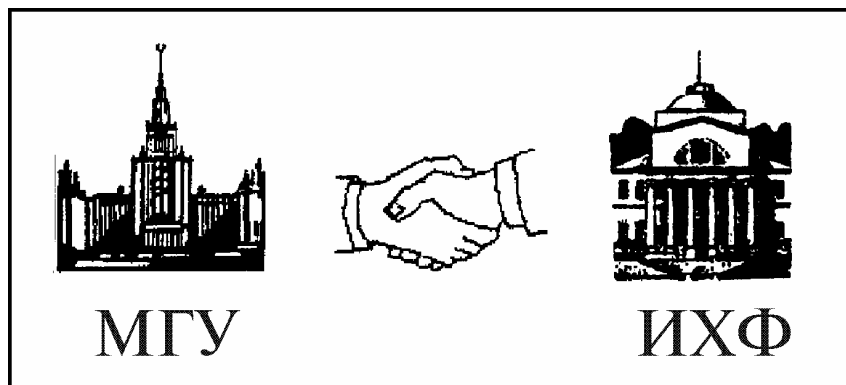


Московский государственный университет  
им М.В.Ломоносова



А.Х. Воробьев

**Диффузионные задачи  
в химической кинетике**

Издательство Московского университета  
2003

## 4. Вращательная диффузия

### 4.1 Механизм вращательных движений молекул

Кроме поступательной диффузии, в практике исследователя в области химической кинетики и химической физики встречаются также задачи о броуновской вращательной диффузии. Макроскопические вращательные задачи возникают при описании перемещений белковых глобул, мицелл, везикул и т.п. Микроскопические задачи, то есть задачи о вращательных движениях отдельных молекул, связаны с экспериментальными методами изучения элементарного акта реакции. Прежде чем обратиться к краткому рассмотрению вращательных задач, кратко напомним механизмы вращательных молекулярных движений в различных средах и определим, в каких условиях имеет смысл говорить о вращательной диффузии. Напомним, что диффузионные уравнения справедливы, если изучаемое смещение молекул происходит посредством большого числа элементарных перемещений (диффузионных скачков), направленных случайным образом. При этом длина элементарного перемещения должна быть много меньше изучаемого смещения.

В газовой фазе вращательные движения молекул определяются тремя моментами инерции молекулы. Они указывают те три оси, вращение вокруг которых следует рассматривать как независимые степени свободы молекулы. На каждой из этих степеней свободы в среднем сосредоточена одна и та же энергия, определяемая Максвелл-Больцмановским распределением. Изменение вращательного состояния молекул происходит в основном при их столкновениях, то есть меняется относительно редко и "скачком". Таким образом, диффузионное приближение к таким системам не применимо.

В твердой кристаллической фазе ориентация молекулы в пространстве жестко задана структурой кристаллической решетки. Можно качественно нарисовать вид потенциала, в котором находится поворачивающаяся молекула. Рассмотрим, например, кристалл метана. На рис. 4.1 показан потенциал для вращения молекулы метана вокруг оси третьего порядка. Очевидно, что если энергия молекулы достаточно велика, то могут происходить переходы через потенциальный барьер высотой  $U_0$ , то есть будут наблюдаться дискретные повороты молекулы. Если же энергия молекулы недостаточна, то она будет участвовать в колебательных движениях вблизи дна потенциальной ямы. Такие ориентационные колебания носят название либраций. Либрационные движения заменяют вращательные степени свободы при переходе из газовой в твердую фазу. Ясно, что в этом случае диффузионное рассмотрение процесса вращения также неприемлемо.

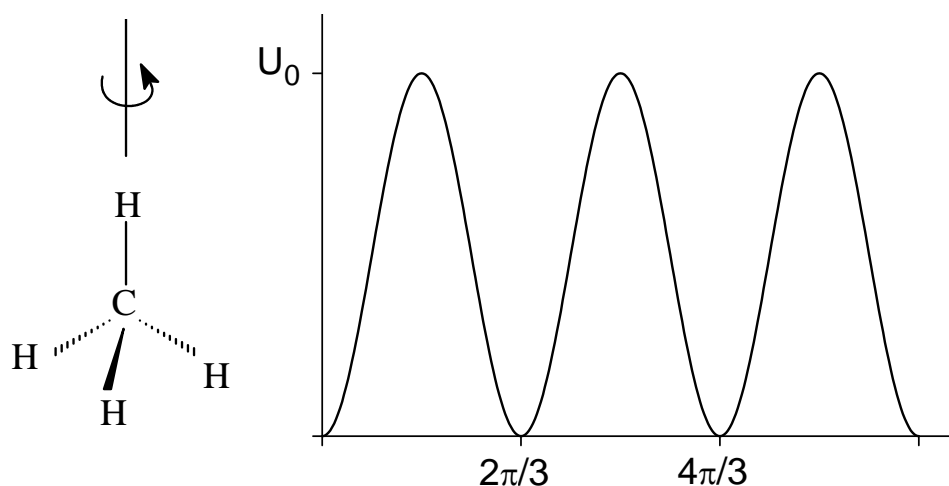


Рис.4.1 Потенциальные барьеры вращения молекулы метана в кристалле.

Перейдем теперь к рассмотрению жидких сред. Наличие ближнего порядка в структуре жидкости позволяет заключить, что либрационные движения молекул будут наблюдаться и в этом случае. Однако сам этот ближний порядок в жидкости подвижен, все время изменяется, и, таким образом, потенциал, в котором находится молекула, все время меняет свое направление и форму. Перестройка клетки в жидкости происходит случайным образом. Поэтому исследуемая молекула, отслеживая структуру клетки, будет изменять свою ориентацию случайно. Этот процесс может быть описан как броуновская вращательная диффузия, если элементарный поворот молекулы по величине много меньше  $\pi$ . Естественно, чем больше величина рассматриваемой частицы по сравнению с молекулами растворителя, тем точнее будет диффузионное приближение. В этом случае вращательную подвижность молекулы принято характеризовать вращательным временем корреляции  $\tau_r$ . По своему физическому смыслу эта величина характеризует время, за которое частица "забывает" свое ориентацию в пространстве, то есть теряет корреляцию с исходной ориентацией.

#### 4.2 Влияние вращательной подвижности на скорость химической реакции.

Для того чтобы определить возможное влияние вращательной диффузии на кинетику реакции, рассмотрим следующую модель. Пусть пара столкнувшихся молекул может прореагировать, только если они ориентированы друг относительно друга определенным образом. Отразим это в нашей модели тем, что выделим на поверхности шаров черные пятна, площадь которых занимает долю  $S$  всей поверхности шара, изображающего молекулу. Будем считать, что если черные пятна столкнувшихся молекул перекрываются, то реакция протекает

мгновенно. Таким образом, реакция протекает в диффузионном режиме, то есть ее скорость определяется поступательной и вращательной диффузией. Рассмотрим два предельных случая, предсказываемых такой моделью.

