



УДК 541.1

## СОВРЕМЕННАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА. ЦЕЛИ И ПУТИ ПРОГРЕССА

*Буяченко А. Л.*

### ОГЛАВЛЕНИЕ

|   |      |
|---|------|
| I. Химическая физика в современной химии . . . . .                          | 1593 |
| II. Строение вещества . . . . .   | 1594 |
| 1. Изолированные частицы . . . . .  | 1594 |
| 2. Малые коллективы . . . . .   | 1597 |
| 3. Большие коллективы . . . . .   | 1603 |
| III. Молекулярная динамика и молекулярная организация . . . . .             | 1604 |
| 1. Молекулярная динамика . . . . .  | 1605 |
| 2. Молекулярная организация . . . . .                                       | 1608 |
| IV. Энергетическая динамика . . . . .                                       | 1611 |
| 1. Энергетическая динамика в газах . . . . .                                | 1612 |
| 2. Миграция энергии в кластерах . . . . .                                   | 1619 |
| 3. Энергетическая динамика в жидкостях . . . . .                            | 1621 |
| 4. Энергетическая релаксация в твердых телах . . . . .                      | 6222 |
| V. Химическая динамика . . . . .  | 1623 |
| 1. Поверхности потенциальной энергии и теории химической динамики . . . . . | 1624 |
| 2. Энергетика в химической динамике . . . . .                               | 1629 |
| 3. Химическая кинетика и механизмы реакций . . . . .                        | 1633 |
| VI. Спиновая динамика . . . . .   | 1634 |
| VII. Заключение . . . . .   | 1637 |

### I. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА В СОВРЕМЕННОЙ ХИМИИ

Современная химия становится наукой высокого риска. Прогресс техники и производства требует от химии создания новых веществ и материалов с экстремальными и часто с противоречивыми, на первый взгляд несовместимыми свойствами, разработки экономичных интенсивных технологий, базирующихся на новых, нетрадиционных принципах, создания новых средств контроля и диагностики процессов и материалов, развития новых принципов химической энергетики. В этих условиях научный поиск по традиционному пути проб и ошибок становится изощренным, трудоемким и дорогим, возрастает риск неудачных поисков, риск неверных проб, риск ошибок. И чем сложнее задачи, тем выше риск неудач, риск бесплодных затрат труда, средств и времени.

Снизить степень риска можно лишь на основе глубокого знания физики химических процессов, теории строения, молекулярной организации, функционирования и превращения химических систем, глубокого анализа прогнозов, следующих из этого знания и понимания, т. е. на основе того, что составляет химическую физику. Уровень этой науки, ее состояние определяют горизонты химического материаловедения, химического синтеза, химической технологии и энергетики, химической диагностики, экологической химии. Конечно, каждая из этих областей развивается за счет собственного внутреннего потенциала, часто вообще не опираясь (или опираясь неосознанно) на химическую физику, однако усложнение задач химии — а оно объективно создается научно-техническим прогрессом — неизбежно заставит обратиться к химической физике, к ее следствиям и прогнозам, к ее растущей предсказательной силе.

Цель данной статьи — дать анализ того, чем занимается современная химическая физика, каков ее нынешний уровень, на что она нацелена, каковы ее возможности в снижении того риска, о котором говорилось выше, каковы ее точки роста и перспективы.

## II. СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

Атомно-молекулярная и электронная структура химических частиц и веществ — классическая проблема химической физики. Структура является первым, ключевым элементом в ряду структура — свойство — функция. Установление связей в этом ряду — проблема фундаментальной важности; ее решение позволяет прогнозировать по структуре вещества его функцию и назначение, потенциал его полезности и применимости.

Традиционно химическая физика занималась прямой задачей — определением структуры, а затем исследованием свойств, в результате которого определялись области использования и функционирования. Однако в современной химии все острее стоит обратная задача — создание химических структур с заданной атомно-молекулярной архитектурой для обеспечения заданных свойств и функций этих структур. Это важно при создании лекарств целевого назначения, при конструировании полупроводниковых материалов с заданными проводящими свойствами, сплавов с заданной коррозионностойкостью, керамических материалов с установленной термической и механической прочностью, оптических стекол с заданным электрохромизмом и т. д. — общность этой задачи универсальна.

В этой главе речь пойдет о том, на каком уровне и в каком стиле современная химическая физика решает структурные задачи, каковы особенности, тенденции, методы и средства их решения. Они различны для структур разного масштаба и уровня организации, и поэтому сразу введем следующую классификацию: изолированные частицы (атом, молекула, ион, радикал), малые коллективы (ван-дер-ваальсова молекула, комплекс, макромолекула, мицелла, кластер) и большие коллективы (кристалл, жидкость, аморфное тело, мембрана и т. д.).

### 1. Изолированные частицы

Определение структурно-химических и структурно-физических параметров изолированных частиц — традиционная задача химической физики; эти параметры характеризуют электронную оболочку и ядерный каркас частиц (углы и расстояния между атомами и связями, частоты и амплитуды колебаний, внутренних вращений, инверсий и конформационных переходов, энергии и симметрии электронных, колебательных и вращательных состояний, потенциалы ионизации, средство к электрону и энергии связей, тензор поляризуемости, магнитный и электрический дипольный момент, распределение заряда и спина, дипольные моменты электронных переходов, силы осцилляторов, частоты делокализации электронов, энергии квадрупольных и электрон-ядерных магнитных взаимодействий и т. д.). Они нужны для расчета термодинамики газов и плазмы, для расчета состава частиц и их состояния, для прогнозирования свойств, устойчивости, условий существования и реакций химических систем (особенно при высоких и сверхвысоких температурах). Они нужны в химической энергетике (излучательная способность высокотемпературных газов в неравновесных условиях, функционирование газовых лазеров и т. д.).

Современную «окраску» этой традиционной задаче химической физики придают три новых особенности: мощное движение к высоковозбужденным состояниям, стремление к характеристике «экзотических» частиц и, наконец, высочайший (иногда близкий к предельному) метрологический уровень.

Сильно выраженная тенденция дать структурную и спектроскопическую характеристику возбужденных состояний — такую же полную, как и для основного состояния — определяется рядом причин. Во-первых, это связано с поиском новых лазерных систем и с выбором частиц — эмиттеров, подходящих для генерации. Для этой цели требуется максимально полная спектроскопия частиц — энергия и симметрия возбужденных уровней, радиационное время жизни, вероятности излучательных и безызлучательных переходов и т. д.

Во-вторых, она нужна как аналитическое средство идентификации и диагностики возбужденных частиц в процессах, индуцированных электронным ударом, фотовозбуждением и сильными столкновениями (химия и оптика атмосферы, космохимия и плазма, высокотемпературная химия, горение и взрыв, ударные волны и т. д.).

В-третьих, свойства возбужденных состояний и поверхности их потенциальной энергии нужны для предсказания путей реакций, для прогнозирования запретов по орбитальной симметрии, для оценки адиабатичности реакций и расчета химической динамики элементарных процессов, для анализа путей превращения химической энергии и химической начинки продуктов реакции. Уже выполнена огромная работа по характеристике возбужденных состояний атомов, двух- и трехатомных молекул и радикалов, и эта «энергетическая программа» химической физики все шире распространяется на многоатомные молекулы и радикалы; главные средства исследования — лазерная и микроволновая спектроскопия в разнообразных вариантах и комбинациях. Наиболее ярко «энергетическую программу» химической физики характеризует огромный энергетический диапазон исследованных состояний атомов — от горячих, ридберговских, до ультрахолодных.

Когда валентный электрон возбуждается на высоколежащие орбиты с большими значениями главного квантового числа  $n$  ( $n$  достигает нескольких десятков, вплоть до сотни) и находится вдали от ядра, его энергетические уровни описываются известной простой формулой Ридберга и такие возбужденные атомы называют ридберговскими. Энергетические переходы между уровнями с большими  $n$  соответствуют миллиметровым волнам; энергия уровней изменяется внешним электрическим полем, которое может индуцировать даже ионизацию ридберговских атомов; на этом явлении основан один из методов их индикации.

Свойства и энергетика ридберговских атомов исследуются достаточно широко и детально. Например, измерены даже изотопные сдвиги в энергии атомов, обусловленные магнитным электрон-ядерным взаимодействием. Так, для атомов  $Sr(5sns)$  измерена разность в энергиях для изотопов  $^{86}Sr$  (ядерный спин  $I$  равен нулю) и  $^{87}Sr$  ( $I=9/2$ ) и ее зависимость от  $n$ . При  $n=35$  эта разность  $\Delta E$  составляет 0,4 ГГц, для  $n=50$  она равна 0,9 ГГц, для  $n=70$   $\Delta E=1,7$  ГГц; в пределе при  $n \rightarrow \infty$  значение  $\Delta E$  стремится к величине 2,8 ГГц — энергии сверхтонкого взаимодействия 5s-электрона с ядром  $^{87}Sr$ .

Одно из замечательных свойств ридберговских атомов состоит в следующем. В резонаторе с очень высокой добротностью фотон, излучаемый ридберговским атомом, хранится достаточно долго, так что он может быть обратно захвачен тем же самым атомом. Отсюда возникает возможность реализовать одноатомный мазер, в котором осуществляется взаимодействие двухуровневого атома с одночастотным электромагнитным полем, сопровождающееся поглощением и излучением одного и того же фотона одним и тем же атомом. В настоящее время осуществляется реализация такой системы, которая позволит экспериментально проверить постулаты и предсказания квантовой электродинамики. Здесь уже химическая физика смыкается с атомной физикой и квантовой электродинамикой.

Получение ультрахолодных атомов основано на изменении скорости движения атома при поглощении оптического кванта (лазерное охлаждение атомов). Если атомы и лазерные фотонны настроены так, что поглощение происходит в низкочастотном крыле линии поглощения, то в атоме, движущемся навстречу фотонам, благодаря допплеровскому сдвигу резонансное поглощение смещается к центру линии и усиливается, а для атомов, движущихся по направлению потока фотонов, допплер-эффект смещает резонанс от центра линии и уменьшает поглощение. В результате атомы испытывают тормозящую силу, направленную вдоль потока фотонов. Если теперь поместить атомы в лазерные пучки, противоположно направленные и ориентированные по трем ортогональным осям, то можно обеспечить всестороннее торможение атомов. В таком

ла зерном поле движение атомов затормаживается с временем затухания скорости  $\sim 10^{-4}$  с как в оптически вязкой среде, которую называют «оптической патокой». Так, атомы Na удается охладить до  $2,4 \cdot 10^{-4}$  К, в принципе имеется возможность охлаждения до  $10^{-6}$ — $10^{-10}$  К.

Ультрахолодные, почти лишенные кинетической энергии атомы представляют интерес в прецизионной спектроскопии, в зондировании потенциалов атом — атом — поверхность. Они открывают также уникальную возможность экспериментальной проверки фундаментальных постулатов квантовой механики, в частности, Бозе-конденсации. Здесь опять химическая физика смыкается с квантовой физикой.

Вторая особенность современной структурной химической физики — резкое и смелое расширение ассортимента исследуемых частиц, включающих химические связи между атомами почти всей периодической системы в разнообразных комбинациях, многие из которых еще не так давно казались экзотическими;  $\text{Si}_2\text{H}_2$ ,  $\text{AsH}_2$ ,  $\text{AsN}$ ,  $\text{CrO}^+$ ,  $\text{RH}$ ,  $\text{ZrO}$ ,  $\text{BeTi}$ ,  $\text{LiPd}$ ,  $\text{Cd}_2$ ,  $\text{CsH}$ ,  $\text{BI}$ ,  $\text{SeO}^+$ ,  $\text{PCl}^+$ ,  $\text{NaCr}$ ,  $\text{HCr}$ ,  $\text{ScLi}$ ,  $\text{SrBr}$ ,  $\text{Si}_3$ ,  $\text{Si}_2\text{C}$ ,  $\text{SeS}$ ,  $\text{Li}_3$ ,  $\text{MgC}_2$ ,  $\text{CrN}^+$ ,  $\text{CrC}^+$ , мюоний и мюонийсодержащие молекулы, ионы и радикалы и т. д. — список таких частиц становится все обширнее. Для них измеряются расстояния и углы между атомами, частоты колебаний, энергии основного и возбужденных состояний, константы Кориолиса, спин-вращательные и спин-спиновые взаимодействия, потенциалы и т. д. Стимулом этой тенденции является поиск новых лазерных систем, спектроскопическая диагностика высокогенеретических процессов в плазме, в пламенах, в межзвездном пространстве и в атмосфере звезд и планет, а также поиск путей синтеза новых веществ и материалов. Раньше такие экзотические молекулы обнаруживали преимущественно в космических условиях, теперь их получают и исследуют в лабораторных условиях и в широком ассортименте.

Третья особенность — высочайший метрологический уровень структурной информации и ее точное количественное описание, т. е. высокий уровень того, что можно обозначить по-английски простым словом *quantification* (соответствующий русский термин «количественность» непривычен и вряд ли войдет в наш язык). Так, энергия сверхтонкого взаимодействия в атоме Cs в основном  $^2S_{1/2}$  состоянии равна  $9\,192\,631\,784 \pm 31$  Гц и измерена с точностью  $10^{-9}$ . Более того, измерена зависимость этой величины  $a$  от давления инертного газа  $p$ ; изменение составляет  $\sim 10^{-6}$  от  $a$ . Для He и Ne  $da/dp$  составляет  $+874$  и  $450,2$  Гц/ГПа, а для Ar  $da/dp = -146,7$  Гц/ГПа. Это означает, что соударения атома Cs с He и Ne «прижимают» неспаренный электрон Cs к ядру и увеличивают электрон-ядерное взаимодействие, а соударения с Ar отдаляют электрон от ядра Cs и уменьшают эту энергию (по-видимому, за счет взаимного «прилипания» атомов Cs и Ar и частичного,  $\sim 10^{-6}$ , переноса электрона от Cs к Ar). В возбужденном состоянии  $^2P_{1/2}$  энергия сверхтонкого взаимодействия равна 1168 МГц, а в состоянии  $^2P_{3/2}$ , только 200 МГц. Последние величины получены при когерентном лазерном возбуждении линий  $D_1$  и  $D_2$  атомов Cs и наблюдавших квантовых биениях на переходах между уровнями сверхтонкой структуры.

С высокой точностью измерены молекулярные константы  $\text{MgO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$  для всех изотопных форм этих молекул, определены тензоры квадрупольного и магнитного взаимодействий, константы спин-вращательного взаимодействия. Определены молекулярные константы для всех изотопных форм  $\text{O}_2$  (включая константы магнитного спин-гамильтониана, в том числе константу сверхтонкого взаимодействия с ядром  $^{17}\text{O}$ ,  $a(^{17}\text{O}) = -54,758$  МГц). Для катион-радикала  $\text{Cr}(\text{CO})_4^+$  с высокой точностью измерены сверхтонкие взаимодействия (и изотропные, и анизотропные) с ядрами  $^{53}\text{Cr}$  и  $^{13}\text{C}$ , на основе которых сделан вывод о  $T_d$ -симметрии этого радикала и о локализации неспаренного электрона на чистой  $\sigma$ -орбитали. Это лишь очень немногие примеры, показывающие, как высокий метрологический уровень структурной информации обеспечивает надежность и однозначность заключений о химическом строении частиц.

Высокая «количественность» структурной химической физики отражает, с одной стороны, высокий метрологический уровень современных физических методов исследования — магнитного резонанса в разнообразных вариантах, мессбауэровской, микроволновой, лазерной спектроскопии, рентгеновской, фотоэлектронной и масс-спектроскопии и их многообразных «гибридных» комбинаций. С другой стороны, она имеет практическое значение для квантовой магнитометрии с ее стандартами и эталонами частоты, она обеспечивает «подтягивание» точности, надежности квантовой химии, совершенствование ее расчетных методов и схем.

## 2. Малые коллективы

Малые коллективы стоят на переходе от индивидуальных молекул к континуальным системам, составляющим фазу (жидкость, кристалл, аморфное стекло и т. д.). Они составляют мост между индивидуальными молекулами и их бесконечно большой совокупностью, на котором включаются межмолекулярные взаимодействия и появляются признаки вещества. При этом в зависимости от характера и силы межмолекулярных взаимодействий в веществе либо сохраняются свойства и признаки индивидуальных молекул, либо они полностью теряются.

В химической физике есть старая проблема, которая сейчас приобретает второе дыхание именно благодаря успехам в исследовании структуры и свойств малых коллективов. Эта проблема — как иерархия состава (от индивидуальной молекулы к веществу) связана с иерархией свойств и функций в этом ряду, при каком количественном составе появляются качественные признаки вещества (или фазы), при каком количестве индивидуальных частиц их объединенная совокупность становится веществом и происходит ли это постепенно или имеется «критическая», пороговая масса.

**Ван-дер-ваальсовы молекулы и комплексы.** Ван-дер-ваальсовыми молекулами называют слабосвязанные комплексы атомов, радикалов или молекул, которые существуют за счет межмолекулярного притяжения. Они наблюдаются в разреженных молекулярных пучках, газовых потоках, расширяющихся со сверхзвуковыми скоростями, в твердых матрицах инертных газов, в жидкостях и исследуются методами лазерной и микроволновой спектроскопии. Известно огромное количество таких частиц:  $\text{He}_2$ ,  $\text{Xe}_2$ ,  $(\text{H}_2)_2$ ,  $\text{HD}\cdot\text{Ar}$ ,  $(\text{HF})_2$ ,  $\text{Hg}\cdot\text{He}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6\cdot\text{CH}_4$ ,  $\text{HCl}\cdot\text{Ne}$ ,  $\text{HF}\cdot\text{CO}$ ,  $(\text{N}_2\text{O})_2$ ,  $(\text{CO}_2)_2$ ,  $(\text{SF}_6)_2$ ,  $\text{OCS}\cdot\text{CH}_4$ ,  $\text{Mg}\cdot\text{Ca}$ ,  $\text{H}_2\text{S}\cdot\text{Ar}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{Ar}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{NO}$ ,  $\text{CO}\cdot\text{He}$ ,  $\text{HCl}\cdot\text{Xe}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_2)_2$  и т. д. Уровень полноты, надежности и «количественности» структурной информации для них не уступает изолированным частицам. Для ван-дер-ваальсовых молекул измеряется симметрия и геометрия (из вращательных спектров и моментов инерции), константы квадрупольного и спин-спинового взаимодействия, вращательные  $g$ -факторы, магнитная восприимчивость и ее анизотропия, дипольный и квадрупольный моменты, частоты колебаний, энергии диссоциации, времена жизни и т. д.

Так,  $\text{HCl}\cdot\text{C}_2\text{H}_4$  и  $\text{HCl}\cdot\text{C}_2\text{H}_2$  имеют  $T$ -форму: ось  $\text{HCl}$  проходит через центр молекулы-партнера и перпендикулярна оси этой молекулы. Расстояние от атома  $\text{Cl}$  (он наиболее удаленный) до центра молекулы-партнера составляет 3,724 и 3,699 Å для  $\text{C}_2\text{H}_4$  и  $\text{C}_2\text{H}_2$  соответственно. В ван-дер-ваальсовых молекулах  $\text{HCl}\cdot\text{C}_3\text{H}_6$  и  $\text{HCl}\cdot\text{C}_6\text{H}_6$  ось  $\text{HCl}$  перпендикулярна плоскостям молекул циклопропана и бензола и совпадает с осями  $C_{3v}$  и  $C_{6v}$  симметрии этих молекул. Расстояние удаленного атома  $\text{Cl}$  от плоскости  $\text{C}_3\text{H}_6$  и  $\text{C}_6\text{H}_6$  составляет 3,567 и 3,629 Å. Молекулы  $\text{Kr}\cdot\text{HCl}$  и  $\text{Kr}\cdot\text{DCl}$  линейны, их энергии диссоциации 179 и 200  $\text{cm}^{-1}$ , т. е. даже ничтожный изотопный эффект в энергиях диссоциации легко измерим. Партнеры  $\text{CO}$  и  $\text{HF}$  организуются в линейный комплекс симметрии  $C_{\infty v}$ , в котором атом  $\text{H}$  «прилипает» к атому  $\text{C}$ ; дипольный момент комплекса, измеренный по штарк-эффекту в основном колебательном состоянии на вращательном переходе  $J=1\rightarrow 2$ , составляет 2,352 Д. Комплекс  $\text{N}_2$  с  $\text{HF}$  линеен:  $\text{N}(1)-\text{N}(2)\cdot\text{HF}$ , для него измерены компоненты тензора квад-

рупольного взаимодействия для обоих ядер  $^{14}\text{N}$  и найдено, что присоединение молекулы HF индуцирует сдвиг электронной плотности от N(1) к N(2) на 0,03 электрона.

В молекуле NaK партнеры удерживаются дальнодействующими ван-дер-ваальсовыми силами, и потому два электронные состояния различающиеся спином ( $^1\Sigma^+$  и  $^3\Sigma^+$ ), энергетически эквивалентны с энергией диссоциации  $D_e=203,1 \text{ см}^{-1}$  и межатомным расстоянием 5,457 Å. Для NaLi( $X^1\Sigma^+$ )  $D_e=6850 \text{ см}^{-1}$ , в возбужденном состоянии ( $B^1\Pi$ )  $D_e=1758 \text{ см}^{-1}$ . В ряду LiLi, LiNa, LiK, LiRb, LiCs частота колебаний падает от 350 до 180  $\text{см}^{-1}$  линейно как функция  $m^{1/2}$ , где  $m$  — приведенная масса этих ван-дер-ваальсовых молекул (эти результаты получены в молекулярных пучках по лазерно-индуцированной флуоресценции этих молекул).

Подробно исследуется динамика ван-дер-ваальсовых молекул — времена жизни в основном состоянии, времена жизни возбужденных и диссоциативных состояний, распределение энергии по фрагментам после диссоциации и т. д. Так, молекула He·I<sub>2</sub> живет  $\sim 100$  пс, а H<sub>2</sub>·Ag на три порядка дольше; в обоих случаях  $\tau$  падает с увеличением избыточной энергии. Более подробно энергетика и «энергетические проблемы» ван-дер-ваальсовых молекул рассмотрены в гл. IV.

