

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 7

ИЮЛЬ 1992

ТОМ 61

МОСКВА
«НАУКА»

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В ЯНВАРЕ 1932 ГОДА
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 541.124; 541.127

**СОВРЕМЕННЫЕ ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ
В КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФАЗЕ**

© 1992 г. *Базилевский М.В., Фаустов В.И.*

Обзор посвящен теоретическим исследованиям динамики химических реакций в конденсированной фазе. Показаны принципиальные различия в описании кинетики газофазных и жидкофазных реакций. Подробно рассмотрены основные подходы, развиваемые в теории жидкофазных реакций: численное моделирование методами Монте-Карло и молекулярной динамики; численное и аналитическое исследование стохастических уравнений Ланжевена, уравнения Фоккера-Планка, кинетического уравнения Бома-Гросса. На примерах расчетов констант скоростей конкретных реакций изомеризации, замещения, присоединения и переноса электрона продемонстрированы возможности и ограничения современной теории.

Библиография — 114 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Отличительные особенности динамики жидкофазных реакций	1186
II. Методы численного моделирования	1189
III. Стохастическая динамика	1199
IV. Примеры применения стохастических моделей	1206
V. Динамика многомерных стохастических систем, неравновесная сольватация и ее кинетические следствия	1216
VI. Некоторые проблемы и перспективы	1219

Динамика и кинетика элементарных химических процессов в конденсированных средах — важное направление теоретической химии. Оно интенсивно разрабатывалось в течение последнего десятилетия. Методология и расчеты поверхностей потенциальной энергии (ППЭ), динамики и констант скоростей газофазных реакций были развиты в предыдущем десятилетии на базе мощной вычислительной техники. К концу семидесятых годов основные методические направления и проблемы газофазной теории были исчерпаны, а интересы исследователей сместились в область жидкофазных и твердофазных реакций.

В настоящей статье рассмотрено современное состояние проблемы. Не ставя своей целью полный обзор литературы, мы концентрируем внимание на узловых моментах с тем, чтобы на элементарном уровне дать читателю представление о достижениях теории и тех ее приложениях, которые известны на сегодняшний день. Опубликовано несколько обзоров [1—7], рассматривающих реакции в конденсированной фазе с современных теоретических позиций. Вместе с более специальными обзорами, которые цитируются далее по ходу изложения, они содержат полную библиографию.

Наше изложение ограничено реакциями в неупорядоченных конденсированных средах, прежде всего, в молекулярных жидкостях, причем только теми реакциями, динамика которых может быть адекватно описана в рамках классической механики. Обсуждаются лишь процессы, протекающие в кинетическом режиме, т.е. диффузионная кинетика исключена. Это как раз та принципиально важная для химии ситуация, когда среда непосредственно влияет на химический акт. Именно в этой области были разработаны новые подходы и концепции, составляющие предмет данной статьи.

I. ОТЛИЧИТЕЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ДИНАМИКИ ЖИДКОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ

Скорости реакций под влиянием среды могут меняться в широком диапазоне. Существуют химические объекты и их немало, в которых взаимодействие со средой слабое. Как правило, это реакции, которые при обычных условиях (комнатная температура, нормальное давление) идут в неполярных растворителях. В качестве типичного примера приведем данные по димеризации циклопентадиена. Из таблицы видно, что различные растворители практически не меняют значений аррениусовских параметров, определенных для газовой фазы. Имеется значительный экспериментальный материал и по другим реакциям. Установившаяся точка зрения состоит в том, что реакции в жидкой фазе при отсутствии полярных эффектов обычно ускоряются по сравнению с газовой фазой в 2—5 раз и эти слабые различия констант скоростей недостаточны, чтобы с уверенностью обнаружить различия аррениусовских параметров в газовой фазе и в растворе, а также при сравнении различных неполярных растворителей.