Пусть поступательная диффузия происходит значительно медленнее, чем вращательная. То есть:

$$\tau_t \approx \frac{R^2}{D_t} \gg \tau_r \quad (4.1)$$

где  $\tau_t$  – характеристическое время поступательной диффузии на расстояние радиуса молекулы  $R$ , а  $\tau_r$  – время вращательной корреляции,  $D_t$  – коэффициент диффузии для поступательного сближения молекул.

Тогда времени нахождения в контакте двух столкнувшихся частиц достаточно для того, чтобы они в ходе вращательных движений нашли нужную взаимную ориентацию и прореагировали. Таким образом, вращательные движения в этом случае не являются ограничением для вероятности протекания реакции. Константа скорости диффузионно-контролируемой реакции будет, как и раньше, определяться поступательной диффузией:  $k_r = 4\pi R D_t$ .

Пусть теперь вращательная диффузия происходит много медленнее поступательной:

$$\tau_t \approx \frac{R^2}{D_t} \ll \tau_r \quad (4.2)$$

Тогда за время контакта столкнувшейся пары вращательные движения не успевают происходить. Пары, столкнувшиеся в удачной взаимной ориентации, прореагируют, а пары, столкнувшиеся неудачно, снова разделятся. В этом случае скорость реакции уменьшится за счет малой вероятности для молекул столкнуться в нужной ориентации. Можно показать, что в этом случае в стационарном приближении константу скорости реакции можно оценить как

$$k_r = 4\pi R D_t S^2 \quad (4.3)$$

В этом случае свойство молекул вступать в реакцию только при благоприятной взаимной ориентации, которое выражено величиной  $S < 1$ , приводит к уменьшению константы скорости диффузионно-контролируемой реакции на величину так называемого геометрического стерического фактора  $S^2$ .

В приведенных двух предельных случаях нет необходимости рассматривать процесс вращательной диффузии. Аналогичная ситуация возникает всякий раз, когда интересующий исследователя процесс протекает за время много большее или много меньшее, чем характерное время вращательной корреляции. Таким образом, рассмотрение

вращательной диффузии следует предпринимать только тогда, когда время вращательной корреляции сравнимо по величине с характерным временем изучаемого процесса.

#### 4.3 Кинетическое описание вращательной диффузии.

Для рассмотрения вращательных движений необходимо сначала описать ориентацию молекулы в пространстве. Для этого в общем случае надо задать расположение молекулярной системы координат XYZ в лабораторной системе координат xyz. В этих целях обычно используются углы Эйлера, которые обозначают либо  $\alpha, \beta, \gamma$  либо  $\phi, \theta, \psi$  (рис. 4.2).

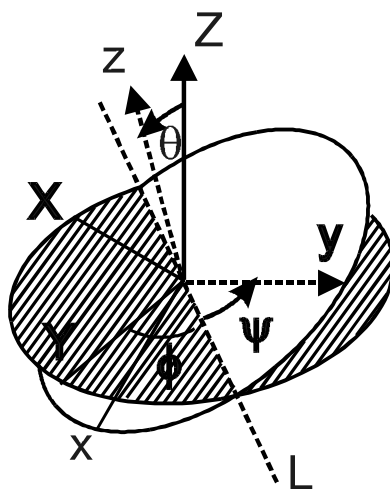


Рис.4.2 Углы Эйлера  $\phi, \theta, \psi$ . Ось L второго вращения часто называют линией узлов.

Угол  $\theta$  есть угол между осями Z и z. Угол  $\phi$  – это угол между осью Y и линией пересечения плоскости XY и xy. Аналогично угол  $\psi$  – это угол между линией пересечения этих же плоскостей и осью y. Используя эти углы, можно перевести систему координат XYZ в систему координат xyz с помощью трех последовательных вращений:

- вращения вокруг оси Z на угол  $\phi$ ; при этом ось Y принимает положение, отмеченное буквой L;
- вращения вокруг оси L (нового положения оси Y) на угол  $\theta$ ;
- вращения вокруг оси z на угол  $\psi$ .

Три угла Эйлера позволяют найти направляющие косинусы молекулярных осей в лабораторной системе координат. Эти направляющие косинусы образуют матрицу Эйлера:

$$\begin{pmatrix} \cos \phi \cos \theta \cos \psi - \sin \phi \sin \psi & -\cos \phi \cos \theta \sin \psi - \sin \phi \cos \psi & \cos \phi \sin \theta \\ \sin \phi \cos \theta \cos \psi + \cos \phi \sin \psi & -\sin \phi \cos \theta \sin \psi + \cos \phi \cos \psi & \sin \phi \sin \theta \\ -\sin \phi \cos \psi & \sin \theta \sin \psi & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (4.4)$$

Матрица Эйлера задает направляющие косинусы молекулярных осей  $XYZ$  в лабораторной системе координат  $xuz$ . Обратим внимание на то, что вид матрицы Эйлера меняется в зависимости от направления поворотов и от выбора осей. В связи с этим существует двенадцать разных систем углов Эйлера и соответствующих им матриц типа (4.4).

Рассмотрение диффузионных движений с использованием всех трех углов Эйлера соответствует физической модели, в которой предполагается, что вращательные движения вокруг всех трех осей частицы происходят с различной скоростью. Такая модель редко встречается в практике и приводит к достаточно сложным уравнениям. Поэтому ограничимся более простым случаем. Пусть молекула имеет аксиальную симметрию, то есть имеет одну выделенную ось, изменение направления которой в пространстве нас интересует. Будем также рассматривать изотропную среду.

Ориентированность ансамбля частиц зададим ориентационной функцией распределения

$$\rho(\theta) = \frac{\partial N}{\partial \theta} \quad (4.5)$$

Эта функция показывает плотность распределения частиц по ориентации, то есть число частиц, которые ориентированы под углами в интервале от  $\theta$  до  $\theta + d\theta$ .

Найдем функцию  $\rho(\theta)$  для равномерного статистического распределения молекул по ориентации. Для этого представим каждую молекулу как единичный вектор, который характеризует ее ориентацию. Совместим начала этих векторов для всех молекул в начале координат (рис. 4.3).

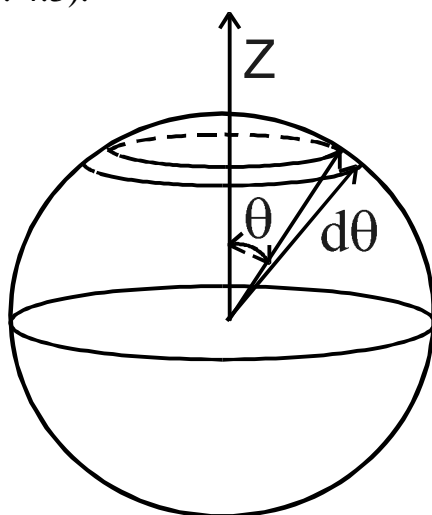


Рис.4.3. К расчету функции распределения аксиальных молекул по ориентации в пространстве.