В жидкости признаком ван-дер-ваальсовых молекул считаются сдвиги линий в электронных спектрах поглощения и зависимости их от поляризуемости растворителей. Так было идентифицировано объединение партнеров в частицах C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>·He, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>·Ag, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>·CH<sub>4</sub>, CH<sub>4</sub>·толуол, CH<sub>4</sub>·анилин, Ag·толуол и др.

Почему так велик интерес к ван-дер-ваальсовым молекулам, зачем они нужны? Ван-дер-ваальсовые молекулы являются наиболее надежным и богатым источником межмолекулярных парных атом-атомных потенциалов — их формы и параметров; благодаря этим молекулам межмолекулярные потенциалы входят сейчас в век высокой, спектроскопической точности. Более того, для пар атомов инертных газов уже найден приведенный потенциал, универсальный для этих пар и описывающий взаимодействие атомов с точностью лучше 1%. Один из важных вопросов — является ли эта универсальность общим свойством для любых пар атомов или относится только к парам инертных атомов, и ответ на него еще предстоит получить.

Межмолекулярные потенциалы — опорные величины в задачах молекулярной динамики в жидкостях, стеклах и макромолекулах, в задачах химической динамики (расчет траекторий движения реагирующих систем по поверхности потенциальной энергии), в задачах межмолекулярной передачи энергии и энергетической релаксации (в этом случае эффективность передачи или релаксации определяется фурье-компонентой потенциала на частоте энергетического перехода).

Межатомные и межмолекулярные потенциалы ответственны за молекулярную организацию кристаллов и больших молекул, упаковку молекул в жидкостях, стеклах и т. д. Для этих целей нужна высокая точность потенциалов при всех расстояниях, нужны потенциалы разных взаимодействий: атом — атом, атом — несферическая молекула, молекула — молекула, молекула — ион и т. д.

Образование ван-дер-ваальсовых молекул проявляется в макросвойствах газов — оно изменяет вид  $pVT$ -диаграмм, второй вириальный коэффициент, вязкость. Эти молекулы индуцируют конденсацию газов, кристаллизацию и, по-видимому, другие фазовые переходы. Они важны в критических точках вещества, где они определяют флуктуации плотности и радиус корреляции. Все эти проблемы находятся в сфере интересов современной химической физики.

Играют ли ван-дер-ваальсовые молекулы какую-либо существенную роль в химических реакциях? На первый взгляд, ответ должен быть отрицательным, поскольку энергия связи партнера мала и часто даже меньше  $kT$ , так что столкновения с посторонними молекулами индуцируют распад ван-дер-ваальсовых молекул. Однако угловое распределение

ние продуктов реакций в молекулярных пучках однозначно свидетельствует, что многим реакциям предшествует образование промежуточного комплекса, время жизни которого больше или сравнимо с периодом его вращения ( $\geq 1$  пс) и гораздо больше длительности столкновения реагентов. К таким реакциям относятся  $\text{Cs} + \text{RbCl} \rightarrow \text{CsCl} + \text{Rb}$ ,  $\text{Cl} + \text{I}_2 \rightarrow \text{ICl} + \text{I}$ ,  $\text{D} + \text{H}_2 \rightarrow \text{DH} + \text{H}$  и др. Промежуточные комплексы в этих реакциях можно рассматривать как ван-дер-ваальсовы молекулы, поскольку вряд ли в них имеются какие-либо специфические взаимодействия помимо ван-дер-ваальсовых (например, в  $\text{D} \cdot \text{H}_2$ , в реакции  $\text{D} + \text{H}_2 \rightarrow \text{DH} + \text{H}$ ). В химической динамике считается, что такие реакции протекают через статистический комплекс (см. гл. V).

Ван-дер-ваальсовые молекулы и комплексы — два понятия, границу между которыми в общем случае провести не удается. Имеются, однако, два приближенных критерия их дифференциации — энергетический и структурный. Комплексом считается частица, в которой энергия связи партнеров превосходит  $kT$  и может достигать значительных величин; если же энергия связи меньше или сравнима с  $kT$ , такой комплекс считаю ван-дер-ваальсовой молекулой. Далее, в ван-дер-ваальсовой молекуле взаимодействия партнеров универсальны и не локализованы; на-против, в комплексе взаимодействия партнеров специфичны, локализованы и можно строго указать и доказать, какова взаимная ориентация партнеров, какими атомами или атомными группами они связываются, какие электронные орбитали они предоставляют в распоряжение друг другу при «стыковке». Для прочных комплексов (типа комплексов ионов металлов с органическими и неорганическими лигандами, входящих в сферу интересов неорганической и координационной химии) решение проблемы организации партнеров уже давно найдено. Для слабо связанных комплексов в растворах и в газах эта проблема также успешно решается методами микроволновой и лазерной спектроскопии, магнитного резонанса. Так, например, для органических радикалов и молекулярного кислорода найдены признаки их комплексообразования с органическими лигандами, основанные на магнитных свойствах комплексов и их проявлениях в магнитном резонансе (ЭПР и ЯМР), установлены структура и динамика этих комплексов.

Комплексообразование — старая, классическая проблема химической физики, современную окраску ей придают две особенности: во-первых, высокий уровень «количественности», характерный, как отмечалось выше, для всей химической физики; во-вторых, структурная определенность в организации партнеров — как они ориентированы, какие орбитали участвуют в комплексообразовании, какова топография комплекса. За структурными проблемами стоит другая, более важная функциональная проблема — как комплексообразование модифицирует электронные оболочки партнеров и изменяет их реакционную способность. Здесь химическая физика стремится к крупной цели — использовать комплексообразование как химический принцип управления реакционной способностью частиц, установить общие внутренние связи структуры и реакционной способности и обобщить их на прогностический уровень.

Особое внимание в современной химической физике уделяется комплексам возбужденных молекул — эксимерам и эксплексам. Их особенность в том, что связывание в них осуществляется лишь в возбужденном электронном состоянии одного из партнеров; в основном, невозбужденном состоянии связывание отсутствует и это состояние является диссоциативным. Интерес к этим комплексам частично связан с исследованием путей энергетической релаксации, но главный интерес кроется в эксимерных лазерах, в которых благодаря опустошению нижнего уровня (из-за того, что он является диссоциативным) снижается порог и достигается высокая мощность генерации.

**Кластеры.** Этим именем объединяют широкий набор частиц, содержащих от нескольких атомов или молекул до нескольких десятков или сотен, например  $(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $\text{Cu}_n$ ,  $\text{Na}_n$ ,  $\text{Na}_n^+$ ,  $\text{Ag}_n$ ,  $(\text{OCS})_n$ ,  $\text{Cu}_n^+$ ,  $(\text{NH}_3)_n$ ,  $\text{Bi}_n$ ,  $(\text{CO}_2)_n$ ,  $(\text{H}_2)_n$ ,  $\text{K}_n$ ,  $\text{Mg}_n$ ,  $\text{Pt}_n$ ,  $\text{Al}_n$ ,  $(\text{H}_2\text{O})_n(\text{NH}_3)_m\text{H}^+$ ,  $\text{He}_n$ ,  $(\text{N}_2)_n(\text{NO})_m$ ,

$\text{Hg}_n^+$ ,  $\text{K}_n$ ,  $\text{Xe}_n$ ,  $\text{In}_n$ ,  $\text{Cu}_n\text{Be}_m^+$ ,  $\text{Pt}_{38}(\text{CO})_{44}$  и т. д., где  $n$  и  $m$  изменяются от нескольких единиц до 1–2 десятков, а для некоторых кластеров — до нескольких десятков и даже сотен. Кластеры бывают атомные, молекулярные (составленные из атомов или молекул), смешанные — атомно-молекулярные, нейтральные или заряженные. Они получаются и исследуются в газах (например, в потоках, расширяющихся со сверхзвуковыми скоростями), в каналах цеолитов (так получен кластер  $\text{In}_8$ ), в твердых матрицах (например, в твердом аргоне или ксеноне). На рис. 1 показан состав газовых кластеров, образуемых иодом в смеси гелия с неоном; наглядно видно структурное многообразие этих частиц. Они различаются и по составу, и по свойствам, и по природе сил, удерживающих частицы в кластере.

Кластеры в химии являются сравнительно новыми частицами и появление их обязано успехам элементоорганической и металлоганической химии в первую очередь, а также химической физики (для атомных

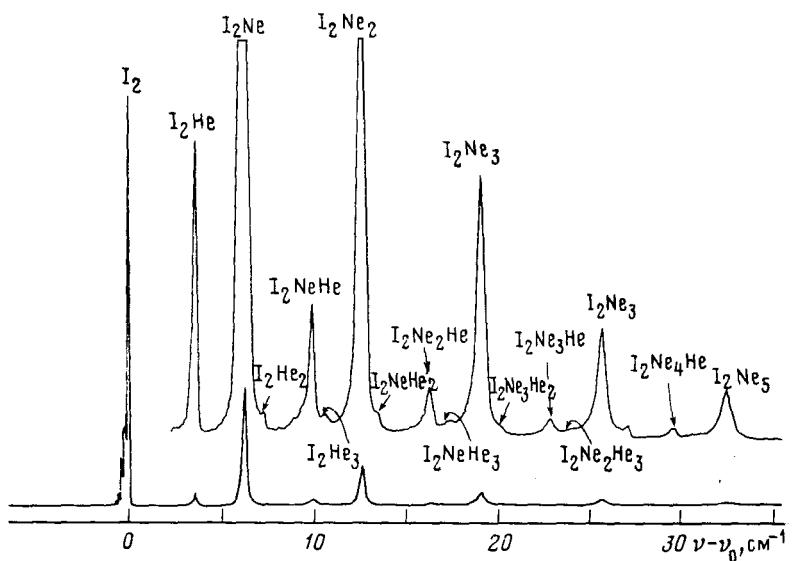


Рис. 1. Спектр возбуждения флуоресценции расширяющегося со сверхзвуковой скоростью потока паров иода в смеси гелия с неоном; показано отнесение линий к кластерам разного состава;  $\nu_0 = 17982 \text{ см}^{-1}$

и молекулярных кластеров). В настоящее время методам получения кластеров, их свойствам и структуре посвящается огромное количество работ. Отчетливо осознается их роль в физике конденсации, испарения, кристаллизации, где они являются предшественниками новой фазы, своеобразной «протофазой». Но наибольший интерес связан с химией этих частиц, их реакционной способностью, их катализитическим «потенциалом» и их прямым использованием в химическом материаловедении.

Интересы химической физики сосредоточены на структуре и свойствах этих частиц, их спектроскопии, энергетике, динамике, стабильности и условиях существования. При этом уровень «количественности» здесь не хуже, чем для индивидуальных частиц. Так, например, известно, что кластер  $\text{Cu}_3$  является треугольной ян-тэллеровской молекулой с барьером псевдовращения  $111 \text{ см}^{-1}$ , который чуть меньше энергии нулевых колебаний ( $118 \text{ см}^{-1}$ ), частота симметричных колебаний  $269,5 \text{ см}^{-1}$ ; известны электронные состояния этого кластера, частоты и интенсивности электронных переходов, геометрия и т. д. Кластеры  $\text{Xe}_n$ , как показано временным-пролетной масс-спектрометрией, имеют предпочтительно икосаэдрическую структуру с максимумами стабильности при некоторых координационных числах максимально плотной упаковки («магические» числа  $n=13, 19, 55, 147$ ).

Но главная, фундаментальная проблема (с нее мы начали этот раздел о малых коллективах) — как свойства индивидуальных частиц при объединении эволюционируют в свойства вещества, в свойства новой фазы. Это проблема эволюции количества в качество, она интенсивно разрабатывается в двух аспектах — в структурно-физическом и чисто химическом.

В структурно-физическом плане устанавливается зависимость от размера кластера его структуры, физических параметров и свойств: симметрии и типа решетки, межатомных расстояний, частот и амплитуд колебаний, энергий связей, потенциалов ионизации, температур Дебая, теплопроводности, диэлектрической проницаемости, а для металлических кластеров еще и уровня Ферми, спиновой и зарядовой плотности и их распределения по объему кластера, электрического сопротивления, намагниченности и т. д.

Вот несколько примеров, иллюстрирующих уровень решения структурных «кластерных» задач. Среди заряженных кластеров молекулярного водорода  $(H_2)_n^+$ , полученных фотоионизацией нейтральных кластеров  $(H_2)_n$ , детектировались только нечетные ионы  $H_{2n-1}^+$ , но не были обнаружены четные ионы. На основании экспериментов и расчетов сделан вывод, что нечетные кластеры имеют в центре каркас иона-треугольника  $H_3^+$ , окруженного молекулами водорода. Адиабатический потенциал ионизации молекулы воды, ее димера и льда изменяется в последовательности 12,6; 11,1 и 8,8 эВ, т. е. изменение потенциала при объединении в димер составляет  $\sim 40\%$  от общего его изменения при переходе от изолированной молекулы к веществу (льду). Это справедливо также и для вертикального потенциала и означает, что наиболее сильные изменения свойств происходят при ассоциации первых двух-трех молекул. Напротив, потенциал ионизации кластеров  $Na_n$  уменьшается медленно с ростом  $n$ , причем это падение сопровождается осцилляциями; четные члены ряда имеют более высокий потенциал, чем нечетные, но даже для кластера  $Na_{14}$  потенциал ионизации все еще превосходит (и значительно — в полтора раза) работу выхода для металлического натрия. В кластерах  $Ag_n$  признаки перехода от молекулярных свойств к металлическим появляются уже при  $n=6$  (они обнаруживаются в электронных спектрах по возбуждению поверхностных плазмонов, характерных для металлического состояния), а при  $n=10-15$  кластер становится чисто металлическим.

Кластер  $Fe_{15}$  имеет средний магнитный момент  $2,2\mu_B$  на атом, а у металла эта величина составляет  $2,7\mu_B$ . Теоретические оценки дают следующее распределение магнитного момента по объему:  $1,1\mu_B$  для центрального атома,  $2,7\mu_B$  для каждого из 8 первых соседей и  $2,8\mu_B$  для каждого из 6 соседей второго «эшелона». Электроны также распределены неравномерно: центральный атом кластера имеет на 1,27 электрона больше, чем поверхностные атомы. По ряду свойств (структура электронного спектра, магнетизм) кластер  $Fe_{15}$  уже достаточно близок к металлическому железу, хотя некоторые отличия от металла наблюдаются даже для кластеров  $Fe_n$  с  $n>15$ .

Кластер  $Cr_{15}$  имеет магнитный момент (в отличие от металла, который антиферромагнитен), и он распределяется по объему следующим образом:  $-0,7\mu_B$  на центральном атоме,  $+4,1\mu_B$  на первых соседях и  $-3,4\mu_B$  на вторых. В металлическом хроме магнитный момент каждого атома равен  $0,7\mu_B$ , т. е. магнитное состояние центрального атома в  $Cr_{15}$  такое же, как и в металле, а суммарный магнитный момент кластера обусловлен магнетизмом поверхностных атомов (неравенством магнитных моментов первой и второй сфер).

Структурно-физические исследования охватывают все типы кластеров — атомных, молекулярных, чисто металлических, металлорганических, ядро которых состоит из атомов металла, а обрамление составляют органические группы. Особого внимания среди них заслуживают кластеры в биомолекулах (например, в нитрогеназе, ферридохине), где они ответственны за функционирование этих биомолекул.

Теперь обсудим химическое поведение кластеров (напомним — в связи с эволюцией количества в качестве). Идею «химического» подхода покажем на примере реакции переноса протона. В кластере  $(HA)B_n$  молекула кислоты HA объединена с  $n$  молекулами основания B. Перенос протона от HA к B по реакции  $(HA)B \rightarrow A^-(H^+B_n)$  детектируется по появлению аниона  $A^-$ . Спрашивается, зависит ли эта реакция от  $n$  и есть ли пороговое значение  $n$ , с которого она стартует. Такого типа эксперименты выполнены с помощью лазерной спектроскопии. В кластерах  $\alpha$ -нафтола (HA) с аммиаком (B) возбуждается HA в синглетное состояние  $S_1$ .  $\alpha$ -Нафтол в основном состоянии — слабая кислота с  $pK_a=9,4$ , в возбужденном  $S_1$ -состоянии это кислота сильная с  $pK_a=0,5$ . Перенос протона в кластере  $(HA)B_n$  не происходит при  $n=1-3$  (анион  $A^-$  не образуется). Протон переносится лишь в кластерах с  $n \geq 4$ . В случае  $\beta$ -нафтола, для которого в возбужденном  $S_1$ -состоянии  $pK_a=2,8$ , эта же реакция происходит лишь в кластерах с  $n \geq 10$ . В кластерах  $(HA) \cdot (H_2O)_n$  с  $\alpha$ -нафтолом в  $S_1$ -состоянии перенос протона детектируется лишь при  $n \geq 20$ . Таким образом, вопрос о том, когда кластер приобретает свойства «фазы», имеет четкий ответ, но он пока не является общим. В приведенных выше примерах пороговое значение  $n$  зависит от силы кислоты и основания — чем сильнее и кислота, и основание, тем раньше кластер обнаруживает «фазовые» признаки.

С этой же целью широко исследуются ионно-молекулярные превращения в кластерах  $(H_2O)_nH^+$ ,  $(NH_3)_nH^+$ ,  $(CH_3OH)_nH^+$ ,  $(CH_3COCH_3)_nH^+$ ,  $(CH_3X)_n^+$  [ $X=F, Cl, Br, I$ ], а также в смешанных кластерах  $(CH_3X)_n^+(CO)_m$ ,  $(CH_3X)_n^+(N_2)_m$ ,  $(CH_3COCH_3)_n^+(CH_3OCH_3)_m$  и т. д. Смысл этих работ — найти особенности ионно-молекулярных (радикальных, нуклеофильных, электрофильных) реакций в таких малых коллективах и перебросить мосты между этими реакциями в газах и в жидкостях, установить, как закономерности газофазных реакций трансформируются в закономерности жидкофазных процессов, при каких размерах кластер начинает имитировать жидкую или твердую фазу.

Ответы на эти вопросы представляют особый интерес для катализа — и гомогенного, и гетерогенного. Это проблема молекулярной организации — как нужно «устроить» атомы на поверхности катализатора, сколько их должно быть в кластере, чтобы обеспечить активацию заданных молекул и катализ определенных, селективных превращений. Например, катализическая активность металлических газофазных кластеров  $Nb_x$  в дегидрогенизации бензола имеет пороговый характер: она появляется при  $x \geq 4$ , достигает максимума при  $x=5,6$  и 11, однако при  $x=8$  и 10 она оказывается низкой. Кластеры  $Nb_8$  и  $Nb_{10}$  имеют также низкую активность в реакциях с  $H_2$  и  $N_2$  и выделяются среди других кластеров высоким потенциалом ионизации.

Известно, что молекулярный водород диссоциирует при адсорбции на металлах Ni и Co. Расчет, однако, показал, что при взаимодействии атомов Ni и Co или  $Ni_3$  и  $Co_3$  в линейной конфигурации с водородом диссоциации не происходит. Лишь треугольные кластеры  $Ni_3$  и  $Co_3$ , а также кластер  $Ni_{13}$  обеспечивают диссоциацию. Таким образом, трехатомный кластер симметрии  $C_{3v}$  является минимальным, «пороговым» элементом структуры, обеспечивающим, например, катализ гидрогенизации.

Общего решения проблемы эволюции количества в качестве пока нет — ни в структурно-физическом, ни в химическом аспекте, но пути решения уже найдены и продвижение по этим путям — одно из важнейших направлений химической физики.

Особо следует отметить химическую физику металлических кластеров в связи с широкими перспективами этих кластеров в материаловедении и использовании в опто- и микроэлектронике (светофильтры, приемники излучения, солнечные батареи, композиционные материалы, аморфные металлы, новые типы ферритов и т. д.).

К малым коллективам следует отнести также изолированные макромолекулы. В круг интересов химической физики входит статистика макромолекул, потенциалы внутреннего вращения, стереохимия, оптическая

изомерия, форма макромолекул и соотношение хаоса и порядка в их организации (клубки, спирали, линейные цепи и т. д.), взаимодействие макромолекул (проницаемость и перепутывание клубков, кристаллизация, комплексообразование и связывание макромолекул, в том числе с твердыми поверхностями), «фазовые» переходы в изолированных макромолекулах (типа спираль — клубок) и т. д. Исследования структуры и динамики макромолекул нацелены на понимание принципов организации макромолекул в блочных полимерах, в смесях, в композиционных материалах и на разработку способов управления их организацией. Эти задачи важны для обеспечения упругости и прочности полимерных материалов, их реологии, для создания новых материалов, и здесь химическая физика смыкается с молекулярной физикой макромолекул.

### 3. Большие коллективы

Исследование структуры жидкостей и твердых тел — аморфных и кристаллических, индивидуальных компонентов и растворов, является традиционным занятием химической физики. Теории жидкостей и твердых тел (классические, полуклассические и квантовые, статистические и динамические), ближний и дальний порядок, динамика и фононный спектр кристаллов, функция распределения, компьютерное моделирование структуры и динамики — это далеко не полный перечень традиционных вопросов. Такие же вопросы ставятся при исследовании дисперсных систем — супензий, пористых тел, эмульсий, аэрозолей и т. д.

Однако постепенно акценты смешаются к менее традиционным проблемам, из которых наибольшее внимание уделяется структуре молекулярно-организованных систем и структуре дефектов и дефектных тел. Тонкие пленки, адсорбционные слои, межфазные границы, жидкокристаллические образования, клатраты, «усы», моно- и бислойные мембранны, мицеллы, слоистые структуры, интеркаляты, пленки Лэнгмюра — Блоджетт — примеры неидеально организованных структур (в отличие от кристаллов с их идеальной организацией). Структура этих систем, их термодинамика, определение условий их существования и устойчивости, поведение их в различных внешних полях (электрических, механических, магнитных, акустических) — исследование этих вопросов нацелено на освоение принципов молекулярной организации этих систем, разработку способов управления их организацией и прогнозирование многообразных и полезных функций этих систем.

