

УДК 577.3, 577.212, 577.391, 910.1

**МНОГОЧАСТИЧНАЯ ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ**

С. А. Позднеев

*Представлен один из возможных механизмов химических реакций, основанный на многочастичной квантовой теории рассеяния, обуславливающий существенное возрастание скоростей реакций, когда размер комплекса частиц соизмерим с пространственной шириной барьера. Рассмотрены модельные реакции туннелирования структурного комплекса двух частиц, а также простейшие химические реакции, вызываемые электронами, такие как реакции диссоциативного прилипания, ионизации и т.д.*

В биологических системах множество процессов происходит за счет различного рода химических реакций [1 – 4], таких как перенос электрона, ферментативные и другие реакции, например, дыхание, фотосинтез и т.д. С точки зрения химии межмолекулярный перенос электрона есть не что иное, как окислительно-восстановительная реакция, которая в случае белков имеет некоторые особенности. Химические группы, изменяющие степень окисления в ходе реакции, находятся обычно внутри белковой глобулы, и даже непосредственный контакт между глобулами не гарантирует контакта соответствующих донорно-акцепторных групп. Если донор и акцептор электрона находятся внутри одной белковой глобулы, то ввиду ограниченной подвижности этих групп непосредственный контакт между ними также оказывается невозможным. Тем не менее окислительно-восстановительные реакции в белках часто идут с очень большими скоростями [1 – 5]. Встречаются и медленные процессы с характерными временами порядка секунд и более. Таким образом, белковая среда не является непреодолимым препятствием для переноса электрона (хотя и является диэлектриком), а выполняет определенную регулирующую функцию. Возникает вопрос: каким образом электрон преодолевает в ходе окислительно-восстановительной реакции участок белковой глобулы (а также и

биомембраны)? Т.е. хотелось бы получить ответ на вопрос, каким образом частица проходит сквозь сложные многочастичные системы либо каким образом осуществляется туннелирование структурных частиц через потенциальные барьеры? Непосредственно с этим связан и следующий вопрос: каким образом реализуется передача энергии структурных частиц через потенциальные барьеры?

В настоящее время существует достаточно много предположений и соответствующих теорий [5], ни одна из которых не в состоянии объяснить экспериментальные факты, хотя перенос электрона в белках с точки зрения физики является одним из основных функционально значимых процессов. Зная механизмы переноса электрона, можно проследить, каким образом происходит переход от структурно неорганизованных химических превращений, например, в растворах, к согласованным последовательным стадиям, свойственным биологическим системам.

Здесь необходимо отметить, что природа не использует при этом никаких новых взаимодействий, а организует процесс за счет определенного отбора молекулярных структур и соответствующих хорошо известных взаимодействий. Однако предстоит еще много сделать, прежде чем физические механизмы процессов, происходящих внутри белка и других молекулярных структур, таких как ДНК и РНК, станут предсказуемыми и понятными.

Поэтому для исследования представленных выше процессов рассмотрим сначала простейшую систему двух одинаковых связанных между собой частиц, туннелирующих сквозь потенциальный барьер, на основе математически корректной квантовой теории рассеяния в системе нескольких частиц [6 – 9].

Отметим, что туннелирование частиц, в том числе и структурных, обычно рассматривается на основе хорошо известных теорий, описывающих взаимодействие двух частиц [1 – 5], и выводы автоматически переносятся на многочастичные системы (особенно в биологии), причем большинство этих приложений связано именно с исследованием туннелирования структурных многокомпонентных комплексов сквозь различные потенциальные барьеры. В результате достаточно часто подобные выводы не соответствуют исходной задаче и не воспроизводят экспериментальные данные. Здесь следует отметить, что в случае, когда размер барьера много больше характерного размера комплекса, отличие от бесструктурного случая незначительны. В случае, когда размер комплекса соизмерим с шириной барьера, появляются механизмы [6 – 9], приводящие к аномальной прозрачности барьера (аналогично эффектам Рамзауера или Ефимова [7 – 9]).

Физически причина прозрачности барьера связана с возможностью образования барьерного резонанса, т.к. потенциальная энергия системы может иметь локальный минимум, обеспечивающий метастабильное состояние комплекса, для чего необходимо взаимодействие с барьером всех частиц комплекса.

