $I_{\text{УФ}} \sim 3 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, сечение взаимодействия со сложными молекулами $\sigma_{\text{УФ}} \sim 10^{-18} \text{ см}^2$), это излучение взаимодействует с каждой молекулой в среднем раз в $\tau_{\text{УФ}} \sim 100$ лет. В глубинах темных облаков единственным агентом, способным вызвать ионизацию или возбуждение молекул, являются длиннопробежные космические протоны. Характерное время их взаимодействия с отдельной молекулой пылинки составляет $\tau_p \sim 3 \cdot 10^9$ лет. Это время существенно превышает не только $\tau_{\text{УФ}}$, но и время жизни самих облаков $\tau_{\text{обл}} \sim 10^5 \div 10^7$ лет, определяемое их столкновениями друг с другом или гравитационным коллапсом.

В межзвездной химии рассматриваются три типа химических реакций: в газовой фазе, на поверхности зерен пыли и в объеме "грязного льда". Туннельная полимеризация скорее всего идет непосредственно в зернах межзвездной пыли при $T = 10 \div 20$ К в объеме из шубы "грязного льда" или на его поверхности. Инициатором цепей полимеризации даже в глубинах плотных облаков могут служить длиннопробежные космические протоны. Реакции полимеризации имеют особые преимущества, поскольку радиационно-химический выход этих реакций велик. Например, в случае формальдегида он составляет примерно 10^4 прореагировавших молекул на 100 эВ энергии излучения [19, 20]. Согласно оценкам, проведенным в [48], за время $3 \cdot 10^5$ лет космические протоны оставляют в зерне достаточно энергии, чтобы полностью запolyмеризовать его, если бы оно целиком состояло из формальдегида. Смешанный состав грязного льда, конечно, препятствует полимеризации, например, рост цепи может прекратиться, если рядом с активной концевой группой не окажется молекул мономера, способных вступить в реакцию. На поверхности же образованию нового звена растущей цепи может предшествовать несколько безрезультатных встреч активной концевой группы с другими молекулами, ударяющимися о поверхность из газовой фазы или диффундирующими по ее поверхности.

Несмотря на эти препятствующие факторы, туннельная полимеризация формальдегида, входящего в состав зерен межзвездной пыли, оказывается возможной (см. оценки в [48]). Имеются и прямые экспериментальные указания на существование в космических условиях достаточно сложных полимеров. Так, Викремасингх и Хойл на основании сравнения галактических и лабораторных ИК-спектров пришли к выводу о возможности образования в межзвездном пространстве полимеров формальдегида — полиоксиметилена [48, 49] и даже полисахаридов [50–52].

Гипотеза холодной добиологической эволюции, которую туннельный эффект сделал количественно осмысленной, помогает справиться с рядом трудностей, имеющих место в проблеме возникновения жизни на Земле. Иногда можно встретиться с высказыванием, что жизнь — это борьба с энтропией. Вполне возможно, что на ранних добиологических стадиях главным оружием в этой борьбе был туннельный эффект.

ЛИТЕРАТУРА

Г л а в а 1

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М.: Наука, 1974. 752 с.
2. Мигдал А.Б. Качественные методы в квантовой теории. М.: Наука, 1975. 335 с.
3. Мессиа А. — Квантовая механика. М.: Наука, 1978. Т. 1. 272 с.
4. Никитин Е.Е. — Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. М.: Химия, 1970. 455 с.
5. Binning G., Rohrer H., Gerber Ch., Weibel E. — Phys. Rev. Lett., 1982, vol. 49, p. 57—61.
6. Галицкий В.М., Карнаков Б.М., Коган В.И. Задачи по квантовой механике. М.: Наука, 1981. 648 с.
7. Блохинцев Д.И. Основы квантовой механики. М.: Наука, 1976. 664 с.
8. Гольданский В., Лейкин Е. Превращения атомных ядер. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 426 с.
9. Базь А.И., Зельдович Я.Б., Переломов А.М. Рассеяние, реакции и распады в нерелятивистской квантовой механике. М.: Наука, 1971. 544 с.
10. Блюменфельд Л.А., Гольданский В.И., Подгорецкий М.И., Чернавский Д.С. — Журн. структур. химии, 1967, т. 8, № 5, с. 854—863.
11. Клочихин В.Л., Пищецкий С.Я., Трахтенберг Л.И. — Теорет. и эксперим. химия, 1980, т. 16, № 3, с. 361—363.
12. Пантел Р., Путхоф Г. Основы квантовой электроники. М.: Мир, 1972. 384 с.
13. Bloch F. — Phys. Rev., 1946, vol. 70, p. 460—474.
14. Займан Дж. Принципы теории твердого тела. М.: Мир, 1974. 472 с.
15. Anderson P.W. — Phys. Rev., 1958, vol. 109, p. 1492—1517.
16. Лифшиц И.М., Гредескул С.А., Пастур Л.А. Введение в теорию неупо-

рядоченных систем. М.: Наука, 1982. 358 с.

17. Садовский М.В. — Успехи физ. наук, 1981, т. 133, с. 223—251.
18. Thouless D.F. — Phys. Rep., 1972, vol. 13C, p. 94—105.
19. Эфрос А.Л. — Успехи физ. наук, 1978, т. 126, с. 41—66.
20. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979. 416 с.

Г л а в а 2

1. Hund F. — Ztschr. Phys., 1927, Bd. 43, S. 805—811.
2. Bourgin D.F. — Proc. Nat. Acad. Sci. US, 1929, vol. 15, p. 357—362.
3. Roginsky S.Z., Rozenkevich L. — Ztschr. phys. Chem., 1930, Bd. 10B, S. 47—85.
4. Wigner E. — Ztschr. phys. Chem., 1932, Bd. 19B, S. 1903—1908.
5. Bell R.P. — Proc. Roy. Soc. London A, 1933, vol. 139, p. 466—474.
6. Bell R.P. — Proc. Roy. Soc. London A, 1935, vol. 148, p. 241—250.
7. Bell R.P. — Proc. Roy. Soc. London A, 1937, vol. 158, p. 128—136.
8. Bell R.P. The proton in chemistry. 2nd ed. Ithaca (N.Y.): Cornell Univ. press, 1973. 310 p.
9. Bell R.P. The tunnel effect in chemistry. L.: Chapman and Hall, 1980. 222 p.
10. Гольданский В.И. — Докл. АН СССР, 1959, т. 124, с. 1261—1264.
11. Гольданский В.И. — Докл. АН СССР, 1959, т. 127, 1037—1040.
12. Христов С.Г. — Докл. АН СССР, 1961, т. 136, с. 663—666.
13. Le Roy R.J., Murai H., Williams F. — J. Amer. Chem. Soc., 1980, vol. 102, p. 2325—2334.
14. Buhks E., Jortner J. — J. Phys. Chem., 1980, vol. 84, p. 3370—3371.
15. Гольданский В.И., Фирсов В.Г.,

Шантарович В.П. — Докл. АН СССР, 1964, т. 155, с. 636–639.

16. Гольданский В.И., Фирсов В.Г., Шантарович В.П. — Кинетика и катализ, 1965, т. 6, с. 564–565.

17. Goldanskii V.I., Firsov V.G. — Annu. Rev. Phys. Chem., 1971, vol. 22, p. 209–214.

18. Firsov V.G., Goldanskii V.I. — In: Inorganic chemistry. L.: Butterworths, 1975, vol. 8. Radiochemistry/Ed. A.G. Maddock, p. 1–48.

19. Libby W.F. — J. Phys. Chem., 1952, vol. 56, p. 863–868.

20. Marcus R.A., Zwolinski B.J., Eyring H. — J. Phys. Chem., 1954, vol. 58, p. 432–437.

21. Marcus R.A. — J. Chem. Phys., 1956, vol. 24, p. 966–978.

22. Догондзе Р.Р. — Докл. АН СССР, 1960, т. 133, с. 1368–1371.

23. Догондзе Р.Р. — Докл. АН СССР, 1963, т. 142, с. 1108–1111.

24. Алексеев В.П., Гольданский В.И., Прусаков В.Е. и др. — Письма в ЖЭТФ, 1972, т. 16, с. 65–68.

25. Goldanskii V.I. — Pure and Appl. Chem., 1983, vol. 55, p. 11–17.

26. De Vault D., Chance B. — Biophys. J., 1966, vol. 6, p. 825–847.

27. Chance B., De Vault D., Legallais V. et al. — In: Fast reactions and primary processes in chemical kinetics/Ed. S. Claesson. Stockholm: Almqvist and Wiksell, 1967, p. 437–440.

28. Tunnelling in biological systems/Ed. B. Chance. N.Y.: Acad. press, 1979. 386 p.

29. De Vault D. — Quart. Rev. Chem. Soc. London, 1980, vol. 13, p. 387–564.

30. Замараев К.И., Хайрутинов Р.Ф., Михайлов А.И., Гольданский В.И. — Докл. АН СССР, 1971, т. 199, с. 640–642.

31. Гольданский В.И., Замараев К.И., Михайлов А.И., Хайрутинов Р.Ф. Проблемы кинетики элементарных химических реакций М.: Наука, 1973, с. 68–79.

32. Zamaraev K.I., Khairutdinov R.F. — Sov. Sci. Rev., 1980, vol. 2, p. 357–381.

33. Primack W. — Phys. Rev., 1955, vol. 100, p. 1677–1689.

34. Primack W. — J. Appl. Phys., 1960, vol. 31, p. 1524–1533.

35. Radiationless processes in molecules and crystals/Ed. F.K. Fong. B.: Springer, 1976. 346 p.

36. Robinson G.W. Excited states/Ed. E.C. Lim. N.Y.: Acad. press, 1974. 374 p.

37. Freed K.F. — In: Stereo- and theoretical chemistry. B.: Springer, 1972, p. 54–98.

38. Jortner J. — In: Second Intern. symp. on organic solids — state chem. L.: Butterworth, 1971, p. 128–256.

39. Генри В., Каша М. — Успехи физ. наук, 1972, т. 108, с. 113–141.

40. Григорьев Л.Н., Чернавский Д.С. — Биофизика, 1972, т. 17, с. 195–202.

41. Blumenfeld L.A., Chernavskii D.S. — J. Theor. Biol., 1973, vol. 39, p. 1–8.

42. Hopfield J.J. — Proc. Nat. Acad. Sci. US, 1974, vol. 71, p. 3640–3649.

43. Hopfield J.J. — Biophys. J., 1977, vol. 18, p. 311–321.

44. Jortner J. — J. Chem. Phys., 1976, vol. 64, p. 4860–4867.

45. Кирюхин Д.П., Каплан А.М., Баркалов И.М., Гольданский В.И. — Высокомолекуляр. соединения, 1970, т. 12Б, с. 491–492.

