

УДК 541.124/128

ДИНАМИКА ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ПРОЦЕССОВ В ЖИДКОСТИ

А. Л. Бучаченко

Рассмотрены динамика и механизм основных элементарных процессов в жидкости, сопоставлены их характеристические времена (в интервале 10^{-13} — 10^{-6} сек). Обсуждена взаимосвязь этих процессов и их влияние на кинетику химических реакций.

Библиография — 120 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Динамика колебательной релаксации	1713
II. Вращательное молекулярное движение	1718
III. Динамика трансляционных движений	1730
IV. Молекулярная динамика пар	1732
V. Динамика вандерваальсовых молекул	1736
VI. Процессы комплексообразования и сольватации	1739
VII. Влияние молекулярной динамики на кинетику химических реакций	1743

I. ДИНАМИКА КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ

Информацию о динамике релаксации колебательной энергии в жидкости получают анализом ширины линий в спектрах комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения света или из молекулярно-акустических данных по поглощению гиперзвука. В первом случае в ширину линии значительный вклад вносит вращательное движение молекул; учесть этот вклад и выделить естественную ширину линии (которая определяется временем жизни колебательного кванта) — трудная и ненадежная процедура. Молекулярно-акустические методы также ненадежны, так как поглощение высокочастотного звука за счет возбуждения колебательных степеней свободы сопровождается возбуждением конформационных переходов в молекулах. По этой причине можно относиться с определенным доверием лишь к данным, полученным для конформационно-жестких молекул. С помощью методов акустической и колебательной спектроскопии установлено лишь, что времена колебательной релаксации в жидкости попадают в пикосекундный диапазон^{1, 2}.

Прямые измерения времен колебательной релаксации в жидкости стали доступны с появлением лазеров, генерирующих мощные одиночные импульсы пикосекундной длительности³⁻¹¹. Принцип измерений состоит в следующем. Пикосекундный импульс частоты ω , проходя через

исследуемую жидкость, испытывает комбинационное рассеяние, возбуждая внутримолекулярные колебания с частотой ν_M ; при этом интенсивность рассеянной стоксовой компоненты излучения с частотой $\nu_L - \nu_M$ возрастает по мере прохождения импульса через вещество. Одновременно возрастает концентрация колебательно-возбужденных молекул: на каждый фотон стоксовой частоты $\nu_L - \nu_M$ приходится одна молекула в первом колебательно-возбужденном состоянии $v=1$. Населенность состояния $v=1$ после прохождения возбуждающего импульса достигает величины $\sim 10^{-3}$, т. е. на три-четыре порядка превосходит термодинамически равновесную населенность. Далее за счет процессов колебательной релаксации $v=1 \rightarrow v=0$ сверхравновесная населенность состояния $v=1$ исчезает с характеристическим временем τ_1 .

Кинетика изменения населенности состояния $v=1$ наблюдается с помощью серии запаздывающих зондирующих пикосекундных импульсов малой интенсивности и частоты ν_i . При этом детектируется интенсивность антистоксовой компоненты излучения с частотой $\nu_i + \nu_M$, которая пропорциональна населенности колебательно-возбужденного уровня $v=1$. Измеряемое на опыте время спада интенсивности антистоксового излучения является временем колебательной релаксации возбужденной молекулы.

В экспериментах этого типа обычно используют одиночный пикосекундный импульс неодимового лазера, который разделяют на две части. Более мощная часть импульса пропускается через кристалл KDP для удвоения частоты и используется для возбуждения молекулярных колебаний и комбинационного рассеяния в исследуемой жидкости. Вторая, более слабая часть импульса поступает на линию задержки, состоящую из эшелона — ряда пластин разной толщины. Эшелон формирует серию запаздывающих во времени зондирующих импульсов для детектирования антистоксового излучения на молекулярных колебаниях, генерированных основным (возбуждающим, или накачивающим) импульсом. В этом варианте эксперимента $\nu_L = 2\nu_i$. Можно удваивать также частоту зондирующих импульсов, оставляя частоту импульса накачки неизменной, равной частоте неодимового лазера; в этом случае $\nu_i = 2\nu_L$.

Пикосекундный импульс накачки ν_L и генерированное им стоксово излучение $\nu_L - \nu_M$ когерентны, следовательно, колебательное возбуждение молекул также когерентно. Другими словами, существуют определенные фазовые соотношения между колебаниями возбужденных молекул: все они колеблются синхронно, в одной фазе. Постепенно фазовый синхронизм колебаний разрушается с характеристическим временем τ_2 ; это приводит к потере когерентности колебаний и антистоксова излучения и детектируется как уменьшение когерентности зондирующих пикосекундных импульсов.

Итак, имеется два релаксационных процесса: первый характеризует потерю колебательной энергии и происходит за время τ_1 , второй характеризует потерю фазового синхронизма (когерентности) колебаний и происходит за время τ_2 . Оба они детектируются с помощью зондирующих импульсов по интенсивности антистоксового излучения, но для первого используется некогерентная часть этого излучения, а для второго — его когерентная часть. Некогерентное излучение рассеивается изотропно и измеряется обычно под углом 90° к направлению импульса накачки, когерентное излучение распространяется и детектируется вдоль направления импульса накачки.

Рассмотрим теперь экспериментальные результаты по динамике колебательной релаксации молекул в основном электронном состоянии. Для молекулы N_2 при $-196^\circ C$ для частоты 2336 см^{-1} основного коле-

бания $\tau_2 = 75 \pm 8$ пикосекунд (*псек*)⁴, что согласуется с величиной 79 ± 8 *псек*, найденной анализом ширины линии комбинационного рассеяния¹². Для симметричного валентного колебания C—Cl с частотой 459 см^{-1} в CCl_4 $\tau_2 = 4 \pm 0,5$ *псек*¹³, что также совпадает с величиной 4 *псек*, полученной из спектров комбинационного рассеяния. Таким образом, оказывается, что времена колебательной релаксации, измеряемые по спектрам комбинационного рассеяния, являются фактически временами фазовой релаксации.

В работе¹⁴ была исследована динамика колебательной релаксации полносимметричных валентных колебаний групп CH_3 в $\text{CH}_3\text{—CCl}_3$ (частота 2939 см^{-1}) и в $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (частота 2928 см^{-1}) при 300 К. Интенсивность антисимметричного рассеяния в зависимости от времени задержки зондирующих импульсов сначала растет, достигает максимума, затем спадает экспоненциально (рис. 1). Рост интенсивности обусловлен накачкой, падение — колебательной релаксацией. Когерентное излучение спадает значительно быстрее, чем некогерентное: $\tau_1 = 5,2$ *псек*, $\tau_2 = 1,3$ *псек* (для CH_3CCl_3) и $\tau_1 = 22$ *псек*, $\tau_2 = 0,26$ *псек*, (для $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$). Таким образом, отношения τ_1/τ_2 в CH_3CCl_3 и $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ равны соответственно 4 и 80. Для N_2 в жидком азоте $\tau_1 \approx 1$ *сек*, отношение τ_1/τ_2 еще больше ($\sim 10^{10}$)¹⁵. Эта величина аномально велика; для большинства исследованных колебаний многоатомных молекул в жидкости при комнатной температуре τ_1/τ_2 составляет 10—100⁶.

Такое резкое различие скоростей фазовой и энергетической релаксации обусловлено различием их физических механизмов. Фазовая релаксация (потеря когерентности возбужденных колебаний) происходит за счет резонансной передачи колебательного кванта от возбужденной молекулы к невозбужденной. Поскольку фазы колебаний невозбужденных молекул случайны, произвольны, то такая передача колебательной энергии сопровождается потерей фазовой корреляции, т. е. потерей когерентности. При этом колебательный квант не исчезает, а лишь передается от одной молекулы к другой; его гибель, т. е. передача на внешние степени свободы молекулы, является значительно более медленным процессом. Таким образом, времена τ_2 и τ_1 характеризуют соответственно кинетику процессов резонансной передачи колебательной энергии и ее релаксации в решетку.

Обсудим далее результаты экспериментов, которые показывают, как происходит энергетическая релаксация. Энергия валентных колебаний связи C—H соответствует частоте $\nu_{\text{H}} \approx 3000 \text{ см}^{-1}$, энергия деформационных колебаний — частоте $\delta_{\text{H}} \approx 1500 \text{ см}^{-1}$, т. е. половине энергии валентных колебаний.

Одновременным измерением кинетики населенности колебательно-возбужденных состояний с частотами 3000 и 1500 см^{-1} для молекулы

CH_3CCl_3 показано, что при возбуждении колебания 3000 см^{-1} возбуждаются также колебания 1500 см^{-1} . Это означает, что заселение возбужденных уровней деформационных колебаний идет через возбужденные уровни валентных колебаний. Другими словами, релаксация колебательного кванта 3000 см^{-1} происходит путем «размена» его на колеба-

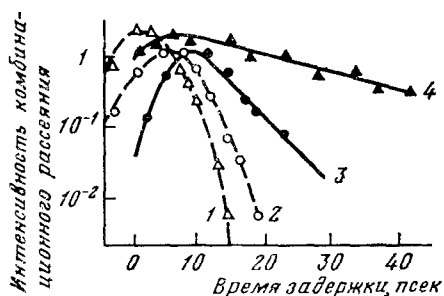


Рис. 1. Кинетика фазовой (1, 2) и энергетической релаксации (3, 4) валентных колебаний CH_3 в CH_3CCl_3 (2, 3) и в $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (1, 4)¹⁴

ТАБЛИЦА 1

Времена колебательной релаксации в углеводородах¹⁸

Соединение	°С	τ , псек	$\tau_{\text{норм}}$, псек
<i>n</i> -Гептан	20	11,0	3,14
	—25	14,0	
	—70	16,0	
<i>n</i> -Декан	20	16,0	3,20
	—25	21,0	
<i>изо</i> -Декан	20	10,8	3,24
<i>n</i> -Тридекан	20	21,0	3,23
<i>n</i> -Пентадекан	20	24,5	3,27
1-Гептен	20	21,0	3,00
1-Децен	20	33,5	3,35
1,6-Гептадиен	20	60,0	—

тельные кванты 1500 см^{-1} , причем эффективность такого размена близка к единице¹⁶.

Еще более ярким примером является молекула $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ¹⁷: она имеет 21 нормальное колебание, из них 5 в области $2972\text{—}2877\text{ см}^{-1}$. Пикосекундный импульс накачки возбуждал валентное колебание при 2928 см^{-1} , зондирующие импульсы детектировали антистоксово рассеяние на уровнях в полосе $2830\text{—}3000\text{ см}^{-1}$. Оказалось, что спектр возбуждения был достаточно широк ($\sim 150\text{ см}^{-1}$) и захватывал почти всю полосу уровней $2830\text{—}3000\text{ см}^{-1}$. Было обнаружено также возбуждение уровней 1550 и 1350 см^{-1} , которые соответствуют деформационным колебаниям на первом и втором колебательном уровнях соответственно.

Эти результаты показывают, что возбуждение одного валентного колебания (при 2928 см^{-1}) очень быстро (за время $0,5\text{—}1\text{ псек}$) перераспределяется между близко лежащими колебательными уровнями (в полосе $2830\text{—}3000\text{ см}^{-1}$). Затем оно медленно (за 22 псек) передается на колебательные уровни деформационных колебаний; с этих уровней энергия релаксирует в решетку еще более медленно (за $\sim 40\text{ псек}$)¹⁷.

В согласии с этим выводом находятся результаты работы¹⁸ по возбуждению валентных колебаний связей C—H в углеводородах в полосе шириной 140 см^{-1} вблизи 2900 см^{-1} ; измерялась релаксация населенности возбужденных колебаний. Результаты представлены в табл. 1. Если нормировать τ на относительное число метильных групп в молекуле, то полученные значения $\tau_{\text{норм}}$ сохраняют удивительное постоянство в ряду углеводородов (в частности, в *n*-гептане на 7 атомов углерода приходится 2 метильные группы, поэтому $\tau_{\text{норм}} = (11,0\text{ псек} \cdot 2/7) = 3,14\text{ псек}$).

Эту закономерность можно рассматривать как свидетельство того, что колебательная энергия быстро распределяется внутримолекулярно и теряется через метильные группы (предпочтительно через два кванта деформационных колебаний 1450 см^{-1}).

Рассмотрим теперь данные по передаче колебательной энергии между различными молекулами. Лоберо и др.¹⁶ исследовали релаксацию в смесях $\text{CH}_3\text{CCl}_3 + \text{CD}_3\text{OD}$. При возбуждении валентных колебаний $\nu(\text{C—H}) \approx 3000\text{ см}^{-1}$ в CH_3CCl_3 было обнаружено, что возбуждаются колебания $\nu(\text{C—D}) \approx 2200\text{ см}^{-1}$ молекулы CD_3OD , т. е. происходит межмолекулярная передача колебательного кванта. Эффективность ее зависит от состава смеси; для передачи энергии необходимо взаимодействие трех частиц; возбужденной молекулы CH_3CCl_3 , невозбужденной молекулы CH_3CCl_3 и невозбужденной молекулы CD_3OD . Предполагается, что такое сложное взаимодействие необходимо, чтобы осуществить

квазирезонансные условия для передачи энергии, так как $\nu(\text{C—H}) \approx \nu(\text{C—D}) + \nu(\text{C—Cl})$. Однако для выполнения этого условия достаточно бимолекулярного взаимодействия $\text{CH}_3\text{CCl}_3 + \text{CD}_3\text{OD}$, так как избыточный колебательный квант, равный $\nu(\text{C—H}) - \nu(\text{C—D})$, может быть передан внутримолекулярно на связи C—Cl исходной, возбужденной по колебанию C—H молекуле CH_3CCl_3 . Возможно, что в передаче колебательного кванта играет роль бимолекулярное взаимодействие возбужденной молекулы CH_3CCl_3 с вандерваальсовой молекулой ($\text{CH}_3\text{CCl}_3 + \text{CD}_3\text{OD}$) (о вандерваальсовых молекулах см. гл. V).

Отметим, что в смеси CH_3CCl_3 с CD_3OD (60 : 40) передача энергии к CD_3OD происходит с $\tau_1 \approx 13$ псек и с вероятностью 0,5; другая половина колебательной энергии CH_3CCl_3 релаксирует внутримолекулярно через деформационные колебания группы CH_3 .

В смесях $\text{CH}_3\text{CCl}_3 + \text{CCl}_4$ с мольными долями $\text{CH}_3\text{CCl}_3(x)$, равными 1; 0,8; 0,6 и 0,4, время релаксации колебания $\nu(\text{C—H}) \approx 3000 \text{ см}^{-1}$ в CH_3CCl_3 увеличивается от 5,2 до 29 псек по закону $\tau^{-1} \sim x^2$ при уменьшении x от 1 до 0,4¹⁶; т. е. и в этом случае релаксация колебательной энергии осуществляется тримолекулярно: одна возбужденная молекула CH_3CCl_3 взаимодействует с двумя невозбужденными; молекулы CCl_4 оказываются инертными и не участвуют в колебательной релаксации, так как колебательный квант связи C—Cl ($\approx 800 \text{ см}^{-1}$) мал по сравнению с релаксирующим квантом ($\sim 3000 \text{ см}^{-1}$). Возможно, что и в этом случае в релаксации энергии участвуют вандерваальсовы молекулы ($\text{CH}_3\text{CCl}_3 + \text{CH}_3\text{CCl}_3$).