Для демонстрации этого эффекта рассмотрим туннелирование пары тождественных частиц  $m_1 = m_2 = m$ , связанных между собой различными типами взаимодействия  $v(x)$  (гармонический осциллятор, потенциал Морзе, Гаусса и т.д.), на основе квантовой теории рассеяния в системе трех тел. В этом случае ( $\hbar = 1$ ) уравнения имеют следующий вид [6 – 9]:

$$\left[ -\frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\partial^2}{\partial y^2} + v(x) + V(x+y) + V(x-y) - E \right] \Psi = 0, \quad (1)$$

$E$  – энергия, выраженная в единицах  $\omega/2$  соответствующего потенциала, а граничные условия следующие:

$$\begin{aligned} \Psi_{y \rightarrow -\infty} &\sim \exp(ik_n y) \psi_n(x) - \sum_{j < N} S_{nj} \psi_j(x) \exp(-ik_j y), \\ \Psi_{y \rightarrow +\infty} &\sim \sum_{j < N} R_{nj} \psi_j(x) \exp(-ik_j y), \end{aligned} \quad (2)$$

$$\Psi_{x \rightarrow \pm\infty} \rightarrow 0.$$

$N$  – количество каналов реакций,  $\psi$  – волновая функция пары частиц, связанных потенциалом  $v(x)$ , удовлетворяет уравнению

$$\left[ -\frac{\partial^2}{\partial x^2} + v(x) - \epsilon_i \right] \psi = 0,$$

$k_i = \sqrt{(E - \epsilon_i)}$ , вероятности прохождения  $W_{ij} = |R_{ij}|^2 \frac{k_j}{k_i}$  и отражения  $D_{ij} = |S_{ij}|^2 \frac{k_j}{k_i}$ .

В качестве потенциала взаимодействия между частицами применялись потенциалы гармонического осциллятора, потенциала Морзе и Гаусса, а потенциальный барьер моделировался потенциалом вида

$$V(x \pm y) = a \exp((x \pm y)^2 / 2b) / \sqrt{(2\pi b)},$$

где  $a, b$  – высота и ширина барьера. Численный метод решения уравнений (1) с граничными условиями (2) достаточно подробно изложен в [7 – 9]. Результаты расчетов представлены на рис. 1, 2, соответственно. Как видно из рисунка, при высоте барьера, много

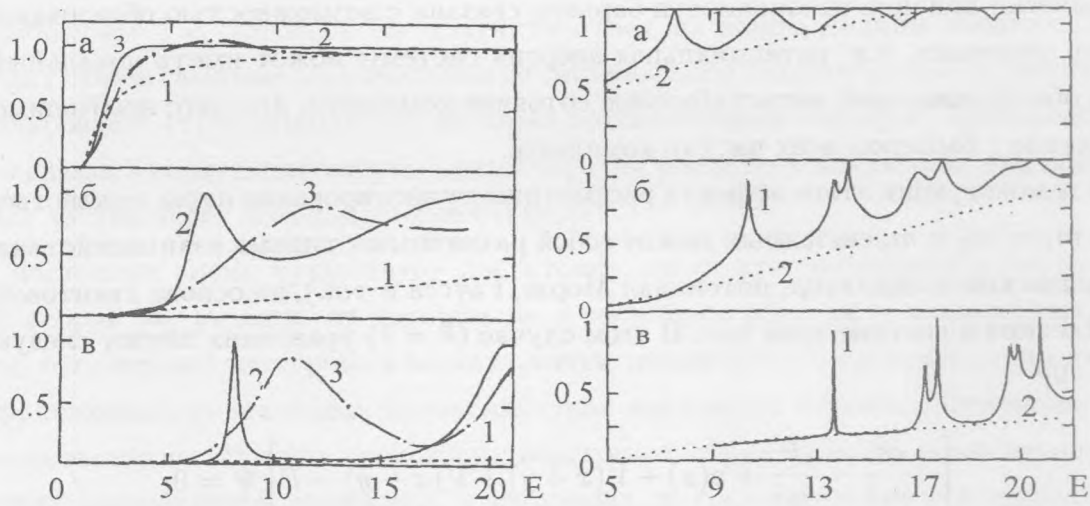


Рис. 1. Зависимость вероятности туннелирования для бесструктурной (1) и структурной частицы (2, 3) от энергии налетающей частицы для гармонического потенциала (2) и потенциала Морзе (3) при различных характеристиках барьера  $a = 1$  (а),  $a = 6$  (б),  $a = 11$  (в).  $E$  представляется в единицах  $\omega/2$  соответствующего потенциала.

Рис. 2. Зависимость вероятности туннелирования для бесструктурной (1) и структурной частицы (2) от энергии для потенциала Гаусса при различных характеристиках барьера  $a = 1$  (а),  $a = 6$  (б),  $a = 11$  (в).  $E$  представляется в единицах  $\omega/2$  соответствующего потенциала.