46. Кирюхин Д.П., Каплан А.М., Баркалов И.М., Гольданский В.И. — Докл. АН СССР, 1971, т. 199, с. 857–860.

47. Кирюхин Д.П., Каплан А.М., Баркалов И.М., Гольданский В.И. — Высокомолекуляр. соединения, 1972, т. 14А, с. 2115–2119.

48. Кирюхин Д.П., Каплан А.М., Баркалов И.М., Гольданский В.И. — Докл. АН СССР, 1972, т. 206, с. 147–150.

49. Гольданский В.И., Франк-Каменецкий М.Д., Баркалов И.М. — Докл. АН СССР, 1973, т. 211, с. 133–136.

50. Goldanskii V.I., Frank-Kamenetskii M.D., Barkalov I.M. — Science, 1973, vol. 182, p. 1344–1345.

51. Кирюхин Д.П., Баркалов И.М., Гольданский В.И. — Высокомолекуляр. соединения, 1974, т. 165, с. 565–566.

52. Гольданский В.И. — Успехи химии, 1975, т. 44, с. 2121–2149.

53. Goldanskii V.I. — Annu. Rev. Phys. Chim., 1976, vol. 27, p. 85–96.

54. Goldanskii V.I. Tunneling in biological systems: Symp. held in the Univ. of Pensilvania, Philadelphia, Nov. 3–5, 1977.

55. Goldanskii V.I. — Chem. scr., 1978–1979, vol. 13, p. 1–9.

56. Goldanskii V.I. — Nature, 1979, vol. 279, p. 109–112.

57. Siebrand W. — J. Chem. Phys., 1967, vol. 46, p. 440–447.

58. Siebrand W. — J. Chem. Phys., 1967, vol. 47, p. 2411–2422.

59. Герасимов Г.Н., Базилевский М.В.,

Тихомиров В.А., Абкин А.Д. — Докл. АН СССР, 1979, т. 244, с. 1379–1383.

60. Базилевский М.В., Герасимов Г.Н., Китросский Л.Н. и др. — Кинетика и катализ, 1981, т. 22, с. 1134–1147.

61. Marcus R.J. — Nature, 1981, vol. 293, p. 683.

62. Le Roy R.J. — Phys. Today, 1982, vol. 35, p. 85.

63. Ключихин В.Л., Пшежецкий С.Я., Трахтенберг Л.И. — Докл. АН СССР, 1978, т. 239, с. 879–882.

64. Ovchinnikova M.Ya. — Chem. Phys., 1979, vol. 36, p. 85–95.

65. Benderskii V.A., Goldanskii V.I., Ovchinnikov A.A. — Chem. Phys. Lett., 1980, vol. 73, p. 492–495.

66. Trakhtenberg L.I., Klochikhin V.L., Pshezhetsky S.Ya. — Chem. Phys., 1981, vol. 59, p. 191–198; 1982, vol. 69, p. 121–134.

67. Austin R.H., Beeson K.W., Eisenstein L., Frauenfelder H., Gunsalus I.C. — Biochemistry, 1975, vol. 14, p. 5355–5373.

68. Alberding N., Austin R.H., Chan S.S., Eisenstein L., Frauenfelder H., Gunsalus I.C., Nordlund T.M. — J. Chem. Phys., 1976, vol. 65, p. 4701–4711.

69. Alberding N., Austin R.H., Beeson K.W., Chan S.S., Eisenstein L., Frauenfelder H., Nordlund T.M. — Science, 1976, vol. 192, p. 1002–1004.

70. Alberding N., Chan S.S., Eisenstein L., Frauenfelder H., Good H., Gunsalus I.S., Nordlund T.M., Perutz M.F., Reynolds A.H., Sorensen L.B. — Biochemistry, 1978, vol. 17, p. 43–51.

71. Alben J.O., Beece D., Bowne S.F., Eisenstein L., Frauenfelder H., Good D., Marden M.C., Moh P.P., Reinisch L., Reynolds A.H., Yue K.T. — Phys. Rev. Lett., 1980, vol. 44, p. 1157–1160.

72. Debrunner P., Frauenfelder H. — In: Experiences in biochemical perception. N.Y.: Acad. press, 1982, p. 327–345.

73. Chance B., Fischetti R., Power L. — Biochemistry, 1983, vol. 22, p. 3820–3828.

74. Henry E.R., Sommer J.H., Hofrichter J., Eaton W.A. — J. Mol. Biol., 1983, vol. 166, p. 443–451.

75. Buchwalter S.L., Closs G.H. — J. Amer. Chem. Soc., 1979, vol. 101, p. 4688–4694.

76. Кирюхин Д.П., Баркалов И.М., Гольданский В.И. — Докл. АН СССР, 1978, т. 238, с. 388–391.

77. Kiryukhin D.P., Barkalov I.M., Gol-

danskii V.I. — J. chim. phys., 1979, vol. 76, p. 1013–1015.

78. Barkalov I.M., Goldanskii V.I., Kiryukhin D.P., Zanin A.M. — Chem. Phys. Lett., 1980, vol. 73, p. 273–277.

79. Мисочко Е.Я., Филиппов П.Г., Бендерский В.А. и др. — Докл. АН СССР, 1980, т. 253, с. 163–167.

80. Филиппов П.Г., Мисочко Е.Я., Куликов А.В. и др. — Докл. АН СССР, 1981, т. 256, с. 1173–1177.

81. Hudson R.L., Shiotany M., Williams F. — Chem. Phys. Lett., 1977, vol. 48, p. 193–195.

82. Toriyama K., Nunome K., Iwasaki M. — J. Amer. Chem. Soc., 1977, vol. 99, p. 5823–5824.

83. Якимченко О.Е., Лебедев Я.С. : Intern. J. Radiat. Phys. and Chem., 1971, vol. 3, p. 17–44.

84. Brunton G., Gray J.A., Griller D. et al. — J. Amer. Chem. Soc., 1978, vol. 100, p. 4197–4200.

85. Brunton G., Griller D., Barclay L.R.C., Ingold K.U. — J. Amer. Chem. Soc., 1976, vol. 98, p. 6803–6811.

86. Sprague E.D., Williams F. — J. Amer. Chem. Soc., 1971, vol. 93, p. 787–788.

87. Le Roy R.J., Sprague E.D., Williams F. — J. Phys. Chem., 1972, vol. 76, p. 546–551.

88. Sprague E.D. — J. Phys. Chem., 1977, vol. 81, p. 516–520.

89. Дубинская А.М., Бутягин П.Ю. — Докл. АН СССР, 1973, т. 211, с. 141–144.

90. Дубинская А.М. — Успехи химии, 1978, т. 47, с. 1169–1199.

91. Дубинская А.М., Юсубов Н.Н. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, с. 2095–2097.

92. Iwasaki M., Toriyama K., Muto H., Nunome K. — Chem. Phys. Lett., vol. 56, p. 494–496.

93. Toriyama K., Nunome K., Iwasaki M. — J. Phys. Chem., 1980, vol. 84, p. 2374–2381.

94. Wang H.Y., Willard J.E. — J. Phys. Chem., 1979, vol. 83, p. 2585–2588.

95. Peters K., Applebury M.L., Rentzepis P.M. — Proc. Nat. Acad. Sci. US, 1977, vol. 74, p. 3119–3123.

96. Lewis A. — Proc. Nat. Acad. Sci. US, 1978, vol. 75, p. 540–544.

97. Warshel A., Deakyne C. — Chem. Phys. Lett., 1978, vol. 55, p. 459–465.

98. Ippen E.P., Shank C.V., Lewis A.,

Marcus M.A. — Science, 1978, vol. 200, p. 1279–1281.

99. Green B.H., Monger T.G., Alfano R.R. et al. — Nature, 1977, vol. 269, p. 179–180.

100. Hurley J.B., Ebrey T.G., Honig B., Ottolenghi M. — Nature, 1977, vol. 270, p. 540–541.

101. Doukas A., Aton B., Callender R.H., Ebrey T.G. — Biochemistry, 1978, vol. 17, p. 2430–2434.

102. George T.F., Miller W.H. — J. Chem. Phys., 1972, vol. 57, p. 2458–2467.

103. Potential energy surfaces and dynamic calculations/Ed. D.G. Truhlar. N.Y.; L.: Plenum press, 1982. 620 p.

104. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е., Резников А.И., Уманский С.Я. Термические бимолекулярные реакции в газах. М.: Наука, 1976. 192 с.

105. Jortner J., Ulstrup J. — Chem. Phys. Lett., 1979, vol. 63, p. 236–239.

106. Ключихин В.Л., Пшежецкий С.Я., Трахтенберг Л.И. — Высокомолекуляр. соединения, 1979, т. 27А, с. 2792–2795.

107. Ключихин В.Л., Лившин Л.И., Пшежецкий С.Я., Трахтенберг Л.И. — Химия высоких энергий, 1980, т. 14, с. 329–331.

108. Marcus R.A. — J. Chem. Phys., 1957, vol. 26, p. 867–877.

109. Догондзе Р.Р., Кузнецов А.М. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1964, с. 2140–2142.

110. Перлин Ю.Е. — Успехи физ. наук, 1963, т. 80, с. 553–595.

111. Пекар С.И. Исследование по электронной теории кристаллов. М.; Л.: Гостехиздат, 1951. 256 с.

112. Иванов Г.К., Кожушнер М.А. — ФТТ, 1978, т. 20, с. 9–15.

113. Иванов Г.К., Кожушнер М.А. — Хим. физика, 1982, № 8, с. 1039–1054.

114. Овчинников А.А., Овчинникова М.Я. — Журн. эксперим. и теорет. физики, 1969, т. 56, с. 1278–1289.

115. Dogonadze R.R., Kuznetsov A.M., Marsagishvili T.A. — Electrochim. acta, 1980, vol. 25, p. 1–28.

116. Ulstrup J. Charge transfer process in condensed media. B.: N.Y.: Springer, 1979. 346 p.

117. Ovchinnikov A.A., Ovchinnikova M.Ya. — Adv. Quant. Chem., 1982, vol. 16, p. 161–227.

118. Догондзе Р.Р., Кузнецов А.М. — В кн.: Физическая химия, кинетика.