Другой современный акцент в структурной химической физике — расширяющийся интерес к дефектам: примесным центрам, дислокациям, вакансиям, молекулярным полостям, локальным неоднородностям. Для анализа дефектов, их природы, структуры и кристаллографической обстановки в окрестности дефектов, симметрии и амплитуды искажений наряду с традиционными структурными методами используются новые методы химической физики — магнитный резонанс высокого разрешения, анигиляция позитрона и позитрония, химия мюония. Для дефектов, как и для изолированных частиц, характерен высокий уровень «количественности». Например, радиационный дефект в ацетате цинка — радикал  $\text{CH}_2\text{CO}_2(\text{Zn})$ , в котором группа  $\text{CH}_2$  совершает полные повороты (прыжки) вокруг связи  $\text{CH}_2-\text{CO}_2$  с барьером 18,4 кДж/моль, а торсионные колебания происходят с энергией 6,7 кДж/моль. Такой уровень точности типичен для характеристики и других кристаллических дефектов.

Серьезное значение для материаловедения имеет диагностика структурных неоднородностей и локальной кластеризации; разрабатываются методы неразрушающей диагностики. Так, в аморфном кремнии (значение этого материала общеизвестно) методом ЯМР обнаружена локализация остаточных связей  $\text{Si}-\text{H}$  кластерного типа. По рассеянию нейтронов под малыми углами в металлическом железе найдены атомные агрегаты, соответствующие кластерам  $\text{Fe}_n$  с  $n \approx 45$ , в которых спиновая «ферромагнитная» корреляция сохраняется при температурах, превы-

шающих макроскопическую температуру Кюри на  $80^{\circ}$ , т. е. локальная температура Кюри значительно выше средней.

Растет интерес к двум крайностям — к совершенно идеальным, бездефектным структурам и к сильно дефектным; последнее связано с необычными эффектами и необычным поведением веществ в условиях сдвиговых деформаций под давлением. В частности, имеются данные о появлении сильного парамагнетизма в деформированных диамагнитных металлах, есть даже указание (нуждающееся в проверке) о появлении ферромагнетизма в сильно дефектном  $\text{NaCl}$ .

Структурная химическая физика имеет очевидные цели: она «работает» на материаловедение — крупную и самую актуальную область современной техники, разрабатывает принципы организации вещества в заданные структуры, принципы управления структурой с целью создания материалов новых поколений с прогнозируемым функциональным назначением. От структуры к свойствам и функции — это наиболее надежная стратегия современного материаловедения, на основе которой достигнуты уже значительные успехи: получены новые поверхностно-активные вещества для крупномасштабной очистки поверхности моря от нефтяных загрязнений, сверхпроводящая керамика, органические металлы и ферромагнетики и т. д.

\* \* \*

Структура индивидуальных химических частиц и их коллективов — больших и малых — относится к разряду классических проблем химической физики. Современная химическая физика, решая по-прежнему эту проблему, главное внимание, приоритетность уделяет все-таки динамическим проблемам, которые можно в первом приближении сгруппировать в «четыре динамики»:

- 1) молекулярную динамику, т. е. динамику движений и перемещений частиц;
- 2) энергетическую динамику, характеризующую временную эволюцию энергии в изолированных молекулах и их коллективах (миграцию, преобразование, релаксацию энергии);
- 3) химическую динамику, т. е. временное развитие химического взаимодействия частиц (включая химическую кинетику как метод диагностики механизмов химических реакций);
- 4) спиновую динамику, т. е. динамику населенности и эволюции спиновых состояний реагирующих частиц.

### III. МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ

Ответственное место молекулярной динамики в химической физике определяется следующими обстоятельствами. Во-первых, молекулярные движения обеспечивают временную модуляцию межмолекулярных потенциалов, т. е. создают шум возмущений — случайный («белый») или коррелированный. Фурье-спектр этого шума определяет энергетическую динамику молекул (передача энергии и тушение возбужденных состояний, энергетическая накачка и релаксация). Молекулярные движения модулируют и магнитные взаимодействия, поэтому они ответственны за спиновую динамику и магнитную релаксацию.

Во-вторых, молекулярная динамика обеспечивает контакт и взаимную ориентацию реагирующих частиц, их комфортную «микроорганизацию» в переходном состоянии реакции — причем не только для диффузионно-контролируемых реакций (это очевидно и даже тривиально), но и для реакций, протекающих в кинетическом режиме (особенно в твердых телях, см. гл. V).

В-третьих, молекулярная динамика — путь к молекулярной организации; не случайно оба эти понятия рассматриваются здесь вместе, в одной главе. Нельзя сказать, что молекулярная организация является функцией только молекулярной динамики, что только динамика организует структуры. Молекулярная организация определяется в первую оче-

рель термодинамикой, ее законами. Однако среди молекулярно-организованных систем (включая биомолекулы) большое место занимают неравновесные (они-то представляют, как правило, наибольший интерес), и их образование, стабильность и, что еще важнее, их функционирование определяется молекулярной динамикой.

Наконец, самое важное — динамика трансляционных, вращательных, ориентационных движений структурных элементов веществ и материалов (электрических и магнитных диполей, электронов и ионов, молекулярных фрагментов) определяет свойства материалов — механическую прочность, упругость и пластичность, реологию, электропроводность, магнетизм, диэлектрическую прочность и т. д.

## 1. Молекулярная динамика

Теоретические пути анализа молекулярной динамики так же разнообразны, как и экспериментальные. Задача теории — найти способы корректного описания диффузии, установить связь «микроскопической» динамики с транспортными макропроприями среды и в конечном счете дать теории прогностическую силу. Для ее решения разработан ряд подходов. Коэффициент самодиффузии  $D$  выражается через автокорреляционную функцию скорости  $z(t) = \langle u_x(t) \cdot u_x(0) \rangle$ , где  $u_x$  —  $x$ -компоненты скорости избранной частицы; в свою очередь функция  $z(t)$  связана с радиальной функцией распределения и частотами гармонических осцилляций данной частицы в среде. Ее детальное поведение исследуется расчетными методами молекулярной динамики, основанными на синтезе траекторий движения частиц путем численного интегрирования классических уравнений движения. Сравнением теоретических и экспериментальных значений  $D$  оценивается справедливость приближений в выборе параметров и функции  $z(t)$ . При небольших плотностях среды  $z(t)$  спадает как  $t^{-3/2}$ , при больших плотностях ее поведение сложное, осциллирующее, и аналитические прогнозы затруднены.

Традиционной проблемой является динамика броуновской частицы (т. е. большой и тяжелой частицы, помещенной в среду, составленную малыми и легкими частицами). Такая частица не реагирует на отдельные удары молекул среды, ее динамика управляет случайными флуктуациями сил, действующих на ее поверхность. Уравнение движения имеет классический вид второго закона Ньютона:

$$\dot{m} = F[t, u(t')]$$

где скорость  $u$  и сила  $F$  в момент времени  $t$  зависят также от скорости  $u(t')$  в предыдущий момент времени  $t'$ . В зависимости от того, существует ли корреляция прошлого с настоящим (т. е. корреляция  $t'$  с  $t$ ) и каков вид ее, решения имеют разный вид. Поиск этих решений при разных уровнях корреляций и сравнение их предсказаний с экспериментальной реальностью и есть по существу то, над чем работает теория.

Если характеристическое время флуктуаций  $F$  мало в сравнении с временем затухания скорости, то  $F$  зависит только от  $u(t)$  и отсутствует корреляция прошлого с настоящим. Эта ситуация описывается известным простым уравнением Ланжевена, в котором рассчитывается сила и коэффициент трения. Опять эта задача решается на разных уровнях приближений для автокорреляционной функции скорости и силы, для распределения начальных скоростей  $u_0$  и т. д. В одном из приближений ( $u$  мало, жидкость несжимаема) получается, в частности, известное соотношение Стокса — Эйнштейна. При больших скоростях характеристическое время затухания скорости  $\sim 10^{-13}$  с, т. е. имеет такой же порядок, как и время прохождения звуковой волной межмолекулярного расстояния. Тогда приближение Стокса не работает и необходимо учитывать упругие свойства среды и высокочастотный спектр упругих колебаний: это известное приближение Цванцига — Биксона.

Простое уравнение Ланжевена предсказывает экспоненциальный спад автокорреляционной функции скорости, что не соответствует истине;

это означает, что нельзя пренебречь корреляцией  $t$  и  $t'$ . Уравнение, учитывающее корреляцию прошлого с настоящим, известно как обобщенное уравнение Ланжевена, в которое входит корреляционная функция времени — функция памяти. Она учитывает то обстоятельство, что рассматриваемая частица при движении создает в момент  $t'$  возмущение, которое распространяется во времени и к моменту  $t$  возвращается к своему источнику. Выбор функции памяти, ее различные аппроксимации и решения с этими функциями обобщенного уравнения Ланжевена — одно из развивающихся направлений теории.

Другое направление — развитие кинетической теории, в которой рассчитывается плотность вероятности в фазовом пространстве координат и скоростей и ее временная эволюция. Эта плотность учитывает корреляцию скорости и момента количества движения. В случае частых, но слабых, «мягких» столкновений движение частицы описывается известным уравнением Фоккера — Планка, решения которого получаются и анализируются на разных уровнях приближений и начальных условий. В случае редких и сильных столкновений с передачей большого момента движение описывается уравнением Больцмана (если принимается, что отсутствует корреляция по координатам и скоростям между броуновской частицей и частицами среды) или уравнением Энскога, если сохраняется пространственная корреляция.

Простое уравнение Ланжевена и уравнение Фоккера — Планка описывают поведение больших частиц, случайно флюкутирующая движущая сила для которых создается частыми и слабыми ударами частиц среды. Уравнения Больцмана — Энскога описывают другую предельную ситуацию редких и сильных парных столкновений, без всякой корреляции между ними. В реальной ситуации теория не может игнорировать динамическую корреляцию между столкновениями, и в этом смысле обобщенное уравнение Ланжевена с его функцией памяти наиболее адекватно реализму. Трудность, однако, в том, что эффекты памяти и корреляция прошлого с настоящим учитываются полуэмпирически, с выбранными функциями памяти. Получить эти функции *ab initio*, из первых принципов — трудная и нерешенная часть проблемы многих тел. Поэтому задачей теоретической молекулярной динамики остается установление мостов между динамикой индивидуального столкновения и долговременным динамическим поведением частицы.

На уровне рассмотренных теоретических подходов решаются задачи броуновского движения разной размерности — одномерного, двумерного, трехмерного — для описания поведения частиц в узких каналах и пористых средах, на поверхностях, в тонких пленках и мембранах, в жидкостях и твердых телах. Много работ посвящено динамике пар и расчету вероятности их реакции или аннигиляции; эта задача особенно актуальна для радикальных пар — нейтральных и заряженных, с учетом спиновой эволюции и без нее, с учетом акцептирования и распада радикалов или без него, с неограниченной диффузией и с диффузией, ограниченной замкнутым объемом с поглощающими или отражающими стенками. Решения используются в фотохимии, в химической физике магнитно-спиновых эффектов.

Обобщенное уравнение Ланжевена решается в различных вариантах, с разными функциями памяти, имеются его классические и квантовые решения. Динамические задачи решаются для разных межмолекулярных потенциалов, анализируются эффекты анизотропии потенциала, вклад притяжения и отталкивания, роль короткодействующей и дальнодействующей части потенциала, его кулоновской и обменной ветвей. Многие задачи связаны с коллективной динамикой кристаллических решеток, сеток, жидких кристаллов, мембран и с динамическим поведением квазичастиц — фононов, солитонов, магнонов, плазмонов, экситонов. Часто теоретические задачи молекулярной динамики стыкуются с задачами смежных областей физики — теории упругости и релаксации, пластической деформации, теплопроводности, реологии.

Экспериментальные исследования молекулярной динамики почти безграничны; они относятся к транспорту молекул в жидкостях, атомов в металлах и сплавах, дрейфу электронов и ионов в полупроводниках, жидких и твердых электролитах, диффузии в пористых, микрогетерогенных и молекулярно-организованных системах (мицеллы, кластеры, адсорбционные слои, мембранны, пленки Лэнгмюра — Блоджетт). Значительное место занимают работы по динамике фазообразования, особенно на ранних этапах этого процесса в предкритических условиях и в критических точках, динамике агрегации, коагуляции, кластеризации.

Самостоятельное направление связано с динамикой макромолекул — синтетических и биологических: конформационная динамика нейтральных молекул и полиэлектролитов, кинетика переходов спираль — клубок, «дыхание» макромолекулярных клубков, динамика перепутывания и распутывания клубков, расплетания спиралей, связывания с субстратами, локальная динамика сегментов и «макродиффузия» больших молекул и т. д. Все эти вопросы прямо относятся к полимерному материаловедению, к проблемам физики и механики полимерных материалов, а для биомолекул — к проблемам их функционирования (синтез белков, ДНК, РНК, ферментный катализ, мышечное сокращение, проницаемость мембран, биоэнергетика, иммунологическое распознавание).

Поверхностная диффузия — важный раздел динамики, связанный с проблемами роста и совершенства кристаллов, эпитаксиальных слоев и пленок, с проблемами адсорбции и гетерогенного катализа. Значительные успехи в этой области обеспечила ионно-полевая микроскопия поверхности, позволяющая наблюдать одиночные атомы и следить за событиями с их участием. Так, коэффициент диффузии  $V_A$  на  $W$  изменяется на несколько порядков на разных плоскостях, энергии активации диффузии на плоскостях (110), (111) и (112) резко различаются: 5,0; 11,5 и 17,5 ккал/моль соответственно. На гранецентрированной решетке  $Rh$  его атомы на плоскости (111) мигрируют уже при 55 К, а на плоскости (110) они начинают двигаться лишь при 300 К. Энергии активации диффузии тоже сильно различаются:  $\epsilon(111)=3,6$ ;  $\epsilon(311)=12,4$ ;  $\epsilon(110)=13,9$ ;  $\epsilon(100)=20,2$  ккал/моль. При этом все различие в скоростях определяется энергетикой, вклад энтропийной составляющей постоянен. На гофрированных поверхностях (типа (110), (311), (331)) диффузия направлена строго вдоль определенных поверхностных каналов — «ущелий» потенциальной энергии. Таковы же свойства самодиффузии  $Pt$  и  $W$ .

На поверхностях объемноцентрированных решеток появляются новые закономерности в диффузии; в частности, вдоль некоторых плоскостей (например,  $Rh$  (111)) диффузионное поведение пары атомов отличается от поведения одиночного атома, т. е. появляется коррелированное движение и оно ставит новые вопросы о соотношении индивидуальных и коллективных движений и их вкладе в диффузию. Парами движутся атомы  $W$ ,  $Re$ ,  $Ir$  на  $W$  (211); на  $W$  (110) движутся кластеры  $Pt_2$ ,  $Pt_3$ ,  $Pt_4$  (и они линейны), причем перемещение осуществляется как одноатомные последовательные прыжки с сохранением корреляции в парах и кластерах.

Поверхностная двумерная динамика — активно развивающаяся область химической физики. Она относится не только к твердым поверхностям, но и к мономолекулярным пленкам на жидкостях (латеральная диффузия), к мембранам и другим двумерным системам. Главный интерес здесь — как закономерности двумерной динамики связаны с атомной структурой плоскостей, с молекулярной организацией двумерных систем, их термодинамикой и структурой.

Для исследования молекулярной динамики используются великолепные физические методы: рэлеевское и комбинационное рассеяние света, акустическая и магнитная релаксация, анигилия позитронов и позитрония, когерентное и некогерентное рассеяние холодных нейтронов, методы лазерной пикосекундной и фемтосекундной спектроскопии, а также методы математического моделирования молекулярной динамики. Особого внимания заслуживает лазерная пикосекундная голограмия. Идея

этого метода — оптическая генерация короткоживущей голограммической решетки в жидкости или в твердом теле и последующее наблюдение динамики «расплывания» этой решетки. Голограммическая решетка создается пропусканием через жидкость или кристалл двух совпадающих по времени пикосекундных импульсов, скрещивающихся в образце под углом  $\theta$ . Их интерференция создает в образце голограммическую решетку с постоянной  $d = \lambda/2\sin(\theta/2)$ , где  $\lambda$  — длина волны лазерного излучения, генерирующего решетку. Причинами возникновения голограммической решетки являются образование электронно-возбужденных состояний, возбуждение внутримолекулярных колебаний, генерация акустических волн (фононов). Независимо от конкретной причины, голограммическая решетка есть пространственно-периодическое изменение коэффициента преломления. Такая решетка со временем «расплывается» за счет молекулярной диффузии, релаксации энергии или затухания волн, а динамика расплывания детектируется пробным запаздывающим лазерным лучом, который испытывает дифракцию на голограммической решетке. Интенсивность дифракции как функция запаздывания пробного луча определяет кинетику расплывания решетки в пикосекундном масштабе. Из временной зависимости можно получать характеристические времена расплывания, а из частотной зависимости (поскольку  $d$  зависит от  $\lambda$ ) — пространственный масштаб динамических процессов, ответственных за расплывание голограммической решетки и пространственное усреднение коэффициента преломления.

Таким способом исследуется транспорт возбужденных молекул, их энергетическая релаксация, перенос энергии (времена и расстояния переноса), генерация и детектирование когерентных акустических фононов в кристаллах, скорость их распространения вдоль разных кристаллографических осей, наблюдение колебательных обертонаов, измерение упругих и фотоупругих констант кристаллов. Метод можно использовать как метод неразрушающего контроля оптических материалов (в том числе волокон) и анализа динамики мембран, жидких кристаллов, аморфных тел.

## 2. Молекулярная организация

Новой особенностью современной химической физики стал устойчивый интерес к молекулярно-организованным системам. Молекулярная и надмолекулярная организация ансамблей частиц является важным принципом управления химическими процессами и крупным резервом химической технологии и материаловедения. Пока этот принцип слабо разработан и освоен, однако потенциал его исключительно велик и есть основания утверждать, что в будущем «организованная» химия займет ведущее место в технологии и материаловедении.

Работы в этом направлении настолько широки, что дать их полный анализ невозможно. Даже беглое перечисление выбранных примеров дает представление о масштабах этой работы на всех уровнях — от молекулярного до макроскопического, супермолекулярного. Организация молекул в комплексы, включение их в клатраты и мицеллы, иммобилизация, создание организованных систем, имитирующих биохимические (биомиметические системы), молекулярная организация активных центров в металлоферментах (нитрогеназа, ферридооксин), кластеры, интеркаляты и слоистые структуры — это лишь ограниченный ряд примеров организации на молекулярном уровне. Конформационная организация макромолекул (спираль, клубок, вытянутая цепь и их сочетания) определяет их упаковку в полимерных материалах и задает физико-механические свойства волокон, блочных и регулярных сополимеров, смесевых композиций: проблема состоит в том, какими путями это достигается, как устроены мосты между организацией и свойствами, как управлять их взаимосвязями.

Особое место принадлежит конформационной динамике, комплексообразованию и молекулярной организации полиэлектролитов, открывших крупные перспективы в создании нового поколения иммуногенов и

вакцин, в которых удается обойти даже генетический контроль иммунной реакции, т. е. удается заставить работать только В-лимфоциты, минуя Т-лимфоциты, ответственные за генетические запреты иммуногенеза.

Фазовая организация и фазовые переходы — традиционные физико-химические проблемы, еще очень далекие от разрешения. Пример: известно, что в структуре простых жидкостей имеется ближний порядок, в организации которого преобладают атомные конфигурации с элементами симметрии нечетного, пятого порядка, а в кристаллической решетке, как бы мала она ни была, должны быть элементы симметрии только четных порядков; понимание перехода жидкость — кристалл с перестройкой симметрии практически отсутствует.

Как из межмолекулярных потенциалов предсказать кривую плавления,  $pVT$ -диаграмму, термодинамику фазового перехода, каков микроскопический механизм кристаллизации; какие факторы управляют кристаллизацией, переохлаждением, стеклованием; каковы механизмы фазовых переходов 1-го и 2-го рода и связь их с потенциалами ближнего и дальнего порядка, каков вклад индивидуальной и коллективной молекулярной динамики в фазовые переходы, как создается и развивается фазовая микрогетерогенность — ответы на эти вопросы имеют фундаментальное значение для создания материалов с регулируемой структурой, с заданным сочетанием упругих и пластических свойств и т. д.

Например, большое внимание привлекает структура и организация (и молекулярная, и спиновая, магнитная) твердого кислорода. Экспериментально установлено существование нескольких фаз в твердом  $O_2$ , определены области их устойчивости и магнитные свойства:  $\gamma$ -фаза — парамагнитная, ориентационно разупорядоченная;  $\beta$ -фаза — антиферромагнитная, с дальним ориентационным порядком, с осями молекул, параллельными винтовой си  $C_2$ ,  $\alpha$ -фаза — антиферромагнитная, с двумя зеркальными магнитными подрешетками, моноклинная. Теоретический анализ решеток с учетом магнитной части потенциала и гейзенберговского обменного спин-спинового притяжения предсказал новые устойчивые фазы с необычными магнитными свойствами. Значение этих работ — не только в прогнозе новых магнитных фаз твердого  $O_2$ ; гораздо важнее, что на этом примере отрабатываются принципы молекулярной и спиновой организации, которая обеспечивает заданные магнитные свойства. Эти принципы важны также при создании органических ферромагнетиков, органических полупроводников, металлов и сверхпроводников, ферромагнитных сплавов, стекол, различных керамик (включая сверхпроводящие).

Еще разнообразнее фазы и фазовые переходы в двумерных системах, в частности, в адсорбированных слоях. Здесь важны способы организации частиц на поверхности, реорганизация двумерной структуры в трехмерную и обратно, переходы порядок — беспорядок (плавление — кристаллизация), распад на домены и кластеры, динамика поверхностной миграции доменов, соответствие или несоответствие между организацией адсорбционных слоев и структурой решетки твердого тела (соразмерные и несоразмерные фазы).

Для целей исследования организации и динамики двумерного решеточного газа, фазовых состояний и переходов используются многие физические методы, в том числе дифракция медленных электронов и оптическая генерация второй гармоники. Например, по дифракции электронов установлено, что на Ni (111) адсорбированный водород образует упорядоченную двумерную фазу при заполнениях 0,3—0,5 и при температуре ниже 250 К; при других заполнениях и при  $T > 250$  К адсорбированный слой беспорядочен, неорганизован.