Теперь функция распределения по углу  $\theta$  указывает, сколько векторов попадают своими концами в пояс, описанный на поверхности шара линиями  $\theta$  и  $\theta + d\theta$ . При случайном статистическом распределении на любой участок шара единичной площади попадает одинаковое число векторов. Таким образом, искомая функция распределения определяется площадью показанного на рисунке пояса. Для того чтобы получить нормированную функцию распределения, необходимо разделить эту площадь на площадь шара. Полученная таким образом функция распределения для ансамбля случайно ориентированных частиц имеет вид:

$$\rho(\theta) = \frac{\sin \theta}{2} \quad (4.6)$$

Большинство физических свойств, по которым может быть зафиксирована ориентация молекулы, зависят только от величины угла  $\theta$ , но не зависят от направления вектора вверх или вниз на рис. 4.3. Таким образом, при определении числа молекул, расположенных под углом  $\theta$ , необходимо учитывать пояс не только в верхней, но и в нижней части сферы. Тогда функция случайного распределения удвоится:

$$\rho(\theta) = \sin \theta \quad (4.7)$$

Для того чтобы учесть ориентацию частиц, в диффузионном уравнении (1.5) нужно использовать оператор Лапласа в сферических координатах ( $r, \theta, \phi$ ):

$$r^2 \nabla^2 = \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial}{\partial r}) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta}) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (4.8)$$

Ранее мы использовали радиальную (зависящую от  $r$ ) часть оператора (4.8), поскольку рассматриваемые задачи были сферически симметричными, т.е. не зависели от направления в пространстве. Теперь нас интересует только угловая часть оператора. Поэтому примем  $r = 1$ .

Решение аксиально-симметричной задачи зависит только от угла  $\theta$ . В связи с этим упростим вид оператора Лапласа, используя условие  $\frac{\partial}{\partial \phi} = 0$ .

Тогда диффузионное уравнение принимает вид:

$$\frac{1}{D_r} \frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta \frac{\partial \rho}{\partial \theta}) = \frac{\partial^2 \rho}{\partial \theta^2} + \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{\partial \rho}{\partial \theta} \quad (4.9)$$

Для решения используем стандартную замену переменных  $x = \cos \theta$ . Перепишем уравнение (4.9) в новых переменных:

$$\frac{1}{D_r} \frac{\partial \rho}{\partial t} = (1 - x^2) \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} - 2x \frac{\partial \rho}{\partial x} \quad (4.10)$$

Функцию распределения также выразим в новых переменных:

$$\rho(x) = \frac{\rho(\theta)}{\sin \theta} \quad (4.11)$$

Решение уравнения (4.10) можно найти, разложив искомую функцию по полиномам Лежандра<sup>1</sup>  $P_n(x)$ :

$$\rho(x) = \sum_n B_n P_n(x) \quad (4.12)$$

Воспользуемся производящим дифференциальным уравнением:

$$(1 - x^2) \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} - 2x \frac{\partial w}{\partial x} + n(n+1)w = 0, \quad (4.13)$$

решением которого являются полиномы Лежандра. Тогда уравнение (4.10) примет вид:

$$\frac{1}{D_r} \sum_n P_n(x) \frac{\partial B_n}{\partial t} = - \sum_n n(n+1) B_n P_n(x) \quad (4.14)$$

В соответствии с (4.14) для коэффициентов разложения  $B_n(t)$ , зависящих от времени, получается дифференциальное уравнение:

$$\frac{1}{D_r} \frac{\partial B_n}{\partial t} = -n(n+1) B_n, \quad (4.15)$$

решение которого:

$$B_n(t) = B_n(0) \exp[-n(n+1)D_r t] \quad (4.16)$$

позволяет записать решение задачи для эволюции во времени ориентационной функции распределения:

$$\rho(x, t) = \sum_n B_n(0) P_n(x) e^{-n(n+1)D_r t} \quad (4.17)$$

Вернувшись к переменной  $\theta$ , получим

$$\rho(\theta, t) = \sin \theta \sum_n B_n(0) P_n(\cos \theta) e^{-n(n+1)D_r t} \quad (4.18)$$

В этом решении  $B_n(0)$  – коэффициенты разложения исходной функции распределения по полиномам Лежандра. Видно, что с течением времени ориентационная функция распределения приближается к статистической, поскольку все члены разложения с  $n \geq 1$  экспоненциально убывают со временем.

---

<sup>1</sup> Свойства полиномов Лежандра см. Приложение 5.



#### 4.4 Задача о вращательной диффузии при импульсном фотолизе.

Применим полученное решение к предсказанию результатов эксперимента по импульсному лазерному фотолизу. Пусть короткий импульс поляризованного лазерного света вызывает образование молекул в возбужденном состоянии или продуктов фотохимической реакции. Известно, что вероятность поглощения света зависит от ориентации молекулы относительно вектора электрической компоненты поляризованного света. Действительно, с поглощающей свет молекулой связан вектор дипольного момента перехода  $\mu$ . Если этот вектор совпадает по направлению в пространстве с направлением электрического вектора света  $E$ , то вероятность поглощения света максимальна. Если же направление вектора дипольного момента перехода перпендикулярно направлению электрического вектора световой волны, то поглощение света молекулой невозможно. В неупорядоченной среде – жидком растворе, полимере, стекле и т.п. – молекулы и, следовательно, их дипольные моменты перехода ориентированы в пространстве случайным образом. В такой среде молекулы оказываются неэквивалентными по отношению к вероятности поглотить свет и, следовательно, прореагировать. Это явление называется явлением фотоселекции. Качественно оно проиллюстрировано на рис.4.4 и 4.5.

Вероятность поглощения света молекулами с различной ориентацией различна. Количественно она может быть выражена как зависящий от ориентации коэффициент поглощения, входящий в формулу Ламберта-Бера:

$$\varepsilon(\theta) = 3\bar{\varepsilon} \cos^2 \theta \quad (4.19)$$

где  $\bar{\varepsilon}$  – средний коэффициент поглощения, который определяется экспериментально,  $\theta$  – угол между направлением электрического вектора света и направлением дипольного момента оптического перехода в молекуле.

В ходе облучения поляризованным светом поглощать свет будут в основном те молекулы, дипольный момент перехода которых направлен параллельно электрическому вектору световой волны. Таким образом, после лазерного импульса образуется ансамбль молекул в возбужденном состоянии, ориентированных неслучайным образом.

Будем следить за судьбой этих молекул с помощью другого луча поляризованного света, который назовем зондирующим лучом. Пусть поляризация зондирующего луча параллельна поляризации зарождающего импульса. Будем считать, что длина волны зондирующего света выбрана таким образом, что он поглощается только возбужденными молекулами. Тогда о судьбе возбужденных молекул можно судить по величине ослабления зондирующего луча при прохождении его через образец. Таким образом, измеряемой

характеристикой в таком эксперименте будет служить оптическое поглощение возбужденных молекул.