Время жизни колебательно-возбужденного уровня бензола на частоте 991 см^{-1} (полносимметричное колебание) равно 5 псек и увеличивается при разбавлении бензола дейтеробензолом до 8 псек¹⁹.

Рассмотрим теперь динамику колебательной релаксации в электронно-возбужденных состояниях молекул. В работах^{20, 21} обнаружено, что флуоресценция родамина 6Ж запаздывает относительно возбуждающего лазерного импульса. Запаздывание вызвано тем, что возбуждающий импульс заселяет высоколежащие колебательные уровни возбужденного синглетного состояния молекулы, а флуоресценция происходит с основного колебательного уровня. Эти два события — возбуждение и флуоресценция — разделены временным интервалом τ , за который происходит колебательная релаксация возбужденного синглета, т. е. молекула «спускается» с возбужденных колебательных уровней на основной, оставаясь в электронно-возбужденном синглете.

Количественные измерения τ выполнены для нескольких молекул²². Пикосекундный импульс частоты ν_L возбуждал молекулу родамина 6Ж на высоколежащие колебательные уровни возбужденного синглета, затем зондирующие пикосекундные импульсы детектировали интенсивность флуоресценции с более низколежащих колебательных уровней на частоте $\nu_i < \nu_L$ (ν_i обычно совпадала с частотой центра полосы флуоресценции). Таким образом, вначале создается инверсная заселенность колебательных уровней возбужденного синглета, а затем колебательная релаксация восстанавливает нормальное распределение населенностей; кинетика возврата детектируется во времени по возрастанию интенсивности зондирующих пикосекундных импульсов. Для родамина 6Ж в этаноле время возврата (т. е. время колебательной релаксации в возбужденном синглете) составило 8,3 псек²². Для молекул эритрозина В это время было значительно меньше ($\tau \lesssim 2$ псек) и его не удалось измерить²³. Для молекулы азулена, возбужденной на колебательные уровни, расположенные выше основного на $\sim 5000 \text{ см}^{-1}$, релаксация на основной колебательный уровень происходит с характеристическим вре-

менем $7,4 \text{ псек}^{24}$; для колебательных уровней, лежащих выше основного на 500 см^{-1} , это время составляет 4 псек^{25} .

Таким образом, колебательная релаксация в электронно-возбужденных состояниях молекул происходит за времена, сравнимые или чуть меньшие, чем времена колебательной релаксации молекул в основном электронном состоянии.

II. ВРАЩАТЕЛЬНОЕ МОЛЕКУЛЯРНОЕ ДВИЖЕНИЕ

Исследованием вращательно-ориентационной динамики молекул в жидкости много и успешно занимались и физики и химики. Мы рассмотрим здесь лишь наиболее принципиальные результаты; 1) как связано молекулярное вращение с макросвойствами жидкости (в частности, с макровязкостью); 2) как происходит вращение и переориентация молекул, каковы модели этих движений; 3) существует ли корреляция вращательного и трансляционного движений, какова их взаимосвязь; 4) как изменяется вектор вращательного момента инерции; 5) как проявляется анизотропия вращения; 6) каковы количественные масштабы частот вращения.

Прежде чем начать обсуждение этих вопросов, рассмотрим физические явления, на которых основаны методы исследования вращательного движения. В результате теплового движения молекул в жидкости возникают флуктуации анизотропии поляризуемости, когда в малом элементе объема молекулы случайно оказываются в одинаковой ориентации. Такая флуктуация представляет собой оптическую неоднородность, на которой происходит рассеяние света. Поскольку сами флуктуации ориентированы произвольно, то и векторы их поляризуемостей тоже направлены хаотично; это означает, что рассеянный свет будет деполаризованным. Создание и исчезновение флуктуаций анизотропии происходит за счет ориентационно-вращательных движений молекул, поэтому рассеянный свет будет модулирован частотой этих движений; информация о частоте модуляции получается из анализа формы линии рассеяния деполаризованного света. Это явление известно как релеевское рассеяние света ²⁶.

Другой оптический метод исследования вращения молекул основан на деполаризации флуоресценции. Если возбуждать изотропно распределенные молекулы линейно поляризованным светом, то будут возбуждаться лишь те молекулы, которые ориентированы таким образом, что их дипольный момент оптического перехода направлен вдоль вектора электрического поля возбуждающего света. Таким образом, электронно-возбужденные молекулы имеют неоднородное распределение по ориентациям. Если бы молекулы были неподвижны, то излучение флуоресценции имело бы такую же поляризацию, как и возбуждающий свет. Однако молекулярное вращение приводит к хаотическому распределению ориентаций возбужденных молекул и к деполаризации флуоресценции. Степень деполаризации прямо связана с частотой молекулярного вращения.

Для исследования вращательной динамики в жидкости широко применяются методы магнитной радиоспектроскопии (ЭПР и ЯМР) как стационарные, так и импульсные. Информация о динамике получается из анализа ширины линий ЭПР или ЯМР и из времен электронной или ядерной релаксации. И ширина линий, и времена магнитной релаксации определяются внутримолекулярными дипольными или квадрупольными взаимодействиями, величина которых зависит от ориентации молекулы или радикала в магнитном поле. Молекулярное вращение изменяет

ориентации частиц и модулирует величину магнитных взаимодействий; другими словами, молекулярное вращение модулирует величину и направление локальных магнитных полей, действующих на электрон или ядро. Ширины линий и времена релаксации зависят от величины магнитных взаимодействий и частоты их флуктуаций; если величина взаимодействия известна (обычно так и бывает), то из экспериментально измеренных ширин линий или времен релаксации вычисляются характеристические времена вращательно-ориентационных движений.

Отметим также классические методы диэлектрической релаксации, измеряющие времена переориентации электрических диполей молекул, а также методы комбинационного рассеяния света и инфракрасной (колебательной) спектроскопии. В последних двух случаях информация о динамике вращения получается из анализа ширины линии и ее крыльев. Наконец, отметим новые методы пикосекундной спектроскопии.

Теперь перейдем к обсуждению вопросов, перечисленных в начале этого раздела.

1. Связь молекулярного вращения с макросвойствами жидкости

Коэффициент вращательной диффузии D_{rot} определяется классическим соотношением

$$D_{rot} = kT/\xi, \quad (1)$$

где ξ — коэффициент трения, которое испытывает вращающаяся молекула. В теории диэлектрической релаксации Дебая коэффициент трения для сферических молекул был вычислен из уравнений классической гидродинамики^{27, 28}:

$$\xi = 8\pi\eta a^3, \quad (2)$$

где a — радиус вращающейся частицы, η — вязкость среды.

С другой стороны, молекулярное вращение является случайным, стохастическим процессом; из теории этих процессов следует, что характеристическое время вращательной переориентации τ_θ связано с D_{rot} следующим соотношением:

$$\tau_\theta = (6D_{rot})^{-1}. \quad (3)$$

Подставляя (1) и (2) в (3), получаем хорошо известное соотношение Дебая — Стокса — Эйнштейна

$$\tau_\theta = \frac{V\eta}{kT}, \quad (4)$$

которое устанавливает связь между временем вращательной переориентации молекул и макроскопической вязкостью среды. Позднее этот подход был распространен Перреном на вращение эллипсоидных молекул²⁹.

Многочисленными исследованиями надежно установлено, что линейная зависимость между τ_θ и η/T , предсказываемая этим соотношением, всегда выполняется, однако вычисленные отсюда объемы молекул V часто не совпадают с реальными размерами молекул. Другими словами, соотношение (4) дает неудовлетворительные количественные результаты. Так, методом деполаризованного релеевского светорассеяния для молекул бензола, толуола и ксилола в различных изотропных несольватирующих растворителях найдено³⁰, что τ_θ подчиняется уравнению

$$\tau_\theta = C\eta + \tau_0, \quad (5)$$

где постоянная C была в 2—6 раз меньше, чем предсказанная уравнением (4); величина τ_0 , как и следовало ожидать, близка к периоду вращения свободного классического ротатора τ_R :

$$\tau_0 \simeq \tau_R = \frac{2\pi}{9} (I/kT)^{1/2} \quad (6)$$

В подавляющем большинстве случаев соотношение (4) предсказывает значения τ_0 на порядок выше экспериментальных. Далее, энергии активации вращения (E_0) также часто оказываются меньше, чем энергии активации вязкости (E_η), хотя соотношение (4) предсказывает, что $E_0 = E_\eta + RT$. Наконец, соотношение (4) предсказывает тождественные зависимости τ_0 и η от гидростатического давления, хотя экспериментально измеренные зависимости оказываются различными³¹.

Соотношения (2) и (4) выведены из уравнений классической гидродинамики для сферы объемом V , вращающейся в сплошной среде; ясно, что они не учитывают молекулярной структуры жидкости и потому в принципе нельзя требовать, чтобы соотношение (4) количественно передавало вращательную динамику. Чтобы «приспособить» соотношение (4) к корректному описанию экспериментальных результатов, было введено понятие микровязкости η^* . Величина η^* связана с макровязкостью соотношением $\eta^* = f\eta$, где коэффициент f — поправка на микровязкость. Гирер и Виртц³² в квазистационарном приближении рассчитали вращательные моменты, действующие на вращающуюся молекулу радиуса a со стороны соседних молекул радиуса b и определили коэффициент

$$f = \left[6 \left(\frac{b}{a} \right) + \left(1 + \frac{b}{a} \right)^{-3} \right]^{-1}. \quad (7)$$

В простейшем случае $b = a$ и тогда $f = 0,16$; вообще $f \leq 0,16$ (например, для бензола, диоксана, циклогексана $f \simeq 0,06 - 0,08$)³². Поправка на микровязкость вводится полуэмпирически и ее необходимо определять экспериментально для каждой пары вращающаяся молекула — растворитель.

Значительный прогресс был достигнут в работах Стила³³, который развил теорию для вычисления коэффициента трения не на гидродинамической основе, а на молекулярно-кинетическом уровне. Предполагается, что частица движется под влиянием случайно флуктуирующего вращательного момента; флуктуации вызваны угловой зависимостью межмолекулярного потенциала. Поскольку межмолекулярный потенциал частицы в окружении ее соседей в общем случае анизотропен, то коэффициент трения ξ в уравнении (1) становится тензорной величиной; расчет компонент тензора через параметры межмолекулярного потенциала является сложной и нерешенной задачей. Для частного случая молекул типа сферических волчков Стил получил³³ выражение

$$\xi_{ii}^2 = \frac{2I}{\pi} \left\langle \frac{\partial^2 W(R, \psi)}{\partial \psi_i^2} \right\rangle, \quad (8)$$

где ξ_{ii} — компонента тензора ξ , I — момент инерции, $W(R, \psi)$ — потенциал, который является функцией расстояния и угла; усреднение производится по всем остальным переменным; в лабораторной системе координат $i = x, y, z$. Соотношение (8) показывает, что главные компоненты тензора ξ (ξ_{xx} , ξ_{yy} , ξ_{zz}) пропорциональны второй производной межмолекулярного потенциала по углу вращения вокруг выбранной оси.

В последние годы наметился новый подход к расчету τ_0 в рамках гидродинамики³⁴. При выводе соотношения (4) предполагалось, что сфера вращается в сплошной среде вместе с пограничным слоем; другими словами, предполагалось, что имеется жесткое сцепление сферы с граничным слоем. В действительности это условие не обязательно: частица может проскальзывать относительно граничного слоя. Это эквивалентно уменьшению коэффициента трения и уменьшению τ_0 . Тот же подход развит и для расчета коэффициента трения вращения эллипсоидов³⁵ и молекул произвольной формы³⁶. В частности, для симметричного эллипсоида

$$\xi_{xx}^* = \frac{32\pi\eta a^3}{25} e^2 \left(1 - \frac{74}{25} e\right), \quad (9)$$

где a длина полуосей x и y , c — длина полуоси z ; $e = (a/c)^2 - 1$. На рис. 2 показано, что отношение ξ_{xx}^*/ξ_{xx} зависит от формы эллипсоида; здесь ξ_{xx}^* определяется уравнением (9) в модели проскальзывания, ξ_{xx} вычисляется по уравнениям Перрена в гидродинамической модели (без проскальзывания). Видно, что различия коэффициентов трения в рамках этих двух моделей сильно зависят от формы молекул. Для идеальной сферической молекулы ($a/c=1$) модель с проскальзыванием дает $\xi_{xx}=0$, т. е. предсказывает свободное вращение.

Этот результат согласуется с теорией Стила: если межмолекулярный потенциал сферически симметричен, то $(\partial W/\partial \phi) = 0$ и тогда из (8) следует, что $\xi_{xx}=0$. В действительности молекул с идеально симметричным сферическим потенциалом не существует, хотя многие реальные молекулы (CH_4 , CCl_4 и др.) имеют потенциал почти симметричный и потому их вращение мало заторможено. Вращение молекулы водорода вокруг оси, направленной вдоль связи $\text{H}-\text{H}$, также свободно, так как $\xi_{\text{HH}} \simeq 0$. Бауэр и др.³⁸ сравнили экспериментальные зависимости $\tau_0(\eta)$, полученные для различных молекул методами релеевского светорассеяния и ЯМР-релаксации, с теоретическими. Оказалось, что модель проскальзывания с хорошей точностью ($\pm 20\%$) воспроизводит экспериментальные зависимости $\tau_0(\eta)$.

Интересно, что наилучшее согласие получается в системах, где отсутствуют сольватационные эффекты. В системах, где имеется сильная сольватация (например, прочные водородные связи), экспериментальные результаты лучше воспроизводятся соотношением (4), т. е. в рамках модели с жестким сцеплением. Эта тенденция физически вполне естественна: ясно, что сольватация не будет влиять на молекулярное вращение, если время жизни комплекса (или координационной сольватной сферы) значительно меньше, чем τ_0 . Напротив, прочные комплексы будут вращаться как целое. Как целое, вращаются димеры карбоновых кислот в CCl_4 ³⁹; напротив, *трет*-бутиловый спирт не влияет на τ_0 нитробензола⁴⁰, поскольку комплексообразование в этой системе слабое.

В работе⁴¹ методами ЭПР и ЯМР изучена вращательная динамика комплекса стабильного нитроксильного радикала с хлороформом в различных спиртах. Экспериментально была введена поправка на микровязкость и показано, что сравнительно прочные парные комплексы ра-

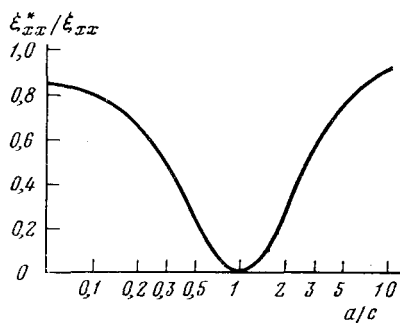


Рис. 2. Зависимость ξ_{xx}^*/ξ_{xx} от a/c ³⁷

дикал — хлороформ в спирте вращаются как целое, причем вычисленные объемы вращающихся частиц соответствуют их геометрическим размерам.