Интерес к двумерной организации нацелен на адсорбцию и адсорбенты, на гетерогенный катализ и катализаторы; но есть и другая цель — создание поверхностных слоев с особыми свойствами путем внедрения атомов в верхние слои решетки. Например, при бомбардировке слоя Au на кремний ионами  $Ag^+$  (100 кэВ) создается смешанный слой Au/Si и образуется интерметаллид  $Al_3Si$ . Это неравновесная, метаста-

бильная фаза, которая в равновесных условиях не существует. При бомбардировке фосфатов титана и циркония ионами  $Ar^+$  поверхностные слои обедняются атомами кислорода и фосфора, которые загоняются в нижние «этажи» решетки.

Как вышибаются атомы при ударе иона, как встремляются при этом электронные оболочки и теряется энергия и импульс, каковы вторичные реакции горячих атомов и электронов мишени, как реорганизуются атомные слои решетки — вопросы, которые входят в круг интересов химической физики. Организация и реорганизация поверхностных слоев твердых тел методами ионной имплантации, плазменной и лазерной «микрохирургии» — перспективный путь модификации поверхности, придания особых механических, антикоррозионных, магнитных, электрохимических, электрофизических, фоточувствительных свойств, и это главный стимул исследований в этой области химической физики.

Большое число химических и физико-химических процессов на межфазных границах и атомно-молекулярная организация на этих границах связана с их функционированием. Оптическая генерация второй гармоники, как известно, создается в нецентросимметричных кристаллах. Но оптическая нелинейность второго порядка возникает и на границе двух центросимметричных сред, если в пограничном (интерфейсном) слое происходит разрыв симметрии. Так как толщина этого слоя гораздо меньше оптической длины волны, индуцированные на границе диполи образуют поляризованный слой, генерирующий вторую гармонику. Этот метод чувствителен к строению межфазных слоев и упорядоченных монослоев, к их динамике с малым временным разрешением, к поверхностной реконструкции и фазовым переходам. Например, таким методом исследуются пленки Лэнгмюра — Блоджетт, их «испарение» (переход жидкость — газоподобное двумерное состояние), их «плавление» (переход двумерная «жидкость» — двумерное «твердое тело»). Для монослоя пентадекановой кислоты на воде измерена анизотропия тензора поляризации и показано, что при малых заполнениях молекулы наклонены к водной поверхности под углом 30°, а с ростом заполнения они «выпрямляются» и в пределе выстраиваются вдоль нормали к поверхности.

Монослои докосаноевой кислоты на Al и углероде образуют двумерную гексагональную решетку, в которой молекулы перпендикулярны поверхности подложки; а когда число монослоев возрастает до 7, молекулы наклоняются и гексагональная решетка трансформируется в ромбическую, при этом можно наблюдать эволюцию фазового перехода. Таким же образом можно исследовать фазовые переходы в биомембранных и связь их с кооперативными ротамерными движениями углеводородных цепей, двойные электрические слои на электродных поверхностях и т. д. Делаются первые попытки создания монослоев — двумерных ферромагнетиков.

Молекулярная и надмолекулярная организация является характерным свойством биохимических процессов (синтез белков и нуклеиновых кислот, фотосинтез, транспорт ионов, ферментативный катализ, иммунологические реакции, электронный транспорт и фосфорилирование и т. д.). Ферменты связывают и ориентируют реагенты, организуя элементарные химические акты и обеспечивая высокую стереоселективность, селективность к реагенту, к типу реакции, к локализации ее, к температуре, pH и т. д. В биохимических процессах организованы не только элементарные акты, но и целые каскады реакций. Именно благодаря высокой степени организации селективность и производительность биохимических процессов достигают такого уровня, который лишь изредка достигается в обычной химии (например, полимеризация на иммобилизованных катализаторах).

Эта ситуация осознается все более отчетливо, и интерес к организованным системам и их «химическому» функционированию резко возрос в последние годы. Широко исследуются особенности химических реакций в жидких кристаллах, в слоях, мембранных, мицеллах, клатратах,

кластерах и т. д. На принципах ферментативного катализа конструируются организованные каталитические системы, разрабатываются биомиметические процессы, имитирующие работу биосистем.

Особенно привлекательны самоорганизующиеся системы, в которых молекулярная организация индуцируется химической реакцией. Например, бесцветная молекула красителя спиропирана с длинным углеводородным «хвостом» фотохимически трансформируется в мероцианидиную, биполярную окрашенную форму с разделенными зарядами, и только в этой форме молекулы объединяются в мицеллы. Здесь фотохимическая реакция работает как триггерное устройство, «включающее» мицеллообразование.

Реакция может «включать» также и фазовые переходы (например, кристаллизацию растворителя на зародышах — молекулах продуктов реакции). Этот принцип химического тригера позволяет, в частности, на много порядков повысить чувствительность фотодетектирующих систем (например, в фотографии). Примером «природного» химического тригера является фотоизомеризация родопсина, индуцирующая конформационные преобразования белка опсина, которые запускают каскад ферментативных реакций, приводящих в конечном счете к созданию мембранныго потенциала и зрительному восприятию света в сетчатке глаза.

Наиболее яркие примеры надмолекулярной организации обнаруживаются в химических реакциях в кристаллах. Для молекул, организованных в кристалл, их собственная реакционная способность, которая управляет строением электронной оболочки, оказывается значительно менее существенной для реакции, чем способ упаковки, укладки молекул в кристалле. Направление реакции определяется межмолекулярными расстояниями в кристалле, взаимной ориентацией молекул и пространственной симметрией кристалла. Имеется ряд примеров уникальной селективности и топологической направленности реакций в кристаллах, нетипичных для обычных реакций в жидкостях или расплавах. Многие органические вещества имеют по нескольку (иногда до 10—12) кристаллохимических модификаций. Фактически можно говорить о создании новой области химии — кристаллоинженерной химии, задача которой — конструирование кристаллов, запрограммированных на заданную химию.

Такие же яркие примеры имеются и в гетерогенных реакциях. Так, плоскость Fe(111) в 430 раз более эффективна в синтезе аммиака из  $H_2$  и  $N_2$ , чем плоскость (110), и в 13 раз более активна, чем плоскость (111). На плоскости Pt(111) гексан превращается в бензол, а на плоскости (100) из гексана образуются циклические и разветвленные предельные углеводороды. Здесь действительно молекулярная организация кристаллов или решеточных атомов на поверхности «пишет сценарий» химической реакции.

#### IV. ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ДИНАМИКА

По масштабности работ энергетическая динамика занимает в химической физике лидирующее место, и эти работы преследуют две крупные цели. Во-первых, создание теоретических основ и разработка принципов селективной, «нестатистической» химии, обеспечивающей направленную активность и заданные превращения молекул (плазмохимическая активация, лазерная «хирургия» молекул, энергетическая стимуляция реакционной способности). Во-вторых, поиск путей запасания энергии на внутренних степенях свободы молекул (электронных, колебательных, вращательных) с целью создания новых лазеров, в том числе с солнечной накачкой.

Энергетическая динамика включает широкий круг проблем: селективное заселение вращательных, колебательных и электронных состояний, обмен и передача энергии между различными состояниями внутри молекулы и межмолекулярный обмен, релаксация внутренней энергии в кинетическую и в энергию решетки. Здесь эти проблемы будут рас-

смотрены кратко в следующей логике: энергетическая динамика в газах и на поверхности газ — твердое тело, где можно выделить индивидуальные контакты частиц и более надежно идентифицировать физические взаимодействия, ответственные за судьбу энергии; затем энергетическая динамика в ван-дер-ваальсовых молекулах и кластерах как промежуточных структурах, в которых включаются многочастичные взаимодействия и, наконец, энергетическая динамика в больших коллективах — в жидкостях и твердых телах.

## 1. Энергетическая динамика в газах

Это наиболее развитая и развивающаяся область; главная причина интереса к ней — сравнительно малое число контактов энергетически богатых частиц (особенно при низких давлениях), большое время их жизни и, следовательно, хорошие условия для запасания, управления и использования энергии.

Размен электронной энергии ( $E$ ) возбужденных атомов на колебательную ( $V$ ), вращательную ( $R$ ) и трансляционную ( $T$ ) энергию молекул — фундаментальный процесс энергетической динамики плазмы, межзвездных лазеров и многих химических газовых процессов. Размен энергии по разным каналам ( $E-V$ ,  $E-R$ ,  $E-T$ ) и разным механизмам, временные масштабы размена, сечения каналов зависят от множества причин, из которых главные — механизм размена и топология поверхностей потенциальной энергии стартового и конечного состояний системы взаимодействующих партнеров.

$E-V$ -размен может происходить по прямому, «физическому» механизму, без разрыва химических связей, или по «химическим» механизмам. Так, атом  $\text{Na}$  ( ${}^2P_{1/2}$ ) с сечением, почти совпадающим с газокинетическим, передает электронную энергию на колебательно-вращательные уровни молекул  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  и др. Эти процессы исследуются методами лазерной спектроскопии: импульс одного лазера накачивает атомы  $\text{Na}$  (например, в смеси паров натрия с водородом), а пробные импульсы другого лазера с переменной задержкой по времени зондируют населенности колебательно-вращательных состояний молекул  $\text{H}_2$  и их временную эволюцию. Атом  $\text{Na}$  ( ${}^2P_{1/2}$ ) накачивает колебательные состояния  $\text{H}_2$  с  $v=1, 2, 3$  (населенности 13, 61 и 26% соответственно) по сложной кинетике, зависящей от  $v$ , пример которой показан на рис. 2. Она является сложной игрой процессов электронно-колебательного размена между  $\text{Na}$  и  $\text{H}_2$  и миграцией  $V$ -энергии по колебательному резервуару молекул  $\text{H}_2$ . Вращательное распределение для разных  $v$  зависит также и от вращательного квантового числа  $J$  (рис. 3), причем состояния с нечетными  $J$  населены сильнее, чем с четными  $J$ . При  $E-V$ -размене  $\text{Na}$  ( ${}^2P_{1/2}$ ) с  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{NO}$  заселяются высокие колебательные состояния вплоть до  $v=3-5$  (с  $\text{N}_2$  и  $\text{CO}$ ) и до 7 (с  $\text{NO}$ ). В процессе  $\text{Hg}$  ( ${}^3P_1$ ) +  $\text{CO}$  заселяются состояния  $\text{CO}$  с  $v_{\max}=5$ .

Считалось, что  $E-V$ -размен в системе  $\text{A}+\text{BC}$  происходит через ионное состояние  $\text{A}^+ \dots (\text{BC})^-$ , ионный терм пересекает термы исходного и конечного состояний и точки пересечения обеспечивают резонансный перенос энергии. Однако расчеты *ab initio* поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) для  $\text{Na}+\text{H}_2$ ,  $\text{Na}+\text{N}_2$ ,  $\text{Na}+\text{CO}$  показали, что этот механизм не реализуется. Неадиабатические переходы ( $E-V$ -размен) происходят в области пересечения основной  ${}^2A_1$  и возбужденной  ${}^2B_1$  ППЭ в конфигурации  $C_{2u}$  для  $\text{Na}^*\text{H}_2$  и  $\text{Na}^*\text{N}_2$  (Na присоединен перпендикулярно связи  $\text{H}_2$  или  $\text{N}_2$  посередине) и  $C_{\infty v}$  для  $\text{Na}^*\text{CO}$  (линейная конфигурация). В этой области молекулы находятся в фазе растяжения и после распада комплекса остаются колебательно-возбужденными.

Для  $\text{Na}+\text{H}_2$  вклад «химического» механизма тушения электронно-возбужденного атома (через образование гидрида  $\text{NaH}$ ) составляет не более 0,5 %. Для атомов  $\text{Mg}({}^{1,3}P)$ ,  $\text{Ca}({}^3P)$ ,  $\text{Sr}({}^3P)$ ,  $\text{Zn}({}^{1,3}P)$  при энергиях 2—5 эВ преобладают химические механизмы с образованием гид-

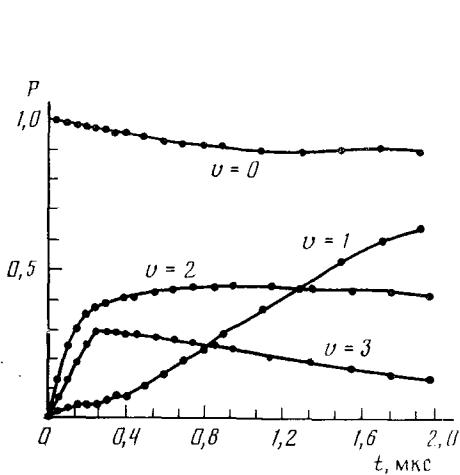


Рис. 2

Рис. 2. Динамика населения  $P$  колебательных состояний молекулы водорода при  $J=1$  после лазерной накачки атомов Na (в относительных единицах); 570 K,  $p_{\text{H}_2}=1$  бар, длительность лазерного импульса 0,2 мкс

Рис. 3. Спектр вращательных состояний молекулы водорода для уровня  $v=3$  после лазерной накачки атомов Na; время задержки 0,5 мкс, 500 K,  $p_{\text{H}_2}=300$  мбар ( $P$  — относительная населенность)

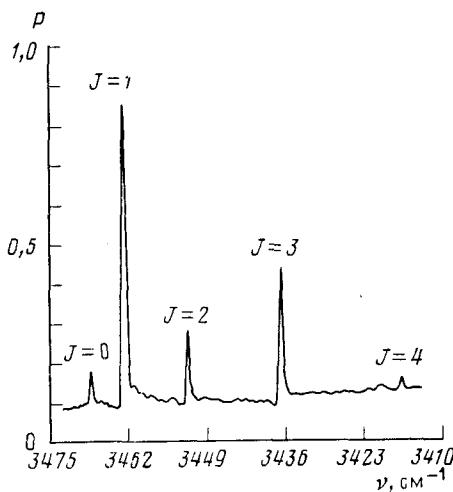
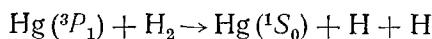


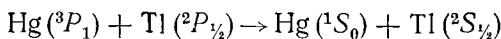
Рис. 3

ридов МН, причем реакции протекают путем внедрения атома в молекулу в  $C_{2v}$ -конфигурации и с сильным вращательным возбуждением гидрида МН (например, в MgH заселяются состояния с  $J \geq 30$ ).

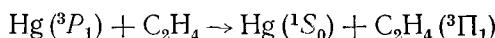
Другой химический механизм — диссоциативный:



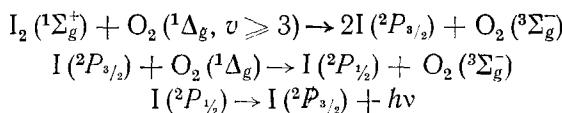
Важный вклад в тушение вносит передача энергии ( $E-E$ -процесс), например:



или



с передачей углового момента.  $E-E$ -Процессы существенны для накачки лазеров. Например, функционирование кислородно-иодного лазера основано на реакциях:

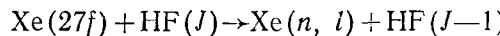


Для передачи  $E$ -энергии критичны условия энергетического резонанса. Ридберговские атомы (см. гл. II) привлекательны тем, что в столкновениях их с молекулами выполняются условия резонанса малых квантов  $E$ -энергии с  $V$ - и  $R$ -энергией молекул, и на примере этих атомов удобно исследовать законы  $E-V$ - и  $E-R$ -процессов.

Ридберговский атом можно аппроксимировать моделью, в которой ридберговский (возбужденный) электрон настолько сильно удален от ионного остова атома, что его можно рассматривать как почти свободную частицу, а столкновение атома с молекуллярной мишенью можно трактовать как взаимодействие трех частиц — ридберговского электрона, ионного остова и частицы-мишени. Оно может сопровождаться либо прямой передачей  $E-V$  или  $E-R$ , либо обратной передачей  $T-E$ ,  $V-E$ ,  $R-E$ , которая приводит к повышению квантового числа  $n$  ридберговского атома вплоть до его ионизации. Для исследования этих процессов

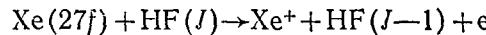
разработаны методы лазерно-индукционной флуоресценции и селективно-полевой ионизации.

Взаимодействие атома Xe (27f), в котором  $n=27$  для f-электрона, с HF происходит по схеме

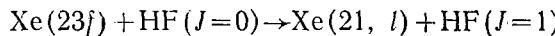


т. е. происходит потеря вращательного кванта молекулой HF и возбуждение ридберговского атома до состояния с  $n=40$  и  $41$  и набором  $l$  и  $|m_l|$ . Это возбуждение очень селективно: отсутствуют состояния  $\text{Xe}(n, l)$  с  $n=39$  или  $42$ , так как для них дефект энергии составляет  $\sim 5 \text{ см}^{-1}$  (а для  $n=40$  и  $41$  он гораздо меньше,  $\sim 1,2$  и  $\sim 2,1 \text{ см}^{-1}$ ).

Взаимодействие атома Xe (27f), в котором  $n=27$  для f-электрона, с  $J \leq 3$ . При  $J \geq 4$ , т. е. при большем запасе R-энергии, происходит ионизация атома:

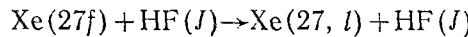


Однако Xe(23f) ведет себя совсем по-другому:



Здесь, напротив, электронная энергия передается на вращательные уровни мишени и происходит частичная дезактивация ридберговского атома с понижением  $n$ . Здесь дефект энергетического резонанса составляет  $\sim 1,5 \text{ см}^{-1}$ , и такой процесс не происходит с атомами Xe(26f) и Xe(27f); хотя их энергии больше, чем Xe(23f), но дефект резонанса  $\sim 2,6 \text{ см}^{-1}$  подавляет полностью этот процесс.

Наряду с  $E-R$ -процессами имеют место и почти изоэнергетические процессы без изменения  $n$  и  $J$ , например



в котором изменение орбитального электронного момента компенсируется изменением трансляционной энергии.

Передача  $E-V$  является еще более остро резонансной. Так, ридберговский атом Na(ns) индуцирует строго резонансное колебательное возбуждение CH<sub>4</sub> и CD<sub>4</sub>: переход  $5s \rightarrow 4p$  (энергия  $2930 \text{ см}^{-1}$ ) возбуждает лишь колебание  $v_3$  в CH<sub>4</sub> ( $2940 \text{ см}^{-1}$ ),  $6s \rightarrow 4p$  ( $1331 \text{ см}^{-1}$ ) индуцирует колебание  $v_4$  в CH<sub>4</sub> ( $1340 \text{ см}^{-1}$ ),  $7s \rightarrow 5d$  ( $975 \text{ см}^{-1}$ ) возбуждает колебание  $v_4$  ( $965 \text{ см}^{-1}$ ) в CD<sub>4</sub>. При этом орбитальный угловой момент изменяется на  $\Delta l=1$  или  $2$ ; процессы с  $\Delta l=0$  не происходят. Так, энергия перехода  $8s \rightarrow 7s$  совпадает с частотой  $v_4$  в CD<sub>4</sub>, но этого энергетического резонанса недостаточно, чтобы осуществить  $E-V$ -процесс.

Эти примеры содержат малую долю того, что известно сейчас об атомно-молекулярной энергетической динамике, они демонстрируют лишь многофакторность этой проблемы, уровень и пути ее решения. Такая же ситуация и в энергетической динамике молекул: приведенные далее примеры дадут лишь представление о нынешнем состоянии проблемы, о том, как и какими путями она решается и какие цели вдохновляют поиски решений.

Релаксация малых молекул на низких колебательных уровнях хорошо исследована и вошла в учебники и монографии. Дальнейшее продвижение в этой области направлено к сложным молекулам и к высоким энергиям: устанавливаются закономерности релаксации, механизмы и динамика. Например, рис. 4 показывает, как колебательная энергия ацетилена «спускается» по уровням и переходит в кинетическую: сначала происходит быстрое перераспределение по основным колебательным состояниям (для его установления достаточно менее 15 столкновений), затем идет медленная релаксация энергии симметричного валентного колебания  $v_2$  (требуется  $\sim 650$  столкновений) в деформационные колебания  $v_4$  и  $v_5$ , которые медленно (за 1100 столкновений) сбрасывают  $V$ -энергию в  $R$  и  $T$ . Замечательная особенность этой приближенной картины — эффект «узкого горла» на колебании  $v_2$ , которое может долго хранить энергию.

Молекулы, удерживающие энергию, нужны для газовых лазеров и особенно для лазеров с солнечной накачкой. Природные лазерные эффекты известны в атмосферах некоторых планет, и создание солнечных лазеров является заманчивой перспективой. Основные требования к газам — кандидатам в солнечно-лазерные среды: широкие и по возможности непрерывные полосы поглощения для обеспечения эффективной накачки; наличие метастабильных состояний и релаксационных процессов, обеспечивающих инверсную населенность; стабильность (или регенерируемость) химического состава лазерной среды.

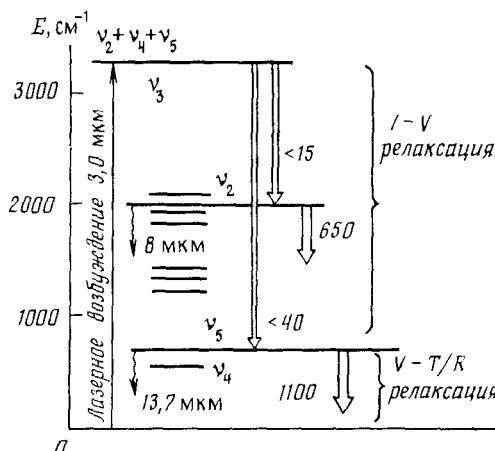


Рис. 4. Пути релаксации колебательной энергии в молекуле ацетилена по колебательным уровням; цифры у стрелок указывают число столкновений возбужденной молекулы, необходимое для релаксации с данного уровня

Чтобы найти системы, способные преобразовывать солнечную энергию и запасать ее на возбужденных уровнях с достаточной плотностью, превосходящей порог генерации, необходимо знать не только физико-химическую структуру молекул (см. гл. II), но и их энергетическую динамику — времена жизни возбужденных состояний, механизмы и сечения физической и химической релаксации, пути трансформации энергии. Уже имеются примеры солнечных лазеров на  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{Na}_2$ ,  $\text{Cs}_2$ ,  $\text{IBr}$  и др., однако их характеристики далеки от совершенных.