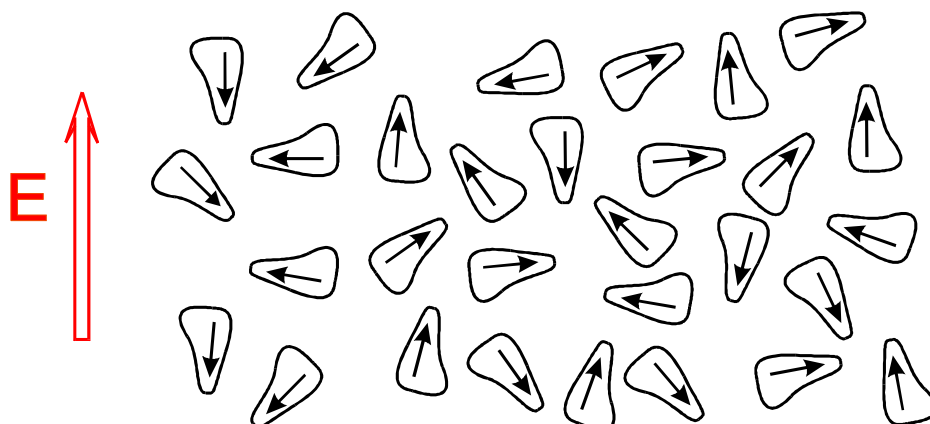


Рис.4.4 Случайное распределение молекул исходного вещества по их ориентации в пространстве. Большая стрелка показывает направление электрического вектора зарождающего света. Стрелки внутри молекул обозначают направление дипольного момента перехода молекулы.

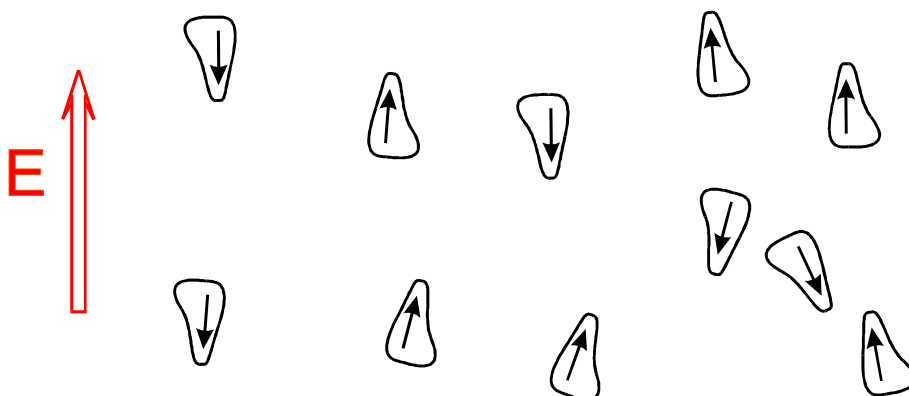


Рис.4.4 Преимущественная ориентация возбужденных молекул после импульсного возбуждения. Пунктиром показаны молекулы, вступающие в реакцию с меньшей вероятностью.

Для расчета величины оптического поглощения необходимо просуммировать вероятности поглощения света молекулами с различными ориентациями:

$$A = Cl \int_0^{\pi} \rho(\theta) \varepsilon(\theta) d\theta \quad (4.20)$$

где  $A$  – текущая величина оптического поглощения регистрируемого вещества,  $C$  – его концентрация,  $\varepsilon(\theta)$  – коэффициент поглощения, задаваемый формулой (4.19),  $\rho(\theta)$  – нормированная ориентационная функция распределения молекул регистрируемого вещества,  $l$  – длина оптического пути.

Для расчета поглощения по уравнению (4.20) выразим коэффициент поглощения (4.19) через полином Лежандра:

$$\varepsilon(\theta) = \bar{\varepsilon}[2P_2(\cos\theta) + 1] \quad (4.21)$$

где  $P_2(\cos\theta) = \frac{3\cos^2\theta - 1}{2}$

Подставив коэффициент поглощения (4.21) и выражение для функции распределения (4.18) в интеграл (4.20), получим:

$$A = Cl \int_0^\pi \bar{\varepsilon}[2P_2(\cos\theta) + 1] \sum_n B_n(0) P_n(\cos\theta) e^{-n(n+1)D_r t} \sin\theta d\theta \quad (4.22)$$

Воспользовавшись ортогональностью полиномов Лежандра, получим решение:

$$A = Cl \bar{\varepsilon} \left( \frac{4}{5} B_2(0) e^{-6D_r t} + 2B_0 \right) \quad (4.23)$$

Из анализа решения (4.23) можно сделать несколько выводов.

1. Оптическая плотность возбужденных молекул или других продуктов реакции будет изменяться во времени за счет их вращательной диффузии, даже если число этих частиц остается постоянным.
2. Вращательная диффузия проявляется в результатах экспериментов по импульсному фотолизу как изменение оптической плотности, происходящее по экспоненциальному закону.
3. Время экспоненциального затухания в решении (4.23) характеризует вращательную подвижность регистрируемых молекул. Таким образом, из экспериментально определяемой величины времени вращательной корреляции можно оценить вращательный коэффициент диффузии:

$$\tau_r = \frac{1}{6D_r}; \quad (4.24)$$

4. Оптическими методами невозможно определить экспериментально реальную ориентационную функцию распределения. Оптическая плотность отражает только один из коэффициентов разложения этой функции распределения, а именно  $B_2$ .

В реальном эксперименте по импульсному фотолизу, как правило, задачей ставится определение кинетики изменения концентрации молекул в возбужденном состоянии или кинетики реакций первичных продуктов фотопревращения. Поэтому изменение во времени оптической плотности, вызванное вращательной диффузией, является нежелательным фактором. Для того чтобы избежать это осложнение, измерения оптической плотности производят лучом света, поляризация которого не совпадает с поляризацией зарождающего импульса. Величину угла  $\theta_m$  между направлениями поляризации зондирующего и зарождающего лучей выбирают в соответствии с условием равенства нулю второго полинома Лежандра.

Можно показать, что в этом случае выражение (4.21) для поглощения зондирующего луча может быть представлено в виде:

$$\varepsilon(\theta) = \bar{\varepsilon}[2P_2(\cos\theta)P_2(\cos\theta_m) + 1] \quad (4.25)$$

Таким образом, если выполняется условие

$$P_2(\cos\theta_m) = 3\cos^2\theta_m - 1 = 0 \quad (4.26)$$

то в уравнении (4.22) и решении (4.23) слагаемое, содержащее коэффициент  $B_2$  оказывается равным нулю. Условию (4.26) соответствует угол  $54,7^\circ$ , который называют "магическим" углом. В эксперименте, в котором зондирующий луч света поляризован под "магическим углом" относительно зарождающего луча, кинетика вращательной диффузии не искажает кинетической кривой реакции.