Гидродинамическая модель вращения с проскальзыванием удовлетворительно описывает не только вязкостные зависимости $\tau_0(\eta)$, но и температурные зависимости $\tau_0(T)$. Как правило, в системах с проскальзыванием $\varepsilon_{rot} < \varepsilon_\eta$, тогда как в системах без проскальзывания $\varepsilon_{rot} \approx \varepsilon_\eta$.

2. Модели вращения молекул в жидкости

Ориентационно-вращательное движение молекулы сопровождается изменением угловой ориентации осей. Пусть за время τ_0 изменение угла составляет θ ; это изменение может достигаться либо путем непрерывного медленного вращения, либо путем однократного мгновенного скачкообразного поворота на угол θ . Итак, в принципе можно представить две модели молекулярного вращения: броуновская диффузия, когда переориентация оси молекулы совершается непрерывно и хаотически, и прерывистая, скачкообразная, крупноамплитудная диффузия. Броуновскую вращательную диффузию можно рассматривать также как непрерывную последовательность скачков бесконечно малой амплитуды; тогда различие двух моделей движения сводится к различию в амплитудах элементарного поворотного скачка.

Физический механизм броуновской диффузии понять нетрудно (хотя бы в рамках гидродинамических представлений); сложнее вскрыть причины и механизм скачков большой амплитуды. Один из механизмов⁴² предполагает, что молекула в жидкости вращается лишь в те моменты, когда вокруг нее случайно возникает флуктуация достаточного свободного объема; в эти моменты движение молекулы рассматривается как вращение свободного ротатора. Когда флуктуация свободного объема исчезает, окружение вокруг молекулы сжимается и она останавливается до следующей флуктуации. Теоретический анализ такого механизма дает ряд следствий. Во-первых, энергия активации вращения должна быть близка к работе образования флуктуации свободного объема; обычно это небольшая величина, меньшая чем энергия активации вязкости. Во-вторых, поскольку вращающаяся молекула рассматривается как свободный ротатор, τ_0 в этой модели должно зависеть от момента инерции молекулы и, следовательно, для изотопно-замещенных молекул должен наблюдаться изотопный эффект в τ_0 . Аткинс с сотр.⁴² нашли, что отношение τ_0 для молекул ND_3 и NH_3 на 20% превышает отношение, которое следовало ожидать из зависимости (4); отношение $\tau_0(\text{ND}_3)/\tau_0(\text{NH}_3)$ оказалось близким к отношению $(I_\perp(\text{ND}_3)/I_\perp(\text{NH}_3))^{1/2}$, где I_\perp — компонента момента инерции, перпендикулярная оси симметрии молекулы. Именно такой изотопный эффект предсказан теорией.

Другой механизм^{43, 44} предполагает, что ближайшее окружение молекулы имеет структуру кристаллической решетки, поэтому молекула может претерпевать переориентацию большой амплитуды лишь при условии, что около нее создается дефект структуры, вакансия, за счет смещения одной из соседних молекул в ближайший узел решетки. В рамках этой теории энергия активации вращения включает работу образования вакансии, а в объем активации входит объем активации поступательной диффузии. Первая величина должна быть близка к молярной теплоте испарения, а вторая — к молярному объему вакансии. Экспериментально найденные значения этих величин составляют соответственно лишь 17% молярной теплоты испарения и 26% молярного объема вакансий.

Таким образом, модель флуктуирующего свободного объема лучше согласуется с экспериментом; как мы увидим позже, эта модель подтверждается также зависимостью τ_0 от давления.

Как установить, вращается ли частица по механизму броуновской диффузии или скачкообразно? Прежде чем ответить на этот вопрос, необходимо вернуться к определению коэффициента вращательной диффузии D_{rot} .

Соотношение (3) является частным определением D_{rot} ; в общем виде

$$D_{rot} = 1/l(l+1)\tau_0. \quad (10)$$

Величина D_{rot} является универсальной характеристикой и определяется свойствами системы вращающаяся частица — среда; D_{rot} не зависит от физического метода измерения τ_0 . Однако разные методы измеряют разные значения τ_0 , и поэтому им соответствуют разные значения l (см. далее).

Остановимся вкратце на этом важном вопросе. Все физические методы (о них говорилось в начале раздела) измеряют временную зависимость какого-либо взаимодействия; обычно взаимодействие является случайной функцией времени и для его временного описания вводят функцию корреляции, которая характеризует, насколько быстро теряется «память» о величине начального взаимодействия. Обычно принимают, что функция корреляции спадает экспоненциально с характеристическим временем τ_0 . Другими словами, τ_0 есть время, за которое величина взаимодействия благодаря молекулярному вращению изменяется в e раз. Можно считать, что за это время теряется «память» о величине исходного взаимодействия, т. е. исчезает корреляция; по этой причине τ_0 называют еще временем корреляции вращательного движения.

Функция корреляции выражается через особые функции — сферические гармоники ранга l . Для взаимодействий векторного типа $l=1$; к ним относится взаимодействие постоянного дипольного электрического момента с электрическим полем. Для взаимодействий тензорного типа $l=2$; к ним относятся дипольное взаимодействие ядер (в ЯМР), дипольное взаимодействие электрон — ядро (в ЭПР), поляризуемость (в релеевском светорассеянии). Отметим, что уравнение (3) получается из (10) при $l=2$; для диэлектрической релаксации $l=1$ и $\tau_0 = (2D_{rot})^{-1}$.

Теперь из определения (10) сразу следует, что для броуновской диффузии

$$\tau_0(l=1)/\tau_0(l=2) = 3 \quad (11)$$

Другими словами, если измерять τ_0 в одной и той же системе двумя различными методами, то полученное отношение τ_0 должно быть равно 3. При этом один из методов должен измерять взаимодействие векторного типа (например, по диэлектрической релаксации или из анализа линии инфракрасного колебательного спектра), а другой метод должен использовать взаимодействие тензорного типа (например, ЭПР, ЯМР, релеевское или комбинационное светорассеяние).

Физический смысл соотношения (11) состоит в том, что при повороте молекулы тензорное взаимодействие изменяется быстрее и поэтому изменение его в e раз достигается быстрее, за более короткое время τ_0 .

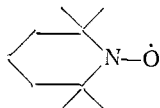
Если молекула вращается скачками большой амплитуды, достаточной для того, чтобы любое взаимодействие изменилось не менее, чем в e раз, то в этом случае τ_0 не будет зависеть от физического метода измерения; при этом

$$\tau_0(l=1)/\tau_0(l=2) = 1 \quad (12)$$

Соотношение (11) справедливо при броуновской диффузии, соотношение (12) — при скачкообразной диффузии; определяя экспериментально отношение $\tau_0(l=1)/\tau_0(l=2)$, можно делать заключения о механизме вращательной диффузии. Этот подход и строгая теория были развиты Валиевым и Ивановым⁴⁵.

Рассмотрим теперь, по какому механизму осуществляется вращение молекул. Гершон и др.⁴⁶ методом релеевского светорассеяния определили τ_0 в ряде жидкостей и сравнили их с временами диэлектрической релаксации. Оказалось, что в хинолине, нитробензоле, хлорбензоле, анилине, пиридине при 25° С отношение этих времен близко к единице. На этом основании сделан вывод, что вращение перечисленных молекул происходит скачками с большой амплитудой ($\sim 1-1,5$ радиана). Напротив, вращение молекул нитробензола и камфоры в CCl_4 и CS_2 происходит по диффузионному механизму: отношение $\tau(l=1)/\tau(l=2)$ для них равно $3 \pm 0,5$ ⁴⁵.

В последнее время особое внимание уделяется исследованию вращения нитроксильных радикалов, которые широко используются в качестве спиновых меток и зондов^{47, 48}: форма их спектра ЭПР чувствительна к модели вращения. Оказалось, что радикал $(\text{SO}_3)_2^2-\text{NO}$ в водном глицерине вращается почти скачкообразно⁴⁹, тогда как вращение молекулы спин-меченого гемоглобина лучше описывается моделью непрерывной диффузии⁵⁰. Исследуя ряд радикалов различной формы и размеров, Кузнецов⁵¹ показал, что вращение малых радикалов лучше описывается моделью скачкообразной диффузии, а больших и несимметричных — моделью непрерывной диффузии⁵¹. Для радикала



вывод о его скачкообразном движении был подтвержден также сравнением величин τ_0 , найденных из диэлектрической релаксации и из ЭПР-спектров⁵²; их отношение близко к единице. Общая тенденция состоит в том, что большие и асимметричные молекулы в вязких растворах вращаются путем непрерывной диффузии; молекулы малого размера в невязких растворах вращаются, как правило, скачкообразно.

Вообще в жидкости разрешены вращательные движения разных частот, разных масштабов и амплитуд, но в зависимости от вязкости, температуры, размера и формы молекул преобладают движения тех или иных частот и амплитуд. Движение больших молекул при больших вязкостях происходит с малой амплитудой, и поворот на большой угол складывается из множества поворотов на малые углы; это случай непрерывной диффузии. При уменьшении вязкости начинают преобладать движения с большой амплитудой, которые в пределе можно рассматривать как скачкообразные. Между этими двумя предельными ситуациями возможны промежуточные.

3. Связь вращательных и трансляционных движений

Данные о связи вращательных и трансляционных молекулярных движений в жидкости можно получить методом ЯМР-релаксации. Такие исследования были выполнены Джонесом с сотр.³¹; была изучена зависимость от давления внутримолекулярного дипольного вклада в релаксацию протонов молекул ацетона, бензола, хлорбензола, толуола и других замещенных бензола, растворенных в соответствующих дейтеросо-

единениях. Внутримолекулярный дипольный вклад в ядерную релаксацию определяется только вращением молекул, и его зависимость от давления однозначно показывает, что вращение зависит от давления.

Времена протонной релаксации ацетона и бензола не зависят от давления вплоть до давлений в несколько *килобар*. Это означает, что замораживание трансляционной подвижности молекул при высоких давлениях не влияет на их вращательную подвижность, т. е. вращение этих молекул автономно и не зависит от их трансляции. Физическая причина состоит в том, что в этих молекулах основной вклад в ядерную релаксацию вносят вращения метильных групп (в ацетоне) и вращение молекулы бензола вокруг оси симметрии C_6 ; эти движения происходят даже в твердом теле.

В замещенных бензола нарушение симметрии вращения приводит к тому, что внутримолекулярный дипольный вклад в ядерную релаксацию сильно зависит от давления. В таких молекулах вращение связано с трансляционным движением; эта связь тем сильнее, чем больше ван-дерваальсов радиус заместителя в ароматическом кольце.

Таким образом, во взаимосвязи вращения и трансляции главную роль играет форма молекул: для симметричных молекул вращение практически автономно, для асимметричных молекул имеется значительная корреляция этих двух типов молекулярного движения. Этот вывод подтверждается также результатами по рассеянию жидкости медленных нейтронов; в этом случае теория, которая не учитывает статистическую корреляцию вращательного и трансляционного движений, плохо описывает экспериментальные данные⁵³.

Корреляция вращательных и трансляционных движений вполне естественна: для того, чтобы выбранная молекула могла вращаться, необходима флуктуация свободного объема в ее окрестности, а такая флуктуация невозможна без вращательно-трансляционных перемещений ее соседей.

4. Поведение вращательного момента молекул

Исключительно важную информацию о динамике молекулярных движений дает метод ЯМР в тех случаях, когда ядерная релаксация происходит за счет спин-вращательного взаимодействия. Являясь системой движущихся зарядов, хаотически вращающаяся молекула создает собственное случайно-переменное электромагнитное поле, магнитная компонента которого индуцирует релаксацию собственных ядер молекулы. Временем корреляции такого спин-вращательного взаимодействия является время изменения углового момента молекулы τ_J ; фактически это время, которое необходимо, чтобы молекула потеряла «память» о своем первоначальном угловом моменте или, другими словами, это время между столкновениями молекул в жидкости. Установление связи между временами τ_0 и τ_J имеет особое значение для понимания механизма молекулярных движений.

Поведение углового момента можно описать двумя разными моделями⁵⁴. Одна из них (J -модель) допускает, что τ_J есть среднее время между мгновенными молекулярными столкновениями, при которых одновременно изменяется и величина, и направление углового момента. Другая (M -модель) предполагает, что изменяется только направление момента, а величина его (и, следовательно, вращательная энергия) не изменяется. Результаты теоретического расчета τ_J и τ_0 в рамках этих моделей приведены на рис. 3⁵⁵.

В области броуновской непрерывной диффузии $\tau_j \ll \tau_0$ и между ними существуют соотношения

$$\tau_j \tau_0 = I/l(l+1)kT \quad (13)$$

для J -модели и

$$\tau_j \tau_0 = 3I/l(l+1)kT \quad (14)$$

для M -модели (I — момент инерции молекулы). Эти соотношения получаются также из уравнений Ланжевена для классической механики ротатора³⁷; из соотношений (13) и (14) следует также обсуждавшийся ранее признак броуновской диффузии (уравнение (11)).

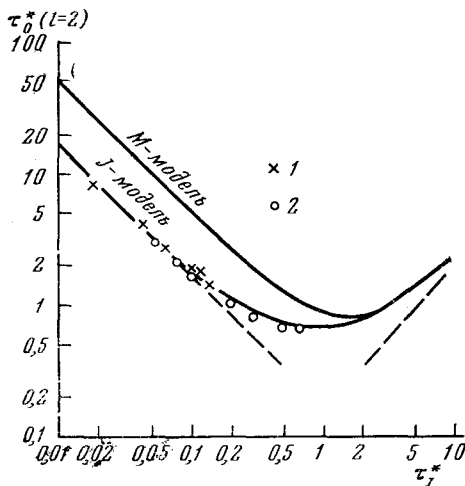


Рис. 3. Связь $\tau_0^*(l=2)$ с τ_j^* в J - и M -модели⁵⁵. Точки — экспериментальные данные: 1 — CS_2 (167–308 K), 2 — ClO_3F (140–368 K); $\tau^* = \tau(kT/I)^{1/2}$

В области скачкообразной диффузии соотношения (13) и (14) нарушаются (как и следовало ожидать), и τ_j сравнимо с τ_0 ; этот результат по физическому смыслу соответствует самому определению скачкообразной диффузии. Эта область находится вблизи критических условий существования жидкости и в ней обе модели (J и M) дают сходящиеся результаты. В газовой фазе по кинетической теории $\tau_0 \sim \tau_j$ (рис. 3).

На рис. 3 точками показаны экспериментальные результаты для молекул ClO_3F и CS_2 ^{56, 57}. Для ClO_3F значение τ_0 определялось по релаксации ядер ^{35}Cl , которая индуцирована квадрупольным взаимодействием ($l=2$), а τ_j — по релаксации ядер ^{19}F , которая происходит за счет спин-вращательного взаимодействия⁵⁶. При низких температурах $\tau_0 \gg \tau_j$ и выполняется соотношение (13), т. е. вращение молекулы происходит по броуновскому механизму; при высоких температурах τ_0 сравнимо с τ_j и вращение осуществляется скачками. В CS_2 релаксация ядер ^{13}C происходит за счет спин-вращательного взаимодействия и анизотропии химического сдвига⁵⁷; оба вклада были измерены и определены τ_0 и τ_j , представленные на рис. 3.