Известно, что вращательная энергия сбрасывается быстро в  $T$ -энергию даже в столкновениях с атомами инертных газов, так как расстояния между вращательными уровнями малы в сравнении с  $kT$ . Однако для молекул с малым моментом инерции или с большим запасом вращательной энергии (большие  $J$ ) расстояния между вращательными уровнями сравнимы или превосходят  $kT$ . В этих условиях молекула вращается настолько быстро, что ее потенциал выглядит как изотропный для приближающегося атома. По этой причине атом оказывает слабое возмущение и неэффективен в  $R-T$ -релаксации. Благодаря этому обстоятельству высоковозбужденные состояния галогенводородов выживают много столкновений, и на их основе созданы лазеры на вращательных переходах.

Часто такие молекулы с инверсной населенностью  $R$ -уровней образуются при фотохимической накачке. Так, при фотолизе  $\text{BrCN}$  при 193 нм получается  $\text{CN}$  с малой  $E$ - и  $V$ -энергией, но с большим запасом  $R$ -энергии (до  $14\,000\text{ cm}^{-1}$ ); при этом заселяются состояния с  $J$  от 30 до 86, а выход молекул в максимуме распределения по  $J$  ( $J_{\max} \simeq 60$ ) составляет  $\sim 4\%$ . Эти состояния метастабильны (релаксация их на  $\text{Kr}$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{Xe}$  мало эффективна) и пригодны для лазеров.

Для большинства многоатомных молекул ключевой проблемой является внутримолекулярное распределение энергии по колебательному

резервуару. Внутримолекулярная колебательная релаксация (ВКР) — бесстолкновительный процесс, результат внутримолекулярного взаимодействия осцилляторов — колебаний разных типов и частот. ВКР определяет процессы распада молекул и ионов при возбуждении электронным ударом или фотовозбуждении, при химической активации и многофотонном возбуждении; ВКР оказывает сильное влияние на спектры флуоресценции — колебательной и электронно-колебательной, на спектры хемилюминесценции и спектроскопию лазерных систем.

Разработаны великолепные методы (пикосекундная и фемтосекундная лазерная спектроскопия) приготовления когерентно-чистых колебательно-возбужденных состояний и в основном, и в возбужденном электронном состояниях.

Замечательная особенность ВКР — сохранение когерентности при перераспределении и миграции энергии по уровням, что проявляется в квантовых биениях, наблюдаемых на кинетических кривых спада люминесценции. Частоты квантовых биений связаны с числом уровней, участвующих в обмене энергией, а из фазовых сдвигов и амплитуды модуляции биений можно найти коэффициенты базисных колебательных волновых функций, из которых составлена полная колебательная волновая функция молекулы. Далее, на базе этих частот биений и коэффициентов в принципе можно найти матрицу гамильтониана, описывающую взаимодействие между осцилляторами.

Например, в молекуле антрацена при малых колебательных энергиях (до  $1200 \text{ см}^{-1}$ ) перераспределение энергии почти не имеет места, квантовые биения отсутствуют и приготовленное лазерным возбуждением колебательное состояние релаксирует экспоненциально с  $\tau \approx 20 \text{ нс}$ . При запасе колебательной энергии  $1380\text{--}1520 \text{ см}^{-1}$  появляются яркие квантовые биения с частотой  $\sim 5 \text{ ГГц}$ , свидетельствующие об энергетической миграции, в которую вовлечены несколько колебательных уровней, с временами миграции нескольких сотен пс. При больших энергиях происходит быстрая экспоненциальная потеря когерентности исходных колебательных состояний из-за быстрой миграции энергии с  $\tau \approx 20 \text{ пс}$ .

Перераспределение  $V$ -энергии чрезвычайно селективно: далеко не все колебательные состояния участвуют в обмене энергией. Так, при  $V$ -энергии  $1380 \text{ см}^{-1}$  есть лишь три сильно взаимодействующие и участвующие в обмене энергией колебания, а плотность колебательных уровней при этой энергии  $\sim 25$  на  $1 \text{ см}^{-1}$ ; это характерно и для других энергий в колебательном резервуаре. Число уровней, участвующих в обмене, значительно меньше плотности колебательных состояний. Такая селективность обмена связана с тем, что связь колебательных состояний осуществляется за счет ангармонизма колебаний, а он должен подчиняться определенным условиям симметрии. Так, для антрацена (симметрия  $D_{2h}$ ) это означает, что данное колебательное состояние связано ангармоничностью лишь с  $1/8$  общего числа колебательных состояний.

Заселение вращательных уровней данного колебательного состояния ускоряет колебательную миграцию и ВКР, но не изменяет общей закономерности — сохраняются когерентность и квантовые биения. В принципе отсюда можно делать отбор взаимодействия, ответственного за ВКР — ангармонизм или силы Кориолиса. Ясно, что если последние дают главный вклад в миграцию энергии, то частоты биений должны сильно зависеть от вращательной температуры и наоборот, отсутствие такой зависимости может означать лидирующий вклад ангармонизма.

Установление законов ВКР — одна из актуальных точек развития энергетической динамики. Эта проблема имеет прямое отношение к молекулярной механике колебаний, а именно к вопросу о соотношении когерентности и хаоса в колебательных движениях молекул при разных запасах колебательной энергии. Она смыкается с проблемой эргодичности молекулярных систем, которая восходит к классической механике гамильтоновых систем связанных ангармонических осцилляторов. Знаменитая теорема КАМ (Колмогорова, Арнольда, Мозера) устанавливает

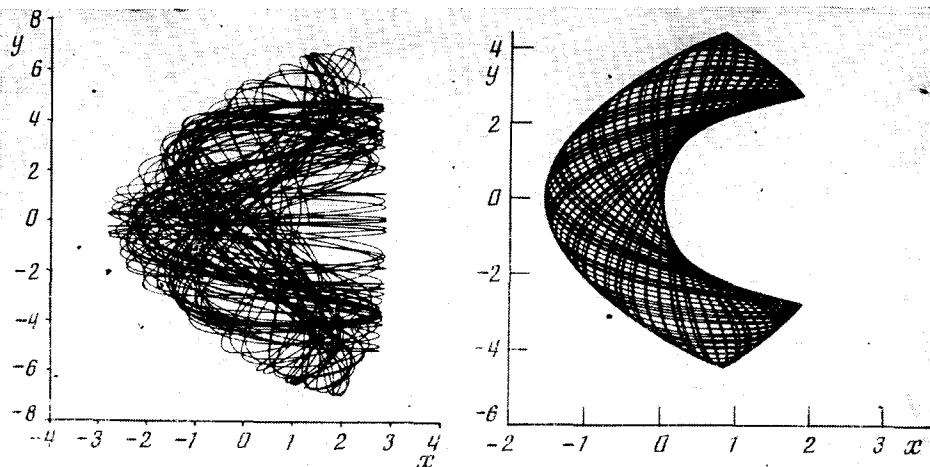


Рис. 5. Хаотические (а) и квазипериодические (б) траектории  $y(t)$  и  $x(t)$  гамильтониана  $H$ ;  $\omega_x = 2\omega_y$

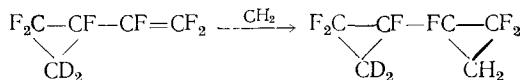
ет, что при малых возмущениях (и малых энергиях) классическое движение ангармонических осцилляторов является квазипериодическим, регуляярным, а при высоких энергиях оно становится хаотическим. Так, для гамильтониана

$$H = \frac{1}{2}(p_x^2 + p_y^2 + \omega_x^2 x^2 + \omega_y^2 y^2) + \lambda x(y^2 + kx^2)$$

траектории  $(x, y)$  при малых энергиях являются периодическими (рис. 5, б), а при высоких энергиях они становятся хаотическими (рис. 5, а); здесь  $x$  и  $y$  — координаты,  $p_x$  и  $p_y$  — импульсы,  $\omega_x$  и  $\omega_y$  — частоты.

Соотношение порядка и хаоса в ВКР зависит от запаса колебательной энергии, от констант ангармоничности осцилляторов и их связи, от плотности колебательных уровней. Как осуществляется ВКР — когерентно или хаотически, и с какой скоростью — эти вопросы имеют фундаментальное значение для химической динамики. И пути диссоциативного распада молекулы, и энергетическая накачка фрагментов зависят от того, происходит ли ВКР до распада или распад опережает ВКР. В первом случае реакция описывается статистической теорией, во втором случае реакция происходит «нестатистически», селективно.

Как правило, в конкуренции ВКР и диссоциативного распада доминирует ВКР. Так, при селективном лазерном возбуждении  $\text{CH}_2\text{FC}\text{H}_2\text{Br}$  выход  $\text{HBr}$  и  $\text{HF}$  при распаде этой молекулы соответствует статистическому распределению колебательной энергии. При селективной накачке пятого обертона колебаний группы  $\text{OH}$  в молекуле  $(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$  происходит преимущественный распад связи  $\text{O}-\text{O}$ ; перенос энергии на эту связь совершается за  $\sim 2$  пс, т. е. до реакции по связи  $\text{O}-\text{H}$ . При химической активации за счет экзотермического присоединения карбена



колебательная энергия, локализованная сначала в правом трехчленном цикле, через  $\sim 1$  пс оказывается в левом кольце, и превращения этой молекулы происходят после ВКР.

Примеров нестатистического распада колебательно-возбужденных молекул гораздо меньше, но они открывают пути к фотоселективной химии, к лазерной хирургии молекул, к «нестатистической» химии. Конечно, имеются лишь весьма ограниченные возможности управлять скоростью ВКР, но даже знания закономерностей ВКР достаточно для того, чтобы прогнозировать, какие молекулы и в каких процессах при-

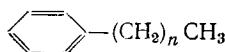
годны для фотоселективной химии. Диагностика возможностей и принципов молекулярной и энергетической организации фотоселективной химии — одна из интригующих проблем химической физики.

Успехи лазерной спектроскопии открыли возможности исследования колебательной релаксации электронно-возбужденных состояний. Наиболее разработан метод сверхзвуковой расширяющейся струи, в которой поток молекул с вращательной и колебательной температурами, близкими к абсолютному нулю, возбуждается лазером на определенные колебательные уровни электронно-возбужденного состояния, а затем детектируется флуоресценция с этих уровней и ее временной спад.

Ширина вибронных полос флуоресценции резко возрастает с ростом запаса колебательной энергии, начиная с некоторого порога. Это свидетельство быстрого внутримолекулярного колебательного распределения, быстрой утечки колебательной энергии с заселенного уровня на множество других за счет ангармонизма колебаний и ферми-резонансов. Когда совпадающих уровней (и ферми-резонансов) мало, при когерентном возбуждении появляются колебательные квантовые биения, соответствующие осцилляции энергии между уровнями и модулирующие спад флуоресценции. Кстати, такие биения наблюдаются и при межмолекулярной передаче энергии. Так, при возбуждении  $\text{HCl}$  в аргоне при общем давлении 3 бара и парциальном давлении  $\text{HCl}$  29 мбара накачивается колебание  $\text{H}^{35}\text{Cl}$  при  $2963,3 \text{ см}^{-1}$ . Из-за когерентной передачи энергии между  $\text{H}^{35}\text{Cl}$  и  $\text{H}^{37}\text{Cl}$  во временному спаде сигнала пробного импульса, зондирующего населенность возбужденных колебательных состояний, обнаруживается периодичность (квантовые биения) с периодом 15 пс, что точно соответствует разности в частотах колебаний изотопных форм  $\text{HCl}$ , равной  $2,22 \text{ см}^{-1}$ . Фазовая когерентность в этих условиях сохраняется значительно дольше, около 50 пс.

Если плотность ферми-резонансов велика, имеет место сильная суперпозиция биений с большим набором частот, и эта ситуация в ВКР называется «ферми-кровотечением». Так, в нафталине в  $S_1$ -состоянии при избытке колебательной энергии  $E_v = 3068 \text{ см}^{-1}$  плотность колебательных уровней около 1600 на  $1 \text{ см}^{-1}$ , расстояние между уровнями — участниками «ферми-кровотечения» равно  $\sim 0,06 \text{ см}^{-1}$  и характеристическое время ВКР 10—100 пс. Во фторбензоле энергетический порог интенсивного ВКР гораздо ниже и начинается при плотности уровней 40 на  $1 \text{ см}^{-1}$ . В этом случае существенный вклад вносит Кориолисово взаимодействие, которое вовлекает вращательные уровни в ВКР, что увеличивает плотность уровней в  $2J$  раз (при вращательном квантовом числе  $J$ ).

Роль плотности уровней в ВКР иллюстрирует популярный пример с молекулами вида:



При возбуждении симметричного колебания  $933 \text{ см}^{-1}$  электронно-возбужденного фенильного кольца время утечки запаса  $V$ -энергии из кольца в «хвост» молекулы зависит от плотности колебательных состояний «хвоста», т. е. от значения  $n$ . Так, при  $n=1$  это время велико, около 100 нс, а при  $n \geq 4$  оно сокращается до 2—10 пс.

Электронная релаксация даже многоатомных молекул — гораздо более медленный процесс, и он исследуется методами лазерной спектроскопии на таком же высоком уровне «количественности», как и структура возбужденных состояний (см. гл. II). Так, в бензофеноне сброс электронной энергии из  $S_1$ -состояния ( $S_1 \rightarrow S_0$ -переход) происходит за 50 пс, переход из  $T$ -состояния в  $S_0$  через термическое возбуждение в  $S_1$  (замедленная флуоресценция) происходит за 1 мкс, а запрещенная по спину прямая релаксация  $T \rightarrow S_0$  требует времени  $\sim 1$  мс. При этом скорость релаксации  $E$ -энергии зависит от запаса колебательной энергии сложным образом. Например, в 9-CN-антрацене при избытке  $E_v$  до  $800 \text{ см}^{-1}$  квантовый выход люминесценции из  $S_1$  и время  $\tau$  люминесценции мало зависят от  $E_v$ ;  $\tau \approx 26$ —28 нс. При  $E_v \approx 1200$ —1750  $\text{см}^{-1}$  и кван-

товый выход, и  $\tau$  резко падают с ростом  $E_v$ , и при  $E_v \approx 2000-2500$  см $^{-1}$  квантовый выход уменьшается до 0,1, а  $\tau$  до 4 нс.

Энергетическая динамика молекул в газовой фазе — многофакторная, многопараметрическая задача, в которой ни один из факторов не является второстепенным: тип молекул (двуатомные или многоатомные, линейные или нелинейные), тип процесса (внутри- или межмолекулярный), тип энергии ( $E$ ,  $V$ ,  $R$  или  $T$ -резервуар), последовательность миграции и утечки энергии (внутри одного резервуара или между ними), взаимное влияние резервуаров, анизотропия потенциала молекул и процессы, обеспечивающие его модуляцию, ограничения и запреты по угловому моменту, симметрии и дефекту энергии, скорость движения партнеров в области перекрывания их потенциалов. Теоретическое решение задачи требует знания поверхностей потенциальной энергии основного и возбужденных состояний и расчетов динамики движения молекулярной системы по поверхности — обе эти проблемы относятся к химической динамике (гл. V).

Аналогичные задачи возникают в энергетической динамике молекул на поверхности — каковы закономерности передачи колебательной, вращательной и электронной энергии при ударе возбужденной молекулы о поверхность, каковы сечения релаксации и «выживания» энергии на один удар, какие фононы участвуют в процессах обмена энергией — коллективные фононы решетки или локализованные, высокочастотные колебания поверхностных атомов, как зависят эти процессы от скоростей и масс молекул и от потенциалов молекулы и мишени, какую роль играет «шероховатость» поверхности атомного масштаба.

Наибольший прогресс в эксперименте здесь достигнут в методе молекулярных пучков, когда на поверхность направляется монохроматический поток атомов или молекул в заданных квантовых состояниях и затем детектируется скоростное и угловое распределение отраженных или десорбированных частиц, а также их новое распределение по квантовым состояниям. Эти исследования приобретают сейчас широкие масштабы и нацелены на фундаментальные проблемы гетерогенного катализа, химии и физики поверхности, плазмохимии, а также разделов теплофизики, занятых вопросами тепловой защиты космических аппаратов.

## 2. Миграция энергии в кластерах

Приобретение, хранение и использование энергии молекулярными системами конечных размеров (ван-дер-ваальсовы молекулы, кластеры) стало предметом интенсивных исследований совсем недавно; интерес к этой проблеме связан с тем, что в этих системах энергетический спектр может изменяться непрерывно при изменении размеров и это открывает возможности перебросить мосты от энергетической динамики изолированных частиц к энергетической динамике частиц в больших коллективах (жидкостях, твердых телах).

Закачка энергии в кластеры осуществляется электронным ударом, захватом электрона или лазерным возбуждением одной из частиц кластера. Например, в ван-дер-ваальсовом комплексе  $I_2 \cdot He$  молекула иода переводится лазером в электронно-возбужденное состояние с избытком колебательной энергии, а затем пробными импульсами детектируется судьба энергии и динамика ее миграции. Главный путь миграции — переход на низкочастотное колебание комплекса и диссоциация, например:



т. е. для диссоциации комплекса достаточно одного колебательного кванта. Время переноса энергии с высокочастотного на низкочастотное колебание довольно велико, но оно быстро сокращается с увеличением запаса энергии. Так, для  $I_2 \cdot He$  при  $v=12, 18, 23$  и  $25$  время утечки колебательного кванта изменяется в последовательности 200, 100, 50 и 40 пс. Отсюда следует, что за перенос энергии ответствен ангармонизм

колебаний, который тем выше, чем больше запас колебательной энергии.

Это, однако, не единственный фактор, управляющий энергетической динамикой кластеров. Важны также величина колебательного кванта, симметрия, структура кластера, дефицит резонанса, плотность колебательных состояний. Например, в кластере  $I_2\cdot He$  время колебательной релаксации на диссоциативные уровни  $\sim 100$  пс, а в кластере  $H_2\cdot Ar$  оно равно  $\sim 100$  нс, т. е. на 3 порядка больше; причина — еще более слабое взаимодействие двух типов колебаний в  $H_2\cdot Ar$  в сравнении с  $I_2\cdot He$ . По той же причине в кластерах  $(HF)_n$  ( $n=2-6$ ) скорость диссоциации (отщепления HF) при огромном избытке колебательной энергии  $3000$  см $^{-1}$  составляет лишь  $10^6-10^7$  с $^{-1}$ . В кластере пентацена с Ar энергия  $300$  см $^{-1}$  в ароматическом кольце медленно (за  $10-30$  нс в зависимости от числа атомов Ar в кластере) переходит на низкочастотные моды колебаний атомов Ar.

Часто межмолекулярной передаче и релаксации энергии в газах предшествует образование ван-дер-ваальсовых молекул или кластеров, и тогда появляются новые особенности и неожиданности. Так, для сброса кванта энергии деформационного колебания HCO необходимо не менее 1500 столкновений с молекулой  $N_2$ , но достаточно даже 10 столкновений с NO. Можно подозревать в последнем случае химическую реакцию как сильный канал релаксации, однако, это не так, поскольку реакция медленная и более того, она замедляется при наличии деформационно-колебательного возбуждения HCO. Вероятнее всего, релаксация происходит в комплексе HCO·NO, в котором частоты деформационного колебания HCO и низкочастотных колебаний самого комплекса не слишком отличаются и энергия быстро стекает на диссоциативные уровни комплекса.

Релаксация энергии в кластерах начинает исследоваться также и теоретическими методами молекулярной динамики. Как иллюстрацию такого подхода рассмотрим кластер  $Ar_{13}$ , в который «впрыскивается» электронная энергия на один из центральных атомов. Она организует локализованное состояние — эксимер  $Ar_2^*$ , где один из атомов ридберговский. Известна энергия диссоциации эксимера, равновесное расстояние, параметры потенциала Морзе; далее «включается» межатомное взаимодействие его с другими атомами кластера и анализируется молекулярная и энергетическая эволюция кластера.

Перераспределение колебательной энергии в кластере затрудняется двумя факторами: 1) сильным различием частот колебаний эксимера и атомов в кластере; 2) локальным расширением кластера вокруг эксимера, возникающим при включении межмолекулярного потенциала из-за того, что отталкивательная ветвь потенциала эксимер — атом аргона гораздо круче, чем отталкивательный потенциал между атомами Ar. Это приводит к тому, что первый этап энергетической релаксации — «взрыв» кластера, его быстрое расширение (за  $\sim 200$  фс) вокруг эксимера. Второй этап — медленная миграция энергии на колебательные моды кластера с локализацией ее у поверхностных атомов на уровнях преддиссоциации; в результате этого атомы «испаряются» из кластера. а колебательная энергия переходит в кинетическую энергию уходящих атомов. Этот процесс происходит за  $10-100$  нс.

На этом примере видны особенности релаксации высоковозбужденных (ридберговских) атомов в решетке, главная из которых — локальный «взрыв» решетки; это имеет значения для проблемы взаимодействия мощных излучений (лазерных, электронных, рентгеновских) с твердыми телами (взрывное испарение, эрозия поверхности и т. д.).

Энергетическая динамика кластеров вызывает прогрессирующий интерес, и стимулом его является обоснованная надежда на то, что фундаментальные проблемы энергетической релаксации в жидкостях и твердых телах можно решить на основе энергетики кластеров.

### 3. Энергетическая динамика в жидкостях

Потоки колебательной энергии в жидкости управляются более сложными законами, чем в газе или в твердом теле. В газах колебательную накачку и релаксацию регулируют парные столкновения — упругие (когда колебательные состояния партнеров не меняются, а происходит лишь сдвиг фазы колебаний) или неупругие (когда изменяются и колебательные состояния, и фазы). Первый процесс соответствует фазовой релаксации, т. е. потере фазовой когерентности (характеристическое время  $T_2$ ); второй процесс — энергетическая релаксация, сброс энергии в решетку (характеристическое время  $T_1$ ). Процесс  $T_1$  определяет утечку энергии из колебательного резервуара в решетку, процесс  $T_2$  есть миграция энергии внутри колебательного резервуара без ее потери в решетку.

В твердом теле и фазовую, и энергетическую релаксацию можно интерпретировать как взаимодействие локального колебания (или колебательного экситона) с фононным спектром решетки (кристалла или стекла), при этом часто удовлетворительным оказывается приближение гармонических фононов.