### Задачи.

1. Как можно оценить по порядку величины частоту вращения метильных групп в молекуле этана. Какие факторы определяют эту величину?
2. Оцените по порядку величины частоту либрационных движений молекулы бензола в водном растворе.
3. Оцените время вращательной корреляции молекулы бензола в водном растворе.
4. Оцените время вращательной корреляции белковой глобулы диаметром 10 нм в водном растворе.
5. Оказывает ли влияние ориентационный фактор и вращательная диффузия на скорость ферментативной реакции  $F + S \rightarrow \text{продукты}$ , если молекула фермента  $F$  представляет собой белковую глобулу размером 10 нм, а субстратом является этиловый спирт?
6. Решите задачу вращательной диффузии при импульсном фотолизе для перпендикулярной взаимной поляризации зарождающего и зондирующего света.
7. Определите, как будет меняться во времени оптическая плотность продукта импульсного фотолиза в результате одновременно протекающей вращательной диффузии и мономолекулярной гибели этого продукта.
8. Запишите уравнения для описания кинетики следующей реакции. Молекулы реагентов  $A$  и  $B$  находятся в клетке матрицы в произвольной взаимной ориентации. Ориентация молекул меняется в ходе вращательной диффузии с коэффициентом диффузии  $D$ . Реакция происходит при благоприятной взаимной ориентации.

## 5 Диффузионная кинетика взаимодействующих частиц

### 5.1 Обобщенная задача Смолуховского.

В предыдущих главах была рассмотрена диффузия частиц, которые взаимодействовали между собой только при непосредственном контакте. Между тем, во многих случаях реагирующие частицы могут влиять друг на друга, находясь на значительном расстоянии. В связи с этим рассмотрим задачу диффузионно-контролируемой реакции между частицами, связанными между собой далекодействующим взаимодействием. Такое взаимодействие может, вообще говоря, быть как притяжением, так и отталкиванием. Примером может служить электростатическое взаимодействие между заряженными частицами. В общем случае сила взаимодействия приводит к дополнительному, по сравнению с броуновским движением, потоку, который проявляется как увеличение или уменьшение скорости реакции.

Пусть реагенты **A** и **B** в растворе характеризуются потенциалом взаимодействия  $V$ . Пусть, так же как и ранее,  $W$  – вероятность найти частицу **B** на заданном расстоянии от частицы **A**. Диффузионное уравнение для вероятности  $W$  в общем виде можно записать следующим образом:

$$\frac{\partial W}{\partial t} + \text{div}(j) = 0 \quad (5.1)$$

Поток  $j$  в этом уравнении состоит из диффузионной части и смещения частиц, вызванного силой взаимодействия. Обозначим скорость смещения под действием этой силы через  $v$ . Используя соотношение Эйнштейна (1.10) и (1.17) получим:

$$j = -D \text{grad}W + vW = -D \left( \text{grad}W + \frac{W}{kT} \text{grad}V \right) \quad (5.2)$$

где  $V$  – потенциал взаимодействия, а  $-\text{grad}V$  – сила взаимодействия между частицами.

В сферических координатах диффузионное уравнение (5.1) запишется в следующем виде:

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r^2 \left( \frac{\partial W}{\partial r} + \frac{W}{kT} \frac{\partial V}{\partial r} \right) \right] \quad (5.3)$$

Уравнение (5.3) называется обобщенным уравнением Смолуховского.

Константа скорости химической реакции, так же как и раньше (формулы (3.13), (3.14)), может быть выражена через поток на границе сферы реакции радиусом  $R = r_A + r_B$ :

$$k_r(t) = -\frac{4\pi R^2 D}{W_0} \left( \frac{\partial W}{\partial r} + \frac{W}{kT} \frac{\partial V}{\partial r} \right)_{r=R} \quad (5.4)$$

В приближении черной сферы начальными и граничными условиями будут служить равенства

$$\begin{aligned} W(r,0) &= W_0, \\ W(R,t) &= 0 \\ W(\infty,t) &= W_0 \end{aligned} \quad (5.5)$$

Ограничимся решением уравнения (5.3) в стационарном приближении. Тогда

$$\frac{\partial}{\partial r} \left[ r^2 \left( \frac{\partial W}{\partial r} + \frac{W}{kT} \frac{\partial V}{\partial r} \right) \right] = 0 \quad (5.6)$$

После первого интегрирования получим:

$$\frac{\partial W}{\partial r} + \frac{W}{kT} \frac{\partial V}{\partial r} = \frac{C_1}{r^2} \quad (5.7)$$

Обратим внимание, что для левой части уравнения (5.7) справедливо тождество:

$$\frac{\partial W}{\partial r} + \frac{W}{kT} \frac{\partial V}{\partial r} = e^{-\frac{V}{kT}} \frac{\partial}{\partial r} \left( W e^{\frac{V}{kT}} \right) \quad (5.8)$$

Используя тождество (5.8), после второго интегрирования уравнения (5.7) получим решение:

$$W = e^{-\frac{V}{kT}} \left[ C_2 + C_1 \int_r^{\infty} \exp\left(\frac{V}{kT}\right) \frac{dr}{r^2} \right] \quad (5.9)$$

Постоянные интегрирования  $C_1$  и  $C_2$  в решении (5.9) найдем из граничных условий (5.5). Обозначив интеграл

$$\int_r^{\infty} \exp\left(\frac{V}{kT}\right) \frac{dr}{r^2} = S(r) \quad (5.10)$$

можно записать решение (5.9) в виде:

$$W(r) = W_0 e^{-\frac{V}{kT}} \left[ 1 - \frac{S(r)}{S(R)} \right] \quad (5.11)$$

Используя (5.3) и (5.11), получим для константы скорости реакции следующее выражение:

$$k = \frac{4\pi D}{S(R)} \quad (5.12)$$

Из формулы (5.12) видно, что константа скорости реакции зависит от вида потенциала взаимодействия. Однако эта зависимость определяется числом  $S(R)$ , которое может быть вычислено для конкретного вида потенциала в соответствии с (5.10). Выражение (5.12) также показывает, что кинетические закономерности диффузионно-контролируемой реакции взаимодействующих частиц подобны закономерностям

реакции частиц в отсутствие взаимодействия. Отличие заключается в том, что эффективный радиус столкновения в случае взаимодействующих частиц не определяется их геометрическими размерами. Эффективный радиус взаимодействия  $R_{\text{eff}} = \frac{1}{S(R)}$  может

быть как больше, так и меньше геометрического радиуса столкновения.

Наиболее часто встречающееся взаимодействие – это кулоновское притяжение или отталкивание заряженных частиц. Кулоновский потенциал при подстановке в (5.3) приводит к уравнению:

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r^2 \frac{\partial W}{\partial r} + WR_{\text{on}} \right] \quad (5.13)$$

где  $R_{\text{on}} = \frac{q_1 q_2}{\epsilon kT}$  – радиус Онзагера,  $q_1, q_2$  – заряды взаимодействующих частиц,  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость среды.