большей энергии связи падающего комплекса, присутствуют незначительные отличия вероятности его прохождения от вероятности прохождения для случая бесструктурных частиц. В случае, когда размер комплекса соизмерим с пространственным размером барьера, появляются механизмы, приводящие к существенной прозрачности барьера, а в некоторых случаях ( $a = 5 - 10$ ) к полной прозрачности барьера.

Физическая причина прозрачности барьера в простейшем случае для комплекса, состоящего из двух частиц, заключается в образовании резонансного состояния при условии прохождения сквозь барьер только одной из частиц, и таким образом две частицы находятся по разные стороны барьера (т.е. это резонансное состояние сохраняется до тех пор, пока другая из частиц не пройдет сквозь барьер), причем ширина барьера и определяет время жизни этого резонанса.

Классический аналог этого явления можно проиллюстрировать следующим образом. Если в узком коридоре навстречу двум прохожим, крепко держащимися за руки, идет



встречный человек, размер которого соизмерим с размером коридора, возникают затруднения при проходе по этому коридору. Для преодоления этих трудностей можно сделать следующее – сначала проходит один потом другой, т.е. в процессе преодоления препятствия возникает некое промежуточное состояние, время жизни которого определяется многими причинами, основные из которых размер встречного человека и ширина прохода. В случае если встречный человек закрывает проход полностью, то паре прохожих необходимо либо вернуться (нарушение симметрии проникаемости), либо повалить этого человека для освобождения прохода. Здесь необходимо отметить, что нарушение симметрии проникаемости для структурных частиц может служить одним из возможных механизмов, объясняющих различную проницаемость биомембран в противоположных направлениях (явление осмоса). Другое объяснение проницаемости биомембраны представлено в [10], на основе предположения, что в одном монослое мембраны происходит изотермический фазовый переход типа плавление/кристаллизация, но не в трехмерной, а в двухмерной системе, что позволяет объяснить некоторые особенности кровеносной системы, не имевшие ранее удовлетворительного объяснения.

Аналогичные рассуждения представлены в [11], однако результаты проницаемости потенциальных барьеров для структурных частиц совершенно иные.

Как видно из рис. 1, 2, вероятность туннелирования в некоторых случаях может достигать единицы, что объясняется интерференционным подавлением отраженной волны, причем это явление широко применяется при просветлении оптики. При увеличении числа взаимодействующих частиц эффект усиления проницаемости барьера может значительно возрастать.

Здесь уместно отметить, что точно такая же картина возникает в обратной ситуации, когда одиночная частица налетает на многочастичный барьер. Таким образом, связанные кластеры при определенных условиях не только легче проходят через препятствия, но могут и сами являться более прозрачными для других частиц, что достаточно часто встречается в биологических системах.

Самое удивительное состоит в том, что этот механизм прозрачности потенциальных барьеров для структурных частиц был подтвержден экспериментально [12 – 14].

Для демонстрации этих особенностей в реальных системах рассмотрим простейшие химические реакции, вызываемые электронами. Они происходят при столкновении электронов с двухатомными молекулами:

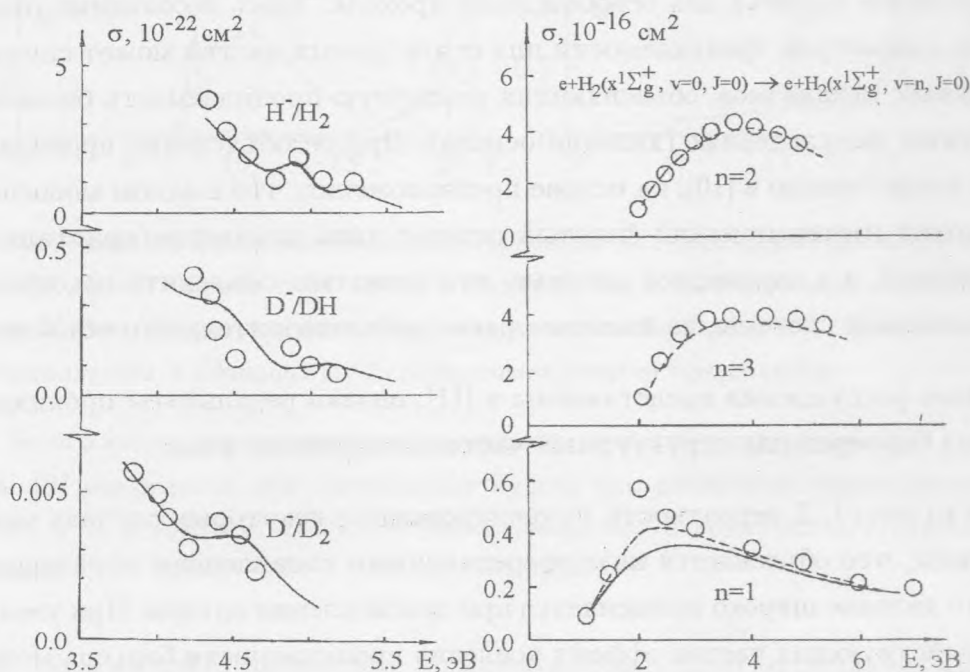
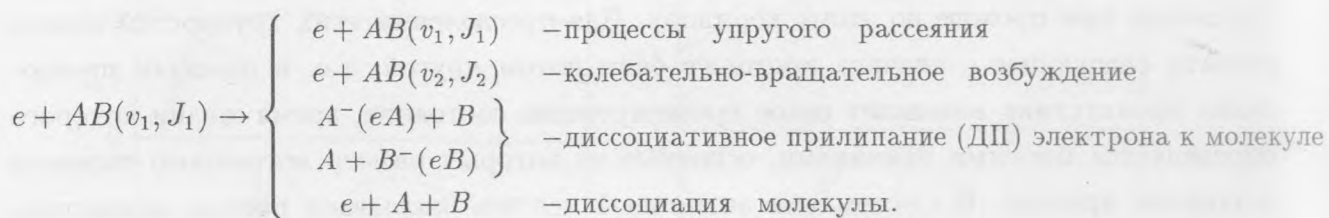