Жидкость слишком плотна, чтобы можно было ограничиться приближением парных столкновений, но не достаточно совершенна, чтобы использовать фононную модель. Кроме того, в жидкости имеются низкочастотные степени свободы (вращения, колебания центра тяжести), для которых  $\hbar\omega \ll kT$ , и которые можно трактовать классически, и высокочастотные степени свободы ( $\hbar\omega \gg kT$ ), которые нужно рассматривать лишь квантовым способом.

Для энергетической динамики в жидкости, где высока плотность осцилляторов, особое значение приобретает фазовая когерентность возбужденных колебаний. Быстрая потеря фазовой когерентности означает быструю миграцию энергии в резервуаре, при этом  $T_2 \ll T_1$ . Соотношение  $T_1$  и  $T_2$  важно еще и по другой причине — извлечь энергию в виде лазерного излучения можно лишь при условии высокой когерентности. Если фазовая релаксация лимитируется утечкой энергии в решетку, тогда  $T_1 = T_2$ ; в этом случае каждый акт сброса кванта в решетку означает также и потерю когерентности.

Для набора (пакета) осцилляторов одного сорта (одной частоты и одной фазы) линия поглощения или излучения, отвечающая данному колебательному переходу, является однородной (или однородно-уширенной) с шириной  $T_2^{-1}$ . Для набора пакетов линия является суперпозицией линий отдельных пакетов; это неоднородная (или неоднородно-уширенная) линия. Причины потери фазовой когерентности разнообразны. Во-первых, микроструктурная неоднородность жидкости, когда осцилляторы в разных локальных окружениях, в разных условиях сбоя фазы расфазируются с разными скоростями. Это особенно существенно при быстрой фазовой релаксации, когда молекулярная динамика неспособна усреднить микроструктурную неоднородность за времена короче  $T_2$ . Во-вторых, резонансная передача колебательных квантов между осцилляторами; каждый акт миграции кванта сопровождается сбоем фазы. В-третьих, внутримолекулярное взаимодействие осцилляторов с ангармонической связью между ними также может стать причиной расфазирования: возбуждение и релаксация одного осциллятора модулирует частоту и фазу другого осциллятора. Другие причины — колебательно-вращательное взаимодействие, ферми-резонанс, образование кластеров.

В энергетической динамике в жидкости просматривается та же тенденция, что и в кластерах: чем более частотно-изолирован осциллятор, тем дольше он хранит энергию. Яркий пример — молекула  $N_2$  в жидком азоте, для которой  $T_1$  при 77 К имеет рекордную величину 45—60 с, а  $T_2 \approx 150$  пс, т. е.  $T_1/T_2 \gg 1$ . В присутствии примесей ( $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $O_2$ ) релаксация  $N_2$  идет на примеси, а с них — в решетку. Для  $SO_2$  в жидком  $SO_2$  время  $T_1 \approx 45$  пс и не зависит от температуры, для  $HCl$  ( $v=1$ )

$T_1$  ≈ 1–2 нс в сжиженном HCl и падает с ростом температуры. Сечение релаксации HCl ( $v=1$ ) в жидким Xe равно  $3 \cdot 10^{-8}$  и почти такое же, как в газе при столкновении с атомами Ar. В CH<sub>3</sub>F колебание  $v_3$  имеет время релаксации 375 нс в жидким O<sub>2</sub> и 1300 нс в жидким Ar.

В многоатомных и «низкочастотных» молекулах времена релаксации на несколько порядков короче и лежат в пикосекундном диапазоне. Так, в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub> валентные колебания CH сбрасывают энергию за 50 и 65 пс, и это все-таки длинные времена из-за того, что деформационные колебания низкочастотны и ферми-резонанс подавлен. В CH<sub>3</sub>OH второй обертон деформационного колебания CH<sub>3</sub> почти совпадает по частоте с валентным колебанием, и ферми-резонанс сокращает время релаксации валентного колебания до 1,5 пс. В этаноле ферми-резонанс слегка ослаблен, и  $T_1$  возрастает до ~20 пс. В CHCl<sub>3</sub>  $T_1$  ≈ 115–140 пс и зависит от температуры, для SF<sub>6</sub> в жидким кислороде  $T_1$  = 27 пс, а в жидким аргоне 160 пс.

Колебательная релаксация многоатомных молекул, как правило, происходит в два этапа: 1) быстрое перераспределение энергии по колебательным модам (или их комбинациям) внутри молекулы за время 1–2 пс и 2) медленная утечка энергии из колебательного резервуара в решетку за время порядка десяти или даже нескольких десятков пс. Например, в антрацене и азулене внутримолекулярная миграция энергии по колебаниям происходит за 1–2 пс, а сброс энергии на молекулы растворителя — за 20–40 пс.

Быстрые внутримолекулярные потоки энергии связаны с большой плотностью колебательных состояний и их сильным взаимодействием (через ангармонизм и ферми-резонанс). Так, для молекул с числом атомов  $\sim 30$  плотность колебательных уровней  $\sim 10^6$  на 1 см<sup>-1</sup>. Медленная релаксация связана с передачей  $V$ -энергии на либрационные и трансляционные степени свободы молекул растворителя, и этот резервуар «которван» по частотам от колебательного резервуара.

Исследование релаксации энергии в больших молекулах и в основном, и в возбужденном электронном состоянии настойчиво продвигается в фемтосекундную область; цель этого движения — найти новые возможности для лазерно-когерентных эффектов и для селективной, «нестатистической» химии.

Теория колебательной релаксации в жидкости развивается преимущественно в двух направлениях. Первое идет от газовой модели парных столкновений, в которую вводят «коллективные» элементы — корреляцию пар, троек и т. д. Второе направление использует модель коллективных движений, и скорость релаксации определяется через фурье-компоненты корреляционных функций недиагональных матричных элементов возмущающего гамильтониана. Развивается также чисто гидродинамическая теория, в основе которой лежит модельное представление о частице, «дрожащей» в вязко-упругой среде; теория правильно передает эффекты вязкости и плотности, но она слишком упрощена, чтобы передать все особенности релаксации. Разрабатывается также подход, основанный на обобщенном уравнении Ланжевена (см. гл. III). В любом случае в основе теорий лежат межмолекулярные взаимодействия, и релаксация является результатом сложной игры сил притяжения и отталкивания; предсказать результат этой игры, установив ее правила и закономерности — сложная и ответственная совместная задача молекулярной и энергетической динамики.

#### 4. Энергетическая релаксация в твердых телах

Релаксация и перенос электронной энергии в твердых телах (и особенно в кристаллах) — хорошо разработанная область физики и химической физики с давними традициями. Сформулированы основные законы переноса и тушения и механизмы деградации энергии, в настоящее время уточняются зависимости сечений переноса от сил осцилляторов, от расстояний между донором и акцептором, от ориентации дипольных

моментов оптических переходов донора и акцептора, исследуются особенности электронной релаксации в эксимерах и эксиплексах. Особенно активно развиваются аспекты этой проблемы, связанные с фотосинтезом, люминофорами и твердотельными лазерами.

В колебательной релаксации главная проблема — динамика фононных возбуждений и релаксация колебательно-возбужденных примесных центров на фононном спектре. Время жизни оптических фононов в кристаллах измеряется методами когерентной лазерной спектроскопии; так, в алмазе время жизни их  $T_1$  составляет 2,9 и 3,4 пс при 295 и 77 К соответственно, колебание  $A_{1g}$  аниона  $\text{CO}_3^{2-}$  в  $\text{CaCO}_3$  релаксирует за время  $\sim 3$  пс.

Релаксация примесных центров представляет интерес по тем же причинам, по которым интересны сами эти центры (см. гл. II). Для их исследования используют «выжигание дырок» в неоднородно-уширенном спектре (оптическом или колебательном), т. е. насыщение оптических или колебательных переходов для данного пакета центров или молекул. По динамике восстановления «дырки» делают заключения о скоростях и механизмах релаксации, о вкладе процессов  $T_1$  и  $T_2$  в релаксацию.

Прямые результаты получаются из спектроскопии примесных центров в монокристаллах. Например, для  $\text{SiF}_6$  в монокристалле ксенона ширина линии в колебательном спектре при 14 К составляет  $0,028 \text{ см}^{-1}$ ; она однородно-ушиrena, т. е. все молекулы  $\text{SiF}_6$  в кристалле Хе тождественны и составляют один колебательный пакет. Ширина линии определяется  $T_2$ , т. е. потерей фазовой когерентности за счет сбоя фазы при упругом рассеянии фононов решетки на колебаниях примесных центров (молекул  $\text{SiF}_6$ ).

Более того, можно найти, какие фононы ответственны за фазовую релаксацию. При низких температурах (14—50 К) зависимость от температуры ширины линии ( $T_2^{-1}$ ) хорошо описывается в предположении, что за потерю фазовой когерентности ответственны локальные фононы со следующими параметрами: частота  $4 \text{ см}^{-1}$ , время жизни 8 пс, константа связи колебаний  $\text{SiF}_6$  с локальными фононами 0,08. При высоких температурах ( $> 50$  К) главную роль играют объемные (дебаевские) фононы кристалла с константой связи 0,05 и максимумом частоты  $42 \text{ см}^{-1}$  (это соответствует дебаевской температуре 62 К). Для  $\text{ReO}_4^{-}$  в ионных кристаллах ширина линии также определяется  $T_2^{-1}$  и потеря фазовой когерентности происходит на дебаевских фононах.

Один из новых аспектов энергетической динамики в твердых телах — релаксация носителей заряда и экситонов в полупроводниках. Пример: импульсное возбуждение носителей (длительность импульса 50 фс), в сверхрешетке  $\text{GaAs}$  (65 периодов  $\text{GaAs}$  толщиной 96 Å с барьерными слоями из  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  толщиной 98 Å) создает пакет возбужденных носителей, релаксация которых происходит за время менее 100 фс. При этом средняя энергия носителей остается неизменной, т. е. за 100 фс происходит лишь обмен энергией между пакетом возбужденных носителей и остальными носителями в зоне проводимости. Сброс энергии и опускание носителей на дно зоны проводимости происходит за время порядка пикосекунд (в  $\text{GaAs}$  за  $\sim 5$  пс), а релаксация в валентную требует  $\sim 7$  пс.

Приведенные здесь примеры немногочисленны, но они демонстрируют высокий технический уровень экспериментов и высокое разрешение по времени и частоте. В энергетической динамике в твердых телах еще мало сделано, но прогресс этого направления уверенно набирает силу.

## V. ХИМИЧЕСКАЯ ДИНАМИКА

Это наука о развитии химических процессов во времени, составляющая центральную часть химической физики. Она отвечает или пытается ответить на принципиально важные вопросы — какие реакции могут происходить, а какие запрещены, какими способами и средствами мож-

но снять запреты, как управлять химическими реакциями, влиять на их скорость и направление. Химическая динамика является фундаментальной основой создания новых и совершенствования существующих технологий. Второй важный аспект химической динамики — анализ путей трансформации энергии в элементарных реакциях с целью поиска высококачественных хемолазерных систем.

## 1. Поверхности потенциальной энергии и теории химической динамики

Задача теории — разработка методов расчета констант скоростей или сечений для заданных квантовых состояний реагирующих частиц; для этого нужны поверхности потенциальной энергии (ППЭ), т. е. зависимости полной энергии реагирующей атомно-молекулярной системы от координат атомов. ППЭ является «дирижером» химической реакции, она управляет траекториями движений реагентов в продукты, определяет каналы превращений, их сечения, распределение энергии в продуктах.

Расчет ППЭ — первая проблема химической динамики. Развиваются неэмпирические (*ab initio*) методы расчета; они трудоемки, так как требуется расчет большого числа точек на поверхности, но главная трудность связана с корректным учетом энергии электронной корреляции. Кроме того, для последующего использования этой ППЭ в расчетах траекторий нужно дать аналитическое, функциональное представление всей ППЭ (что почти невозможно) или ее участка в окрестности рассчитываемой траектории. Развиваются также полуэмпирические квантовохимические методы (например, метод двухатомных комплексов в молекуле, ДКМ), по наиболее популярны еще более простые методы, основанные на известном уравнении Лондона для энергии трехатомной системы. Среди них широко используются ППЭ ЛЭПС (Лондона — Эйринга — Поляни — Сато). Известны также полуэмпирические методы расчета одномерного профиля пути реакции из долины реагентов в долину продуктов (например, метод «энергия связи — порядок связи»); он полезен в приближенных расчетах, когда интересует только константа скорости и когда не требуется вся ППЭ.

Примеры ППЭ для реакций  $O + H_2$  даны на рис. 6. Для линейных столкновений  $O(^3P) + H_2$  формы ППЭ, полученные *ab initio* и ДКМ, отличаются: точка перевала на первой из них смешена к долине исходных реагентов, на второй — к долине продуктов. Это различие имеет принципиальное значение для возможностей активации этой реакции и судьбы энергии. Из рис. 6, в и г видно, что ППЭ реакции  $O(^1D) + H_2 \rightarrow OH + H$  с линейной конфигурацией атомов и реакций внедрения  $O(^1D) + H_2 \rightarrow H_2O$  резко отличаются от ППЭ реакций  $O(^3P) + H_2$ .

Точность ППЭ — болезненно острая проблема химической динамики: любые ошибки в расчете и искажения ППЭ приводят к сильным деформациям траекторий. Траектории и сечения реакций настолько чувствительны к деталям ППЭ, что часто прибегают к решению обратной задачи: считают траектории и сечения по некоторой рассчитанной ППЭ, затем сравнивают результаты расчетов с надежными экспериментальными данными и «поправляют» ППЭ до получения «хороших» траекторий, воспроизводящих эксперимент.

Конструирование ППЭ — первая часть химической динамики; вторая часть — расчет траекторий движения реагирующей системы по поверхности. Если расчет производится по уравнениям классической механики, то процедура именуется методом классических траекторий; если в уравнениях учитываются квантовые состояния внутренних степеней свободы (вращений и колебаний), то полученные траектории считаются квазиклассическими в том смысле, что их начальные условия учитывают квантовый характер вращений и колебаний, но не являются строгими решениями квантовых уравнений движения.

Примеры квазиклассических траекторий для реакций  $C(^1D) + HI \rightarrow CH + I$  и  $C(^3D) + HI \rightarrow CI + H$  показаны на рис. 7, а, б. Обе траектории

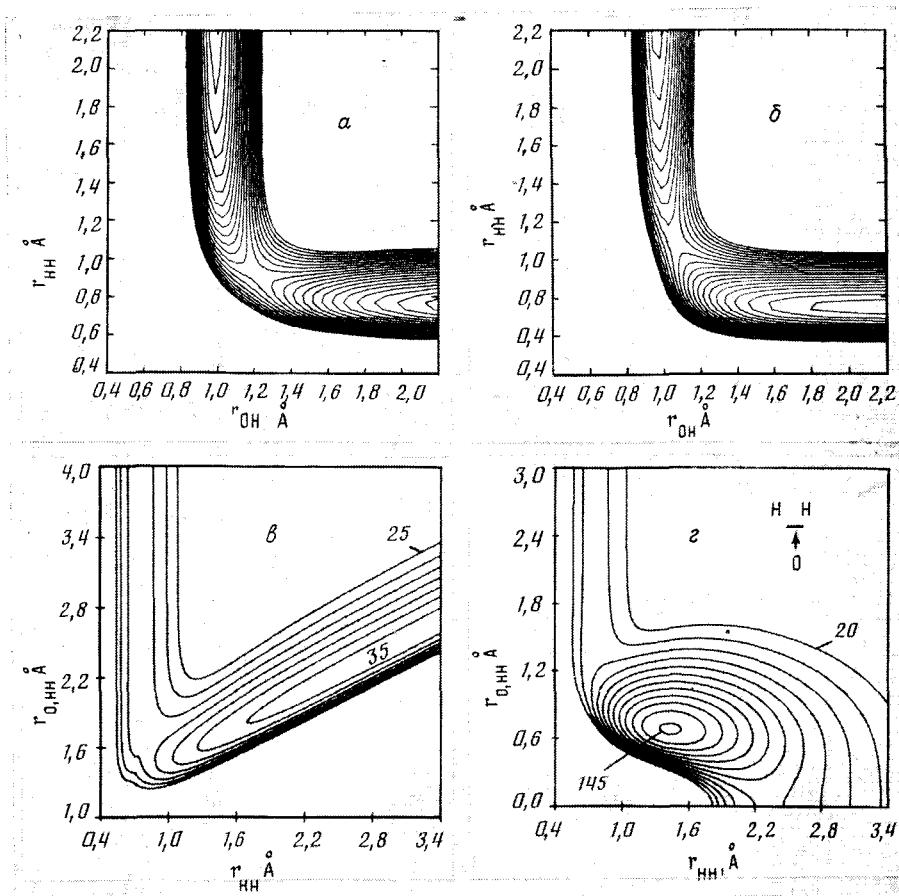
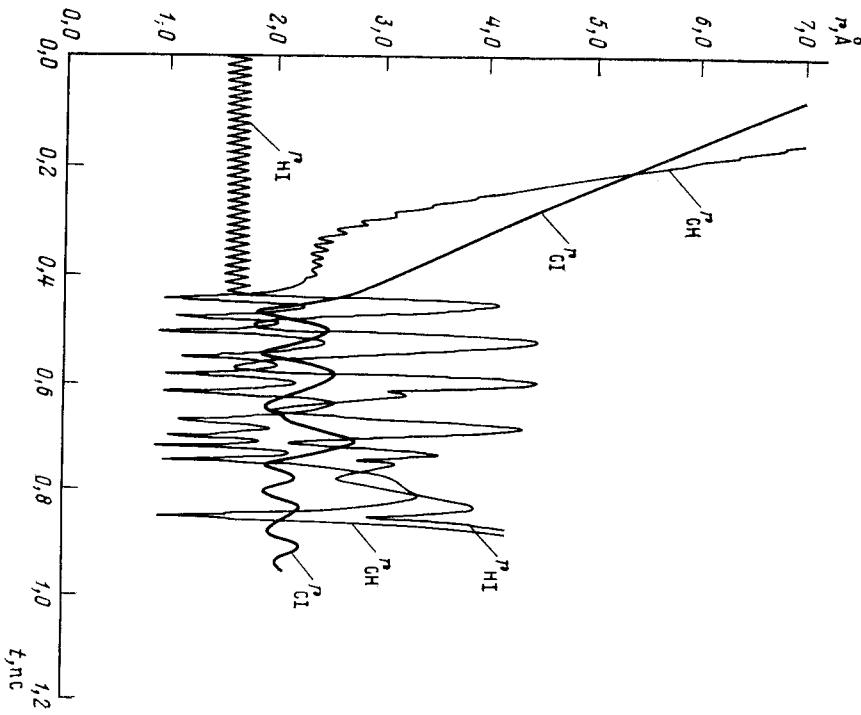
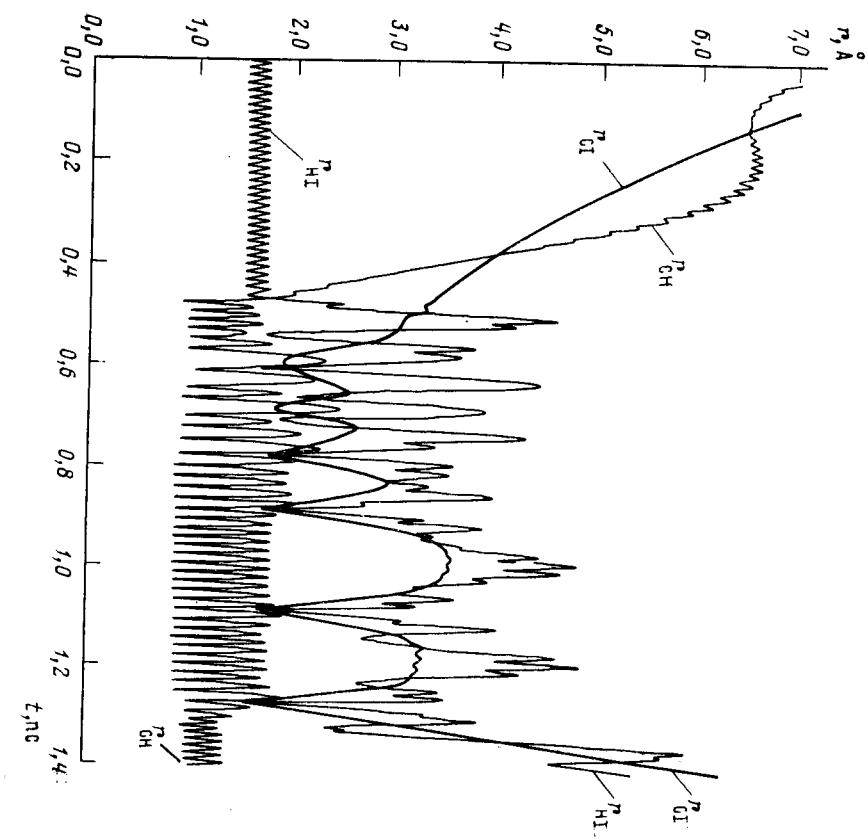


Рис. 6. Поверхности потенциальной энергии для реакций  $O + H_2$ : *а* — неэмпирическая ППЭ для  $O(^3P) + H_2 \rightarrow OH + H$  (линейный комплекс,  $r_{OH}^* = 1,216 \text{ \AA}$ ,  $r_{H_2}^* = 0,920 \text{ \AA}$ , барьер  $\approx 12,58 \text{ ккал/моль}$ ); *б* — ППЭ, полученная ДКМ для  $O(^3P) + H_2 \rightarrow OH + H$  (линейный комплекс,  $r_{OH}^* = 1,061 \text{ \AA}$ ,  $r_{H_2}^* = 1,103 \text{ \AA}$ , барьер  $13,35 \text{ ккал/моль}$ ); *в* — ППЭ, полученная ДКМ для  $O(^1D) + H_2 \rightarrow OH + H$  (линейный комплекс,  $r_{O,HH} = 1,66 \text{ \AA}$ ,  $r_{HH} = 0,78 \text{ \AA}$ , барьер  $0,80 \text{ ккал/моль}$ ); *г* — ППЭ, полученная ДКМ для  $O(^1D) + H_2 \rightarrow H_2O$  (комплекс  $C_{2v}$ -симметрии, реакция внедрения  $O$  в центр связи  $H-H$ , барьер отсутствует). Изоэнергетические линии проведены от 1 до 20 ккал/моль через 1 ккал/моль (для *а* и *б*), от 35 до 25 ккал/моль через 10 ккал/моль (для *в*) и от  $-145$  до 20 ккал/моль через 15 ккал/моль (для *г*);  $r^*$  — координаты вершины барьера

описывают сближение трех атомов (атом С движется по нормали к центру связи  $H-I$ ) с образованием комплекса, который живет  $\sim 0,8$  пс на первой траектории и  $\sim 0,4$  пс на второй. В комплексе отчетливо выражены периодические изменения межатомных расстояний, т. е. колебания связей (между 0,5 и 1,3 пс); наиболее высокочастотным является колебание  $C-H$ , а самое низкочастотное колебание  $C-I$ . Время жизни комплекса сравнимо с временем внутримолекулярной миграции колебательной энергии (см. гл. IV), и потому в продуктах реакции соблюдается статистическое распределение.