Аналогичные измерения τ_0 и τ_j были выполнены для молекул фторбензола, фтора, CF_4 , CCl_3F , HCl , SF_6 , HBr , PH_3 , CH_4 и др.⁵⁵. Во всех случаях оказывается справедливой J -модель, т. е. при парных столкновениях молекул изменяются одновременно и величина, и направление углового момента; при этом сами столкновения происходят случайно, некоррелированно. Справедливость J -модели подтверждает представление о высокой эффективности обмена энергии между вращательными и поступательными степенями свободы.

Интересна температурная зависимость τ_J . Так как с ростом температуры увеличиваются тепловые скорости, следовало ожидать, что время между столкновениями молекул в жидкости должно сокращаться, т. е. τ_J должно уменьшаться. Эксперимент обнаруживает противоположную тенденцию. Так, для жидкого фтора при 56 К (т. пл. 53,5 К) $\tau_J = 9,5 \cdot 10^{-14}$ сек и возрастает при повышении температуры с энергией активации 300 кал/моль⁵⁸.

Для фторбензола τ_J также возрастает с ростом температуры даже при постоянной плотности, т. е. при неизменном межмолекулярном расстоянии (эксперименты при высоких давлениях)⁵¹; аналогичное возрастание τ_J наблюдалось для CF_4 , ClO_3F и др. Чтобы объяснить это явление, надо было допустить, что радиус частиц уменьшается при повышении температуры. Другими словами, при повышении кинетической энергии молекул расстояние их максимального сближения при столкновении уменьшается, т. е. достигается более глубокое перекрывание электронных оболочек сталкивающихся частиц. Это соответствует увеличению состояния свободного пробега молекул и соответственно увеличению τ_J .

Из соотношений (10) и (13) легко получить уравнение

$$D_{rot} = \left(\frac{kT}{I} \right) \tau_J, \quad (15)$$

в котором (kT/I) есть квадрат угловой скорости вращения, τ_J — время между столкновениями, которые приводят к изменению вращательного момента и угловой скорости.

Следует отметить практическую ценность результатов, представленных на рис. 3 и в соотношениях (13), (14). Они позволяют оценивать величины D_{rot} и τ_0 по τ_J ; в свою очередь τ_J можно оценивать по тепловой скорости молекул v и по межмолекулярному расстоянию d : $\tau_J \approx dv^{-1}$. Здесь $d = \bar{r} - \sigma$, где \bar{r} — среднее расстояние между центрами молекул, σ — диаметр молекулы, который можно найти из данных по упругому рассеянию, из молекулярных моделей или из молярного объема твердого тела:

$$\bar{r} = \left(\frac{\sqrt{2} \cdot V}{N} \right)^{1/3}; \quad v = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2};$$

V — молярный объем жидкости, N — число Авогадро. Для молекулы типа бензола $\sigma \approx 5,2$ А, $\bar{r} \approx 6,0$ А, $v \approx 6 \cdot 10^4$ см/сек и $\tau_J \approx 1 \cdot 10^{-13}$ сек.

5. Анизотропия молекулярного вращения

Сферические молекулы вращаются изотропно, вращение несферических молекул необходимо характеризовать тензором вращательной диффузии. Из определения (8) компонент тензора коэффициента трения следует, что имеется две причины анизотропии вращения: анизотропия силового потенциала $\partial W / \partial \psi$ и анизотропия момента инерции I , компоненты которого I_{xx} , I_{yy} , I_{zz} могут в общем случае быть различными.

Обычно оси симметрии молекулы совпадают с осями симметрии ее силового потенциала и осями тензора момента инерции, поэтому главные компоненты тензора вращательной диффузии есть частоты вращения вокруг осей симметрии. Если в молекуле нет осей симметрии, то главные оси тензора вращательной диффузии обычно совпадают с главными осями тензора момента инерции (при условии, что молекула не участвует в каком-либо сильном межмолекулярном взаимодействии, создающем сильную анизотропию потенциала; в этом случае оси вращения совпадают с осями потенциала).

Вообще вращение следует определять тремя временами корреляции (относительно каждой из трех осей), однако для молекул типа симметричных волчков имеется лишь два времени τ_{\parallel} и τ_{\perp} (вращение относительно оси симметрии высшего порядка и вокруг осей, перпендикулярных ей).

Для исследования анизотропии молекулярного вращения успешно применяется ЯМР-релаксация ядер, обладающих квадрупольным моментом; при этом необходимо, чтобы в молекуле было не менее двух обладающих квадрупольными моментами ядер, не лежащих на одной и той же молекулярной оси⁵⁹. Например, для молекулы CD_3CN время вращательной корреляции, вычисленное из скорости релаксации ядер ^{14}N , описывает движение, перпендикулярное оси симметрии молекулы, так как градиент электрического поля, индуцирующий релаксацию ядра, направлен вдоль связи $\text{C}\equiv\text{N}$; это время составляет 1,2 псек. Время 0,14 псек, вычисленное из скорости релаксации ядер дейтерия, характеризует вращение вокруг всех трех осей, хотя преобладающий вклад вносит вращение вокруг оси симметрии. Итак, для CD_3CN при 25°C $\tau_{\parallel} = 0,14$ псек, $\tau_{\perp} = 1,2$ псек. Энергии активации вращения вокруг разных осей также различаются: $\varepsilon_{\parallel} = 0,8$ ккал/моль, $\varepsilon_{\perp} = 1,7$ ккал/моль⁵⁹.

Зависимость τ_{\parallel} и τ_{\perp} от давления исследована в работе⁶⁰; оказалось, что при 23°C τ_{\parallel} почти не зависит от давления (вплоть до 2 кбар), а τ_{\perp} возрастает почти в 3 раза. Объемы активации равны $V_{\parallel} \leq 2$ см³/моль; $V_{\perp} = 8,5$ см³/моль; эти величины имеют смысл флуктуаций свободного объема, необходимых для размораживания вращения. Очевидно, что для вращения вокруг перпендикулярной оси необходимо создать флуктуацию большого объема, тогда как вращение вокруг оси симметрии почти не требует дополнительного объема. Эти результаты находятся в согласии с рассмотренными ранее теоретическими моделями вращения.

Аналогичная закономерность найдена для CD_3I (при 23°C получено $V_{\parallel} < 2$ см³/моль, $V_{\perp} = 10,0$ см³/моль), для толуола и для других молекул³¹. По скорости релаксации квадрупольных ядер D и ^{35}Cl были определены τ_{\parallel} и τ_{\perp} для CDCl_3 ⁵⁹; при 20°C они равны 1 и 2 псек; энергии активации равны 0,8 и 1,6 ккал/моль соответственно.

Для BCl_3 отношение $\tau_{\perp}/\tau_{\parallel} \simeq 0,75$, для VOCl_3 и CCl_3CN эти отношения равны 1,4 и 2 соответственно (20°C); для пиридина значение $\tau_{\perp}/\tau_{\parallel}$ значительно изменяется с температурой (оно равно 3 при -20°C и 1 при 90°C)⁶¹. Большой интерес представляет анизотропия вращения нитроксильных радикалов — спиновых меток и зондов. Впервые анизотропия вращения их была исследована Вассерманом с сотр.⁶² Работы^{49, 51, 62} показали, что вращение радикала $(\text{SO}_3)_2^{\cdot-}\text{NO}$ анизотропно: наиболее быстро оно происходит вокруг оси, перпендикулярной связи N—O и 2 рл-орбитали неспаренного электрона; отношение частот вращения равно 2,9 и 4,7 в воде и глицерине. Анизотропия вращения зависит от температуры только для радикалов малого размера⁵¹. Зависимость анизотропии вращения от температуры является важным признаком: наличие ее означает, что причиной анизотропии вращения является анизотропия силового потенциала, а ее отсутствие указывает, что причиной вращательной анизотропии является анизотропия момента инерции.

Для бензола, толуола, нитробензола и мезитилена времена корреляции τ_{\parallel} и τ_{\perp} подчиняются уравнению (5), но зависимость этих времен от вязкости сильно анизотропна, т. е. коэффициенты пропорциональности C_{\parallel} и C_{\perp} сильно различаются⁶³. Это указывает на непригодность простой гидродинамической модели для описания механизма элементарных движений.

6. Масштабы частот вращения молекул

Наиболее высокочастотными молекулярными движениями в жидкости являются такие движения, которые приводят к изменению момента инерции; их характеристическое время τ_i имеет порядок 10^{-13} или меньше и совпадает с временами, которые получаются из анализа дальнего крыла релеевской линии рассеяния⁶⁴. Если пользоваться понятиями жидкости как квазикристаллического тела, то это время можно отождествить с периодом качаний в узлах решетки.

Вращательные переориентации молекул совершаются гораздо медленнее (см. табл. 2); даже малые и симметричные молекулы переориен-

ТАБЛИЦА 2

Времена вращательной корреляции некоторых молекул в жидкости

Молекула	°C	τ_θ , псек	Ссылки
HF	25	0,8	65
CS ₂	20	2	66
C ₆ H ₆	20	4	64
Циклопентан	20	1,3	67
ClO ₃ F	-143÷95	0,06 exp (900 RT)	58
F ₂	-217	6,8	65
Бромбензол	23	13	64
Нитробензол	25	32	66
Толуол	20	14	64
m-Нитротолуол	23	44	64
Родамин 6Ж в октаноле	20	1600	68
Родамин 6Ж в CHCl ₃	20	100	68
Бенгальская роза в CH ₃ OH	20	180	69
Бенгальская роза в изо-C ₃ H ₇ OH	20	890	69
Эозин в воде	20	550	69
Макромолекулы (мол. масса ~10 ⁶)	20	~10 ⁶	—

тируются за времена ~ 2 — 10 псек, вращение больших и несимметричных молекул в вязких растворителях происходит за время 10^{-10} — 10^{-9} сек.

Энергии активации вращения для малых и симметричных молекул составляют 1—3 ккал/моль, для больших и анизотропных молекул они могут достигать 5—7 ккал/моль и иногда выше. Интересно, что предэкспоненциальные множители для времен вращательной корреляции составляют $\sim 10^{-13}$ сек и совпадают с τ_i .

Новые возможности для исследования количественной динамики открыла пикосекундная спектроскопия (приведенные в конце табл. 2 данные для красителей получены путем прямого наблюдения деполяризации флуоресценции методами пикосекундной спектроскопии).

Особый интерес представляет явление оптически индуцированного двойного лучепреломления (оптически индуцированный эффект Керра). Электрическое поле мощного лазерного импульса, проходящего через жидкость, вызывает частичную ориентацию электрически анизотропных молекул. После прохождения светового импульса система обладает свойством двойного лучепреломления, которое исчезает с характеристическим временем τ_0 . На этом явлении основан принцип действия сверхскоростных световых затворов (ячеек Керра).

III. ДИНАМИКА ТРАНСЛЯЦИОННЫХ ДВИЖЕНИЙ

Макроскопической характеристикой трансляционной динамики является коэффициент диффузии

$$D_t = \frac{\langle l^2 \rangle}{6\tau}, \quad (16)$$

где τ — время, за которое частица в среднем перемещается на расстояние l . Хорошо известно соотношение Стокса — Эйнштейна

$$D_t = \frac{kT}{6\pi a \eta}, \quad (17)$$

которое получается из уравнений гидродинамики для движения сферы радиуса a в сплошной среде с вязкостью η . Как и для вращательной диффузии, такое макроскопическое описание недостаточно; экспериментальные значения D_t обычно больше предсказываемых, особенно в вязких жидкостях, в растворах полимеров и т. д. Чтобы приспособить уравнение (17) к описанию экспериментальных результатов, было введено³² понятие микровязкости η^* ($\eta^* = f_t \eta$) с коэффициентом микровязкости

$$f_t = 0,16 + 0,4 (a/a_L), \quad (18)$$

где a_L — радиус молекул растворителя. С этой поправкой (17) воспроизводит экспериментальные результаты в большинстве случаев вполне удовлетворительно (с точностью 20—30%).

Строго говоря, соотношение (17) для описания микродинамики диффузии непригодно. Но им часто пользуются, полагая, что $\langle l^2 \rangle \simeq \langle a^2 \rangle$ и $\tau = \tau_t$, где τ_t — время перемещения на расстояние порядка молекулярного диаметра. Это расстояние частица может преодолевать либо путем непрерывного броуновского движения, либо скачками.

Существующие теории молекулярного механизма трансляционных движений основаны на представлениях о флуктуациях свободного объема и их миграции, и являются фактически развитием идей Френкеля⁷⁰. Теории предсказывают аррениусовскую зависимость коэффициента диффузии от температуры $D = D_0 \exp(-\epsilon_D/RT)$ с ϵ_D , близкой к энергии активации вязкого течения. Однако для некоторых атомов и молекул (типа Ag, O₂ и др.) диффузия происходит безактивационно, а коэффициент диффузии пропорционален температуре и не зависит от вязкости⁷¹. Аррениусовская зависимость обычно выполняется в узком интервале температур; исследование диффузии в широком интервале температур обнаруживает, что ϵ_D сама зависит от температуры. Объем активации диффузии (который получается из зависимости D от давления) также не постоянен и зависит от температуры³¹. Это свидетельствует о том, что трансляционное молекулярное движение не является элементарным процессом, и хотя разные теории передают различные стороны этого процесса вполне удовлетворительно, полная строгая теория и вращательной, и трансляционной диффузии отсутствует.

Наиболее богатую информацию о трансляционной динамике дают методы измерения магнитной релаксации ядер и электронов (ЯМР и ЭПР). Коэффициенты диффузии определяются методом спинового эха, время корреляции τ_t и амплитуда трансляционного перемещения вычисляются из межмолекулярного дипольного вклада в релаксацию ядер (в ЯМР) или электронов (в ЭПР).

В качестве примера рассмотрим данные⁷² по временам релаксации протонов хлороформа, разбавленного дейтерохлороформом. Время релаксации зависит от коэффициента диффузии, от расстояния наиболь-

шего сближения ядер при контакте молекул и от амплитуды перемещения. Если принять расстояние сближения равным 4,1 Å (из молекулярных моделей), то амплитуда перемещения получается равной 4,6—5,5 Å. С другой стороны, если считать, что диффузия происходит по броуновскому механизму, т. е. принять амплитуду перемещения бесконечно малой, то расстояние сближения окажется равным 2,3 Å, т. е. физически нереальной величиной. Отсюда можно заключить, что трансляция в хлороформе осуществляется скачкообразно, с амплитудой 4,6—5,5 Å.

Из экспериментально найденных коэффициентов диффузии время корреляции τ_i вычисляется по соотношению (16), где $l=4,6-5,5$ Å:

$$\tau_i = 4 \cdot 10^{-13} \exp(-2300/RT).$$

Предэкспоненциальный множитель близок к значению τ_r и характеризует период колебаний молекулы в положении равновесия. В жидком HF при 25° С получено $D=10^{-4}$ см²/сек, $\tau_i=2,3$ псек (из данных ЯМР) и 4,0 псек (по рассеянию нейтронов); амплитуда $l=3,7$ Å (ЯМР) и ~5 Å (рассеяние нейтронов)⁶⁵. Для циклопентана и циклогексана при 20° С амплитуды поворотов, вычисленные из спектров рассеянных нейтронов, составляют 0,3—0,6 Å (перемещение точки по поверхности сферы вращения); амплитудные колебания центра тяжести молекул составляют 1,3—1,9 Å в интервале температур от $T_{пл}$ до $T_{кип}$ ⁶⁷.