Рис. 3. Зависимость сечения реакции диссоциативного прилипания электронов к молекулам водорода и их изотопозамещенным аналогам от энергии.  $\circ \circ \circ$  – экспериментальные данные [13, 14], сплошная линия – результаты расчетов настоящей работы.

Рис. 4. Зависимость сечения колебательного возбуждения молекул водорода электронами от энергии.  $\circ \circ \circ$  – экспериментальные данные [13, 14], штриховые кривые – результаты расчетов настоящей работы, сплошная кривая – результаты [14].

Именно только в приближении квантовой теории рассеяния в системе нескольких частиц можно воспроизвести экспериментальные данные [13, 14] по простейшим химическим реакциям, происходящим при взаимодействии электрона с молекулами водорода, азота, галогенов, галогеноводородов и др. Эти результаты представлены на

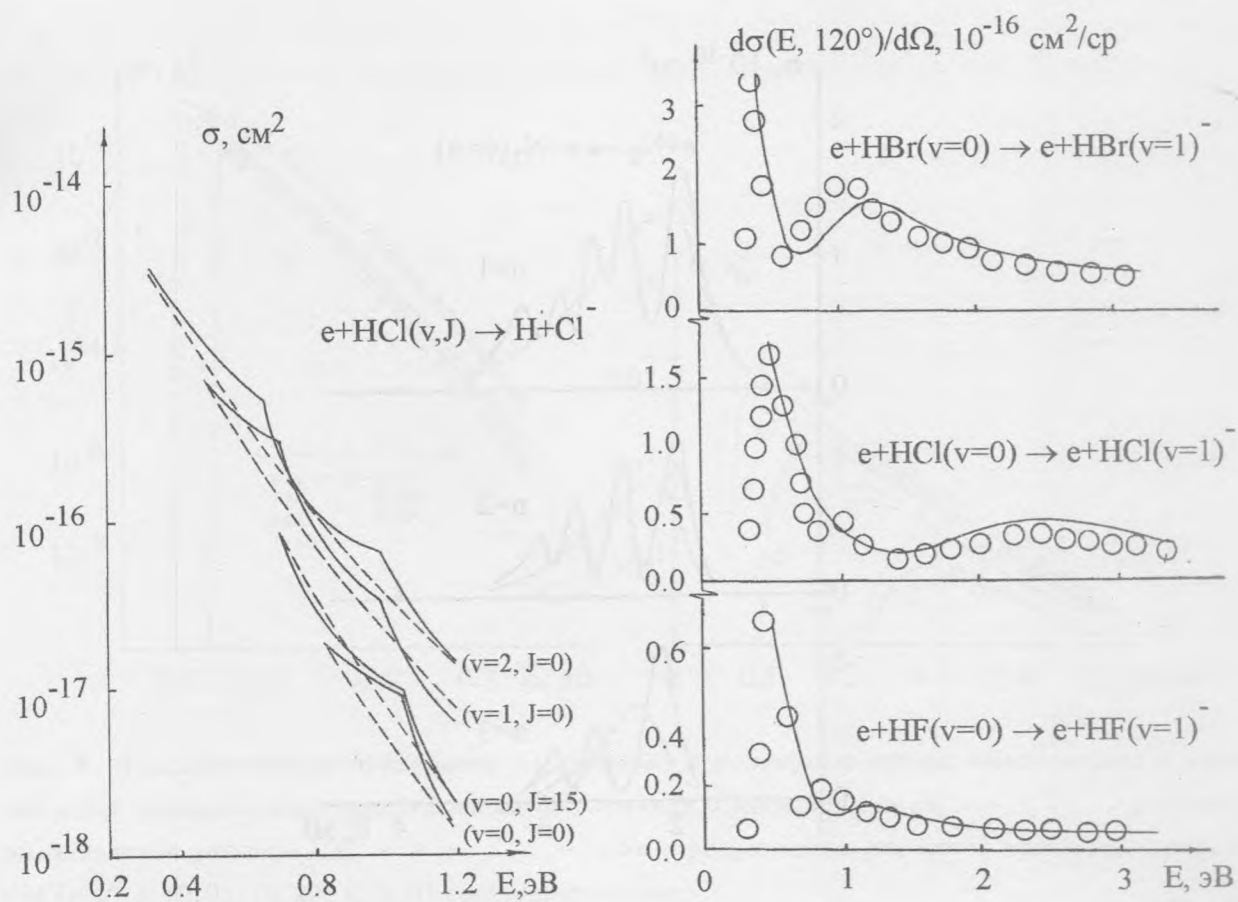


Рис. 5. Диссоциативное прилипание электронов к молекулам  $\text{HCl}$ , первоначально находящимся в возбужденных колебательно-вращательных состояниях. Сплошная линия – результаты расчетов настоящей работы, — — — — результаты расчетов работы [10].

Рис. 6. Колебательное возбуждение молекул галогеноводородов ( $\text{HBr}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ) электронами.  $\circ \circ \circ$  – экспериментальные данные [13, 14], сплошная линия – результаты расчетов настоящей работы.