Траектории тех же реакций, происходящих при линейном столкновении, не обнаруживают существование комплекса. Они имеют вид, типичный для обобщенных реакций  $A+BC \rightarrow AB+C$  (рис. 7, *в*). Отсутствие долгоживущего связанного состояния в таких реакциях — причина нестатистического распределения энергии в продуктах.

Метод квазиклассических траекторий не учитывает квантовых эффектов движения и туннелирования под барьером. Такой проблемы не возникает при квантовых расчетах, но они являются скорее экзотиче-



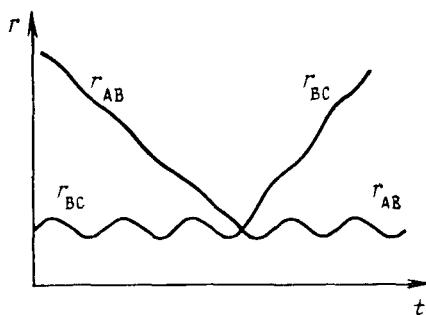


Рис. 7. Примеры траекторий реакций:  
 $a$  — для  $C(^1D) + HI \rightarrow CH + I$ ;  
 $b$  — для  $C(^1D) + HI \rightarrow CI + H$ ;  
 $\sigma$  — обобщенная траектория для прямой реакции  $A + BC \rightarrow AB + C$

скими, чем обычными. Опыт расчетов показал, что введение квантовых поправок в квазиклассические траектории с одномерным потенциальным барьером недостаточно и что нужно решать задачу с многомерным барьером, что нужен метод, способный описать классическое движение реагентов по ППЭ на больших расстояниях и туннелирование на малых.

На этом пути появились определенные успехи: разработан метод комплексных траекторий, в рамках которого удается совместить взаимно исключающие понятия туннельной и классической траекторий. Комплексная траектория становится действительной, если заменить реальное время мнимым ( $t \rightarrow it$ ), а ППЭ заменить перевернутой ППЭ ( $U = -U$ ). В этом методе имеются трудности, связанные с выбором границ и контура траекторий, но в целом это эффективный метод получения «квантовых» результатов на основе квазиклассических уравнений движения.

Расчет траекторий на одной ППЭ часто бывает недостаточным, так как имеется несколько ППЭ, сильно сближенных в отдельных областях или даже квазипересекающихся. Тогда возникает особая проблема учета неадиабатичности процесса, т. е. «перескока» реагирующей системы между разными ППЭ в участках их сближения или квазипересечения. Такие перескоки деформируют траектории реакций, и учет их составляет ответственную проблему химической динамики.

В траекторной динамике учитывается много траекторий для данной реакции (далеко не все они проходят через перевал из долины реагентов в долину продуктов), а затем полное сечение реакции в заданных состояниях реагентов получают усреднением результатов по начальным, стартовым условиям траекторий; одним из популярных методов выбора начальных условий (но не единственным) является метод Монте-Карло.

Динамические траекторные расчеты дают наиболее полные сведения о химическом превращении — какие существуют каналы превращений, каковы их вероятности, как используется энергия реагентов в реакции, как она перераспределяется в продуктах, на каких модах движения локализована. Однако они трудоемки, в полном объеме реализуемы далеко не всегда и преимущественно для простейших реакций. Поэтому разрабатываются более простые варианты теории, среди которых заслуживает особого внимания метод гамильтониана пути реакции.

В этом варианте теории конструируется классический гамильтониан реагирующей молекулярной системы, находится путь реакции и ортогональные осцилляции — отклонения от пути реакции в ближайших окрестностях ППЭ вдоль пути реакции. Этот подход в принципе позволяет рассчитывать многоатомные системы и имеет определенные практические преимущества: нужна не вся ППЭ, а ее небольшая часть — окрестности долины пути реакции, но ради этих преимуществ приносится в жертву физическая строгость и полнота расчета.

Наряду с динамическими траекторными теориями в химической динамике разрабатываются и статистические теории. Они пригодны для реакций, протекающих через промежуточный долгоживущий комплекс (подобный тем, которые видны на траекториях рис. 7,  $a, b$ ). Тогда образование комплекса и его распад являются независимыми событиями. Если за время жизни комплекса  $\tau_c$  происходит статистическое распре-

деление энергии (при условии сохранения энергии и момента количества движения), то реакционный комплекс можно трактовать как статистическую систему и описывать его поведение статистическими законами.

Критерий описания реакции статистической теорией не всегда определен; часто им считают условие  $\tau_c \gg \tau_{rot}, \tau_{ vib}$ , т. е. комплекс живет дольше, чем времена вращательной и колебательной релаксации. Однако это условие неоднозначно и часто статистические теории работают, даже если это условие не выполняется и, наоборот, не работают при его выполнении. Для прогнозирования комплекса в реакции важны знания о поведении ван-дер-ваальсовых молекул (гл. II), а для прогнозирования его «статистичности» важны знания из энергетической динамики (гл. IV).

К статистическим теориям часто относят теорию переходного состояния; строго говоря, это неверно, потому что конфигурация атомов на вершине перевала (она называется переходным состоянием, или активированным комплексом) распадается только по прямому каналу и не является статистической системой. Это связано с тем, что в самом методе, в его физике выделена одна степень свободы, отвечающая координате реакции, и она, по определению, изолирована от других степеней свободы реагирующей системы. С другой стороны, в теории переходного состояния принимается равновесное распределение, но оно является следствием равновесности исходных реагентов. Другими словами, оно приходит в активированный комплекс вместе с реагентами, но не создается в нем, и в этом смысле утверждение, что теория переходного состояния относится к статистическим, можно считать верным.

В теории переходного состояния нет динамики движения по ППЭ, в ней требуется лишь знание энергетического спектра реагирующей системы, движущейся по ППЭ. За свою долгую историю теория получила новые формулировки и обоснования, созданы многие ее варианты: кационический (расчет констант скорости  $k(T)$ ), микроканонический (расчет сечений  $\sigma(E)$ ), вариационная теория (обеспечивающая учет только безвозвратных траекторий реакций), адиабатическая теория переходного состояния (учитывает квантовые статистические суммы и туннельные поправки) и, наконец, вариационная квантовая (или обобщенная) теория.

В настоящее время теории переходного состояния являются наиболее результативными, хотя они имеют скорее рецептурный характер и не все их приближения надежны. На большом числе коллинеарных реакций для широкого интервала температур показано, что константы скорости обычно согласуются с квантовыми расчетами и с экспериментом с точностью не хуже 30%, хотя есть случаи расхождения констант в десятки и сотни раз, и оценить заранее этот произвол почти невозможно.

Вопрос, когда для описания реакции нужны динамические траекторные расчеты, а когда достаточны статистические теории — это проблема статистической и нестатистической, селективной химии. Она важна особенно в химии высоковозбужденных состояний; акцент на эту проблему — дань техническому прогрессу. Отсюда следует резкое возрастание интереса к эргодичности систем. Химическая динамика начинает широко осваивать подходы, основанные на идеях эргодической гипотезы, разрабатываются теории порядка и хаоса в реагирующих химических системах, обсуждаются проблемы химической динамики периодических, осциллирующих реакций. С этим же связано стремление выйти из рамок адиабатических моделей и разработать эффективные методы учета неадиабатичности.

Химическая динамика реакций в конденсированной фазе прибавляет ко всем трудностям и проблемам газофазной динамики новую проблему — учет влияния среды, молекулы которой воздействуют на реагирующую атомно-молекулярную систему и являются, строго говоря, участниками реакции, причем вопрос, каким числом участников можно ограничиться, не имеет определенного ответа. Первая попытка решить эту

проблему восходит к известной теории Крамерса, основанной на решении уравнения диффузионного движения вдоль координаты реакции. Эта теория ввела понятие трения вдоль пути реакции и позднее была развита в разных вариантах — на базе уравнения Фоккера — Планка в разных приближениях (сам Крамерс получил свое исходное уравнение в приближении Стокса — Смолуховского, см. гл. III), а затем на основе уравнений Ланжевена. Было показано, что теория Крамерса получается также из простого уравнения Ланжевена, т. е. при условии, что случайная сила, действующая со стороны молекул среды на реагирующую систему, движущуюся по координате реакции, описывается марковским процессом. Обобщенная теория Крамерса получается из обобщенного уравнения Ланжевена, и она эквивалентна задаче о выходе броуновской частицы на вершину одномерного потенциального барьера, когда случайная сила описывается немарковским стационарным гауссовым процессом. Тогда обобщенная теория Крамерса эквивалентна обобщенной теории переходного состояния. Физический смысл аналогий ясен — молекулы среды (термостата) действуют как возмущения траектории движения реагирующей среды по координате реакции. Рассматриваются также перспективы развития теории на основе квантового варианта обобщенного уравнения Ланжевена, но это трудная задача, она требует знания природы термостата и деталей взаимодействия реагирующей системы с термостатом на квантовом уровне.

Определенные успехи имеются в развитии теорий реакций переноса заряда; они основаны на идее реорганизации среды за счет флуктуаций диэлектрической поляризации. Такая реорганизация формирует потенциальные ямы и барьеры, т. е. формирует потенциальную поверхность, и этот процесс описывается классической теорией, а перемещение по координате реакции можно описывать в рамках любой динамической теории (в частности, для переноса электрона можно рассматривать чисто туннельный вариант). Разрабатывается также обобщенная квантово-классическая теория, в которой классическая трактовка движения ядер сочетается с квантовым описанием движения электронов.

Состояние теории химических реакций в конденсированной фазе таково, что теория и эксперимент развиваются почти независимо; теория прогнозирует лишь общие качественные закономерности, но не способна дать количественные прогнозы. Трудности связаны с тем, что неясны многие важные детали физики реакций, неясно, что является главным и требует учета, а что второстепенно и пренебрежимо в теории.

## 2. Энергетика в химической динамике

Эта проблема имеет две стороны. Первая — как реагирующие молекулы используют предоставленную им энергию, какая энергия наиболее эффективна и для каких реакций, в каких условиях молекулы распоряжаются своей энергией с максимальной пользой для реакции. Эти вопросы имеют прямое отношение к селективной накачке энергии на степени свободы, ответственные за движение по координате реакции, к управлению и стимулированию избранных реакций. Вторая сторона — как происходит высвобождение энергии в химической реакции, куда она поступает, где и в каких формах локализуется, как ее сосредоточить и использовать. Эти вопросы имеют отношение к созданию лазерных сред и к эффективным способам накачки хемолазеров.

В принципе ответы на большинство этих вопросов дают тракторные расчеты, однако трудоемкость расчетов и ограниченная доступность ППЭ стимулирует альтернативный, экспериментальный путь: современная лазерная спектроскопия, позволяющая готовить и детектировать молекулы в любых квантовых состояниях.

Сначала о первом круге вопросов — о путях управления реакциями энергетической накачкой реагирующих частиц. Эти вопросы не имеют общего ответа; он зависит от типа и топологии ППЭ, от типа реакции, величины энергии и типа энергетического резервуара —  $E$ ,  $V$ ,  $R$  или  $T$ .

При накачке электронного резервуара создаются электронно-возбужденные реакционноспособные состояния, однако даже они обладают селективностью в реакциях: каждый тип реакции стимулируется электронным возбуждением лишь определенного типа. Накачка энергии в электронную оболочку стимулирует далеко не каждую реакцию, несмотря на огромный запас энергии. Одна из проблем — вскрыть природу селективности, научиться прогнозировать ее и экономично использовать в фото-, радиационном и плазменном стимулировании процессов.

Важен вопрос об относительном вкладе кинетической и колебательной энергии в активацию реакций. Так, для реакций с большим барьером имеется порог кинетической энергии, выше которого сечение реакции увеличивается до максимального, а затем понижается. Для эндотермических реакций колебательная энергия гораздо более эффективна, чем кинетическая, а для экзотермических ситуация обратная. Особый интерес вызывает колебательная накачка молекул по двум причинам: колебательная энергия — трудно релаксирующая (во всяком случае, гораздо более трудно, чем кинетическая и вращательная) и потому долго сохраняющаяся на колебательных модах; доступность мощных лазеров колебательно-частотного диапазона ставит вопрос в практической плоскости.

Эффективность колебательной энергии в реакциях зависит от теплового эффекта реакции, от топологии ППЭ, высоты барьера, величины колебательного кванта, адиабатичности, от типа реакций (передача атома, метатезис, внедрение), от сложности молекул и плотности колебательных состояний, от того, является ли реакция прямой, одноактной или проходит через промежуточный статистический комплекс. Достаточно надежно установлена и теоретически обоснована лишь одна важная закономерность: колебательное возбуждение эффективно в преодолении эндотермической части потенциального барьера и почти не влияет на преодоление барьера в термонейтральных и экзотермических реакциях. Происхождение ее заложено в топологии ППЭ: для эндотермических реакций барьер «ранний», онмещен в сторону долины исходных реагентов, для экзотермических реакций барьер «поздний», смещена к долине продуктов.

Например, реакции  $\text{Ca}(\text{Sr}) + \text{HF} \rightarrow \text{CaF}(\text{SrF}) + \text{H}$  ускоряются в  $10^4$  раз уже первым колебательным квантам, поглощенным  $\text{HF}$ , а реакция  $\text{F} + \text{HCl} \rightarrow \text{HF} + \text{Cl}$  с колебательно-возбужденным  $\text{HCl}$  ( $v=1$ ) ускоряется лишь в 4 раза. Реакция  $\text{CH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}$  с участием  $\text{H}_2(v)$  ускоряется, а возбуждение  $\text{CH}_3$  может ускорять, подавлять или вообще не влиять на реакцию в зависимости от типа возбуждаемого колебания. В реакции  $\text{K} + \text{HCl} \rightarrow \text{KCl} + \text{H}$  молекулы  $\text{HCl}$  ( $v=1$ ) реагируют в 100 раз быстрее, чем  $\text{HCl}$  ( $v=0$ ) и лишь в 10 раз быстрее, если то же количество энергии «забросить» на кинетические степени свободы. В реакции  $\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$  молекулы  $\text{H}_2(v=1)$  реагируют в 150 раз быстрее, чем  $\text{H}_2(v=0)$ , но ускорение при накачке  $\text{OH}$  в состояние  $v=1$  составляет лишь 1,3 раза. Накачка ни  $\text{OH}$ , ни  $\text{CO}$  не изменяет существенно скорости реакции  $\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$ , а реакцию  $\text{O}_2 + \text{CN} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{N}$  накачка даже замедляет. Возбуждение колебаний  $\text{HCO}$  тормозит реакцию  $\text{HCO} + \text{NO}$ , и это признак того, что она идет через статистический комплекс.

Таких фактов и наблюдений имеется огромное количество для газовых реакций, и далеко не все они имеют удовлетворительное объяснение. В конденсированной фазе проблема активации осложняется быстрой колебательной релаксацией (см. гл. IV). О реакциях на твердых поверхностях данных очень мало (известно, например, что реакция  $\text{N}_2\text{O} + \text{Cu} \rightarrow \text{CuO} + \text{N}_2$  ускоряется при участии колебательно-возбужденных молекул  $\text{N}_2\text{O}$  в  $10^3 - 10^4$  раз), но эта область будет активно развиваться.

Влияние вращательной накачки на реакции исследуется преимущественно методом отбора вращательных состояний в квадрупольных полях и лазерными методами. В реакциях  $\text{Na} + \text{HF} \rightarrow \text{NaF} + \text{H}$  и  $\text{Na} + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}$  константы скорости  $k(J)$  падают с ростом вращательного квантового числа  $J$  до  $J_{\min} = 11$  (в первой реакции) и 7 (во второй), а

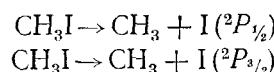
затем растут с ростом  $J > J_{\min}$ . Реакция  $\text{K} + \text{RbF} \rightarrow \text{KF} + \text{Rb}$  экзотермична,  $k(J)$  падает с ростом  $J$ ; реакция  $\text{H} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}({}^1\text{D})$  тоже экзотермична, но  $k(J)$  растет с ростом  $J$ . Вращение  $\text{OH}$  ускоряет реакцию  $\text{NO} + \text{OH} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}$ , а вращение  $\text{NO}$  ускоряет реакцию  $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$ . В реакции  $\text{H} + \text{HBr} \rightarrow \text{HBr} + \text{H}$  при  $v=0$   $J$  не влияет на реакцию, но при  $v=2$  константа  $k(J)$  растет с ростом  $J$ , т. е. эффект вращательной  $R$ -энергии зависит от колебательного состояния. Реакция  $\text{Br} + \text{HBr} \rightarrow \text{HBr} + \text{Br}$  с  $\text{HBr}$  ( $v=0$ ) нечувствительна к  $J$  до  $J \leq 10$ , но резко ускоряется при  $J > 10$ .

Влияние  $R$ -энергии зависит от кинетической энергии: при большой кинетической энергии (выше порога) влияние  $R$ -энергии несущественно, и это понятно: при больших скоростях время контакта частиц много меньше периода вращения, и вращательное состояние реагентов становится несущественным для реакции. В первом приближении понятно также ингибирирование реакции вращением, т. е. падение  $k(J)$  с ростом  $J$ : для реакции требуется определенная ориентация реагентов, их выстраивание в течение времени контакта, а вращение разрушает это выстраивание. Это эффект гироскопической стабилизации молекул: быстро вращающаяся молекула усредняет возмущающий потенциал налетающего партнера и это «спасает» ее от реакции.

Однако это лишь то немногое, что понятно; многое остается неясным и трудно прогнозируемым. Главным фактором является, по-видимому, соотношение угловой скорости вращающейся молекулы и относительной скорости движения партнеров — им определяется эффективность  $R$ -энергии в реакции, и пока нет общего решения этой задачи.

Заманчивой задачей является поиск нетрадиционных и иногда не очевидных способов управления реакциями с использованием энергетически слабых воздействий. Это возможно в системах с вырожденными, но отличающимися по реакционной способности состояниями. Тогда даже слабые воздействия индуцируют почти изоэнергетические переходы из одного состояния, менее реакционноспособного, в другое, более реакционноспособное. Именно таков принцип магнитных воздействий на химические реакции (см. гл. VI); это возможно и в лазерохимии, когда направление реакции можно изменять слабым когерентным излучением.

Идею можно иллюстрировать примером: пусть молекула распадается при некоторой энергии на различные продукты. Это означает, что она обладает рядом вырожденных континуальных состояний, каждое из которых коррелирует с определенным составом продуктов. Ключевой вопрос — как усилить избирательность молекулы к этим состояниям, как их селективно заселить. Для этого требуется контроль по составу когерентной линейной суперпозиции этих вырожденных состояний. Его можно достичь, если исходную молекулу приготовить когерентным облучением в суперпозиции связанных состояний, а затем диссоциировать из определенного состояния. Экспериментально эта идея реализована при фотолизе  $\text{CH}_3\text{I}$  по двум каналам:



Используя двухчастотное лазерное облучение (одно для приготовления суперпозиции когерентно связанных состояний, другое — для фотодиссоциации по тому или другому каналу), удается повысить вдвое квантовый выход распада при неизменной затрате энергии и изменить конкуренцию каналов. Это по существу первый пример, где энергетическая когерентность заявила о себе в химических реакциях.

Теперь обратимся ко второму кругу вопросов — к судьбе теплового эффекта реакции. Наиболее заманчиво перевести тепловой эффект (когда его хватает) в «интенсивную» форму энергии — электронную. Эффективность электронной накачки продуктов реакции зависит от многих причин — величины теплового эффекта, орбитальных и спиновых запретов, квазипересечения ППЭ, неадиабатичности траекторий по ППЭ. По

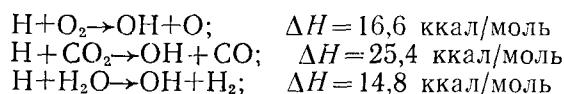
этим причинам квантовый выход электронной накачки в разных реакциях (измеряемый обычно по выходу хемилюминесценции) меняется на много порядков — от  $10^{-11}$  до  $\sim 1$ . Установить закономерности электронной накачки важно для прогнозирования лазерных эффектов. Они широко исследуются в пламенах паров металлов в атмосфере CO, N<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> и др., в реакциях атомов щелочных металлов с молекулами галогенов, в рекомбинации атомов N, O и др., на поверхностях и т. д. Поиски хемолазерных систем — одно из сильных направлений химической физики.

Колебательная накачка продуктов определяется также топологией ППЭ: если между реагентами имеется потенциал притяжения и перевал между долинами «ранний», т. е. смещен к долине реагентов, кинетическая энергия реагентов превращается преимущественно в колебательную, *V*-энергию продуктов; для отталкивателяного потенциала и «позднего» перевала высвобождающаяся энергия остается кинетической. Часто сохраняется адиабатичность и по  $\Delta V$ , и по  $\Delta R$ , т. е. колебательная и вращательная энергия исходных реагентов полностью сохраняются в продуктах. Общих закономерностей здесь пока не установлено, адиабатичность (или неадиабатичность) зависит от запаса энергии, топологии ППЭ, колебательно-вращательной связи. Например, в реакции Cl+HD→HCl+D вращательная энергия сохраняется, а в той же реакции Cl+HD→DCl+H вращательная энергия исходных молекул переходит почти полностью в кинетическую энергию продуктов.