Для кулоновского потенциала решение задачи приводит к следующему выражению для константы скорости реакции:

$$k_r = 2\pi D R_{\text{on}} \left[ 1 + \text{cth} \left( \frac{R_{\text{on}}}{2R} \right) \right] \equiv \frac{4\pi R_{\text{on}} D}{1 - e^{-R_{\text{on}}/R}} \quad (5.14)$$

Обратим внимание на то, что в формуле (5.14) при  $R_{\text{on}} \rightarrow 0$   $k_r \rightarrow 4\pi D R$ , т.е. воспроизводится ранее полученный результат (3.15).

При  $R_{\text{on}} \rightarrow \infty$

$$k_r = 4\pi D R_{\text{on}} \quad (5.15)$$

т.е. при сильном взаимодействии (большом радиусе Онзагера) в ранее полученной формуле в качестве радиуса реакции выступает радиус Онзагера.

Точное решение задачи диффузионно-контролируемой реакции взаимодействующих молекул в нестационарном приближении либо невозможно, либо дает слишком сложный, неудобный для анализа и использования результат. Чаще всего анализ приходится проводить для двух условий – условия близкого расположения частиц, при котором их движение определяется в основном потенциалом взаимодействия, и условия большого расстояния между частицами, при котором взаимодействием можно пренебречь. Получающиеся для этих условий решения затем сшиваются в точке, где движение под действием силы взаимодействия сравнимо по величине с движениями под действием случайных сил. Во многих случаях такое рассмотрение приводит к выражениям для константы скорости нестационарной реакции типа:

$$k_r = 4\pi R_{\text{eff}} D \left( 1 + \frac{R_{\text{eff}}}{\sqrt{\pi D t}} \right), \quad (5.16)$$

которое по структуре совпадает с точным решением (3.14) задачи Смолуховского для невзаимодействующих молекул с той разницей, что

эффективный радиус реакции  $R_{\text{eff}}$  определяется потенциалом взаимодействия. Именно эта величина определяется из анализа экспериментальной кинетики реакции. Рассмотрим, как оценить эту величину при различных типах взаимодействия реагирующих частиц.

## 5.2. Диффузионно-контролируемые реакции в растворах электролитов.

Ионные реакции в растворах электролитов являются одним из самых распространенных химических процессов. Поэтому кинетика таких реакций всегда привлекала весьма пристальное внимание исследователей. На этот счет существует обширнейшая литература, в которой можно найти целый ряд моделей, различающихся использованными приближениями. Изложение этих моделей выходит далеко за рамки настоящего курса. Отметим только, что точное и достаточно общее решение этой задачи до сих пор не получено вследствие чрезвычайной сложности. При рассмотрении реакции необходимо учесть, что подвижность заряженной частицы определяется ее электростатическим взаимодействием со всеми окружающими ионами. Наиболее часто используемая модель ионного раствора, известная как теория Дебая-Хюккеля, рассматривает самосогласованное решение задачи о расположении ионов в растворе. Это решение для разбавленных растворов показывает, что потенциал, создаваемый в растворе ионом **A** с зарядом  $Z_1$  имеет вид:

$$\psi = \frac{eZ_1 \exp[\kappa_D(r_A - r)]}{\epsilon r (1 + \kappa_D r_A)} \quad (5.17)$$

где  $r_A$  – радиус иона **A**;  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость;  $e$  – заряд электрона;  $\kappa_D$  есть величина, обратная радиусу ионной атмосферы Дебая  $R_D$ :

$$\kappa_D = \frac{1}{R_D} = \left( \frac{4\pi e^2}{\epsilon kT} \sum N_i Z_i^2 \right)^{1/2} = \left( \frac{4\pi e^2}{\epsilon kT} \mu \right)^{1/2} \quad (5.18)$$

где  $\mu$  – ионная сила среды.

Разлагая экспоненту в выражении (5.17) в ряд Тейлора и ограничиваясь двумя членами, получим:

$$\psi = \psi' + \psi'' = \frac{eZ_1}{\epsilon r} - \frac{eZ_1 \kappa_D}{\epsilon (1 + \kappa_D a)} \quad (5.19)$$

Таким образом, потенциал, создаваемый ионом, можно приближенно разбить на два слагаемых,  $\psi'$  и  $\psi''$ . Первое из слагаемых описывает электростатическое взаимодействие пробного заряда с рассматриваемым, а второе – электростатическое влияние остальных ионов в среде, то есть влияние ионной атмосферы.

Потенциал (5.17) или (5.19) можно использовать для определения  $S(R)$  в соответствии с (5.10). Напомним, что  $S(R)$  является величиной,



обратной эффективному радиусу  $R_{\text{eff}}$  диффузионно-контролируемой реакции. Таким образом, расчет  $S(R)$  с потенциалами (5.17) или (5.19) дает возможность оценить константу скорости диффузионно-контролируемой реакции в растворе электролита.

Описанный выше подход, однако, осложняется тем, что само протекание реакции изменяет распределение ионов в пространстве, делает его неравновесным, и, следовательно, изменяет потенциал взаимодействия между реагирующими частицами. Таким образом, описанная модель, вообще говоря, не совсем верна. Именно это обстоятельство вызывает основные сложности в строгом решении задачи. В связи с этим полезным является рассмотрение достаточно медленной реакции между сильно взаимодействующими частицами. В этом случае можно считать, что распределение ионов в ионной атмосфере определяется их электростатическим взаимодействием, то есть диффузия успевает поддерживать равновесное распределение, нарушаемое реакцией. Таким образом, рассматриваемое приближение соответствует кинетическому режиму протекания реакции. Скорость реакции с участием заряженных частиц в этом случае изменяется по сравнению со скоростью реакции незаряженных частиц только за счет изменения под действием потенциала (5.19) стационарной концентрации реагентов, находящихся в контакте.

Пусть молекулы второго реагента **B** имеют заряд  $Z_2$ . Распределение концентрации  $N$  молекул реагента **B** вокруг молекулы **A**, создающей потенциал (5.19), подчиняется закону Максвелла-Больцмана:

$$N(r) = N_0 \exp\left(-\frac{eZ_2\psi(r)}{kT}\right) \quad (5.20)$$

где  $N_0$  – концентрация молекул **B** в отсутствие взаимодействия.

Скорость реакции определяется концентрацией молекул **B** на расстоянии  $R$ , то есть вероятностью найти реагент **B** на границе сферы столкновения:

$$N(R) = N_0 \exp\left(-\frac{eZ_2\psi(R)}{kT}\right) \quad (5.21)$$

Константа скорости реакции в отсутствие взаимодействия  $k_0$  изменится в соответствии с концентрацией  $N(R)$ . Таким образом, для константы скорости реакции  $k$  взаимодействующих частиц справедливо:

$$k_r = k_0 \frac{N(R)}{N_0} = k_0 \exp\left(-\frac{eZ_2\psi(R)}{kT}\right) \quad (5.22)$$

где  $k_0$  – константа скорости реакции невзаимодействующих молекул.