рис. 3–9, причем все расчеты в этом случае произведены в приближении, при котором взаимодействие электрона с ядрами и электронами молекулы-мишени заменялось взаимодействием электрона с каждым из атомов в целом, считая атом силовым центром. Таким образом, сложная многочастичная задача заменялась трехчастичной, для решения которой и применялись уравнения Фаддеева [8, 9].

Данное приближение представляется разумным при энергиях налетающего электро-

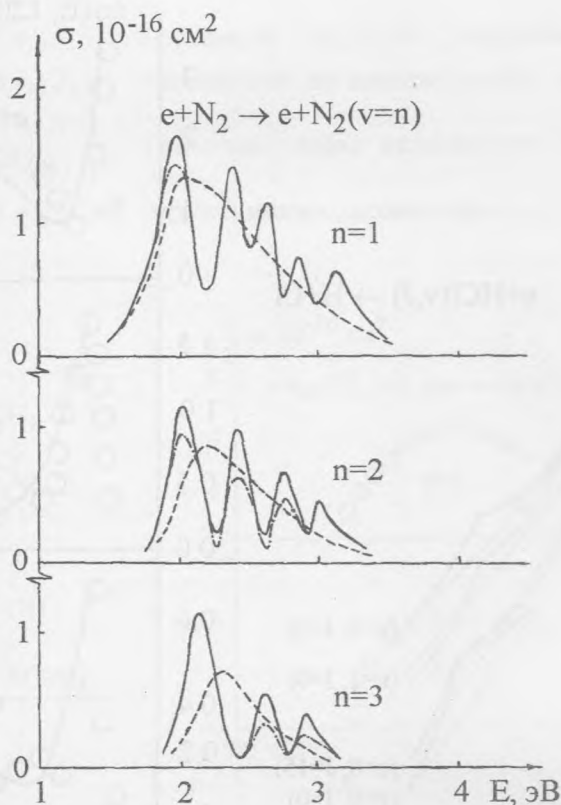


Рис. 7. Зависимость сечения колебательного возбуждения молекул азота электронами от энергии. Сплошная линия – экспериментальные данные [13, 14], - . - . - . - результаты расчетов в квазиклассическом приближении [3], - - - - - результаты расчетов настоящей работы.

на, меньших чем энергия электронного возбуждения молекулы, ибо в противном случае необходимо использовать не трехчастичное приближение, а многочастичное, т.к. становятся существенным вклады от каналов диссоциации [9], что продемонстрировано на рис. 7. В этом случае можно говорить о согласии с экспериментальными результатами только в среднем, что связано как с исходной моделью процесса, так и с простейшими парными потенциалами, моделирующими взаимодействие электрона с атомами азота.