М.: ВИНТИ, 1973. 209 с. (Итоги науки и техники; Т. 2).

119. Sarai A., Kakitani T. — Chem. Phys. Lett., 1981, vol. 77, p. 427–432.

120. Александров И.В., Смедарчина З.К. — Хим. физика, 1982, № 3, с. 346–356.

121. Aleksandrov I.V., Goldanskii V.I. — Chem. Phys., 1984, vol. 87, p. 455–466.

122. Jäckle J., Piche L., Arnold W., Hunklinger S. — J. Non-Cryst. Solids, 1976, vol. 20, p. 365–391.

123. Казан Ю., Клиггер М.И. — Журн. эксперим. и теорет. физики, 1976, т. 70, с. 255–264.

124. Ключихин В.Л., Трахтенберг Л.И. — Докл. АН СССР, 1981, т. 259, с. 399–403.

125. Бендерский В.А., Дахновский Ю.И., Овчинников А.А., Филиппов П.Г. — Докл. АН СССР, 1981, т. 261, с. 653–657.

126. Benderskii V.A., Philippov P.G., Dakhnovskii Yu. I., Ovchinnikov A.A. — Chem. Phys., 1982, vol. 67, p. 301–318.

127. Dakhnovskii Yu.I., Ovchinnikov A.A., Benderskii V.A. — Chem. Phys., 1982, vol. 66, p. 93–98.

128. McKinnon W.R., Hurd C.M. — J. Phys. Chem., 1983, vol. 87, p. 1283–1285.

129. Siebrand W., Wildman T.A., Zgierski M.Z. — Chem. Phys. Lett., 1983, vol. 98, p. 108–112.

130. Кришталик Л.И. — Кинетика и катализ, 1979, т. 20, с. 847–853.

131. Иванов Г.К., Кожушнер М.А. — Хим. физика, 1983, № 10, с. 1299–1306.

132. Marcus R.A., Coltrin M.E. — J. Chem. Phys., 1977, vol. 67, p. 2609–2613.

133. Altkorn R.I., Schats G.C. — J. Chem. Phys., 1980, vol. 72, p. 3337–3347.

134. Блюменфельд Л.А., Гольданский В.И., Подгорецкий М.И., Чернавский Д.С. — Журн. структур. химии, 1967, т. 8, с. 854–863.

135. Freed J.H. — J. Chem. Phys., 1965, vol. 43, p. 1710–1720.

136. Штейншнейдер Н.Я. — Теорет. и эксперим. химия, 1975, т. 11, с. 313–322; 1976, т. 12, с. 659–665.

Глава 3

1. Goldanskii V.I., Frank-Kamenetskii M.D., Barkalov I.M. — Science, 1973, vol. 182, p. 1344–1345.

2. Догондзе Р.Р., Кузнецов А.М. —

В кн.: Физическая химия, кинетика. М.: ВИНТИ, 1973. 209 с. (Итоги науки и техники; Т. 2).

3. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М.: Наука, 1974. 752 с.

4. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Кинетика и механизм газовых реакций. М.: Наука, 1974. 558 с.

5. Быховский В.К., Никитин Е.Е., Овчинникова М.Я. — Журн. эксперим. и теорет. физики, 1964, т. 47, с. 750—756.

6. Льюиселл У. Излучение и шумы в квантовой электронике. М.: Наука, 1972. 400 с.

7. Fain B. — Chem. Phys. Lett., 1979, vol. 67, p. 267—272.

8. Трахтенберг Л.И. — Хим. физика, 1983, № 12, с. 1683—1689.

9. Давыдов А.С. Квантовая механика. 2-е изд., испр. и перераб. М.: Наука, 1973. 704 с.

10. Trakhtenberg L.I., Klochikhin V.L., Pshezhetsky S.Ya. — Chem. Phys., 1982, vol. 69, p. 121—134.

11. Иванов Г.К., Кожушнер М.А. — Хим. физика, 1983, № 10, с. 1299—1306.

12. Ulstrup J. Charge transfer process in condensed media. В.; N.Y.: Springer, 1979. 346 p.

13. Jortner J., Ulstrup J. — Chem. Phys. Lett., 1979, vol. 63, p. 236—239.

14. Bunks E., Jortner J. — J. Phys. Chem., 1980, vol. 84, p. 3370—3371.

15. Hudson R.L., Shiotany M., Williams F. — Chem. Phys. Lett., 1977, vol. 48, p. 193—196.

16. Sprague E.D. — J. Phys. Chem., 1977, vol. 81, p. 516—520.

17. Le Roy R.J., Murai H., Williams F. — J. Amer. Chem. Soc., 1980, vol. 102, p. 2325—2334.

18. Makshantsev B.I., Fleurov V.N. — Chem. Phys., 1979, vol. 37, p. 271—284.

19. Трахтенберг Л.И. — Докл. АН СССР, 1983, т. 269, с. 1131—1135.

20. Пекар С.И. — Успехи физ. наук, 1953, т. 50, с. 197—252.

21. Feynman R. — Phys. Rev., 1951, vol. 84, p. 108—128.

22. Kubo R., Toyozawa Y. — Progr. Theor. Phys., 1955, vol. 13, p. 160—182.

23. Бикбаев Н.Х., Иванов А.И., Ломакин Г.С., Пономарев О.А. — Журн. эксперим. и теорет. физики, 1978, т. 74, с. 2154—2167.

24. Клочихин В.Л., Лившин Л.И., Пшежецкий С.Я., Трахтенберг Л.И. —

Химия высоких энергий, 1980, т. 14, с. 329—331.

25. Фейнман Р. Статистическая механика. М.: Мир, 1975. 407 с.

26. Перлин Ю.Е. — Успехи физ. наук, 1963, т. 80, с. 553—595.

27. Trakhtenberg L.I., Klochikhin V.L., Pshezhetsky S.Ya. — Chem. Phys., 1981, vol. 59, p. 191—198.

28. Багратишвили В.Н., Летохов В.С., Макаров А.А., Рябов Е.А. — В кн.: Физика атома и молекулы, оптика. М.: ВИНТИ, 1981. 210 с. (Итоги науки и техники; Т. 2).

29. Клочихин В.Л., Пшежецкий С.Я., Трахтенберг Л.И. — Высокомолекуляр. соединения, 1979, т. 27А, с. 2792—2795.

30. Benderskii V.A., Goldanskii V.I., Ovchinnikov A.A. — Chem. Phys. Lett., 1980, vol. 73, p. 492—495.

31. Плотицков В.Г., Овчинников А.А. — Успехи химии, 1978, т. 47, с. 444—476.

32. Гольдманский В.И. — Докл. АН СССР, 1959, т. 124, с. 1261—1264.

33. Гольдманский В.И. — Докл. АН СССР, 1959, т. 127, с. 1037—1040.

34. Клочихин В.Л., Трахтенберг Л.И. — Докл. АН СССР, 1981, т. 259, с. 399—403.

35. Трахтенберг Л.И., Флёров В.Н. — Журн. эксперим. и теорет. физики, 1982, т. 83, с. 1908—1923.

36. Клочихин В.Л., Трахтенберг Л.И. — Электрохимия, 1983, т. 19, с. 1212—1217.

37. Клочихин В.Л., Трахтенберг Л.И. — Хим. физика, 1983, № 6, с. 810—817.

38. Ovchinnikova M.Ya. — Chem. Phys., 1979, vol. 36, p. 85—95.

39. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир, 1981. 736 с.

40. Никольский В.Г., Бубен Н.Я. — Докл. АН СССР, 1962, т. 134, с. 134—136.

41. Клочихин В.Л., Пшежецкий С.Я., Славинская Н.А., Трахтенберг Л.И. — Высокомолекуляр. соединения, 1981, т. 23В, с. 855—858.

42. Dakhnovskii Yu. I., Ovchinnikov A.A., Benderskii V.A. — Chem. Phys., 1982, vol. 66, p. 93—98.

43. Bell R.P. The proton in chemistry. L.: Chapman and Hall, 1980. 222 p.

44. Замараев К.И., Хайрутдинов Р.Ф. — Успехи химии, 1978, т. 47, с. 992—1017.

45. Dogonadze R.R., Kuznetson A.M., Marsagishvili T.A. — Electrochim. acta, 1980, vol. 25, p. 1—28.

46. Ключихин В.Л., Пшежецкий С.Я., Трахтенберг Л.И. — Докл. АН СССР, 1978, т. 239, с. 879–882.

47. Ансельм А.И., Порфирьева Н.Н. — Журн. эксперим. и теорет. физики, 1949, т. 19, с. 438–447.

48. Александров И.В., Жидомиров Г.М. — Журн. эксперим. и теорет. физики, 1961, т. 41, с. 127–132.

49. Трахтенберг Л.И. — Хим. физика, 1982, № 1, с. 53–58.

Глава 4

1. Марадудин А., Монролл Э., Вейсс Дж. Динамическая теория кристаллической решетки в гармоническом приближении. М.: Мир, 1965. 383 с.

2. Марадудин А. Дефекты и колебательный спектр кристаллов. М.: Мир, 1968. 432 с.

3. Стоунхэм А.М. Теория дефектов в твердых телах. М.: Мир, 1978. Т. 1. 569 с.

4. Трахтенберг Л.И. — Хим. физика, 1982, № 1, с. 53–58.

5. Ludwig W. Dynamics of a crystal lattice with defects: (Proc. of the 1964 summer school, Hrazany). Prague: Academia, 1966. 330 p.

6. Trakhtenberg L.I., Klochikhin V.L., Pshezhetskii S.Ya. — Chem. Phys., 1982, vol. 69, p. 121–134.

7. Ключихин В.Л., Пшежецкий С.Я., Трахтенберг Л.И. — Докл. АН СССР, 1978, т. 239, с. 879–882.

8. Ключихин В.Л., Пшежецкий С.Я., Трахтенберг Л.И. — Журн. физ. химии, 1980, т. 54, с. 1324–1326.

Глава 5

1. Якимченко О.Е., Лебедев Я.С. — Intern. J. Radiat. Phys. and Chem., 1971, vol. 3, p. 17–44.

2. Hudson R.L., Shiotany M., Williams F. — Chem. Phys. Lett., 1977, vol. 48, p. 193–196.

3. Sprague E.D. — J. Phys. Chem., 1977, vol. 81, p. 516–520.

4. Toriyama K., Nunome K., Iwasaki M. — J. Amer. Chem. Soc., 1977, vol. 99, p. 5823–5824.

5. Le Roy R.J., Murai H., Williams F. — J. Amer. Chem. Soc., 1980, vol. 102, p. 2325–2334.

6. Trakhtenberg L.I., Klochikhin V.L., Pshezhetskii S.Ya. — Chem. Phys., 1981, vol. 59, p. 191–198; 1982, vol. 69, p. 121–134.

7. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. — Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М.: Наука, 1974. 752 с.

8. Плотииков В.Г., Овчинников А.А. — Успехи химии, 1978, т. 47, с. 44–476.

9. Гольданский В.И. — Докл. АН СССР, 1959, т. 127, с. 1037–1040.

10. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону/ Под ред. В.Н. Кондратьева. М.: Наука, 1974. 352 с.

11. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е., Резников А.И., Уманский С.Я. Термические бимолекулярные реакции в газах. М.: Наука, 1976. 192 с.

12. Ключихин В.Л., Трахтенберг Л.И. — Докл. АН СССР, 1981, т. 259, с. 399–403.

13. Трахтенберг Л.И. — Хим. физика, 1982, № 1, с. 53–58.

14. Merit L., Lauterman E. — Acta crystallogr., 1952, vol. 5, p. 811–817.

15. Китайгородский А.И. Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971. 424 с.

16. Ключихин В.Л., Трахтенберг Л.И. — Хим. физика, 1983, № 6, с. 810–817.

17. Михайлов А.И., Лебедев Я.С., Бубен Н.Я. — Кинетика и катализ, 1965, т. 6, с. 48–55.

18. Ермолаев В.К., Молин Ю.Н., Бубен Н.Я. — Кинетика и катализ, 1962, т. 3, с. 314–321.

19. Пшежецкий С.Я., Котов А.Г., Милинчук В.К. и др. ЭПР свободных радикалов в радиационной химии. М.: Химия, 1972. 480 с.

20. Bol'shakov B.V., Stepanov A.A., Tolkatchev V.A. — Intern. J. Chem. Kinet., 1980, vol. 12, p. 271–281.

21. Zaskul'nikov V.M., Vyazovkin V.L., Bol'shakov B.V., Tolkatchev V.A. — Intern. J. Chem. Kinet., 1981, vol. 13, p. 707–728.

22. Бурштейн А.И. — Успехи химии, 1978, т. 42, с. 212–234.

23. Бурштейн А.И., Цветков Ю.Д. — Докл. АН СССР, 1974, т. 214, с. 369–372.

24. Бутягин П.Ю. — Высокомолекуляр. соединения, 1974, т. 16, с. 63–70.

25. Kofman A.G., Burshtein A.I. — Chem. Phys., 1978, vol. 27, p. 217–228.

26. Primack W. — Phys. Rev., 1955, vol. 100, p. 1677–1689.

27. Primack W. — J. Appl. Phys., 1960, vol. 31, p. 1524–1533.

28. Михайлов А.И., Кузина С.И., Луковников А.Ф., Гольданский В.И. — Докл. АН СССР, 1972, т. 204, с. 383–386.

29. Михайлов А.И., Большаков А.И., Лебедев Я.С., Гольданский В.И. — ФТТ, 1972, т. 14, с. 1172–1179.
30. Замараев К.И., Хайрутдинов Р.Ф., Михайлов А.И., Гольданский В.И. — Докл. АН СССР, 1971, т. 199, с. 640–642.
31. Гольданский В.И., Кожушнер М.А. — Докл. АН СССР, 1984, т. 274, с. 632–636.
32. Якимченко О.Е., Лебедев Я.С. — Успехи химии, 1978, т. 47, с. 1018–1047.
33. Карпунин О.Н. — Успехи химии, 1978, т. 47, с. 1119–1143.
34. Bol'shakov B.V., Fuks M.P., Tol-katchev B.A., Burshtein A.I. — In: Proc. 4th symp. on radiat. chem. Budapest: Acad. Kiado, 1977, p. 723.
35. Аванесов А.Г., Бурштейн А.И., Денкер Б.И. и др. — Докл. АН СССР, 1980, т. 254, с. 593–596.
36. Якимченко О.Е., Дегтярев Е.И., Прусаков В.Н., Лебедев Я.С. — Теорет. и эксперим. химия, 1980, т. 16, с. 75–80.
37. Бурштейн А.И., Клочихин В.Л., Трахтенберг Л.И. — Хим. физика, 1984, т. 3, с. 155–161.
38. Förster Th. — Ztschr. Naturforsch. A, 1949, Bd. 4, S. 321–325.
39. Förster Th. — Discuss. Faraday Soc., 1959, vol. 27, p. 7–17.
40. Агранович В.М., Галанин И.Д. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. М.: Наука, 1978. 383 с.
41. Sher H., Montroll E.W. — Phys. Rev. — Solid State, 1975, vol. 12, p. 2455–2477.
42. Клочихин В.Л., Трахтенберг Л.И. — Журн. физ. химии, 1984, т. 58, с. 2877–2879.
7. Anderson O.L. — J. Phys. and Chem. Solids, 1952, vol. 12, p. 41–53.
8. Hornung E.W., Fisher R.A., Brodale G.E., Gianque W.F. — J. Chem. Phys., 1969, vol. 50, p. 4878–4886.
9. Anderson A.C., Reese W., Wheatley J.C. — Rev. Sci. Instrum., 1963, vol. 34, p. 1386–1390.
10. Anderson O.L., Bömmel H.E. — J. Amer. Ceram. Soc., 1955, vol. 38, p. 125–131.
11. Krause J.T., Kurkjian C.R. — J. Amer. Ceram. Soc., 1968, vol. 51, p. 226–233.
12. Amorphous solids /Ed. W.A. Phillips. B. etc.: Springer, 1981. 167 p.
13. Смоляков Б.П., Хаймович Е.П. — Успехи физ. наук, 1982, т. 136, с. 317–343.
14. Phillips W.A. — J. Low Temp. Phys., 1972, vol. 7, p. 351–360.
15. Anderson P.W., Halperin B.J., Varma C.M. — Philos. Mag., 1972, vol. 25, p. 1–9.
16. Hunklinger S. — In: Ultrasonic symposium: Proceedings. N.Y.: IEEE, 1974, p. 128.
17. Phillips J.C. — Phys. Rev. B — Solid State, 1981, vol. 24, p. 1744–1750.
18. Rivier N., Duffy D.M. — J. phys., 1982, vol. 43, p. 293–306.
19. Клингер М.И., Карнов В.Г. — Журн. эксперим. и теорет. физики, 1983, т. 84, с. 425–431.
20. Karpov V.G., Klinger M.I., Ignatiev F.N. — Sol. State Commun., 1982, vol. 44, p. 333–337; J. Non-Cryst. Solids, 1983, vol. 55, p. 307–323.
21. Fleurov V.N., Trakhtenberg L.I. — Sol. State Commun., 1982, vol. 44, p. 187–191.
22. Трахтенберг Л.И., Флёров В.Н. — Журн. эксперим. и теорет. физики, 1982, т. 83, с. 1908–1923.
23. Трахтенберг Л.И., Флёров В.Н. — Журн. эксперим. и теорет. физики, 1983, т. 85, с. 251–267.
24. Fleurov V.N., Trakhtenberg L.I. — Sol. State Commun., 1983, vol. 46, p. 755–758.
25. Fleurov V.N., Mikheikin I.D., Trakhtenberg L.I. — Sol. State Commun., 1985, vol. 55, p. 531–541.
26. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1976. Ч. 1. 584 с.
27. Cohen M.H., Grest G.S. — Phys. Rev. Lett., 1980, vol. 45, p. 1271–1274.
28. Black J.L., Halperin B.I. — Phys.

Глава 6

1. Zeller R.C., Pohl R.O. — Phys. Rev. B — Solid State, 1971, vol. 4, p. 2029–2040.
2. Займан Дж.М. Электроны и фононы. М.: Физматгиз, 1962. 532 с.
3. Mason W.P., McScimin J. — Proc. Roy. Soc. London, 1948, vol. 19, p. 940–952.
4. Kittel C. — Phys. Rev., 1949, vol. 75, p. 972–974.
5. Klemens P.G. — Proc. Roy. Soc. London A, 1951, vol. 208, p. 108–115.
6. Dreyfus B., Fernandez N.C., Maynard R. — Phys. Lett. A, 1968, vol. 26, p. 647–648.