Квазиупругое рассеяние холодных (низкоэнергетических) нейтронов становится мощным экспериментальным методом исследования молекулярной динамики жидкости. Энергетический спектр рассеянных нейтронов дает частотный спектр атомно-молекулярных движений с характеристическими временами 10^{-14} — 10^{-11} сек и амплитудами атомно-молекулярных перемещений 0,1—10 Å.

Из данных по рассеянию нейтронов видно, что и ориентационное, и трансляционное движения содержат компоненты как малоамплитудного, так и крупноамплитудного перемещения. Их относительная доля зависит от формы молекул, температуры и вязкости жидкости.

В последние годы развиты достаточно точные математические методы расчета коэффициентов вращательной и трансляционной диффузии. В основе этих методов лежат представления о жидкости как о системе плотно упакованных жестких сферических (или почти сферических) частиц. Эти представления хорошо передают статическую структуру жидкости; считают⁷³, что они пригодны и для описания ее динамики. Была развита⁷⁴ динамическая теория, основанная на том, что одночастичное движение в жидкости управляется силами межмолекулярного отталкивания (крутая ветвь межмолекулярного потенциала). Динамика такой системы близка к динамике системы жестких частиц⁷⁴. При этом предполагается, что дальнедействующими (медленно меняющимися от расстояния) межмолекулярными силами можно пренебречь. Это приближение справедливо при описании одночастичного движения, но оно, конечно, непригодно, когда рассматривается коллективное, коррелированное движение нескольких частиц (например, в пластических кристаллах).

Таким образом, одночастичное приближение работает вполне удовлетворительно и позволяет вычислять коэффициенты вращательной и трансляционной диффузии с хорошей точностью.

Прямые доказательства того, что динамические процессы в жидкости управляются короткодействующими силами отталкивания, даны в работе⁷⁵, авторы которой вычислили функции корреляции для скорости частиц в модельной жидкости, учитывая в одном случае весь межмолекулярный потенциал Ленарда — Джонса, а во втором случае — только

его отталкивательную часть; в обоих случаях функции корреляции оказались одинаковыми.

Таким же способом (путем моделирования динамических процессов на ЭВМ) было показано, что коэффициенты диффузии в модельной жидкости, состоящей из жестких сфер, с точностью до 10 совпадают с коэффициентами диффузии в жидкости, в которой учтен весь потенциал Ленарда — Джонса, т. е. дальнедействующие силы притяжения не играют существенной роли в молекулярной динамике жидкости, хотя для термодинамики жидкости роль этих сил является определяющей.

IV. МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА ПАР

Все бимолекулярные химические и физико-химические процессы протекают в парах взаимодействующих частиц (химические реакции, передача энергии, тушение возбужденных состояний, комплексообразование и т. д.); вероятность осуществления процесса за одну встречу реагирующих частиц в значительной степени определяется динамикой пары. Рассмотрим эту динамику на примере пары радикалов; она воспроизводит все особенности поведения любой молекулярной пары незащищенных частиц.

Радикальная пара является динамической системой, в которой партнеры могут диффундировать в объем, расходиться и снова возвращаться в исходную пару, совершая диффузионные путешествия по случайным траекториям разной длины и длительности. Вероятность возврата постепенно уменьшается с увеличением длины траектории; будем определять эту вероятность функцией $f(t)$. Другими словами, $f(t)$ есть функция распределения пар по временам жизни, т. е. вероятность того, что пара доживет до момента времени t ; это означает, что партнеры, покинувшие пару в момент $t=0$, вернутся снова в пару к моменту t с вероятностью $f(t)$.

Вероятность реакции в паре (например, рекомбинации) состоит из двух слагаемых:

$$P = \varepsilon + (1 - \varepsilon) \int_0^{\infty} \varepsilon f(t) dt \quad (19)$$

Первое слагаемое учитывает первичную рекомбинацию, имеющую вероятность ε ; она обусловлена «захлопыванием» тех пар, радикалы которых к моменту t не успели разойтись. Второе слагаемое выражает вероятность вторичной рекомбинации, которая обусловлена повторными встречами радикалов, покинувших пару в момент $t=0$ и вернувшихся в нее к моменту t .

На основании теории случайного диффузионного движения частиц в жидкости⁷⁷ предложено следующее выражение для функции $f(t)$:

$$f(t) = mt^{-3/2} \exp\left(-\frac{\pi m^2}{p^2 t}\right), \quad (20)$$

где $p = \int_0^{\infty} f(t) dt$ — вероятность того, что пара испытывает хотя бы одну повторную встречу ($1-p$ — вероятность того, что радикалы никогда не вернутся в исходную пару); обычно $1/2 \leq p < 1$. Величины p и m определяются следующими выражениями⁷⁸:

$$p \simeq 1 - (1/2 + 3\rho/2\sigma)^{-1}$$

$$m = 1,036 (1 - p^2) (\rho/\sigma)^2 v^{-1/2},$$

где ρ — диаметр контактной пары, σ — шаг среднеквадратичного диффузионного смещения радикалов ($\sigma^2 = 6D\nu^{-1}$), ν — частота диффузионных смещений.

Функция $f(t)$ в виде (20) описывает молекулярную динамику любой пары нейтральных частиц. Подставив (20) в (19), получаем вероятность реакции в паре:

$$P = \varepsilon + \varepsilon(1 - \varepsilon)p; \quad (21)$$

это уравнение фактически определяет величину клеточного эффекта. Оно справедливо при условии, что время жизни изолированных радикалов бесконечно. В действительности радикалы имеют конечное время жизни: за время диффузии они могут трансформироваться в другие радикалы (при распаде, изомеризации или замещении). В результате на диффузионную динамику пары накладывается химическая динамика; функция $f(t)$ должна быть модифицирована таким образом, чтобы она учитывала диффузионные траектории и возвраты только выживающих радикалов. Если константа скорости химической трансформации k , то вероятность «выживания» радикалов к моменту времени t в паре равна $\exp(-kt)$; тогда динамика пары выживающих радикалов описывается функцией

$$\varphi(t) = f(t) \exp(-kt). \quad (22)$$

Эта функция описывает динамику любой пары частиц, имеющих конечное время жизни $\tau = k^{-1}$; для процессов бимолекулярного тушения или передачи энергии (колебательной или электронной) k есть константа скорости излучательной или безызлучательной мономолекулярной дезактивации возбужденной частицы. Для процессов с участием радикалов функция (22) описывает динамику не только химических превращений, но и физических (инверсию, вращение, *цис-транс*-изомеризацию); тогда с ее помощью можно вычислять степень сохранения стереохимической конфигурации или оптической активности в образующемся продукте.

Подставляя функцию $\varphi(t)$ в (19) вместо $f(t)$, получаем

$$P = \varepsilon + \varepsilon(1 - \varepsilon)p \cdot \exp[-(2m/\rho)\sqrt{\pi k}]. \quad (23)$$

Для процессов рекомбинации радикалов P есть вероятность образования продукта в радикальной паре; ε — вероятность рекомбинации при каждом контакте партнера. Для сохранения стереохимической конфигурации P — вероятность сохранения, а k — частота инверсии или пространственной переориентации частиц в диффузионных путешествиях. Для процессов с участием возбужденных частиц P — это вероятность тушения или передачи энергии в паре возбужденная молекула — тушитель (или акцептор энергии); ε — вероятность этого процесса при каждом контакте партнеров.

Динамика радикальных пар имеет еще одну замечательную особенность: помимо диффузионной и химической, она включает спиновую динамику, т. е. динамику эволюции спиновых состояний, или синглет-триплетных переходов. Спиновая динамика управляется магнитными взаимодействиями в радикалах и зависит от разности зеемановских энергий радикалов (и, следовательно, от напряженности внешнего магнитного поля), от энергии сверхтонкого электрон-ядерного взаимодействия и от величины ядерного спина радикалов. Это приводит к магнитным эффектам в радикальных реакциях, значение которых было понято и оценено лишь в последние годы^{79, 81}. К ним относятся химическая поляризация ядер и электронов, магнитный изотопный эффект и

влияние магнитного поля на химические реакции⁸⁰; полный обзор исследований в этой области дан в⁸².

Итак, мы обсудили динамику молекулярных пар свободных незаряженных частиц; теперь рассмотрим ее экспериментальные подтверждения.

Во-первых, количественные исследования магнитных эффектов (и в особенности химической поляризации ядер) показали, что функция $\Phi(t)$ в виде (22) хорошо описывает экспериментальные результаты. Поляризация ядер создается в паре за счет синглет-триплетных переходов с характеристическим временем 10^{-8} — 10^{-10} сек; поэтому главный вклад в поляризацию вносят длинные диффузионные траектории, длительность которых сравнима с временем синглет-триплетных переходов. Другими словами, в поляризацию ядер главный вклад вносят диффузионные перемещения с длительностью $t \gg m^2/p^2 \approx 10^{-12}$ — 10^{-11} сек. При этом условии функция $f(t)$ имеет простой вид

$$f(t) \approx mt^{-3/2} \quad (24)$$

и описывает диффузионную крупномасштабную динамику долгоживущих частиц.

Во-вторых, расчеты молекулярной динамики пар на ЭВМ (так называемые машинные эксперименты) подтвердили общий вид функции $f(t)$ в виде (20) и показали, что вероятность повторной встречи частиц в паре падает во времени как $t^{-3/2}$ в согласии с (24)⁸³.

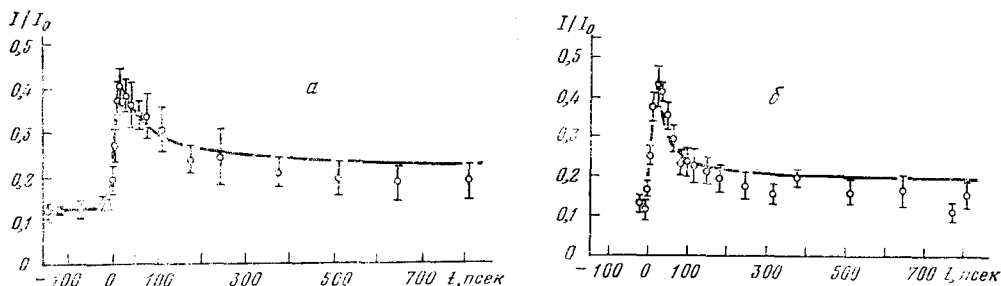


Рис. 4. Кинетика клеточной рекомбинации атомов иода: а — в CCl_4 ; б — в гексадекане⁸⁴. Точки — экспериментальные результаты, линии — расчет по модели Нойеса; момент $t=0$ соответствует концу возбуждающего импульса

Наконец, прямые подтверждения вида функции $f(t)$ получены методами пикосекундной спектроскопии в работе⁸⁴. Раствор I_2 в CCl_4 и $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ облучался мощным лазерным импульсом 5300 Å длительностью ~ 5 псек. При этой частоте I_2 возбуждается в состояние $^3\Pi_{0+u}$, из которого происходит индуцированная столкновениями преддиссоциация на два атома в состоянии $^3P_{3/2}$. Атомы иода рекомбинируют в паре (в клетке) либо расходятся и рекомбинируют при диффузионных встречах с другими атомами, избежавшими клеточной рекомбинации. Образование молекул I_2 из атомов детектируется пробными лазерными импульсами по величине пропускания на длине волны поглощения I_2 (5300 Å); результаты показаны на рис. 4.

После прохождения возбуждающего импульса пропускание раствора сначала увеличивается за счет того, что молекулы I_2 диссоциируют на атомы, затем уменьшается, когда атомы иода начинают рекомбинировать, и достигает стационарного значения за время ~ 800 псек. Стационарное значение пропускания не совпадает с начальным пропусканием;

их разность соответствует количеству атомов иода, избежавших клеточной рекомбинации и вышедших в объем. Рекомбинация их в объеме лимитируется диффузией и происходит за время $\sim 10^{-8}$ сек. Доля вышедших из клетки атомов составляет 25% в CCl_4 и 5% — в гексадекане⁸⁴.

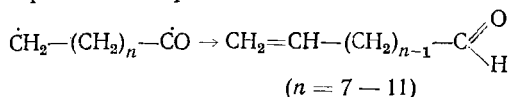
Характеристическое время клеточной рекомбинации атомов иода в CCl_4 составляет ~ 140 псек, в гексадекане ~ 70 псек⁸⁴; это время фактически можно рассматривать как время жизни клетки в жидкости. Кинетика рекомбинации вполне удовлетворительно описывается функцией (20); наилучшее согласие эксперимента с теорией получается при следующих значениях параметров: частота диффузионных скачков $(1-5) \cdot 10^{12}$ сек⁻¹ в CCl_4 и $(2-20) \cdot 10^{12}$ сек⁻¹ в $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$; амплитуда элементарного диффузионного перемещения 0,5—1,0 Å в CCl_4 и $\sim 0,1$ Å в $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ ⁸⁴. Эти значения, конечно, приближенны, но они дают правильный порядок величин и физически вполне разумны.

Функция $f(t)$, характеризующая динамику пар противоположно заряженных частиц, должна описывать диффузионное движение частиц в кулоновском поле взаимного притяжения. Задача о поведении такой пары решена в радиационной химии^{85, 86}, где необходимо вычислять вероятность возврата термолитованного электрона или отрицательного иона к исходному положительному иону.

Наконец, несколько слов о динамике связанных пар, в которых взаимодействующие центры соединены цепочкой атомов и химических связей. По существу динамика таких пар является конформационной динамикой, а не диффузионной. Однако если связывающая цепочка достаточно велика, то диффузия оказывает влияние на скорость конформационных переходов. Примером таких систем являются нитроксильные бирадикалы, в которых два парамагнитных нитроксильных фрагмента объединены в единую молекулярную систему⁴⁷. Обменное взаимодействие неспаренных электронов в таких бирадикалах осуществляется преимущественно при внутримолекулярных соударениях парамагнитных центров, и поэтому зависит от гибкости связывающих мостиков, числа химических связей и от растворителя⁸⁷. Частота и скорость спинового обмена управляется конформационной динамикой связывающего мостика.

Исследована частота внутримолекулярного переноса электрона между двумя α -нафтальными группами, соединенными полиметиленовой цепочкой⁸⁸; оказалось, что частота переноса падает по закону $(n+1)^{3/2}$ при $n \geq 6$ (n — число метиленовых групп в цепочке). Энергия активации переноса мала и не зависит от n .

Диспропорционирование бирадикалов



является внутримолекулярным процессом; в продукте диспропорционирования обнаруживается поляризация ядер, которая зависит от напряженности магнитного поля⁸⁹. Поляризация создается за счет $S-T_{-1}$ -переходов в бирадикале, в те моменты, когда концы бирадикала при своем хаотическом движении проходят положение, в котором выполняется условие $2J \simeq g\beta H_0$ (когда обменная энергия электронов равна зеемановской энергии). В этом положении энергетические уровни синглетного (S) и одного из триплетных (T_{-1}) состояний пересекаются; величина поляризации зависит от того, как часто система проходит эту точку.