На рис. 3–5 представлены результаты расчетов сечений диссоциативного прилипания (ДП) электрона к молекулам водорода и их изотопозамещенным модификациям, на рис. 6, 7 – сечения колебательно-вращательного возбуждения и диссоциации молекул водорода и азота, а на рис. 8, 9 – сечения ДП электрона к молекулам  $Na_2$  и  $Li_2$ . По-



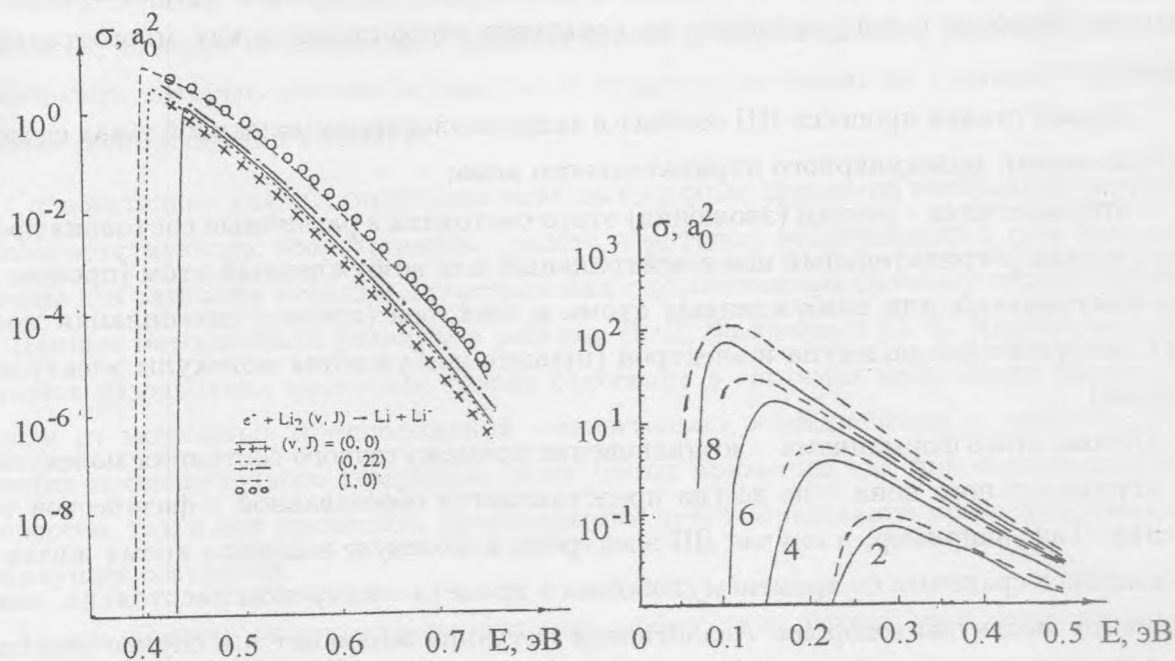


Рис. 8. Диссоциативное прилипание электронов к молекулам лития, находящимся в возбужденных колебательно-вращательных состояниях. Сплошная линия, ---, - - - результаты расчетов работы [12], + + +, - - -, o o o - результаты расчетов настоящей работы для  $(v, J) = (0, 0)$ ;  $(0, 22)$  и  $(1, 0)$  соответственно.

Рис. 9. Диссоциативное прилипание электронов к молекулам натрия, находящимся в возбужденных колебательно-вращательных состояниях. Сплошная линия - результаты расчетов работы [13], --- - результаты расчетов настоящей работы для  $(v, J = 9)$  при  $v = 2, 4, 6, 8$ .

лучены немонотонные зависимости сечений процессов диссоциативного прилипания от энергии. Эта немонотонность указывает на наличие пороговых особенностей в сечениях реакций, происходящих в системе трех частиц, которые наиболее ярко проявляются в системах, состоящих из двух одинаковых тяжелых и одной легкой частицы.

Сравнение проведенных расчетов с экспериментальными данными [13, 14] показывает, что моделирование взаимодействия электрона с каждым из атомов молекулы в рамках многократного рассеяния позволяет получить удовлетворительное согласие с экспериментом (совпадение порядков сечений, включая изотопические эффекты и пороговые особенности).