- Rev. B — Solid State, 1977, vol. 16, p. 2879–2895.
29. Black J.L. — Phys. Rev. B — Solid State, 1978, vol. 17, p. 2740–2761.
30. Гольдманский В.И. — Докл. АН СССР, 1959, т. 127, с. 1037–1040.
31. Stephens R.B. — Phys. Rev. B — Solid State, 1976, vol. 13, p. 852–865.
32. Cohen M.H., Grest G.S. — Sol. State Commun., 1981, vol. 39, p. 143–146.
33. Raychadhuri A.K., Pohl R.O. — Sol. State Commun., 1981, vol. 37, p. 105–108; Phys. Rev. B — Solid State, 1982, vol. 25, p. 1310–1321.
34. Reynolds C.L., jun. — J. Non-Cryst. Solids, 1979, vol. 30, p. 371–373.
35. Reynolds C.L., jun. — J. Non-Cryst. Solids, 1980, vol. 37, p. 125–129.
36. Loppnen M.T., Dynes R.C., Narayanamurti V., Garno J.P. — Phys. Rev. B — Solid State, 1982, vol. 25, p. 1161–1173.
37. Левинсон И.В. — Письма в ЖЭТФ, 1983, т. 37, с. 157–159.
38. Varma C.M., Dynes R.C., Banavar J.R. — J. Phys. C: Solid State Phys., 1982, vol. 15, p. L1221–L1225.
39. Малеев С.В. — Журн. эксперим. и теорет. физики, 1983, т. 84, с. 260–276.
40. Sussman J.A. — J. Phys. Kond. Materie, 1964, Bd. 2, S. 146–160.
41. Sussman J.A. — J. Phys. and Chem. Solids, 1967, vol. 28, p. 1643–1648.
42. Jäckle J., Piché L., Arnold W., Hunklinger S. — J. Non-Cryst. Solids, 1976, vol. 20, p. 365–391.
43. Joffrin J., Levelut A. — J. phys., 1975, vol. 36, p. 811–822.
44. Piché L., Maynard R., Hunklinger S., Jäckle J. — Phys. Rev. Lett., 1974, vol. 32, p. 1426–1429.
45. Гуревич В.Л., Паршин Д.А. — ФТТ, 1982, т. 24, с. 1372–1377.
46. Гуревич В.Л., Паршин Д.А. — Журн. эксперим. и теорет. физики, 1983, т. 83, с. 2301–2316.
47. Leadbetter A.J., Jeaps A.P., Waterfild C.G., Maynard R. — J. phys., 1977, vol. 38, p. 95–99.
48. Xutony P.J., Andera A.C. — Phys. Rev. B — Solid State, 1976, vol. 14, p. 5198–5213.
49. Strakhna R.E. — Phys. Rev., 1961, vol. 123, p. 2020–2026.
50. Vukceovich M.R. — J. Non-Cryst. Solids, 1972, vol. 11, p. 25–63.
51. Berry B.S., Pritchett W.C. — Phys. Rev. Lett., 1975, vol. 34, p. 1022–1025.
52. Soshiroda T., Koiwa M., Masumoto T. — J. Non-Cryst. Solids, 1976, vol. 22, p. 173–187.
53. Tyagi S., Lord A.E., jun. — J. Non-Cryst. Solids, 1979, vol. 30, p. 273–283.
54. Berry B.S. — Scr. met., 1982, vol. 16, p. 1407–1409.
55. Казан Ю., Клиггер М.И. — Журн. эксперим. и теорет. физики, 1976, т. 70, с. 255–264.
56. Казан Ю., Максимов Л.А. — Журн. эксперим. и теорет. физики, 1982, т. 82, с. 1363–1372.
57. Ключихин В.Л., Пешецкий С.Я., Трахтенберг Л.И. — Докл. АН СССР, 1978, т. 239, с. 879–882.
58. Trakhtenberg L.I., Klochikhin V.L., Pshchetsky S.Ya. — Chem. Phys., 1982, vol. 69, p. 121–134.
59. Buttiker M., Landauer R. — Phys. Rev. Lett., 1982, vol. 49, p. 1739–1742.
60. Abrikosov A.A. — Physics, 1965, vol. 2, p. 5–31.
61. Hernandez A., García-Escorial A., Ascasibar E., Vázquez M. — J. Phys. D: Appl. Phys., 1983, vol. 16, p. 1999–2010.
62. Street R.A. — Adv. Phys., 1976, vol. 25, p. 397–483.
63. Морт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1982. 542 с.
64. Стыс Л.Е., Фойгель М.Г. — Физика и техника полупроводников, 1979, т. 13, с. 2246–2248.
65. Vacher R., Pelous J. — Phys. Rev. B — Solid State, 1976, vol. 14, p. 823–828.
66. Ström V., Taylor P.C. — Phys. Rev. B — Solid State, 1977, vol. 16, p. 5512–5522.
67. Карпов В.Г., Паршин Д.А. — Письма в ЖЭТФ, 1983, т. 38, с. 536–539.

Глава 7

1. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. 791 с.
2. Займан Дж.М. Принципы теории твердого тела. М.: Мир, 1974. 472 с.
3. Андреев А.Ф., Лифищ И.М. — Журн. эксперим. и теорет. физики, 1969, т. 56, с. 2057–2068.
4. Андреев А.Ф. — Успехи физ. наук, 1976, т. 118, с. 251–271.
5. Guyer R.A., Zane L.J. — Phys. Rev., 1969, vol. 188, p. 445–468; Phys. Rev. Lett., 1970, vol. 24, p. 660–663.
6. Казан Ю., Максимов Л.А. — Журн.

эксперим. и теорет. физики, 1973, т. 65, с. 622–631.

7. Kagan Yu., Klinger M.I. — J. Phys. C: Solid State Phys., 1974, vol. 7, p. 2791–2801.

8. Казан Ю., Клиггер М.И. — Журн. эксперим. и теорет. физики, 1976, т. 70, с. 255–264.

9. Kagan Yu., Maksimov L.A. — Phys. Lett. A, 1983, vol. 95, p. 242–244.

10. Kagan Yu. — In: Proc. Intern. conf. Riga, 1981, p. 17–55.

11. Eshelby D. — Solid state physics. N.Y.: Acad. press, 1956. Vol. 3. 235 p.

12. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979, с. 126–183.

13. Гуревич И.И., Никольский Б.А. Эксперименты с положительными мюонами: Препринт ИАЭ–14348. Москва, 1976. 16 с.

14. Seeger A. — In: Hydrogen in metals. Berlin—Heidelberg—New York: Springer, 1979. (Top. Appl. Phys.; Vol. 1).

15. Гребенник В.Г., Гуревич И.И., Жуков А.В. и др. — Журн. эксперим. и теорет. физики, 1976, т. 68, с. 1548–1556.

16. Гребенник В.Г., Гуревич И.И., Жуков В.А. и др. — Письма в ЖЭТФ, 1977, т. 25, с. 322–324.

17. Borghini M., Niinikoski T.O., Soulie J.C. et al. — Phys. Rev. Lett., 1978, vol. 40, p. 1055–1057.

18. Fiory A.T., Lynn K.G., Parkin D.M. et al. — Phys. Rev. Lett., 1978, vol. 40, p. 968–971.

19. Михеев В.А., Есельсон Б.Н., Григорьев В.Н., Михин М.П. — Физика низких температур, 1978, т. 3, с. 385–392; Журн. эксперим. и теорет. физики, 1978, т. 74, с. 2311–2319.

20. Allen A.R., Richards M.G. — Phys. Lett. A, 1978, vol. 65, p. 36–39.

21. Григорьев В.Н., Есельсон Б.Н., Михеев В.А. — Письма в ЖЭТФ, 1973, т. 18, с. 289–291.

22. Schweizer R., Washburn S., Meyer H. — J. Low Temp. Phys., 1979, vol. 37, p. 289–308.

23. Schweizer R., Washburn S., Meyer H. — Phys. Rev. Lett., 1978, vol. 40, p. 1035–1038.

24. Андреев А.Ф., Паршин А.Я. — Журн. эксперим. и теорет. физики, 1978, т. 75, с. 1510–1516.

25. Andreev A.F. — In: Quantum theory of solids / Ed. I.M. Lifshits. Moscow: Mir, 1982, p. 11–69.

26. Чернов А.А. — Успехи физ. наук, 1961, т. 73, с. 277–331.

27. Jackson K.A. — In: Crystal growth and characterization / Ed. R. Veda, J.B. Multin. Amsterdam: North-Holland, 1975, p. 21–27.

28. Ландау Л.Д. Собрание трудов. М.: Наука, 1969, т. 2, с. 117–125.

29. Лифишиц И.М., Казан Ю. — Журн. эксперим. и теорет. физики, 1972, т. 62, с. 385–402.

30. Иорданский С.В., Финкельштейн А.М. — Журн. эксперим. и теорет. физики, 1972, т. 62, с. 403–414.

31. Кешишев К.О., Паршин А.Я., Бабкин А. — Письма в ЖЭТФ, 1981, т. 31, с. 63–67; Журн. эксперим. и теорет. физики, 1979, т. 80, с. 716–725.

32. Parshin A.Ya. — Physica B, 1982, vol. 109/110, p. 1819–1829.

33. Castaing B., Baliber S., Laroche C. — J. phys., 1980, vol. 41, p. 897–903.

34. Landau J., Lipson S.G., Mänttinen L.M. et al. — Phys. Rev. Lett., 1980, vol. 45, p. 31–35.

35. Avron J.E., Balfour L.S., Kuper C.G. et al. — Phys. Rev. Lett., 1980, vol. 45, p. 814–817.

Глава 8

1. Scher H., Lax M. — Phys. Rev. B — Solid State, 1973, vol. 7, p. 4491–4501.

2. Scher H., Lax M. — Phys. Rev. B — Solid State, 1973, vol. 7, p. 4502–4519.

3. Scher H., Montroll E.W. — Phys. Rev. B — Solid State, 1975, vol. 12, p. 2455–2477.

4. Pollak M. — Philos. Mag., 1977, vol. 36, p. 1157–1169.

5. Marshall J.M. — Philos. Mag., 1978, vol. 38, p. 335–348.

6. Zvyagin I.P. — Phys. status solidi (b), 1979, vol. 95, p. 227–235.

7. Zvyagin I.P. — Phys. status solidi (b), 1980, vol. 98, p. K159–K161.

8. Chekunaev N.I., Berlin Yu.A., Fleurov V.N. — J. Phys. C: Solid State Phys., 1982, vol. 15, p. 1219–1232.

9. Chekunaev N.I., Fleurov V.N. — J. Phys. C: Solid State Phys., 1984, vol. 17, p. 2917–2931.

10. Shmidlin F.W. — Phys. Rev. B — Solid State, 1977, vol. 16, p. 2362–2385.

11. Noolandi J.J. — Phys. Rev. B — Solid State, 1977, vol. 16, p. 4466–4479.

12. Arkhipov V.I., Rudenko A.I. — Phys. Lett. A, 1977, vol. 61, p. 55–57.

13. *Montroll E.W., Weiss G.* — J. Math. Phys., 1965, vol. 6, p. 167–181.

14. *Шутов С.Д., Иоу М.А., Иоу М.С.* — Физика и техника полупроводников, 1979, т. 13, с. 956–960.

15. *Pfister G., Scher H.* — Phys. Rev. B — Solid State, 1977, vol. 15, p. 2062–2083.

16. *Коломиец Б.Т., Лебедев Э.А., Казакова Л.П.* — Физика и техника полупроводников, 1978, т. 12, с. 1771–1776.

17. *Pai D.M., Damodar M., Scharfe M.E.* — J. Non-Cryst. Solids, 1972, vol. 8/10, p. 752–759.

18. *Pfister G.* — Phys. Rev. Lett., 1974, vol. 33, p. 1474–1477.

19. *Pfister G., Scher H.* — Adv. Phys., 1978, vol. 27, p. 747–798.

20. *Marschall J.M.* — Rep. Progr. phys., 1983, vol. 46, p. 1235–1282.

21. *Shlesinger M.F.* — J. Stat. Phys., 1974, vol. 10, p. 421–434.

22. *Feller W.* An introduction to probability theory and its applications. N.Y.: Wiley, 1966. Vol. 2. 325 p.

23. *Anderson P.W.* — Phys. Rev., 1958, vol. 109, p. 1492–1517.

24. *Klafter J., Silbey R.* — Phys. Rev. Lett., 1988, vol. 44, p. 55–58.

25. *Садовский М.В.* — Успехи физ. наук, 1981, т. 133, с. 223–251.