Количественные расчеты ядерной поляризации показали⁹⁰, что вероятность прохождения точки пересечения этих уровней удовлетворительно передается функцией Трелоара для свободно-сочлененной цепи.

В обоих этих примерах молекулярная динамика связанных пар управляется преимущественно конформационной динамикой связывающих мостиков.

В. ДИНАМИКА ВАНДЕРВААЛЬСОВЫХ МОЛЕКУЛ

Вандерваальсовыми молекулами (ВМ) называют слабосвязанные комплексы атомов, радикалов или молекул, которые существуют за счет межмолекулярного притяжения. Известны и хорошо изучены димеры атомов инертных газов (Ne_2 , Ar_2 , Kr_2 , Xe_2), а также комплексы $\text{Ne}-\text{H}_2$, $\text{Ar}-\text{H}_2$, $\text{Kr}-\text{H}_2$, $\text{Xe}-\text{H}_2$, $\text{Ar}-\text{N}_2$, $\text{Ar}-\text{O}_2$, $\text{Ar}-\text{HF}$, $(\text{H}_2)_2$, $(\text{O}_2)_2$, H_2-N_2 , $(\text{NO})_2$, $(\text{CO}_2)_2$ и т. д. Свойства ВМ рассмотрены в обзоре⁹¹. Вандерваальсовы молекулы имеют характерные колебательно-вращательные спектры и обнаруживаются методами инфракрасной и микроволновой спектроскопии, в экспериментах по рассеянию молекул, в молекулярных пучках.

Основной вклад в энергию образования ВМ вносит дисперсионное взаимодействие (равновесные расстояния 3,5—4,5 Å). Энергии диссоциации ВМ сравнимы с их кинетической тепловой энергией и составляют 0,2—0,9 ккал/моль, поэтому почти каждое соударение с посторонней молекулой вызывает распад ВМ. При комнатной температуре и давлении 1 атм время между молекулярными соударениями $\sim 10^{-10}$ сек; примерно таково же время жизни ВМ. Понижение температуры увеличивает время жизни и концентрацию ВМ, повышение давления сокращает время жизни ВМ.

Образование ВМ проявляется в макросвойствах газов, изменяя вид диаграммы $p-V-T$, величину второго вириального коэффициента, вязкость и т. д. Считают⁹¹, что ВМ участвуют в процессах передачи энергии ее, поступательно-вращательного обмена, в процессах спин-вращательной релаксации электронного спина в квантовых генераторах с оптической накачкой. Кроме того, ВМ индуцируют процессы конденсации газов; предполагают⁹¹, что некоторые газовые химические реакции могут происходить с участием ВМ; такие реакции могут иметь отрицательный температурный коэффициент (например, окисление NO).

Интересна роль ВМ в реакциях, протекающих в молекулярных пучках. Угловое распределение продуктов реакций однозначно свидетельствует о том, что многие реакции включают образование промежуточного комплекса, время жизни которого больше или сравнимо с периодом вращения комплекса ($\tau \geq 10^{-12}$ сек)⁹². Это время жизни значительно больше длительности столкновения молекул реагентов. К числу таких реакций относятся: $\text{Cs} + \text{RbCl} \rightarrow \text{CsCl} + \text{Rb}$; $\text{Cl} + \text{BrI} \rightarrow \text{ClBr} + \text{I}$; $\text{Cl} + \text{I}_2 \rightarrow \text{ClI} + \text{I}$; $\text{D} + \text{H}_2 \rightarrow \text{DH} + \text{H}$ и др.⁹². Промежуточные комплексы в этих реакциях можно рассматривать как ВМ, поскольку вряд ли в них существуют какие-либо другие специфические взаимодействия, кроме вандерваальсовых (например, комплекс $\text{D}-\text{H}-\text{H}$, который предшествует реакции $\text{D} + \text{H}_2 \rightarrow \text{DH} + \text{H}$).

Несомненно, что ВМ должны существовать также и в жидкости, хотя время жизни их при прочих равных условиях должно быть меньше, чем в газовой фазе. Можно обнаружить ВМ по увеличению времени корреляции вращательного движения в жидкости; при этом измеряемое время является сложной функцией времени переориентации одиночных молекул и их пар⁹³. Экспериментально это проявляется в увеличении

времени корреляции вращения молекул при увеличении их концентрации (при постоянной вязкости).

Для исследования этих эффектов обычно изучают зависимость τ_0 от вязкости при разных концентрациях молекул. Зависимость $\tau_0(\eta)$ подчиняется уравнению (5) при всех концентрациях, однако при $\eta = \text{const}$ время τ_0 оказывается тем больше, чем выше концентрация молекул, т. е. чем больше вклад пар в измеряемое светорассеяние. Увеличиваются не только величины τ_0 , но и их экстраполированные к $\eta = 0$ значения, близкие к периодам вращения свободных ротаторов в газовой фазе. Этот эффект наблюдали для растворов бензола, толуола, нитробензола, перфторбензола, хлороформа^{30, 40}. Так, для нитробензола в бесконечно разбавленном растворе в CCl_4 время τ_0 составляет 2,4 *псек* и достигает 5,6 *псек* при увеличении содержания нитробензола до 50% (при одной и той же вязкости). Был сделан вывод, что молекулы нитробензола «стыкуются» в пары так, что их плоскости располагаются параллельно⁹³. Пары молекул бензола «стыкуются» своими плоскостями перпендикулярно; такая же взаимная ориентация соседних молекул наблюдается в твердом и жидком бензоле (из данных по рентгеновскому рассеянию⁹⁴). Обнаруженные недавно⁹⁴ димеры бензола в газовой фазе имеют, по-видимому, такую же структуру, так как они обладают дипольным моментом.

Димеры молекул являются короткоживущими образованиями, время их жизни τ меньше периода вращательной переориентации в жидкости τ_0 , но больше периода свободного вращения в газовой фазе и составляет несколько пикосекунд. Таким образом, димеры можно рассматривать как вандерваальсовы молекулы. По деполаризации релеевского светорассеяния в смесях бензол+перфторбензол и перфторбензол+мезитилен обнаружены⁹⁵ пары этих молекул: значение τ_0 смесей в 2—4 раза выше, чем τ_0 изолированных молекул (при постоянной вязкости в одном и том же инертном растворителе, например, в CCl_4). И в этом случае молекулярные пары можно рассматривать как ВМ с временем жизни $\tau \leq \tau_0$.

Как было отмечено ранее, релеевское рассеяние наблюдается в растворах оптически анизотропных молекул в оптически изотропных растворителях. Молекулы таких растворителей симметричны и не обладают анизотропией поляризуемости (например, CCl_4). Однако при молекулярных столкновениях электронное строение взаимодействующих частиц изменяется, в результате нарушается симметрия электронной оболочки и создаются кратковременные флуктуации анизотропии поляризуемости. По этой причине симметричные молекулы (и даже атомы) также обнаруживают релеевское рассеяние; обычно линия этого рассеяния очень широка и накладывается на узкую линию обычного релеевского рассеяния оптически анизотропных молекул.

Релеевское рассеяние, индуцированное столкновениями, наблюдалось в газах (He , Ne , Ar , Xe , H_2); было показано, что оно обусловлено вандерваальсовыми молекулами $(\text{He})_2$, $(\text{Ne})_2$ и т. д.⁹¹. Такое же рассеяние наблюдалось в жидкостях (Xe , Ar , SnBr_4 , CCl_4); времена корреляции парных взаимодействий, индуцирующих релеевское рассеяние, составляют 1—3 *псек*⁹⁶. Очевидно, что эти времена слишком велики, чтобы их можно было рассматривать, как длительность столкновения. Наиболее вероятно, что и в жидкости светорассеяние обусловлено ВМ, в которых появляется анизотропия оптической поляризуемости; время жизни этих ВМ составляет ~ 1 —3 *псек* и меньше периода вращательной переориентации.

Особый интерес вызывает проблема возможного комплексообразования важнейшего химического реагента — молекулярного кислорода. Эванс⁹⁷ впервые наблюдал синглет-триплетное поглощение бензола в присутствии кислорода; предполагалось, что кислород снимает спиновый запрет на синглет-триплетный переход в бензоле и, следовательно, каким-то образом взаимодействует с электронной оболочкой молекулы бензола. Позднее было обнаружено⁹⁸, что в присутствии кислорода появляются новые полосы поглощения в электронных спектрах углеводородов, спиртов, ароматических молекул; их приписывали комплексам с переносом заряда. Однако константы равновесия комплексообразования были малы, энергии связи $\lesssim 300$ ккал/моль. Результаты часто были противоречивы и неопределенны; предполагалось также образование комплекса $C_6H_6 + (O_2)_2$ ⁹⁸. Наблюдается также сдвиг полосы поглощения ${}^1\Sigma_g^+ \leftrightarrow {}^3\Sigma_g$ молекулярного кислорода от 760 нм (в газе) до 630 нм (в воде)⁹⁹. Все эти факты рассматривались как признаки взаимодействия электронных оболочек молекулярного кислорода и органических молекул.

Убедительные доказательства такого взаимодействия были получены методом ЯМР: в присутствии молекулярного кислорода, растворенного под давлением 3—50 атм в жидкости, линии ЯМР большинства исследованных молекул (вода, спирты, диоксан, амины, ацетон, циклогексен, фенилацетилен, хлороформ, бензол и его замещенные, антрацен и т. д.) испытывают парамагнитные сдвиги и уширения^{100, 101}. Парамагнитные сдвиги однозначно показывают, что при взаимодействии молекулы кислорода с растворенными молекулами происходит перекрывание их электронных оболочек и частичный перенос неспаренных электронов кислорода на органические молекулы.

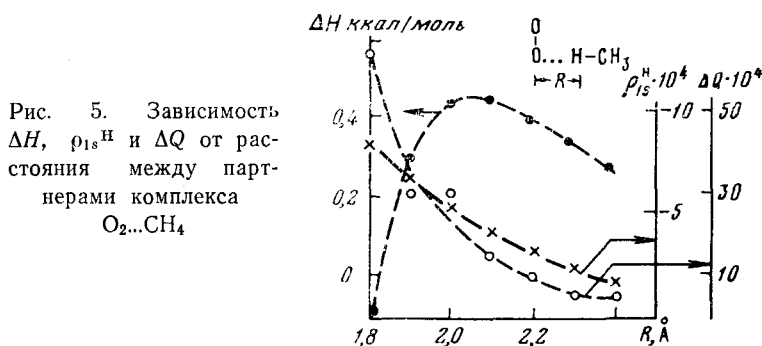
Такое «обобществление» электронов можно рассматривать как признак участия кислорода в комплексе, однако константы равновесия комплексообразования очень малы и не превосходят 10^{-2} л/моль¹⁰¹. Энергии связи в комплексе также малы и различны для разных групп одной и той же молекулы. Так, энергия связи, измеренная по температурной зависимости парамагнитного сдвига протонов группы CH_3 толуола, равна 1,7 ккал/моль, а по протонам ароматического кольца — близка к нулю; в метаноле энергия связи, измеренная по протонам группы CH_3 , близка к нулю, а по гидроксильным протонам — равна 0,5 ккал/моль¹⁰¹. Таким образом, разные фрагменты одной и той же молекулы по-разному взаимодействуют с кислородом.

Далее, в двойных или тройных смесях парамагнитные сдвиги мало зависят или вообще не зависят от состава смесей; это означает, что практически отсутствует конкуренция между разными молекулами за место в координационной сфере кислорода¹⁰¹. Все эти факты показывают, что кислород образует очень слабые комплексы, которые следует рассматривать как вандерваальсовы молекулы. Некоторые результаты квантовохимического расчета наиболее устойчивой конфигурации системы $O_2 + CH_4$ приведены на рис. 5: расчетное равновесное расстояние $\sim 2,05$ А, энергия связи $\Delta H \approx 400$ ккал/моль; заряд ΔQ , переносимый от кислорода к молекуле метана, $\sim 2 \cdot 10^{-3}$; спиновая плотность $\rho_{H\alpha}$ на атоме водорода, присоединенном к p_z -орбитали кислорода, равна $\sim 3 \cdot 10^{-4}$. Рассчитанные значения энергии связи и передаваемой спиновой плотности близки к экспериментальным.

Из константы равновесия ($\sim 10^{-2}$ л/моль) можно оценить время жизни ВМ с участием кислорода; оно составляет $\sim 10^{-12}$ сек. Парамагнитное уширение линий ЯМР полностью определяется межмолекулярным вкладом¹⁰¹; внутримолекулярный вклад, обусловленный дипольным

электрон-ядерным взаимодействием внутри ВМ, пренебрежимо мал. Это означает, что время жизни ВМ меньше периода ее вращательной перероентации, т. е. $\tau \lesssim (1-5) \cdot 10^{-12}$ сек.

Вообще следует отметить, что провести четкую границу между вандерваальсовыми молекулами и слабыми, короткоживущими комплексами почти невозможно. Ни время жизни, ни энергии связи, ни даже перенос спиновой (электронной) плотности не могут служить однозначными



критериями различия этих частиц. Единственное отличие комплекса и ВМ — природа сил, удерживающих партнеров в комплексе или в вандерваальсовой молекуле; однако довольно проблематично обнаружить это отличие экспериментально. Партнеры в ВМ удерживаются вандерваальсовыми (в основном дисперсионными) силами; в отличие от сил, ответственных за специфические взаимодействия в комплексе, дисперсионные силы не должны быть насыщаемы; другими словами, координационное число для ВМ может быть большим (до 4—6). Однако достичь концентрационного предела, при котором эта особенность ВМ могла бы быть обнаружена, практически невозможно.

VI. ПРОЦЕССЫ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ И СОЛЬВАТАЦИИ

Комплексообразование частиц сопровождается, как правило, частичным перекрыванием электронных оболочек партнеров, которое изменяет реакционную способность частиц в комплексе. При рассмотрении комплексообразования органических молекул в жидкости возникают следующие главные вопросы: какие существуют типы комплексов, какие орбитали представляют партнеры для комплексообразования, в каких комбинациях эти орбитали используются, как орбитали ориентируются в пространстве, каковы межатомные расстояния в комплексах и каковы времена жизни комплексов. Богатая информация о комплексах получена классическими методами оптической спектроскопии, ЯМР, диэлектрическими измерениями¹⁰². В последние годы благодаря исследованиям ЯМР парамагнитных комплексов типа $\dot{R} \dots L$ (где \dot{R} — органический радикал, L — органическая молекула-лиганд) был выявлен⁴⁷ ряд важных закономерностей комплексообразования. Преимущество комплексов типа $\dot{R} \dots L$ состоит в том, что в них имеется неспаренный электрон, который находится на обобществленных молекулярных орбиталях комплексов. С определенной вероятностью (измеряемой методом ЯМР) неспаренный электрон передается на атомы лиганда и отражает все взаимодействия, происходящие в комплексе.