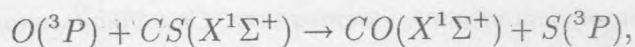
Хорошо известные теоретические методы исследования процесса ДП [1 - 8] (метод

бумеранга, метод  $R$ -матрицы, метод временной эволюции волновой функции, метод операторов Фешбаха и т.д.) основаны на трактовке этого процесса как многостадийного процесса:

– первая стадия процесса ДП состоит в захвате электрона молекулой и как следствие в образовании молекулярного отрицательного иона;

– вторая стадия – распад (эволюция) этого состояния в различные состояния продуктов распада (отрицательный ион и нейтральный или возбужденный атом (процесс ДП), два нейтральных или возбужденных атома и электрон (процесс диссоциации молекулы), возбужденная молекула и электрон (процесс возбуждения молекулы электронным ударом)).

Основа этого формализма – возникновение промежуточного состояния молекулярного отрицательного иона – не всегда представляется обоснованной с физической точки зрения. Так, например, в случае ДП электрона к молекуле водорода время жизни этого комплекса сравнимо со временем свободного пролета электроном расстояния, равного диаметру молекулы водорода. Аналогичная ситуация возникает и в случае реакции [9, 12, 13]



когда значительная доля поступательной энергии (в соответствии с импульсным пределом  $E_v/E_t \sim 0.88$  [14, 15]) переходит в колебательную энергию молекулы  $CO$ . Она также происходит без образования промежуточного комплекса.

Конечно, существует множество примеров, когда в процессе реакции образуется долгоживущий промежуточный комплекс, подробнее об этом см. [1 – 8], однако существуют и процессы, приведенные выше, которые показывают, что при теоретическом исследовании различных столкновений необходим предварительный анализ экспериментальных данных происходящего процесса. Отсутствие этого анализа достаточно часто приводит к ошибочным интерпретациям экспериментальных данных, как в случае ДП электрона к молекуле водорода [14]. В этом случае сечение ДП, рассчитанное по модели промежуточного состояния, в десятки раз больше, чем экспериментальные значения [9].

Аналогичная ситуация сейчас складывается в квантовой химии, где "центральную роль численного моделирования химических реакций играет поверхность потенциальной энергии (ППЭ)" [1 – 4]. Однако существует множество примеров, один из которых приведен выше, где не возникает в процессе реакции промежуточного комплекса и, следовательно, существование ППЭ является проблематичным.

Таким образом в атомной, химической и биологической физике существует класс процессов, которые по аналогии с ядерной физикой можно назвать прямыми, основная особенность которых состоит в том, что в процессе рассеяния не возникает промежуточный долгоживущий комплекс.

Следовательно для интерпретации подобных прямых процессов необходима разработка соответствующих теоретических средств и методов, включающих в себя известные методы для описания реакций, происходящих с образованием промежуточного комплекса. Данные методы были развиты в работах Л. Д. Фаддеева и О. А. Якубовского [8], в которых разработана квантовая теория рассеяния в системах нескольких частиц, свободная от модельных предположений относительно возникновения в процессе столкновения промежуточного комплекса. Этот метод применим как для описания прямых процессов, так и для процессов, происходящих через образование промежуточных долгоживущих состояний.

Таким образом, можно утверждать, что эффекты квантовой прозрачности различных барьеров и особенности механизмов химических реакций, представленных выше, могут иметь место в различных областях физики, химии, биологии.

Особенно важно это для молекулярной биологии, где до настоящего времени не существует последовательного и математически корректного объяснения ферментативных реакций [1 – 4]. Современное описание этих реакций, основанное на предположении, что для ускорения катализа (т.е. проникновения сквозь барьер) используется часть свободной энергии, выделяющейся в результате реакции (рекуперация энергии), не позволяет количественно рассчитать энергетику реакции и чрезвычайно сложно подтвердить или опровергнуть экспериментально предлагаемую модель.

В противоположность этому представленное выше обоснование прозрачности потенциальных барьеров для структурных комплексов, размеры которых соизмеримы с шириной этих барьеров, представляет объяснение этих реакций на основе хорошо известных физических принципов в рамках обычной квантовой теории системы нескольких частиц.

Работа выполнена при поддержке Научного фонда Китайской Народной Республики (грант NSF 19734030), Академии наук Тайваня (грант NSC 85-212-M-007-009), Совместного научного фонда Израиля и США, и Российского фонда фундаментальных исследований (грант 98-02-17266, 01-02-16075).