26. *Shklovskii B.I.* — Sol. State Commun., 1980, vol. 33, p. 273–276.

27. *Коган Ш.М., Шкловский Б.И.* — Физика и техника полупроводников, 1982, т. 15, с. 1049–1061.

28. *Ambegaokar V., Halperin B.I., Langer J.S.* — Phys. Rev. B — Solid State, 1971, vol. 4, p. 2612–2620.

29. *Шкловский Б.И., Эфрос А.Л.* — Журн. эксперим. и теорет. физики, 1971, т. 60, с. 867–878.

30. *Pollak M.* — J. Non-Cryst. Solids, 1972, vol. 11, p. 1–18.

31. *Шкловский Б.И., Эфрос А.Л.* Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979, с. 126–183.

32. *Pollak M., Gebale T.H.* — Phys. Rev., 1961, vol. 122, p. 1742–1760.

33. *Schönherr G., Bässler H., Silver M.* — Philos. Mag. B, 1981, vol. 44, p. 47–61.

34. *Schönherr G., Bässler H., Silver M.* — Philos. Mag. B, 1981, vol. 44, p. 369–381.

35. *Schönherr G., Eiermann R., Bässler H.,*

Silver M. — Chem. Phys., 1980, vol. 52, p. 287–294.

36. *Мотт Н., Дэвис Э.* Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1982. с. 42–48.

37. *Tiedje T., Cebulka J.M., Morel D.L., Abeles B.* — Phys. Rev. Lett., 1981, vol. 46, p. 1425–1428.

Глава 9

1. *De Vault D., Chance B.* — Biophys. J., 1966, vol. 6, p. 825–837.

2. *Гольданский В.И.* — Докл. АН СССР, 1959, т. 127, с. 1037–1040.

3. *Григоров Л.Н., Чернавский Л.С.* — Биофизика, 1972, т. 17, с. 195–201.

4. *Hopfield J.J.* — Proc. Nat. Acad. Sci. US, 1974, vol. 71, p. 3640–3648.

5. *Jortner J.* — J. Chem. Phys., 1976, vol. 64, p. 4860–4867.

6. *Smith D.R., Pieroni J.J.* — Canad. J. Chem., 1965, vol. 43, p. 876–880.

7. *Tsujioka H., Fucki K., Kuri Z.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1965, vol. 38, p. 2210–2212.

8. *Ершов Б.Г., Цейтлин Е.Л.* — Химия высоких энергий, 1970, т. 4, с. 186–189.

9. *Михайлов А.И.* — Докл. АН СССР, 1971, т. 197, с. 136–139.

10. *Замараев К.И., Хайрутдинов Р.Ф., Михайлов А.И., Гольданский В.И.* — Докл. АН СССР, 1971, т. 199, с. 640–642.

11. *Müller J.R.* — J. Chem. Phys., 1972, vol. 56, p. 5173–5183.

12. *Kiefer F., Meyer C., Ritz J.* — Chem. Phys. Lett., 1971, vol. 11, p. 359–365.

13. *Zamaraev K.I., Khairutdinov R.F.* — Sov. Sci. Rev., 1981, vol. 2, p. 357–362.

14. *Гольданский В.И., Замараев К.И., Михайлов А.И., Хайрутдинов Р.Ф.* — В кн.: Проблемы кинетики элементарных химических реакций. М.: Наука, 1973, с. 68–79.

15. *Аниколенко В.А., Михайлов А.И.* — Докл. АН СССР, 1976, т. 230, с. 102–105.

16. *Аниколенко В.А., Михайлов А.И.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, с. 1154–1155.

17. *Zamaraev K.I., Khairutdinov R.F.* — Chem. Phys., 1974, vol. 4, p. 181–193.

18. *Aleksandrov I.V., Khairutdinov R.F., Zamaraev K.I.* — Chem. Phys., 1978, vol. 32, p. 123–134.

19. Tachiya M., Mozumder A. — Chem. Phys. Lett., 1974, vol. 34, p. 77–80.
20. Miller J.R. — J. Phys. and Chem. Solids, 1975, vol. 79, p. 1070–1075.
21. Stradovskii Cz., Kroh J. — Radiat. Phys. Chem., 1978, vol. 12, p. 175–181.
22. Baxendale J.H., Scharfe P.H.G. — Chem. Phys. Lett., 1976, vol. 39, p. 411–414.
23. Plonka A., Lefik W., Kroh J. — Chem. Phys. Lett., 1979, vol. 62, p. 271–274.
24. Hamill W.H., Funabashi W. — Phys. Rev. B — Solid State, 1977, vol. 16, p. 5523–5527.
25. Hamill W.H., Funabashi W. — Phys. Lett. A, 1978, vol. 56, p. 175–178.
26. Hamill W.H. — J. Phys. Chem., 1978, vol. 82, p. 2073–2077.
27. Klafter J., Silbey R. — J. Chem. Phys., 1981, vol. 74, p. 3510–3513.
28. Blumen A., Klafter J., Zumofen G. — Phys. Rev. B. — Solid State, 1983, vol. 27, p. 3429–3435.
29. Klafter J., Blumen A., Zumofen G. — J. Phys. Chem., 1983, vol. 87, p. 191–193.
30. Балагуров Б.Я., Вакс В.Г. — Журн. эксперим. и теорет. физики, 1973, т. 65, с. 1939–1946.
31. Chekunaev N.I., Berlin Yu.A., Fleurov V.N. — J. Phys. C: Solid State Phys., 1983, vol. 16, p. 2569–2582.
32. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1976. Ч. 1, 583 с.
33. Пармон В.Н., Хайрутдинов Р.Ф., Замаев К.И. — ФТТ, 1974, т. 16, с. 2572–2577.
34. Tachiya M., Mozumder A. — Chem. Phys. Lett., 1974, vol. 28, p. 87–90.
35. Dainton F.S., Pilling M.J., Rice S.A. — J. Chem. Soc. Faraday Trans. Part II, 1975, vol. 71, p. 1311–1315.
36. Гайлитис А.А. — Учен. зап. Латв. ун-та, 1975, т. 234, с. 44–46.
37. Галанин М.Д. — Журн. эксперим. и теорет. физики, 1955, т. 28, с. 485–495.
38. Oppenheimer J.R. — Phys. Rev., 1928, vol. 31, p. 66–72.
39. Займан Дж.М. Принципы теории твердого тела. М.: Мир, 1974, с. 218–225.
40. Bullot J., Albrecht A.C. — J. Chem. Phys., 1969, vol. 51, p. 2220–2229.
41. Хайрутдинов Р.Ф., Берлин Ю.А., Замаев К.И. — Изв. АН СССР, Сер. хим., 1977, с. 1977–1980.
42. Doheny J., Albrecht A.C. — Canad. J. Chem., 1977, vol. 55, p. 2065–2071.
43. Кожушнер М.А., Иванов Г.К. — ФТТ, 1978, т. 20, с. 9–16.
44. Aleksandrov I.V. — Chem. Phys., 1980, vol. 51, p. 449–457.
45. Иванов Г.К., Кожушнер М.А. — Хим. физика, 1982, т. 1, с. 1039–1054.
46. Onsager L. — Phys. Rev., 1938, vol. 54, p. 554–560.
47. Smoluchovskii M.V. — Ztschr. phys. Chem., 1917, Bd. 92, S. 129–142.
48. Mozumder A. Advances in radiation chemistry. L. etc.: Wiley, 1966. Vol. 1. 314 p.
49. Mozumder A. — J. Chem. Phys., 1968, vol. 48, p. 1659–1665.
50. Берлин Ю.А. — Докл. АН СССР, 1975, т. 223, с. 625–628.
51. Берлин Ю.А. — Докл. АН СССР, 1975, т. 223, с. 1387–1390.
52. Fabrikant I., Kotomin E. — J. Luminescence, 1975, vol. 9, p. 502–507.
53. Pilling M.J., Rice S.A. — J. Chem. Soc. Faraday Trans. Part II, 1975, vol. 71, p. 1563.
54. Берлин Ю.А. — Докл. АН СССР, 1976, т. 228, с. 628–631.
55. Kotomin E., Fabrikant I. — J. Phys. C: Solid State Phys., 1977, vol. 11, p. 4931–4940.
56. Buttler P.R., Pilling M.J. — Discuss. Faraday Soc., 1977, vol. 63, p. 38–41.
57. Хайрутдинов Р.Ф. — Докл. АН СССР, 1976, т. 228, с. 149–152; Химия высоких энергий, 1976, т. 10, с. 556–559.
58. Пикаев А.К. Сольватированный электрон в радиационной химии. М.: Наука, 1969. 457 с.
59. Hart E.J., Anbar M. The hydrated electron. N.Y. etc.: Wiley, 1979. 278 p.
60. Яковлев Б.С. — Успехи химии, 1979, т. 48, с. 1153–1179.
61. Berlin Yu.A., Kevdina I.B., Shantarovich V.P. — Chem. Phys. Lett., 1981, vol. 77, p. 489–493.
62. Vyakov V.M., Petukhov V.R. — J. Radiat. Nucl. Chem. Lett., 1984, vol. 85, p. 67–82.
63. Montroll E.W., Weiss G.H. — J. Math. Phys., 1965, vol. 6, p. 167–181.
64. Рязанов Г.Б. — Теорет. и мат. физика, 1972, т. 10, с. 271–285.
65. Chekunaev N.I., Berlin Yu.A., Fleurov V.N. — J. Phys. C: Solid State Phys., 1982, vol. 15, p. 1219–1232.