В работе¹⁰³⁻¹⁰⁵ развита теория парамагнитных сдвигов и уширения линий ЯМР в парамагнитных комплексах, исследована зависимость

указанных спектральных изменений от концентрации комплексов в растворе и сформулирован подход к извлечению информации о структуре и динамике этих комплексов. Основная идея подхода состоит в том, чтобы организовать конкуренцию различных молекул-лигандов за орбитали радикала. Так например, парамагнитный фрагмент нитроксильного радикала (рис. 6) предоставляет лиганду для комплексообразования свои π - и n -орбитали. Если в растворе присутствуют два типа лигандов, один из которых присоединяется по π -орбитали, а другой взаимодействует с n -орбиталью, то парамагнитные сдвиги каждого из этих

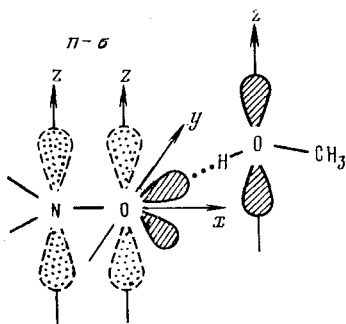


Рис. 6. Схема участия орбиталей парамагнитного фрагмента нитроксильного радикала в образовании π - σ -комплексов

лигандов не зависят от концентрации другого. Каждый из лигандов может независимо присоединяться к различным орбиталям радикала, образуя двухкоординационный комплекс. В этом случае конкуренция лигандов за орбитали радикала отсутствует. Напротив, если оба лиганда присоединяются к одной и той же орбитали радикала, образуя комплексы одинакового типа, то молярные доли комплексов с каждым из этих лигандов (и, следовательно, их парамагнитные сдвиги) будут зависеть от концентрации соответствующего лиганда. В этом случае лиганды конкурируют за общую орбиталь радикала.

Этот принцип был широко использован для расшифровки структуры комплексов нитроксильных радикалов¹⁰⁵; основные итоги экспериментальных исследований суммированы в табл. 3 и 4.

Молекулы, содержащие гидроксил или аминогруппы, образуют комплексы типа n - σ ; в них радикал предоставляет n -орбиталь, к которой присоединяется σ -связь O—H (или N—H) лиганда (см. рис. 6). Это обычные комплексы с водородной связью; лиганды, образующие водородную связь (H_2O , спирты, амины, хлороформ, органические кислоты и т. д.), конкурируют между собой за n -орбиталь радикала (табл. 3). Водородная связь объединяет радикал и лиганд с образованием единой квази- π -системы, в которой $\sim 1\%$ плотности неспаренного электрона переносится на π -орбиталь лиганда; далее эта спиновая плотность распространяется на атомы лиганда по механизму сверхсопряжения или спиновой поляризации, приводя к появлению спиновой плотности разного знака в σ -электронной системе лиганда¹⁰⁶. В табл. 5 приведены некоторые свойства комплексов радикалов с водородной связью.

Большой интерес представляют комплексы типа π - σ и π - n ; они образуются по π -орбитали неспаренного электрона с участием σ -связи C—H (π - σ -комплексы) или с участием неподеленных пар лигандов (π - n -комплексы). Первые образуются с насыщенными углеводородами за счет групп CH_2 или CH_3 и обнаруживаются по парамагнитным сдвигам ядер ^{13}C ¹⁰⁵; на рис. 7 показана модель такого комплекса.

Очевидно, что π - σ -комплекс лежит на координате реакции переноса атома водорода и предшествует активированному комплексу, поэтому

ТАБЛИЦА 3

Лиганды, конкурирующие с молекулами растворителя за орбитали радикала¹⁰⁵

Лиганд	Функциональная группа (атомы, к которым относится сигнал ЯМР)	Растворитель	Тип комплекса	K, л/моль	ρ_{1s}^H или $\rho_{2s}^{13C^*}$
H ₂ O	ОН (протоны)	C ₂ H ₅ ОН	$n-\sigma$	0,7	$1 \cdot 10^{-3}$
CHCl ₃	CH (протоны)	CH ₃ ОН	$n-\sigma$	0,6	$0,8 \cdot 10^{-3}$
(CH ₃) ₃ CNH ₂	NH ₂ (протоны)	CH ₃ ОН	$n-\sigma$	—	—
CCl ₄	CH ₃ (¹³ C)	C ₆ H ₁₂	$\pi-\sigma$	0,1	$1,3 \cdot 10^{-4}$
C ₆ H ₁₂	CCl (¹³ C)	C ₆ H ₁₂	$\pi-n$	0,5	$1,8 \cdot 10^{-3}$
H ₃ CCCH ₂ CH ₂ -C	CH ₂ (¹³ C)	CCl ₄	$\pi-\sigma$	0,05	$2,6 \cdot 10^{-4}$
H ₃ CCCH ₂ CH ₂ -C	CH ₃ , CH ₂ (¹³ C)	C ₆ H ₁₂	$\pi-\sigma$	—	—

* Здесь ρ_{1s}^H — спиновая плотность на 1s-орбитали атома водорода, участвующего в водородной связи;
 ρ_{2s}^{13C} — спиновая плотность на 2s-орбитали атома углерода.

ТАБЛИЦА 4

Лиганды, не конкурирующие с молекулами растворителя за орбитали радикала¹⁰⁵

Лиганд	Функциональная группа (атомы, к которым относится сигнал ЯМР)	Растворитель	Тип комплекса	K, л/моль	$\rho_{1s}^{H^*}$
CH ₃ ОН	ОН (протоны)	CCl ₄ , C ₆ H ₁₂	$n-\sigma$	3	$1 \cdot 10^{-3}$
C ₂ H ₅ ОН	ОН (протоны)	CCl ₄ , C ₆ H ₁₂	$n-\sigma$	0,7	$0,7 \cdot 10^{-3}$
(CH ₃) ₃ CNH ₂	NH ₂ (протоны)	C ₆ H ₁₂	$n-\sigma$	—	—
CHCl ₃	CH (протоны)	CCl ₄	$n-\sigma$	0,6	$0,8 \cdot 10^{-3}$
C ₆ H ₅ ОСН ₃	CH ₃ (¹³ C)	CH ₃ ОН	$\pi-\sigma$	—	—

* См. примечание к табл. 3.

ТАБЛИЦА 5

Константы равновесия K, времена жизни τ_l , расстояния $r_{O...H}$ и спиновые плотности ρ_{1s}^H на атомах водорода в комплексах

Лиганд	K, л/моль	τ_l , сек	$r_{O...H}$, Å	$\rho_{1s}^H \cdot 10^3$
CH ₃ ОН	3,5	$4 \cdot 10^{-11}$	1,75	-9,6
CHCl ₃	0,6	$2,6 \cdot 10^{-11}$	1,77	-7,7
C ₆ H ₁₁ ОН	—	$1,1 \cdot 10^{-10}$	1,45	-1,75
(CH ₂ ОН) ₂	—	$3 \cdot 10^{-11}$	1,74	-8,2

распределение спиновой плотности и механизм ее распространения в $\pi-\sigma$ -комплексах представляет интерес для теории.

Молекулы, образующие комплексы $\pi-n$ -типы, конкурируют с молекулами, образующими $\pi-\sigma$ -комплексы, за π -орбиталь радикала (см. табл. 3, 4). Однако они не конкурируют с молекулами, образующими $n-\sigma$ -комплексы. Комплексы $\pi-\sigma$ и $\pi-n$, как правило, гораздо менее устойчивы, чем $n-\sigma$ -комплексы; константы равновесия и времена жизни их на порядок меньше, чем для $n-\sigma$ -комплексов. Однако они не являются ван-дерваальсовыми молекулами, так как в них реализуется строго определенные, локализованные взаимодействия: каждый партнер предоставляет свои определенные орбитали, которые обладают строгой взаимной ориентацией и расположением.

Если в молекуле имеются различные функциональные группы, она может участвовать в различных комплексах. Так, *трет*-бутиламин дает комплекс $n-\sigma$ за счет группы NH_2 и $\pi-\sigma$ за счет групп CH_3 ; CHCl_3 дает комплексы $n-\sigma$ и $\pi-n$ с участием связей $\text{C}-\text{H}$ и $\text{C}-\text{Cl}$ соответственно; *n*-пропилацетилен образует комплексы $n-\sigma$ -типа (по ацетиленовой связи $\text{C}-\text{H}$) и $\pi-\sigma$ -типа (с участием групп CH_2 и CH_3) и т. д. (см. табл. 3, 4).

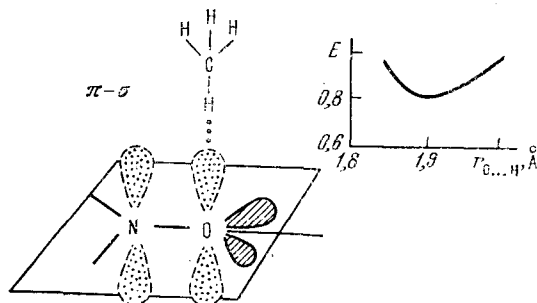


Рис. 7. Молекулярная модель $\pi-\sigma$ -комплекса метана и кривая потенциальной энергии комплекса; спиновая плотность на атоме водорода лиганда, присоединенного к π -орбитали радикала, равна $3 \cdot 10^{-4}$, а на орбитали $2s$ атома углерода она составляет $1 \cdot 10^{-3}$.

Различать эти комплексы сравнительно просто: как правило, $n-\sigma$ -взаимодействие приводит к сильным парамагнитным сдвигам на протонах, тогда как $\pi-\sigma$ и $\pi-n$ -взаимодействие дает большой вклад в парамагнитный сдвиг на ядрах углерода и малый — на протонах. Ароматические молекулы и олефиновые группы присоединяются к радикалам преимущественно по типу $n-\sigma$ (по связям $\text{C}-\text{H}$); взаимодействия типа $\pi-\pi$ практически не проявляются и имеют, по-видимому, отталкивательный характер.

Эти закономерности комплексообразования подтверждены также на феноксильных и вердазильных радикалах¹⁰⁷; обширные исследования комплексов нитроксильных и феноксильных радикалов с фенолами выполнены в работе¹⁰⁸.

Комплексообразование радикалов изменяет константы сверхтонкого взаимодействия и величины g -фактора¹⁰⁶; этот аспект имеет особое значение при использовании нитроксильных радикалов в качестве спиновых меток и зондов. Часто реализуется такая ситуация, когда радикал в двух состояниях — свободный и связанный в комплекс — имеет разные частоты вращения и, кроме того, с определенной частотой переходит из одного состояния в другое. Такая динамическая задача была решена в работе¹⁰⁹; теоретические спектры ЭПР для разных частот обмена и вращения приведены в¹¹⁰.

Комплексообразование проявляется также во вращательной динамике молекул: в зависимости от того, как присоединяются молекулы друг к другу, вращение вокруг разных осей тормозится по-разному. Поэтому в первую очередь комплексообразование изменяет анизотропию вращения. Так, вращение молекулы CDCl_3 вокруг оси C_3 в растворе бензола не изменяется по сравнению с вращением в чистом хлороформе, а вращение вокруг перпендикулярных осей замедляется в четыре раза⁵⁹. Это согласуется со структурой комплекса, в которой связь $\text{C}-\text{H}$ хлороформа присоединена перпендикулярно к плоскости бензольного кольца. Более того, частоты вращения молекул бензола и хлороформа в комплексе вокруг общей оси C_3-C_6 совпадают, т. е. комплекс вращается как целое, и внутреннее вращение вокруг оси C_3-C_6 отсутствует⁵⁹.

Присоединение ионов Ag^+ , Na^+ , Li^+ к молекуле CD_3CN не влияет на $D_{||}$ но уменьшает D_{\perp} , т. е. ионы присоединяются к группе CN по оси C_3 ⁵⁹.

В заключение отметим работу¹¹¹, в которой методами пикосекундной спектроскопии измерено характеристическое время, за которое свободный электрон в воде создает равновесную сольватную оболочку, попадая в потенциальную яму. Это время составляет 4 псек; оно соответствует времени вращательной ориентации дипольных молекул.

VII. ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ НА КИНЕТИКУ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Константа скорости диффузионно-контролируемой реакции k равна произведению $k_{\text{диф}}P$, где $k_{\text{диф}}$ — константа скорости встреч реагирующих частиц, а P — вероятность реакции в паре. Величина $k_{\text{диф}}$ полностью определяется динамикой трансляционных движений и оценивается обычно по соотношению Смолуховского²⁸: $k_{\text{диф}} = 4\pi(r_A + r_B) \cdot (D_A + D_B)$, где r и D — радиусы и коэффициенты диффузии взаимодействующих частиц А и В.

Величина P определяется молекулярной динамикой пары и вычисляется по уравнению (23), которое содержит параметры диффузионной (p , m) и химической (k , ϵ) динамики. Относительная доля первичной и вторичной реакции в пара (первое и второе слагаемое в уравнении (23)) зависит от величины констант k и ϵ : при больших k и ϵ доля первичной реакции (т. е. реакции в момент первого контакта частиц) велика; при малых k и ϵ значительный вклад в вероятность реакции дают повторные встречи партнеров в паре. Величина P определяет также клеточный эффект в радикальных реакциях; для него справедливы те же соображения относительно первичной и вторичной рекомбинации радикалов в паре. Мы не будем обсуждать здесь клеточный эффект и диффузионную кинетику; эти вопросы изложены в ряде обзоров и монографий (см., например,^{112, 113}).

Параметр ϵ (т. е. вероятность реакции в контактной паре) зависит от конкуренции вращательной и трансляционной подвижности частиц. Для ее наглядного описания используют обычно модель черного пятна. Предполагается, что реагирующие частицы являются сферами с сильно выраженной анизотропией реакционной способности; другими словами, реакционный центр занимает лишь малую часть («черное пятно») на поверхности сферы. Для того, чтобы контакт двух таких сфер сопровождался реакцией, необходима их взаимная вращательная ориентация с совмещением этих «черных пятен». Эта модель подробно рассмотрена в¹¹⁴, причем вероятность реакции зависела от соотношения частот вращения и трансляции и от размеров «черного пятна».

Подтверждением модели «черного пятна» являются недавние результаты¹¹⁵. Гибель *трет*-бутильных радикалов в углеводородах C_7 — C_{16} является диффузионно-контролируемым процессом с константой скорости 10^8 — 10^9 л/моль·сек; соотношение выходов продуктов диспропорционирования и рекомбинации (f_d/f_c) уменьшается с увеличением температуры и понижением вязкости растворителя. Причина такой зависимости состоит в следующем. Для *трет*-бутильных радикалов диспропорционирование происходит в паре при многих взаимных ориентациях; другими словами, набор состояний, из которых идет диспропорционирование, велик, т. е. «черное пятно» велико для диспропорционирования и мало для рекомбинации (отношение их площадей ~ 20). С ростом температуры и уменьшением вязкости растет частота вращений и увеличивается вероятность контактов «черных пятен», ответственных за рекомбинацию; в результате вероятность рекомбинации растет быстрее, чем вероятность диспропорционирования. Поэтому отношение f_d/f_c должно

уменьшаться до тех пор, пока оно не будет определяться чисто химической реакционной способностью ($k_d/k_c \approx 3$).