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Галзитская О. В., Иванков Д. Н., Финкельштейн А. В. Молекулярная биология, **35**, 708 (2001); Финкельштейн А. В., Птицин О. Б. Физика белка: курс лекций. М., Книжный дом "Университет", 2002.
- [2] Чернавский Д. С., Чернавская Н. М. Белок-машина: биологические макромолекулярные конструкции. М., Янус-К, 1999; Каримов А. Р., Щеглов В. А. Препринт ФИАН N 20, М., 2000.
- [3] Наградова Н. К. Соросовский образовательный журнал, N 5, 1996; Наградова Н. К. Внутриклеточная регуляция формирования нативной структуры белка, в кн. Современное естествознание, Энциклопедия, т. 8, Молекулярные основы биологических процессов, М., 2001; Шultz Г., Ширмер Р. Принципы структурной организации белков. М., Мир, 1982; Наградова Н. К., Муронец В. И. Итоги науки и техники. Сер. биологическая химия. М., **38**, 162 (1991); Agard D. A. Science, **260**, 1903 (1993); Hartl F.-U., Hlodan R., Langer T. Trends in Bioch. Sci., **19**, 20 (1994).
- [4] Зефирова О. Н., Зефиров Н. С. Успехи химии, **70**, 382 (2001); Грибов Л. А. От теории атомных спектров к теории химических превращений. М., Эдиториал УРСС, 2001.
- [5] Сент-Дьёрдьи А. Биоэлектроника. М., Мир, 1971; Блюменфельд Л. А. Проблемы биологической физики. М., Наука, 1977; Волькенштейн М. В. Биофизика. М., Наука, 1988; Скулачев В. П. Соросовский образовательный журнал, N 5, 11 (1997); Рубин А. Б. Биофизика. М., Высш. шк., 1987; Шайтан К. В. Молекуляр. биология, **26**, 264 (1992); **28**, 670 (1994).
- [6] Пеньков Ф. М. ЖЭТФ, **118**, 806 (2000); Phys. Rev., **62**, 044701-1 (2000).
- [7] Efimov V. Nucl. Phys., **A362**, 45 (1981); **A378**, 581 (1982); Phys. Rev., **C47**, 1876 (1993); Вугальтер С. А., Жислин Г. М. ДАН СССР, **267**, 784 (1982); Ефимов В. Влияние резонансов в парных силах на спектр уровней трех частиц. М., МИФИ, 1973; Ребане Т. К. ЯФ, **61**, N 1, 61 (1998); Ramsauer P., Kollath R. Ann. der Phys., **12**, 529 (1932).
- [8] Faddeev L. D., Merkuriev S. P. Quantum scattering theory for several particles systems, Kluwer, London, 1993.
- [9] Pozdnev S. Dynamics of Elementary Atomic-Molecular Processes in Gas and



- Plasma. Nova Science Publ., **212**, 99 (1996); Позднеев С. А. Phys. Lett., **B125**, 355 (1983); Позднеев С. А. Применение квантовой теории рассеяния в системе трех тел для расчетов различных процессов ядерной, атомной и молекулярной физики. М., Янус-К, 2001; Позднеев С. А. Краткие сообщения по физике ФИАН, N 4, 19 (2001); Позднеев С. А. ЖЭТФ, **117**, 35 (2001).
- [10] Фок М. В., Зарицкий А. Р. Авторегуляция, как основа гомеостаза клеток. М., Космоинформ, 1997; М., Наука, 1999; Краткие сообщения по физике ФИАН, N 5, 3; N 6, 15; N 8, 3 (2001).
- [11] Захарьев Б. Н., Чабанов В. М. Послушная квантовая механика. Новый статус в подходе обратной задачи. М., Институт компьютерных исследований, 2002.
- [12] Saito N., Кауанума Y. J. Phys.: Condens. Matter, **6**, 3759 (1994); Рубаков В. А., Сапожников М. Е. УФН, **166**, 493 (1996).
- [13] Drechsel H., Senn G., Fiegele T. et al. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., **34**, 1415 (2001); Schultz G. J. Rev. Mod. Phys., **45**, 423 (1973).
- [14] Christophorov L. G. Electron molecule interaction and their application. Acad. Press, N. Y., 1984; Chutjian A., Garscadden A., Wadehra J. M. Phys. Rep., **264**, 393 (1996); Казанский А. К., Фабрикант И. И. УФН, **143**, 602 (1984); Илленбергер Е., Смирнов Б. М. УФН, **168**, 731 (1998); Demkov Yu. N. Phys. Lett., **15**, 235 (1965); Домске W. Phys. Rep., **208**, N 2, 98 (1991); Herzenberg A. Electron-molecular collision, Plenum, N. Y., 1984; Demkov Yu. N., Ostrovskii V. N. Zero-range potentials and their application in atomic physics, Plenum, N. Y., 1988.

Поступила в редакцию 2 сентября 2002 г.

После переработки 4 марта 2003 г.