1. Alberding N., Austin R.H., Beeson K.W. et al — Science, 1976, vol. 192, p. 1002–1015.
2. Chance B., Nishimura M. — Proc. Nat. Acad. Sci. US, 1960, vol. 46, p. 19–24.
3. De Vault D., Chance B. — Biophys. J., 1966, vol. 6, p. 825–837.
4. De Vault D., Parks I.H., Chance B. — Nature, 1967, vol. 216, p. 642–657.
5. Григоров Л.Н., Чернавский Д.С. — Биофизика, 1972, т. 17, с. 195–201.
6. Blumenfeld L.A., Chernavskii D.S. — J. Theor. Biol., 1973, vol. 39, p. 1–7.
7. Hopfield J.J. — Proc. Nat. Acad. Sci. US, 1974, vol. 71, p. 3640–3648.
8. Jortner J. — J. Chem. Phys., 1976, vol. 64, p. 4860–4867.
9. Potasek M.J., Hopfield J.J. — Proc. Nat. Acad. Sci. US, 1977, vol. 74, p. 229–235.
10. Austin R.H., Hopfield J.J. — In: Electron transport and oxygen utilization/Ed. Chien Ho. N.Y.: Elsevier; North-Holland, 1979, p. 324–348.
11. Redi M., Hopfield J.J. — J. Chem. Phys., 1982, vol. 11, p. 5272–5281.
12. Чернавская Н.М., Чернавский Д.С. Туннельный транспорт электронов в фотосинтезе. М.: Изд-во МГУ, 1977. 105 с.
13. Tunneling in biological systems. N.Y. etc.: Acad. press, 1979, p. 215–225.
14. De Vault D. — Quat. Rev. Biophys., 1980, vol. 13, p. 387–443.
15. Волькенштейн М.В. Общая биофизика. М.: Наука, 1978. 590 с.
16. Хургин Ю.И., Чернавский Д.С., Иноль С.Е. — В кн.: Колебательные процессы в биологических и химических системах. М.: Наука, 1967, с. 42–50.
17. Blumenfeld L.A. — Quat. Rev. Biophys., 1978, vol. 11, p. 251–308.
18. Chernavskii D.S., Frolov E.N., Goldanskii V.I., Rubin A.B. — Proc. Nat. Acad. Sci. US, 1980, vol. 70, p. 7218–221.
19. Гольданский В.И., Франк-Каменецкий М.Д., Баркалов И.М. — Докл. АН СССР, т. 211, с. 133–137.
20. Goldanskii V.I., Frank-Kamenetskii M.D., Barkalov I.M. — Science, 1973, vol. 182, p. 1344–1347.
21. Peters K., Applebury M.L., Rentzepis P.M. — Proc. Nat. Acad. Sci. US, 1977, vol. 74, p. 3119–3123.
22. Шредингер Э. Что такое жизнь с точки зрения физики. М.: Атомиздат, 1973. 113 с.
23. Равновесная динамика нативной структуры белка. Пушино: Науч. центр биол. исслед., 1977, с. 156–161.
24. Frauenfelder H., Petsko G.A., Tsernoglou D. — Nature, 1980, vol. 280, p. 558–562.
25. Artymtjuk P.J., Blake C.C.F., Grace D.E.P. et al. — Nature, 1980, vol. 280, p. 563–568.
26. Фролов Е.Н., Мокрушин А.Д., Лихтенштейн Г.Н. и др. — Докл. АН СССР, 1973, т. 215, с. 165–169.
27. Parak F., Frolov E.N., Mössbauer R.L., Goldanskii V.I. — J. Mol. Biol., 1981, vol. 145, p. 825–831.
28. Bauminger E.R., Cohen S.C., Nowik X. et al. — Proc. Nat. Acad. Sci. US, 1983, vol. 80, p. 736–739.
29. Keller H., Debrunner P.G. — Phys. Rev. Lett., 1980, vol. 45, p. 68–72.
30. Krupyanskii Yu.F., Parak F., Gaubman E.E. et al. — J. phys., 1980, vol. 41, N C1, p. 489–491.
31. Krupyanskii Yu.F., Parak F., Goldanskii V.I. et al. — Ztschr. Naturforsch. C, 1982, Bd. 37, S. 57–62.
32. Debrunner P.G., Frauenfelder H. — Annu. Rev. Phys. Chem., 1982, vol. 33, p. 283–341.
33. Гольданский В.И., Крупнянский Ю.Ф., Фролов Е.Н. — Молекуляр. биология, 1973, т. 17, с. 532–557.
34. Гольданский В.И., Крупнянский Ю.Ф., Флеров В.Н. — Докл. АН СССР, 1983, т. 272, с. 978–981.
35. Мревлишвили Г.М. — Успехи физ. наук, 1979, т. 128, с. 273–315.
36. Misutani U., Massalskii T.B. — Nature, 1976, vol. 259, p. 505–511.
37. Finegold L., Cude J.L. — Nature, 1972, vol. 238, p. 33–40.
38. Fanconi B., Finegold L. — Science, 1975, vol. 190, p. 458–467.
39. Веркин Б.И., Сухаревский Б.Я., Тележко Ю.В. и др. — Физика низких температур, 1977, т. 3, с. 252–258.
40. Singh G.P., Schink H.J., Löhneysen H. von et al. — Ztschr. Phys. B., 1984, Bd. 55, S. 23–26.
41. Опарин А.И. Возникновение жизни на Земле. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 458 с.

42. Фокс С. — В кн.: Происхождение предбиологических систем. М.: Мир, 1966, с. 53–67.

43. Fox S. — Naturwissenschaften, 1969, Bd. 56, S. 1–15.

44. Goldanskii V.I. — Nature, 1979, vol. 279, p. 109–115.

45. Gammon R.H. — Chem. Eng. News, 1978, vol. 56, p. 21–35.

46. Watson W.D. — Accounts Chem. Res., 1977, vol. 10, p. 221–248.

47. Watson W.D. — Rev. Mod. Phys., 1976, vol. 48, p. 513–561.

48. Wickramasinghe N.C. — Nature, 1974, vol. 252, p. 462–469.

49. Wickramasinghe N.C. — Month. Notic. Roy. Astron. Soc., 1975, vol. 170, p. 11–26.

50. Hoyle F., Wickramasinghe N.C. — Nature, 1977, vol. 268, p. 610–617.

51. Hoyle F., Wickramasinghe N.C. — Month. Notic. Roy. Astron. Soc., 1975, vol. 181, p. 51–63.

52. Wickramasinghe N.C., Hoyle F., Brooks J., Shaw G. — Nature, 1977, vol. 269, p. 674–680.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Аденозинтрифосфат 269
Адиабатический переход 60–63, 65, 68, 69
Адиабатический терм 61, 62
Адиабатическое приближение 55, 60, 69–73, 75, 145, 151, 169, 170, 181
Акустическая ветвь 88
Алканы 52
Алюминий 200
Ангармонизм 60, 93, 95, 146, 165
Апериодический кристалл 271, 273
Атомно-гладкая поверхность 188, 202–204, 206, 207
Атомно-шероховатая поверхность 188, 202–204, 207
Ацетонитрил 51, 129, 130, 133, 135

Бактериохлорофилл 266, 268
Бактериофеофетин 268
Белок 266, 270–272, 274
Берлинская лазурь 39
Бимолекулярная реакция 74
Биополимер 40, 266, 270–274
Бромистый этил 49

Вакансия 189, 190, 257
Вертикальные смещения 57
Вириальное разложение 246
Висмут 200
Волновое число 28, 128
Волновой вектор 28, 87, 157, 205
Вырожденная гипергеометрическая функция 124

Гелий 190, 204, 266
Гемоглобин 46, 266
Генетический код 274
Геометрическая однозначность 271, 272
Гидробромирование 49, 50
Глобула 272
Горизонтальные смещения 57
Граничные условия Смолуховского 253

Делокализация 22, 30, 32, 59
Дефект 27, 166, 190, 191, 197–200, 208, 237, 238

Дефект энергии 79, 99, 181
Деформационный потенциал 152, 157–159, 162, 164, 171, 173, 175, 178, 184, 185
Диабатический терм 61
Диметилглиоксим 51, 56, 127, 132, 133
Дипольный момент 164, 165
Дисперсия 208, 213, 214, 237, 244, 260
Диэлектрические потери 56
Длина цепи 41
Длинноволновое приближение 106
ДНК 273

Естественный отбор 268, 269

Железо 44, 48, 268, 275

Зародыш 203, 204
Закон Мотта 232, 233

Изомеризация 51
Изотопный эффект 35, 37, 38, 50–53, 100, 103, 126
Интеграл перекрытия 193, 194
Интеграл столкновений 193
Ионно-молекулярная реакция 100
Исключенный объем 199

Квазиклассическое приближение 5, 10, 11
Квазистационарное состояние 5, 16
Квазистационарные флуктуации 56
Квантовая диффузия 188, 198, 200
Квантовая статистика 82
Квантовое вращение 59
Квантовый кристалл 27, 188, 190, 202–204
Кислород 149, 151, 170, 275
Кинетическое уравнение 219
Кластер 33, 147, 180, 224–227, 260
Классический кристалл 188–190, 198, 201, 204, 271
Коагуляция 253
Коацерват 274
Коллаген 273

Коллинеарная модель 105
Компартментализация 274
Константа связи 72
Корреляционная длина 227
Коэффициент взаимной диффузии 253
Коэффициент диффузии 188, 195–197, 199, 200, 208, 228, 253
Коэффициент отражения 7–9
Коэффициент прохождения 7–8, 10–13, 17
Край подвижности 31, 32, 33, 238
Кремний 151, 170, 275
Кристаллизация 201, 203, 204, 206
Ксенон 52

Лиганд 46, 270
Локализация 5, 74, 103, 123, 208, 217, 222, 223, 241, 244, 252
Локальная мода 109, 112, 116, 118, 132
Лэмбовский сдвиг 64
Люминесценция 180, 250, 251

Магнит 268, 275
Магнитное поле 159, 160, 161
Макромолекула 270
Малоновая кислота 52
Матрица плотности 24–26, 75–78, 84, 94, 172, 191, 192, 194
Матрицы Паули 159
Медь 200
Междоузлие 189, 190, 257
 μ -Мезон 190, 200
Мембрана 40, 268
Металлическое стекло 168
Метан 52, 275
Метанол 50, 133
Метилизоцианид 52, 133
3-Метилпентан 251
Метилциклогексан 50
Метильная группа 27, 59
Метильный радикал 50, 51, 56, 130, 132–135
Метод предписанной диффузии 255
Миоглобин 46, 273
Молекулярное туннелирование 34, 41, 42, 44
Мономер 42, 274
Мономолекулярная реакция 74
Мюоний 37

Нативная функция 266, 274
Неадиабатический переход 60–63, 65, 67–69, 267
Неон 190
Непрерывный спектр 5, 13, 15, 83, 85, 86, 101, 103
Неупорядоченная система, среда 5, 31, 207, 208, 211, 212, 216, 221, 224, 225, 231, 234, 260, 261

Нормальные координаты 76, 79, 80, 84, 157, 171
Нулевые колебания 36, 37, 74, 85, 89, 97, 149, 151, 169, 170, 177, 184, 271

Образ Лапласа 211, 214, 229, 236, 260
Обратная матрица 90
Обратный закон Аррениуса 179, 180
Огранка 201
Одномерная решетка 88, 104, 258
Оператор неадиабатичности 66, 70, 71
Операторное исчисление 75
Ориентационное колебание 60, 104, 111, 134
Отраженная волна 7