Такая зависимость f_d/f_c от температуры и вязкости, предсказанная моделью «черного пятна», согласуется с экспериментальными результатами. Для реакций, контролируемых активацией, т. е. протекающих в кинетическом режиме, молекулярная динамика не играет определяющей роли; она может проявляться лишь в исключительных случаях (в очень вязких растворах или в реакциях с участием макромолекул). Для твердофазных реакций, напротив, даже в кинетическом режиме химическая кинетика управляется молекулярной динамикой¹¹⁶; в этом состоит фундаментальное различие твердофазных и жидкофазных реакций.

Комплексообразование и сольватация оказывают влияние на кинетику реакций, контролируемых и активацией, и диффузией. Для реакций, контролируемых активацией, существенно различие в реакционной способности свободных и сольватированных частиц; относительный вклад тех и других в реакцию определяется соответствующими константами скорости и константой равновесия сольватации¹¹⁷. Большой материал по влиянию сольватации на кинетику реакций приведен в монографиях^{118, 119}. Для реакций, контролируемых диффузией, комплексообразование и сольватация влияют и на $k_{диф}$ (через трансляционную динамику), и на P (через реакционную способность и динамику пары).

Так, сольватация уменьшает величину константы скорости рекомбинации *трет*-бутоксид- и перекисных радикалов¹¹⁹. Коэффициенты диффузии молекул углеводородов RH значительно превышают коэффициенты диффузии соответствующих алкильных радикалов R \cdot ; предполагается, что это вызвано сольватацией радикалов¹²⁰. Ситуация осложняется особенно в тех случаях, когда сольватированные частицы не реагируют, а время жизни сольватов сравнимо с временем жизни пары; тогда при расчете P нужно учитывать одновременно и динамику пары, и динамику сольватации.

* *
*

Динамика элементарных процессов в жидкости является составной частью химической динамики. Она определяет конкуренцию элементарных процессов в парах реагирующих частиц, диффузионную кинетику, от нее зависит эффективность инициирования в термических, фото- и радиационно-химических процессах, эффективность использования и преобразования энергии в химических реакциях и т. д. Конечно, по степени завершенности ее описание еще далеко от динамики газозфазных реакций (например, реакций в молекулярных пучках), однако она интенсивно развивается. Наибольшего вклада в дальнейшее развитие этой области следует ожидать от пикосекундной спектроскопии.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Г. Михайлов, В. А. Соловьев, Ю. П. Сырников, Основы молекулярной акустики, «Наука», М., 1964.
2. K. Herzfeld, T. Litovitz, Absorption and Dispersion of Ultrasonic Waves, Pergamon Press, N. Y.—L., 1959.
3. A. Laubereau, W. Kaiser, Opto-Electronics, 6, 1 (1974).
4. A. Laubereau, Chem. Phys. Letters, 27, 600 (1974).
5. A. Laubereau, W. Kaiser, Ann. Rev. Phys. Chem., 26, 83 (1975).
6. В. Кайзер, Квантовая электроника, 1, 2036 (1974).
7. M. Clerk, R. Jones, P. Rentzepis, Chem. Phys. Letters, 26, 167 (1974).
8. K. Kaufmann, P. Rentzepis, Accounts Chem. Res., 8, 407 (1975).

9. T. Netzel, W. Struve, P. Rentzepis, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **24**, 473 (1973).
10. R. Alfano, S. Shapiro, *Phys. Rev. Letters*, **29**, 1655 (1972).
11. R. Alfano, L. Hope, S. Shapiro, *Phys. Rev.*, **A6**, 433 (1972).
12. W. Clements, B. Stoicheff, *Appl. Phys. Letters*, **12**, 246, (1968).
13. D. von der Linde, A. Laubereau, W. Kaiser, *Phys. Rev. Letters*, **26**, 954 (1971).
14. A. Laubereau, D. von der Linde, W. Kaiser, Там же, **28**, 1162 (1972).
15. W. Calaway, G. Ewing, *Chem. Phys. Letters*, **30**, 485 (1975).
16. A. Laubereau, L. Kirschner, W. Kaiser, *Opt. Commun.*, **9**, 182 (1973).
17. A. Laubereau, G. Kehl, W. Kaiser, Там же, **11**, 74 (1974).
18. P. Monson, S. Patumtevipal, K. Kaufmann, G. Robinson, *Chem. Phys. Letters*, **28**, 312 (1974).
19. J. Griffiths, M. Clerk, P. Rentzepis, *J. Chem. Phys.*, **60**, 382 (1974).
20. P. Rentzepis, M. Topp, R. Jones, J. Jortner, *Phys. Rev. Letters*, **25**, 1742 (1970).
21. M. Topp, P. Rentzepis, R. Jones, *Chem. Phys. Letters*, **9**, 1 (1971).
22. D. Ricard, W. Lowdermilk, J. Ducuing, Там же, **26**, 617 (1972).
23. G. Mourou, M. Malley, *Opt. Commun.*, **11**, 282 (1974).
24. G. Porter, E. Reid, C. Tredwell, *Chem. Phys. Letters*, **29**, 469 (1974).
25. E. Drent, J. Makkes van der Deijl, P. Zandstra, Там же, **2**, 526 (1968).
26. И. Л. Фабелинский, Молекулярное рассеяние света, «Наука», М., 1965.
27. П. Дебай, Полярные молекулы, ГТТИ, М.—Л., 1934.
28. А. Эйнштейн, М. Смолуховский, Броуновское движение, сб. статей, ОНТИ, Л., 1936.
29. F. Perrin, *J. Phys. Radium*, **5**, 497 (1934).
30. G. Alms, D. Bauer, J. Brauman, R. Pecora, *J. Chem. Phys.*, **58**, 5570 (1973).
31. J. Jonas, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **26**, 167 (1975).
32. A. Gierer, K. Wirtz, *Z. Naturforsch.*, **8a**, 532 (1953).
33. W. Steele, *J. Chem. Phys.*, **38**, 2404 (1963).
34. B. Alder, D. Gass, T. Wainwright, Там же, **53**, 3813 (1970).
35. C. Hu, R. Zwanig, Там же, **60**, 4354 (1974).
36. G. Youngren, A. Acrivos, Там же, **63**, 3846 (1975).
37. W. Steele, *Adv. Chem. Phys.*, **34**, 1 (1976).
38. D. Bauer, J. Brauman, R. Pecora, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 6840 (1974).
39. G. Alms, D. Bauer, J. Brauman, R. Pecora, *J. Chem. Phys.*, **59**, 5321 (1973).
40. G. Alms, D. Bauer, J. Brauman, R. Pecora, Там же, **59**, 5310 (1973).
41. Н. А. Сысоева, А. Ю. Кармилов, А. М. Вассерман, *Теор. эксп. химия*, **14**, 201 (1978).
42. P. Atkins, A. Loewenstein, Y. Margalit, *Mol. Phys.*, **17**, 329 (1969).
43. Е. Н. Иванов, *Ж. эксп. теор. физики*, **45**, 1509 (1963).
44. D. O'Reilly, G. Schacher, *J. Chem. Phys.*, **39**, 1768 (1963).
45. К. А. Валиев, Е. Н. Иванов, *Успехи физ. наук*, **109**, 31 (1973).
46. N. Gershon, E. Zamir, A. Ben-Reuven, *Ber.*, **75**, 316 (1971).
47. А. Л. Бучаченко, А. М. Вассерман, Стабильные радикалы, «Химия», М., 1973, гл. 9.
48. А. Н. Кузнецов, Метод спинного зонда, «Наука», М., 1976.
49. S. Goldman, G. Bruno, C. Polnaszek, *J. Chem. Phys.*, **56**, 716 (1972).
50. R. McCalley, E. Shimshick, H. McConnell, *Chem. Phys. Letters*, **13**, 115 (1972).
51. А. Н. Кузнецов, Докт. дисс., МГУ, 1977.
52. V. Livshitz, V. Krinichny, A. Kurnetsov, *Chem. Phys. Letters*, **45**, 541 (1977).
53. K.-E. Larsson, *Ber.*, **75**, 352 (1971).
54. R. Gordon, *J. Chem. Phys.*, **44**, 1830 (1966).
55. T. Farrar, A. Maryott, M. Malmberg, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **23**, 193 (1972).
56. A. Maryott, T. Farrar, M. Malmberg, *J. Chem. Phys.*, **54**, 64 (1971).
57. H. Spiess, D. Schweitzer, U. Haeblerlen, K. Hausser, *J. Magnet. Res.*, **5**, 101 (1971).
58. T. Farrar, A. Maryott, M. Malmberg, *Ber.*, **75**, 246 (1971).
59. W. Huntress, Jr., *Adv. Magnet. Res.*, **4**, 1 (1970).
60. J. Jonas, *Ber.*, **75**, 257 (1971).
61. J. Freed, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **23**, 256 (1972).
62. А. М. Вассерман, А. Н. Кузнецов, А. Л. Коварский, А. Л. Бучаченко, *Ж. структур. химии*, **12**, 609 (1971).
63. D. Bauer, G. Alms, J. Brauman, R. Pecora, *J. Chem. Phys.*, **61**, 2255 (1974).
64. М. С. Песин, И. Л. Фабелинский, *Успехи физ. наук*, **120**, 273 (1976).
65. D. O'Reilly, *Ber.*, **75**, 208 (1971).
66. A. Laubereau, W. Kaiser, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **26**, 83 (1975).
67. L. de Graaf, *Physica*, **40**, 497 (1969).
68. K. Eisenthal, *Accounts Chem., Res.*, **8**, 118 (1975).
69. G. Flemming, J. Morris, G. Robinson, *Chem. Phys. Letters*, **17**, 91 (1976).
70. Я. Н. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд-во АН СССР, М.—Л., (1945).
71. M. Povich, *J. Phys. Chem.*, **79**, 1106 (1975).

72. H. Bender, M. Zeideer, Ber. 75, 236 (1971).
73. Дж. Гуршфельдер, Ч. Керрис, Р. Берд, Молекулярная теория газов и жидкостей, ИЛ, М., 1961.
74. D. Chandler, J. Chem. Phys., 60, 3500 (1974).
75. J. Kushick, B. Berne, Там же, 59, 3732 (1973).
76. D. Levesque, L. Verlet, Phys. Rev., A2, 2514 (1970).
77. S. Chandrasekhar, Rev. Mod. Phys., 15, 1 (1943).
78. R. Noyes, in Progress in Reaction Kinetics, ed. by G. Porter, Pergamon Press, N. Y., vol. 1, 1961, p. 131.
79. Р. З. Сагдеев, Е. М. Салихов, Ю. Н. Молин, Успехи химии, 46, 569 (1977).
80. А. Л. Бучаченко, Там же, 45, 761 (1976).
81. А. Л. Бучаченко, Р. З. Сагдеев, К. М. Салихов, Магнитные и спиновые эффекты в радикальных реакциях, «Наука», Новосибирск, 1978.
82. А. Л. Бучаченко, Химическая поляризация электронов и ядер, «Наука», М., 1974.
83. C. Walling, A. Lepley, Int. J. Chem. Kinetics, 3, 97 (1971).
84. T. Chuang, G. Hofman, K. Eiseenthal, Chem. Phys. Letters, 25, 201 (1974).
85. A. Mozumder, J. Chem. Phys., 48, 1659 (1968).
86. Yu. Berlin, V. Talrose, Int. J. Rad. Chem., 3, 97 (1971).
87. В. Н. Пармон, А. И. Кокорин, Г. М. Жидомиров, Ж. структ. химии, 18, 132 (1977).
88. K. Shimada, M. Szwarc, J. Am. Chem. Soc., 97, 3313 (1975).
89. G. Closs, C. Doubleday, Там же, 95, 2735 (1973).
90. F. de Kanter, R. Kaptein, R. van Santen, Chem. Phys. Letters, 45, 575 (1977).
91. B. Blaney, G. Ewing, Ann. Rev. Phys. Chem., 27, 553 (1976).
92. В. Б. Леонас, Л. Ю. Русин, Химия выс. энергий, 7, 203 (1972).
93. D. Bauer, J. Brauman, R. Pecora, Ann. Rev. Phys. Chem., 27, 443 (1976).
94. K. Yanda, J. Hemminger, J. Winn, S. Novick, S. Harris, W. Klemperer, J. Chem. Phys., 63, 1419 (1975).
95. D. Bauer, J. Brauman, R. Pecora, Там же, 63, 53 (1975).
96. V. Volterra, J. Bucaro, T. Litovitz, Ber., 75, 309 (1971).
97. D. Evans, Nature, 178, 534 (1956).
98. С. Мак Глинн, Т. Адзуми, М. Киносита, Молекулярная спектроскопия триплетного состояния, «Мир», М., 1972.
99. J. Griffith, J. Chem. Phys., 40, 2899 (1964).
100. M. Polak, G. Navon, J. Phys. Chem., 78, 1747 (1974).
101. А. Ю. Кармилов, Н. А. Сысоева, А. Л. Бучаченко, Ж. структ. химии, 18, 817 (1977).
102. Е. Н. Гурьянова, И. П. Гольдштейн, И. П. Ромм, Донорно-акцепторная связь, «Химия», М., 1973.
103. N. Sysoeva, A. Karmilov, A. Buchachenko, Chem. Phys., 7, 123 (1975).
104. N. Sysoeva, A. Karmilov, A. Buchachenko, Там же, 15, 313 (1976).
105. N. Sysoeva, A. Karmilov, A. Buchachenko, Там же, 15, 321 (1976).
106. A. Kabankin, G. Zhidomirov, A. Buchachenko, J. Magnet. Res., 9, 199 (1973).
107. А. Ю. Кармилов, Н. А. Сысоева, Ж. физ. химии, 52, 2443 (1978).
108. В. Д. Походенко, Т. С. Слипенок, В. С. Куц, Теор. экспер. химии, 11, 50 (1975); 12, 783 (1976); 13, 357 (1977).
109. Л. И. Анциферова, Ж. физ. химии, 47, 749 (1973).
110. Л. И. Анциферова, А. М. Вассерман. Атлас спектров ЭПР спиновых меток и зондов, «Наука», М., 1977.
111. P. Rentzepis, R. Tones, J. Tortner, Chem. Phys. Letters, 15, 480 (1972).
112. A. M. North, The Collision Theory of Chemical Reactions in Liquids, Wiley, N. Y., 1964.
113. J. Lorand, Progress in Inorganic Chemistry, v. 17, pt. 2, 207 (1973).
114. K. Solc, W. Stockmayer, Int. J. Chem. Kinetics, 5, 733 (1973).
115. H. Schuh, H. Fischer, Там же, 8, 341 (1976).
116. Н. М. Эмануэль, В. А. Рогинский, А. Л. Бучаченко, Успехи химии, в печати.
117. А. Л. Бучаченко, О. П. Ткачева, Там же, 36, 475 (1967).
118. С. Г. Энтелис, Р. П. Тигер, Кинетика реакций в жидкой фазе, «Химия», М., 1973.
119. Н. М. Эмануэль, Г. Е. Заиков, З. К. Майзус, Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений, «Наука», М., 1973.
120. R. Burkhart, R. Wong, J. Am. Chem. Soc., 95, 7203 (1973).

Институт химической физики АН СССР,
Москва