Энергетическая накачка продуктов часто служит критерием механизма реакции. Так, реакция Cs (7P<sub>1/2, 3/2</sub>) + H<sub>2</sub>→CsH+H протекает по гарпунному механизму: оптический электрон возбужденного атома Cs как гарпун перебрасывается от Cs к H<sub>2</sub> на больших расстояниях, и ионная пара Cs<sup>+</sup>+H<sub>2</sub><sup>-</sup> удерживается за счет кулоновского потенциала и медленно распадается на CsH и H. Этот механизм согласуется с динамическим траекторным анализом ППЭ, на которой есть «пересечение» ионных и ковалентных термов. Важным следствием такого механизма является сильное вращательное возбуждение CsH:  $J_{\max}$  достигает 17, а максимальная накачка получена при  $J=10-12$ .

При фотолизе H<sub>2</sub>S в газе при 193 нм образуются атом H и радикал SH в состояниях <sup>2</sup>P<sub>3/2</sub> и <sup>2</sup>P<sub>1/2</sub> в соотношении 3,75, что отвечает электронной температуре 410 K. Почти полностью отсутствует колебательное возбуждение, вращательные температуры состояний <sup>2</sup>P<sub>3/2</sub> и <sup>2</sup>P<sub>1/2</sub> 375 и 220 K, т. е. и электронная, и вращательная температуры близки к температуре фотолиза. Это означает, что энергия фотолизующего кванта превращается в кинетическую и распад происходит нестатистически. Противоположный случай — распад CF<sub>3</sub>NO→CF<sub>3</sub>+NO. Распределение CF<sub>3</sub> и NO по *v* близко к статистическому, вращательная температура NO(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>) равна 900 K и очень близка к статистическому пределу 1025 K; близки к этому пределу *V*- и *R*-энергии CF<sub>3</sub> и NO. Времена появления CF<sub>3</sub> и NO при 670, 640 и 500 нм составляют 18,5; 8,8 и 4,3 нс и они согласуются с независимо измеренными временами жизни «энергетизированных» молекул CF<sub>3</sub>NO. Ясно, что распад CF<sub>3</sub>NO идет через долгоживущий статистический комплекс.

Демонстрацией современного экспериментального уровня исследования путей энергетической накачки является анализ энергосостояний продуктов в реакциях:

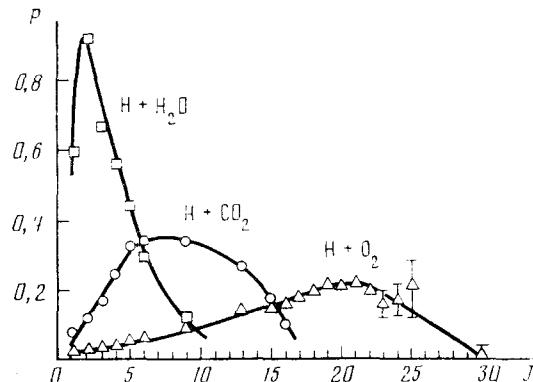


Все эти реакции эндотермичны, однако атомы H, генерируемые фотолизом H<sub>2</sub>, являются горячими, и энергия столкновения H с партнерами (O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O) составляет 60 ккал/моль, т. е. сильно превосходит эндотермику. Несмотря на высокую энергию столкновения в реакциях H+CO<sub>2</sub> и H+H<sub>2</sub>O нет колебательного возбуждения OH (нет состояний с *v*=1), но в реакции H+O<sub>2</sub> есть существенная колебательная накачка:

населенность  $\text{OH}(v=1)$  всего лишь вдвое меньше населенности  $\text{OH}(v=0)$ .

Вращательное возбуждение  $\text{OH}$  в реакции  $\text{H}+\text{O}_2$  очень горячее ( $J$  велико, рис. 8), в реакции  $\text{H}+\text{H}_2\text{O}$  оно почти отсутствует, хотя энергетика одинакова. В реакции  $\text{H}+\text{H}_2\text{O}$  вращательное распределение не соответствует статистическому, в реакции  $\text{H}+\text{O}_2$  оно статистическое, но это не значит, что реакцию можно трактовать статистически. Это совпадение случайное: траекторные расчеты показали, что переходный комплекс  $\text{HO}_2$  на неэмпирической ППЭ в области перевала живет  $\sim 0,1$  пс, и распределение вращательной энергии совпадает с экспериментальным в отсутствие статистического равновесия.

Рис. 8. Населенность  $P$  (в относительных единицах) вращательных состояний  $\text{OH} (v=0)$  в реакциях атома водорода с  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{O}_2$  (давление 0,2 мм рт. ст., время запаздывания пробного импульса 100 нс)



Орбитально-спиновые дублеты  $^2\text{P}_{3/2}$  и  $^2\text{P}_{1/2}$  заселяются статистически, однако  $\text{P}^+$ -компоненты А-дублета заселяются во всех трех реакциях в 3–6 раз предпочтительнее. Это означает, что во всех реакциях генерируется угловой момент в плоскости, содержащей разрываемую связь, т. е. выходной канал этих реакций лежит в одной плоскости. Если бы это было иначе, то в реакции создавался бы угловой момент вокруг разрываемой связи, и тогда происходило бы предпочтительное заселение  $\text{P}^-$ -компоненты А-дублета.

Эти особенности динамики и энергетики трех приведенных реакций связаны с особенностями их ППЭ и указывают, насколько уверенно ППЭ «дирижирует» и химической, и энергетической динамикой.

### 3. Химическая кинетика и механизмы реакций

Химическая кинетика как наука о скоростях и механизмах процессов составляет часть химической динамики; она давно переросла свои традиционные рамки и вышла на новый уровень. Формальная кинетика превратилась в рутинную технику, новый уровень современной кинетики определяется широким применением разнообразных физических методов, позволяющих надежно идентифицировать большинство промежуточных частиц с высоким временным разрешением (до десятков фемтосекунд). Разработаны надежные методы, признаки и критерии, позволяющие устанавливать любой механизм с достаточной степенью достоверности.

Знание механизма не является самоцелью; оно необходимо для определения лимитирующей стадии, для установления главных и побочных путей и выбора способа управления процессом с целью повышения его производительности и селективности. Знание механизма — это важнейший элемент на пути создания интенсивных высокоселективных и энергосберегающих химических технологий.

Кинетическому исследованию и химическим механизмам отдана значительная часть химической физики. Она касается механизмов реакций в молекулярных пучках, ионно-молекулярных реакций, реакций возбужденных частиц, механизмов окислительно-восстановительных реа-

ций, металлокомплексного, кислотно-основного, гетерогенного, мицеллярного и ферментативного катализа, электрохимических реакций. Приоритеты отданы катализитическим процессам, плазмохимии, процессам горения, реакциям в твердых телах и процессам, связанным с химической энергетикой (новые источники тока, химические способы аккумулирования и преобразования энергии и т. д.). Среди них отметим создание новых режимов горения — твердофазного бескислородного горения (самораспространяющийся высокотемпературный синтез); «сверхадиабатического» режима с рекордным к. п. д., приближающимся к 100%; горения, сопряженного с энергоемкими процессами. В химической физике твердофазных реакций открыты цепные, низкотемпературные химические «взрывы», индуцированные механическими напряжениями сильно охлажденных стекол, открыты квантовые пределы скорости низкотемпературных реакций, обнаружены новые типы механохимических процессов, индуцированных сдвиговой деформацией при высоких давлениях и ударными волнами. Резко возрос интерес к проблеме макроскопического запасания механической энергии и реализации этого запаса для активации химических процессов как предполагаемой основы перспективных технологий.

Установлено замечательное свойство химических реакций в твердых телах — даже в кинетическом режиме реакции управляются молекулярной динамикой твердого тела, и лимитирующей стадией становится молекулярная организация переходного состояния, а не собственно химический акт. Это в принципе меняет понятие реакционной способности частиц в твердом теле и открывает новые пути управления реакциями через физику и механику твердого тела.

## VI. СПИНОВАЯ ДИНАМИКА

Спиновая динамика включает динамику населенностей спиновых состояний атомно-молекулярных частиц и вещества, динамику и механизмы накачки и релаксации спиновых состояний, динамику изменения углового момента. Ее можно разделить на две части — спиновую динамику в системах без химической реакции и спиновую динамику реагирующих систем.

Первая часть — традиционная область, примыкающая к магнитным резонансам и магнитно-резонансной спектроскопии как метода химической физики. Она включает огромное число задач — магнитная релаксация электронов и ядер, динамика спиновых систем в СВЧ и радиочастотных полях, обмен магнитной энергии между зеемановским и магнитно-дипольным резервуарами, совместная электрон-ядерная релаксация и ориентация ядер (динамическая поляризация ядер), электрон-электронная релаксация и электрон-электронный двойной резонанс, спин-орбитальное взаимодействие и его вклад в спиновую динамику, спиновая релаксация и переходы между спиновыми состояниями триплетных молекул, ионов, карбенов, металлокомплексов, кластеров и т. д. Особая область спиновой динамики связана с оптической ориентацией электронов и ядер: эти явления известны в газах, в плазме, в молекулярных кристаллах и примесных центрах твердого тела, а в последнее время и в жидкостях.

Спиновая динамика управляется магнитными возмущениями и их временной зависимостью, она определяется амплитудой возмущения и временем его действия и потому она несет одновременно информацию и о структуре, и о динамике возмущений (молекулярной или химической). Это важно для магнитной радиоспектроскопии как физического метода структурного анализа и диагностики химических частиц и вещества, а также для магнитометрии (включая квантовую).

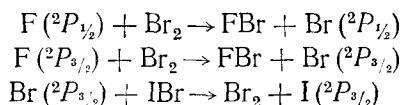
Однако спиновая динамика может быть чувствительна и к немагнитным, чисто электростатическим взаимодействиям. Например, скорость синглет-триплетной конверсии в карбене  $\text{Ph}_2\text{C}$  зависит от полярности растворителя. Это возможно из-за кулоновской поляризации элек-

тронной оболочки (при комплексообразовании, сольватации и т. д.); этот эффект может изменять вклад спин-орбитального взаимодействия в спиновую релаксацию, изменять спиновую динамику.

Другой пример: электронно-спиновая релаксация атомов Na, K, Rb, Cs в инверсно-заселенном состоянии  $^2S_{1/2}$  сильно зависит от природы «буферного» газа (He, Ne, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> и др.). Причина эффекта в следующем: при ударе атома в буферную молекулу за счет кулоновских сил индуцируется орбитальный момент, а спин-орбитальное взаимодействие в свою очередь индуцирует спиновую релаксацию. При этом не только скорость релаксации, но и величина сверхтонкого магнитного взаимодействия электрона со своим ядром в атоме металла зависит от природы буферного газа. Так, сильно полярные молекулы уменьшают константу сверхтонкого взаимодействия из-за того, что при сильных столкновениях атома с такими молекулами электронная оболочка атома поляризуется и к сферически симметричной *s*-орбитали примешивается *p*-орбиталь с нулевым сверхтонким взаимодействием.

Динамика обмена угловыми моментами (орбитальным и спиновым) между молекулами играет существенную роль во многих процессах, включая функционирование лазеров. Например, в иодном лазере с излучением на переходе I( $5^2P_{1/2}$ ) $\rightarrow$ I( $5^2P_{3/2}$ ) $+\hbar\nu$  восстановление инверсной населенности происходит в процессе I( $5^2P_{3/2}$ ) $+\text{O}_2(^1\Delta_g)\rightarrow$ I( $5^2P_{1/2}$ ) $+\text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$ , т. е. электронно-спиновый момент от кислорода передается угловому моменту атома иода.

Спиновая динамика в химически реагирующих системах обеспечивает еще большее богатство явлений. В химических реакциях запреты по угловому моменту (и орбитальному, и особенно спиновому) сильные, т. е. реакции, требующие изменения углового момента, строго запрещены; разрешены лишь реакции, которые не сопровождаются изменением момента. Доказательства этого положения многочисленны и надежны. Так, молекулярные, ионно-молекулярные и даже радикальные реакции замещения и присоединения в растворах не сопровождаются поляризацией ядерных спинов, которая является признаком изменения электронного спина. Даже в реакциях с участием атомов с сильной спин-орбитальной связью спин сохраняется:



(эти реакции существенны в газовых лазерах на атомах галогенов).

Строгость сохранения спина и спиновых запретов на химические реакции очевидна уже из простых физических соображений. Собственное время элементарной реакции составляет доли пикосекунды, и чтобы за это время изменить спин, нужны магнитные или спин-орбитальные возмущения огромной силы. Как правило, таких энергетических возмущений в переходных состояниях реакции не бывает. Поэтому спин сохраняется в подавляющем большинстве химических реакций. Исключений можно ожидать лишь в редких случаях (например, в реакциях с долгоживущим статистическим комплексом (см. гл. V)). Запреты по спину в химических реакциях сильнее запретов по энергии: последние имеют статистический характер (всегда может случиться флуктуация энергии, достаточная для преодоления барьера), а первые -- абсолютны.

Существование спиновых запретов подозревали уже давно, но лишь недавно были оценены их значение и масштабы, обнаружены их следствия — магнитные эффекты в химических реакциях: влияние слабых магнитных полей на фотофизические и фотохимические процессы в молекулярных твердых телах, влияние магнитных полей на химические реакции, зависимость скорости реакций от магнитного момента ядер реагентов (магнитный изотопный эффект), химически индуцированная динамическая поляризация ядер, радиочастотный мазерно-химический эффект, химически индуцированная магнитная поляризация электро-

нов, влияние высокочастотных электромагнитных полей на химические реакции.

Открытие этих эффектов — яркая иллюстрация определения творчества как способа превращения непредсказуемого в неизбежное. Довольно быстро после открытия эти эффекты перешли из класса интригующих, непонятных явлений в класс очевидных явлений с простой и ясной физикой.

Для снятия спинового запрета, т. е. изменения спина, нужны долгодействующие магнитные возмущения. Примером долгоживущих состояний с магнитными взаимодействиями является пара двух радикалов, в которой два неспаренных электрона могут быть в двух спиновых состояниях — синглетном или триплетном. Рождение молекул из синглетной пары разрешено по спину, из триплетной пары — запрещено. Реакция в триплетной паре останавливается и «выжидает», пока магнитные взаимодействия — зеемановское, сверхтонкое или дипольное — не изменит спин пары и не переведут ее из триплетного состояния в синглетное. В этой подготовленной по спину паре запрет на реакцию уже снят и она стартует далее. Таким образом, источник магнитных эффектов — спиновая селективность химических реакций.

Долгоживущие состояния с магнитными взаимодействиями реализуются в парах с участием радикалов, триплетных молекул, электронов, парамагнитных дырок, ионов, солитонов — всех частиц с неспаренными электронами. Магнитные взаимодействия индуцируют в этих парах переходы между различными спиновыми состояниями и снимают запреты на спин-селективные химические реакции в этих парах. Поэтому магнитные эффекты обнаруживаются в разнообразных процессах — фотопроводимость и фотолюминесценция, темновая проводимость органических полупроводников, уничтожение разорванных связей в механически деформированных неорганических полупроводниках, фотосинтез, изменение скоростей химических реакций и выходов продуктов и др.

Магнитные возмущения в парах, снимающие запрет по спину, зависят от внешнего магнитного поля и являются источником магнитно-поляевых эффектов. Они зависят также от магнитного электрон-ядерного взаимодействия, от магнитного момента ядер, ядерного спина и его проекции, и эта зависимость приводит к магнитному изотопному эффекту и к химически индуцированной поляризации ядер. Когда поляризация ядер велика (а она может достигать рекордных, недостижимых в физике величин  $10^4$ — $10^6$ ) и превосходит порог генерации, появляется когерентность в движении ядерных спинов и обнаруживается новое свойство химических реакций — способность генерировать радиочастотное поле, т. е. химическая реакция становится своеобразным молекулярным квантовым генератором с химической накачкой — химическим мазером.

Изменять спиновое состояние пар и, следовательно, их реакционную способность можно также воздействием высокочастотных полей. Это открывает новые возможности для управления химическими реакциями и создания новых методов магнитного резонанса; на этом пути имеются уже значительные достижения.

Обнаружены квантовые биения в триплет-синглетной конверсии пар и, следовательно, в реакционной способности этих пар и в выходе химических продуктов их реакций. Найдены пути управления когерентностью спиновой динамики пар с помощью высокочастотных полей; это второй пример, когда когерентность «работает» в химии (первый см. в гл. V).

Отметим различие спиновых и магнитных эффектов. Спиновые эффекты, т. е. запреты по спину, существуют во всех состояниях вещества — газах, жидкостях, твердых телах, плазме. Однако в газах и плазме длительность контакта частиц составляет  $10^{-13}$ — $10^{-14}$  с и слишком мала для того, чтобы осуществилась магнитно-индуцированная спиновая конверсия пар. Только в жидкостях и твердых телах спиновые эффекты сопровождаются магнитными эффектами, так как только в этих условиях время жизни пар реагирующих частиц сравнимо с временем спи-

новой эволюции и магнитные силы действуют достаточно долго, чтобы изменять спин.

Спиновая эволюция пар индуцируется по двум каналам. «Полезный» канал включает эволюцию за счет зеемановского и сверхтонкого взаимодействия, и он приводит ко всем перечисленным выше магнитным эффектам. Второй канал включает спиновую эволюцию, индуцированную дипольным взаимодействием электронов и спин-орбитальным взаимодействием. Он мало зависит от магнитного поля и слабо затрагивает ядерно-спиновую систему, поэтому он создает «утечку» спиновых состояний, снижает масштабы магнитных эффектов и в этом смысле он является «вредным» и трудно управляемым.

Управление спиновой динамикой — одна из важных проблем химической физики: от этого зависят масштабы магнитных эффектов. Так, величина магнитного изотопного эффекта и эффективность разделения магнитных и немагнитных изотопов в химических реакциях определяются спиновой, молекулярной и химической динамикой. Другими словами, они зависят от спиновой эволюции и конкурирующих процессов диссоциации пар на изолированные частицы (молекулярная динамика) и химического превращения пар, которое ограничивает время спиновой эволюции. Проблема, однако, не только в том, чтобы создать благоприятные «физические» условия для спиновой эволюции (достаточные магнитные взаимодействия, оптимальные времена жизни пар, благоприятная молекулярная динамика, минимальная «утечка» по вредному каналу). Нужно еще и «организовать» химию и химические реакции под заданную физику (создать нужные пары с большим зеемановским или сверхтонким взаимодействием, задать выгодное стартовое спиновое состояние пар, направить реакцию по заданному пути). Ясно, что проблемы управления спиновой динамикой — это проблемы управления физикой и химией реакций.

Два замечательных достоинства имеется у спиновой динамики: первое — она надежно управляет химическими реакциями в парах и, в свою очередь, сама управляет слабыми, пренебрежимо малыми по энергии магнитными взаимодействиями. Это обстоятельство открывает нетрадиционные пути управления многими физико-химическими процессами с помощью слабых магнитных и электромагнитных воздействий.

Пары спин-содержащих частиц, в которых реализуются долгодействующие магнитные возмущения, изменяющие спиновое состояние этих пар — не единственный тип магниточувствительных систем. Другой тип — электронно-возбужденные молекулы или ионы, у которых имеется набор термов разной спиновой мультиплетности. За время жизни этих возбужденных молекул между термами происходит магнитно-индуцированная конверсия, в том числе на уровнях предиссоциации, с которых идет распад молекул. Это приводит к зависимости люминесценции и распада молекул от магнитного поля. Эффекты такого типа наблюдались в газовой фазе (где времена жизни возбужденных молекул достаточно велики), и они составляют одно из новых направлений в химической физике газовых реакций.

## VII. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Строгий читатель скажет, что границы химической физики, очерченные в этой статье, чрезмерно расширены. И он прав: далеко не во всех отмеченных здесь областях и проблемах химической физике принадлежит ведущее место. Многие из них разрабатываются и решаются смежными химическими науками — физической и квантовой химией, химией высоких энергий, электрохимией, фото- и радиационной химией, биохимией, химией высокомолекулярных соединений и др.

Химическая физика перекрывает (и это естественно) с физикой твердого тела, молекулярной физикой, биофизикой и особенно сильно — с физической и квантовой химией. Однако, когда речь идет о физике

химических процессов, о физике в химии — это химическая физика, это ее характерный признак и надежный критерий.

В развитии химии есть интересная закономерность. Традиционные области химии и химической технологии, которые составляют основу химической индустрии (нефтехимия, производство удобрений, основной органический синтез и др.) создавались и развивались почти независимо от химической физики. Однако новые области (микроэлектроника, лазерно- и плазмохимические технологии, современный катализ, химические лазеры, современное химическое материаловедение, современная аналитика и диагностика и др.) прочно опираются на химическую физику. А развитие будущих или прогнозируемых областей (таких как молекулярная электроника, новое поколение сверхпроводящих материалов, химическая бионика, органические ферромагнетики и др.) вообще немыслимо без химической физики.

Современные акценты, приоритеты и точки роста химической физики отмечены в разных разделах этой статьи; их можно обобщить и сгруппировать вокруг следующих главных направлений:

— физические принципы создания новых материалов с новыми или экстремальными свойствами;

— управление химическими процессами и разработка химических и физических принципов управления реакционной способностью и химической динамикой, «настройка» реагирующих частиц на заданную реакцию и заданную скорость;

— энергетическая динамика, создание новых хемолазеров и способов преобразования и аккумуляции химической энергии;

— принципы молекулярной организации, химической динамики и функционирования молекулярно-организованных систем как основы технологий нового поколения.

\* \* \*  
\*

Статья является обобщением и соединением с авторскими взглядами и идеями большого количества результатов, фактов, идей, представлений, изложенных в многочисленных статьях, сообщениях, обзорах и книгах. Идея статьи возникла в 1984 г. при работе над анализом проблем современной химии (см. Легасов В. А., Бучаченко А. Л., Успехи химии, 1986, т. 55, с. 1949). Автор признателен В. И. Гольданскому, В. А. Легасову и В. А. Бендерскому за многие полезные, содержательные и вдохновляющие дискуссии.

Институт химической физики  
АН СССР, Москва