Пакет 178, 179, 181, 183, 184, 208, 210, 211, 213, 215, 230
Параболический барьер 13, 74, 179
Параболический терм 58, 78, 92
Плавление 201, 203, 204, 206
Подвижность 210, 215, 223, 228, 231, 232, 238–240, 253, 270, 272
Позитроний 37
Показатель преломления 8
Полиизобутилен 52
Полимеризация 41, 43, 44, 274, 275, 276
Полиоксиметилтен 276
Полисахариды 276
Полихронная кинетика 40, 46, 48, 49, 136, 155, 209, 242
Полиэтиленоксид 52
Полупроводник 208, 218, 238
Полярная среда 55
Полярон 55, 270
Порог протекания 33, 198
Потенциал Морзе 36, 120, 123, 124, 151
Прелюмиродопсин 52
Преобразование Лапласа 26, 64, 123, 194, 215, 236, 237, 245, 261
Примесон 190, 191
Принцип неопределенности 189
Производящие полиномы 75
Протекание 33, 198, 203, 222, 224, 225, 230, 234
Протогем 46
Прошедшая волна 7
Прыжковая диффузия 195, 207, 208, 225, 239, 252, 260

Радиационный выход 41, 276
Радикальные пары 51, 133
Радиус реакции 253, 257
Ранг матрицы 90
 α -Распад 18, 19
Распределение Больцмана 231
Распределение Пуассона 226, 248, 259, 261, 264, 265
Рекомбинация 243, 245, 264

Релаксация 24–26, 145, 154, 158, 168, 174, 173, 183, 188
Рентгенодинамический анализ 272, 274
Реорганизация среды 56, 79, 81, 86, 97, 98, 100, 103, 104, 172, 176, 270
Родопсин 52
Ротон 204, 206
Ряд Фурье 81

Свободная энергия 93, 147
Свободный объем 150
Связанное состояние 5, 13, 15, 19, 20, 184
Секулярное уравнение 61, 194
Сольватный комплекс 56
Структурный дефект 145, 166, 185, 186

Температура стеклования 153, 274
Температура туннелирования 35–39, 240
Тензор 71, 79, 157, 159
Тензор деформации 157, 159
Теорема вириала 94
Теорема Релея 113
Термализация 234, 243
Термостат 50, 175, 181, 184
Тетраметил-*p*-фенилдиамин 251
Траектория 223–225
Трансляционная инвариантность 199
Трансляционные колебания 104, 134
Туннельные моды 148

Углерод 129, 275
Упругая константа 72
Уравнение Блоха 159
Уравнение диффузии 194, 208, 227, 228, 230, 235, 236, 253, 258–260
Уравнение непрерывности 227
Условная концентрация 246, 247, 250, 253, 255

Флуктуационное приготовление барьера 145, 151, 168–170, 172, 173, 181, 197

Флуктуация 149, 154, 155, 169, 172, 173, 180, 197, 207, 239, 242, 243, 257, 259, 272
Формальдегид 41–44, 270, 275, 276
Формула Стирлинга 98
Фотолиз 249
Фотосинтез 40, 266, 269
Фотохлорирование 50
Функция Бесселя 81, 91, 98, 99, 254
Функция Грина 112

Халькогенидные стеклообразные полупроводники 31, 180
Химический потенциал 203
Хинон 268
Хлористый бутил 80
Хлорофил 40, 240, 270

Центр инерции 88
Цианотетраацетилен 276
Циклогексан 48
Циклопентен 48
Цитохром С 40, 240, 266, 268, 270

Ширина уровня 17, 22, 23, 174, 184
Шпур 78, 84, 85

Эволюция 211, 218, 266, 274–276
Экзотермический процесс 76
Электрическое поле 208–211, 214, 227, 229, 230, 239, 249–251, 253, 270
Электронно-ядерный переход 180, 240, 252, 269, 270
Электрохимическая реакция 96
Экзотермический процесс 49, 76
Энтропия 148, 201, 271, 273–276
ЭПР 240, 241
Этан 52
Этанол 50, 133
Этилен 49, 50

ЯМР 271
Ячейка 198, 212, 213, 218–220

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Г л а в а 1. Основные сведения о туннелировании	5
§ 1.1. Коэффициенты прохождения и отражения	6
§ 1.2. Коэффициент прохождения в квазиклассическом приближении	10
§ 1.3. Туннельный переход частиц из связанного состояния в свободное	13
§ 1.4. Туннельный переход частиц из связанного состояния в связанное	19
§ 1.5. Туннелирование в периодическом потенциале	27
§ 1.6. Локализация Андерсона	29
Г л а в а 2. Туннелирование в химической кинетике. Истоия вопроса	34
§ 2.1. Исходные положения	34
§ 2.2. Открытие квантового низкотемпературного предела скорости химических реакций	41
§ 2.3. Дополнительные примеры квантового низкотемпературного предела скорости химических реакций	46
§ 2.4. Методы расчета констант скорости туннельных твердофазных реакций	53
Г л а в а 3. Константа скорости твердофазной химической реакции. Влияние межмолекулярных колебаний	60
§ 3.1. Модель химической реакции в твердой фазе. Неадиабатические и адиабатические переходы	60
§ 3.2. Константа скорости неадиабатического перехода	63
§ 3.3. Константа скорости адиабатического перехода	65
§ 3.4. Двойное адиабатическое приближение	69
§ 3.5. Константа скорости твердофазной химической реакции в двойном адиабатическом приближении. Внутримолекулярные состояния продуктов реакции дискретны	73
§ 3.6. Константа скорости твердофазной химической реакции в двойном адиабатическом приближении. Внутримолекулярные состояния продуктов реакции принадлежат непрерывному спектру	83
§ 3.7. Зависимость константы скорости туннельного перехода от температуры. Дебаевская модель твердого тела	86
§ 3.8. Туннельный и активационный механизмы реакции. Эйнштейновская модель твердого тела	89
§ 3.9. Влияние ангармонизма межмолекулярных колебаний на скорость твердофазных химических реакций	93
§ 3.10. Особенности переноса тяжелых заряженных частиц в твердой фазе	96
§ 3.11. Роль ориентационных межмолекулярных колебаний в туннельных твердофазных реакциях	104
Г л а в а 4. Влияние дефектов на скорость туннельных твердофазных реакций	112
§ 4.1. Спектр и динамика колебаний линейной решетки с дефектами	112
§ 4.2. Константа скорости туннельного перехода атома в линейной решетке с дефектами	116
Г л а в а 5. Константа скорости твердофазной химической реакции. Сравнение теории с экспериментом	120
§ 5.1. Матричный элемент перехода. Распределение теплоты реакции по внутренним степеням свободы молекул	120

§ 5.2. Матричный элемент перехода для неадиабатических и адиабатических реакций	123
§ 5.3. Сравнение теории с экспериментом. Изотопный эффект	126
§ 5.4. Полихронная кинетика туннельных радикальных клеточных реакций	136
§ 5.4.1. Туннельный "корневой закон"	138
§ 5.4.2. Концентрационная зависимость кинетических кривых	140
§ 5.4.3. Роль миграции активных частиц в клеточных радикальных реакциях	141
Г л а в а 6. Туннельные явления в аморфных твердых телах	144
§ 6.1. Введение	145
§ 6.2. Общие представления о двухуровневых системах	148
§ 6.3. Теплоемкость аморфных диэлектриков	153
§ 6.4. Релаксация двухуровневых систем при низких температурах	156
§ 6.5. Затухание звука и теплопроводность	158
§ 6.6. Кинетические процессы в стеклах при высоких температурах	164
§ 6.7. Флуктуационное приготовление барьера и двухуровневые системы	168
§ 6.8. Релаксация двухуровневых систем в многофононном режиме	174
§ 6.9. Взаимодействие звука с двухуровневыми системами в многофононном режиме	181
§ 6.10. Два типа двухуровневых систем	184
§ 6.11. Теплопроводность стекол при высоких температурах ($T > 10\text{ K}$)	186
Г л а в а 7. Туннелирование тяжелых частиц в кристаллах	188
§ 7.1. Квантовые эффекты в кристаллических твердых телах	188
§ 7.2. Перенос частиц в предельно узких зонах	191
§ 7.3. Квантовая диффузия в кристаллах с дефектами	197
§ 7.4. Поверхность квантовых кристаллов	201
§ 7.5. Волны кристаллизации	204
Г л а в а 8. Дисперсионный транспорт	207
§ 8.1. Гауссов и дисперсионный транспорт	208
§ 8.2. Приближение случайных блужданий в непрерывном времени	209
§ 8.3. Когда справедливо приближение СБНВ?	216
§ 8.4. Перколяционная модель дисперсионного транспорта. Недиагональный беспорядок	222
§ 8.5. Перколяционная модель дисперсионного транспорта. Диагональный беспорядок	231
Г л а в а 9. Туннельные реакции захвата электрона	239
§ 9.1. Введение	239
§ 9.2. Приближение изолированных пар	243
§ 9.3. Приближение "парных столкновений"	246
§ 9.4. Влияние внешнего электрического поля на кинетику захвата электронов	249
§ 9.5. Диффузионно-контролируемый захват электронов. Взаимная диффузия доноров и акцепторов	252
§ 9.6. Случайные блуждания частицы по решетке с центрами захвата	257
§ 9.7. Диффузионно-контролируемый захват электронов при $N_0 > n_0$. Прыжковая диффузия	260
§ 9.8. Диффузионно-контролируемый захват электронов при $N_0 = n_0$. Прыжковая диффузия	262
Г л а в а 10. Туннельный эффект в биологии	266
§ 10.1. Туннелирование электронов в фотосинтезе	266
§ 10.2. Туннельные переходы между квазивыврожденными конформационными состояниями биополимеров	270
§ 10.3. Холодная добиологическая эволюция	274
Литература	277
Предметный указатель	290

Виталий Иосифович Г о л ь д а н с к и й
Леонид Израйлевич Т р а х т е н б е р г
Виктор Николаевич Ф л ё р о в

**ТУННЕЛЬНЫЕ ЯВЛЕНИЯ
В ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКЕ**

*Утверждено к печати
ордена Ленина
Институтом химической физики
Академии наук СССР*

Редактор издательства
И.Д. Казаринова

Художник
Э Дорохова

Художественный редактор
Г.П. Валлас

Технический редактор
Г.П. Каренина

Корректор
Т.И. Шеповалова