Подставив (5.19) в (5.22), получим:

$$\ln \frac{k_r}{k_0} = -\frac{e^2 Z_1 Z_2}{\varepsilon R k T} + \frac{e^2 Z_1 Z_2}{\varepsilon k T} \frac{\kappa_D}{1 + \kappa_D a} \quad (5.23)$$

Эта формула приближенно может быть переписана в виде:

$$\ln \frac{k_r}{k_0} = \frac{R_{on}}{R} + \frac{R_{on}}{R_D} \quad (5.24)$$

Формула (5.23) показывает, что скорость реакции зависит от диэлектрической постоянной среды  $\varepsilon$  и ионной силы раствора  $\mu$ . В частности, для констант скорости одной и той же реакции в средах с различной полярностью справедливо:

$$\ln \frac{k_r(\varepsilon_1)}{k_r(\varepsilon_2)} \sim \frac{1}{\varepsilon_1} - \frac{1}{\varepsilon_2} \quad (5.25)$$

Отметим еще раз, что при получении выражений (5.23) - (5.25) кроме других приближений и допущений предполагалась большая скорость диффузии по сравнению со скоростью химической реакции, т.е. рассматривалось протекание реакции в кинетическом режиме. В случае перехода реакции в диффузионно-контролируемый режим константа скорости реакции уменьшится. Таким образом, полученные формулы предназначены для оценки константы скорости  $k_{max}$ , которая является верхним пределом для константы скорости диффузионно-контролируемой реакции.

### 5.3. Диффузионно-контролируемые реакции с распределенным стоком.

Мы рассмотрели дальнедействующее взаимодействие реагирующих частиц, заключающееся в их взаимном притяжении или отталкивании. При этом реакция между ними протекала только в случае их физического контакта, то есть при столкновении. Другим типом дальнедействия являются такие взаимодействия, которые делают возможным протекание реакции между частицами, находящимися на некотором расстоянии друг от друга. Будем называть такую реакцию дистанционной.

В качестве примера химической реакции, которая может протекать дистанционно в отсутствие физического контакта между реагентами, рассмотрим туннельную реакцию переноса легкой частицы. Туннелирующей частицей в первую очередь может быть электрон. В некоторых случаях необходимо рассматривать туннелирование протона или атома водорода. Туннелирование больших по массе частиц встречается достаточно редко. В любом случае вероятность туннельного переноса частицы между двумя молекулами приближенно описывается следующим выражением:

$$P(r) = P_0 \exp(-\alpha r) \quad (5.26)$$

где  $\alpha$  – коэффициент затухания вероятности туннелирования.

Другим примером реакции, протекающей между разделенными молекулами, является процесс тушения электронно-возбужденных молекул. Этот процесс заключается в следующем. Пусть раствор некоторого вещества облучается светом. Растворенные молекулы поглощают свет и переходят в электронно-возбужденное состояние. Для определенности будем считать, что исходная молекула находилась в основном синглетном состоянии. Поглощение света приводит к переходу молекулы в первое синглетное возбужденное состояние. Дальнейшая судьба возбужденной молекулы описывается диаграммой Яблонского, показанной на Рис. 5.1.

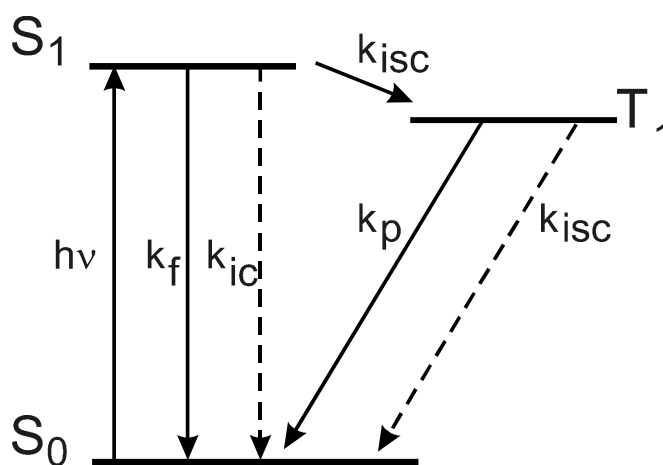
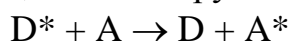


Рис. 5.1 Диаграмма возбужденных состояний молекулы (диаграмма Яблонского). Стрелками показаны процессы поглощения света, флуоресценции ( $k_f$ ), фосфоресценции ( $k_p$ ), внутренней конверсии ( $k_{ic}$ ) и интеркомбинационной конверсии ( $k_{isc}$ ).

Одним из путей гибели возбужденных состояний, не показанным на Рис.5.1, является процесс тушения за счет переноса энергии при столкновении с молекулой другого вещества, находящегося в растворе. Этот процесс качественно можно представить себе как переход возбужденной молекулы в основное электронное состояние и одновременный переход другой молекулы в возбужденное состояние, то есть как перенос энергии возбуждения от донора энергии - возбужденной молекулы  $D^*$ , к акцептору энергии –  $A$ .



Процесс тушения экспериментально наблюдается как уменьшение интенсивности флуоресценции исходного вещества при введении в раствор вещества-тушителя. Подробное изложение закономерностей процессов тушения можно найти в книгах по фотохимии. Для нас

сейчас важно, что процесс тушения является аналогом химической реакции, в котором возбужденное состояние гибнет при столкновении с молекулой тушителя. Известно, что вероятность переноса энергии возбуждения с одной молекулы на другую определяется матричным элементом взаимодействия дипольных моментов перехода этих молекул. Поскольку диполь-дипольное взаимодействие уменьшается пропорционально шестой степени расстояния, вероятность процесса тушения в единицу времени описывается зависимостью:

$$P(r) = \frac{P_0}{r^6}. \quad (5.27)$$

где  $P_0$  – коэффициент пропорциональности, зависящий от фотофизических свойств пары донор-акцептор.

Таким образом, диполь-дипольное тушение также является примером дистанционной реакции.

Приведенные примеры показывают, что в зависимости от механизма реакции вероятность протекания элементарного акта может описываться различными нелинейными функциями. Учет возможности протекания реакции между разделенными молекулами может быть произведен с помощью решения задачи Смолуховского с соответствующими граничными условиями. Вероятность реакции теперь должна быть введена в диффузионное уравнение в виде рекомбинационного члена, зависящего от пространственной координаты  $r$  (распределенный сток):

$$\frac{\partial W}{\partial t} = D\Delta(W) - P(r) \quad (5.28)$$

Подстановка (5.26) или (5.27) в (5.28) позволяет получить диффузионные уравнения, соответствующие двум приведенным примерам. Часто решение диффузионного уравнения с распределенным стоком является достаточно сложной задачей даже в стационарном случае. Методы решения задачи и используемые приближения являются специфическими для каждого конкретного случая. Поэтому мы ограничимся лишь оценками константы скорости реакции в кинетическом и диффузионном режимах.

Пусть диффузия протекает значительно быстрее, чем химическая реакция. Это означает, что статистическое, случайное распределение пар реагентов эффективно поддерживается диффузией. Скорость реакции каждой пары частиц, находящихся на расстоянии  $r$ , определяется вероятностью  $P(r)$ . Тогда усредненная константа скорости реакции может быть найдена с помощью суммирования по всем частицам:

$$k_{\max} = \int_R^{\infty} P(r) 4\pi r^2 dr \quad (5.29)$$

Индекс  $\max$  подчеркивает, что выражение (5.29) соответствует кинетическому режиму протекания реакции.

Пусть теперь скорость диффузии недостаточна для поддержания равномерного распределения пар реагентов по расстоянию. На Рис. 5.2 качественно показано распределение молекул **B** по расстоянию до реагента **A** в случае дистанционной реакции между ними. На рисунке  $R = R_A + R_B$ , где  $R_A$  и  $R_B$  – радиусы реагирующих частиц.

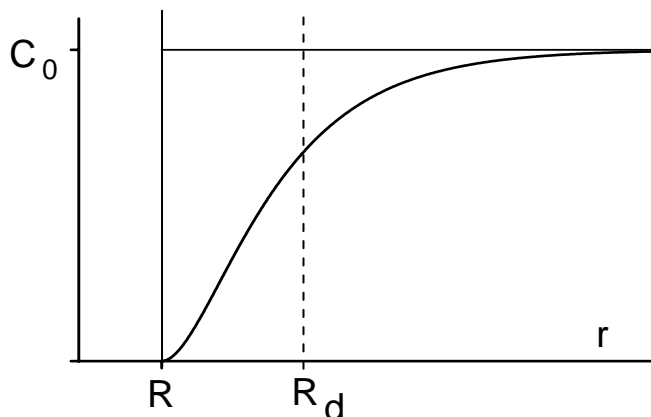


Рис. 5.2 Распределение молекул **B** по расстоянию до реагента **A** в ходе реакции с распределенным стоком.

Число пар молекул реагентов, расположенных на малых расстояниях, будет меньше, чем при обычной диффузионной реакции за счет дистанционного переноса. Поскольку скорость дистанционной реакции быстро растет с уменьшением расстояния, очевидно, что для пар реагентов на небольших расстояниях вероятность дистанционной реакции больше, чем вероятность диффузионного переноса до столкновения на расстоянии  $R$ . Выберем вокруг реагирующей частицы **A** сферу радиусом  $R_d$  таким, что время диффузионного переноса на расстояние  $(R_d - R)$  равно времени ожидания дистанционной реакции на расстоянии  $R_d$  (Рис.5.2). Равенство этих времен означает равенство вероятностей соответствующих процессов. Запишем это равенство:

$$P(R_d) = \frac{D}{(R_d - R)^2} \quad (5.30)$$

Уравнение (5.30) можно решить относительно  $R_d$ . Полученная величина характеризует эффективный радиус взаимодействия частиц. Действительно на расстояниях меньших  $R_d$  протекает быстрая дистанционная реакция, а на расстояниях больших  $R_d$  диффузионный перенос происходит быстрее дистанционной реакции. Таким образом, подставляя  $R_d$  в качестве эффективного радиуса диффузионно-контролируемой реакции можно оценить константу скорости процесса:

$$k_r = 4\pi R_d D \quad (5.31)$$

Поскольку вероятность дистанционного взаимодействия обычно представляет собой нелинейную функцию, уравнение (5.30) часто оказывается трансцендентным. В связи с этим его решение приходится получать либо численно, либо приближенно. В качестве примера найдем оценку эффективного радиуса взаимодействия для туннельной реакции. Подставив (5.26) в (5.30) получим уравнение:

$$P_0 \exp(-\alpha R_d) = \frac{D}{(R_d - R)^2} \quad (5.32)$$

Для получения искомой величины прологарифмируем уравнение (5.32) и после простых преобразований получим:

$$R_d = \frac{1}{\alpha} \ln\left(\frac{P_0 (R_d - R)^2}{D}\right) \quad (5.33)$$

Поскольку экспонента с отрицательным показателем степени всегда меньше единицы, из (5.32) можно заключить, что выражение под логарифмом в (5.33) больше единицы. В этом диапазоне значений аргумента логарифмическая функция относительно медленно изменяется. Используя это обстоятельство, получим приближенное решение уравнения (5.32), подставляя в выражение под логарифмом вместо величины  $R_d$  его оценку  $R_d \approx \frac{1}{\alpha}$ :

$$R_d \approx \frac{1}{\alpha} \ln\left(\frac{P_0 \left(\frac{1}{\alpha} - R\right)^2}{D}\right) \quad (5.34)$$

Для получения более точного решения эту процедуру можно повторить, вычислив оценку  $R_d$  в соответствии с (5.34) и снова подставив ее в (5.33). Еще более грубое, но наглядное выражение для оценки  $R_d$  можно получить из (5.34) в предположении, что  $\frac{1}{\alpha} \gg R$ .

Тогда

$$R_d \approx \frac{1}{\alpha} \ln\left(\frac{P_0}{D\alpha^2}\right) \quad (5.35)$$

Используем (5.35) для оценки константы скорости реакции:

$$k_r = \frac{4\pi D}{\alpha} \ln\left(\frac{P_0}{D\alpha^2}\right) \quad (5.36)$$

Выражения (5.36) показывает, что константа скорости реакции, протекающей по туннельному механизму, растет с уменьшением параметра затухания  $\alpha$  и с ростом коэффициента диффузии. Однако, этот вывод справедлив только до тех пор, пока диффузионный перенос медленнее чем дистанционный, то есть пока реакция протекает в диффузионном режиме.

Задачи.

1. Оцените радиус Онзагера для растворов KCl и MgSO<sub>4</sub> в воде и спирте.
2. Оцените радиус ионной атмосферы Дебая для 1М и 10<sup>-3</sup>М растворов KCl в воде и спирте.
3. Найдите выражения для константы скорости  $k_{\max}$  для туннельной реакции, протекающей в кинетическом режиме.
4. Найдите выражения для константы скорости  $k_{\max}$  для реакции, протекающей в кинетическом режиме и контролируемой диполь-дипольным взаимодействием.
5. Получите константу скорости диполь-дипольного тушения в диффузионном режиме. Сравните полученное выражение с константой скорости этого процесса в кинетическом режиме.
6. При каких условиях (большом или малом радиусе Дебая) можно использовать кулоновский потенциал и формулы (5.14), (5.15)?