Можно привести пример противоположного характера. Для ионных реакций в полярных растворителях, т.е. для систем с сильным взаимодействием, константа скорости иногда уменьшается на десять—двадцать порядков по сравнению с газовой фазой. Хорошо известны реакции нуклеофильного замещения S_N2 (рис. 1), для которых необычный газофазный двухъярусный профиль ППЭ в водном растворе превращается в привычную для химиков потенциальную кривую с барьером (профиль свободной энергии) [10], а энергия активации возрастает от нескольких единиц до десяти—двадцати килокалорий на моль. Последний пример, однако, иллюстрирует лишь изменение энергетики элементарного химического процесса и, на первый взгляд, не требует пересмотра принципов его теоретического описания. Этот аспект не очень интересен с точки зрения данного обзора, предметом которого являются новые подходы и концепции. Ниже реакции S_N2 будут рассмотрены с новых идеологических позиций.

Экспериментальные значения аррениусовских параметров, а также констант скорости реакции димеризации циклопентадиена

Среда	T, K	$\lg A, (л \cdot моль^{-1} \cdot с^{-1})$	$E_a, \text{ ккал/моль}$	$\lg K (25^\circ C)$
Газовая фаза	353—423	6,11	16,7	
	393—467	4,93	14,9	
	405—455	6,77	16,9	
Неполярные растворители				
C_6H_6	258—358	6,10	16,4	6,06
CCl_4	273—328	6,70	17,1	6,15
	273—295	5,90	16,2	6,00
парафин	273—445	7,10	17,4	6,31
CS_2	273—308	6,20	16,9	7,80
	273—295	5,57	17,7	7,43
цикlopентадиен	271—308	5,80	16,2	7,90
	273—331	5,57	16,8	7,82

Примечание. Оригинальная литература по газофазным реакциям приведена в [1], по жидкофазным — в [9].

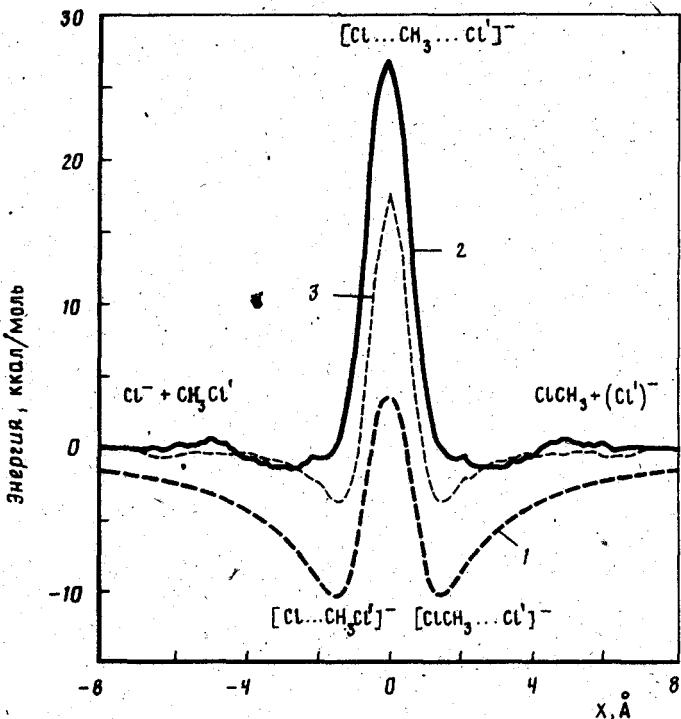


Рис. 1. Рассчитанные профили потенциальной энергии в газовой фазе (1) и свободной энергии в воде (2) и диметилформамиде (3) для реакции $S_N2:Cl^- + CH_3Cl'$ [10]. Координатой реакции X является разность расстояний $C-Cl$ и $C-Cl'$.

Стандартным методом теоретического описания газофазных реакций является теория переходного состояния (ПС). В выражении для константы скорости

$$K = \kappa \frac{kTF^*}{hF^{(0)}} \exp(-\Delta U^*/kT) \quad (I.1)$$

где k и h — постоянные Больцмана и Планка, T — абсолютная температура, F^* и $F^{(0)}$ — статистические суммы ПС и реагентов, ΔU^* — энергия активации, обычно отождествляемая с высотой потенциального барьера на ППЭ. Трансмиссионный множитель κ не может быть вычислен в рамках теории ПС и обычно считается равным 1. Статистическая сумма, как правило, вычисляется в приближении «гармонический осциллятор — жесткий ротатор». Целесообразно специально рассмотреть реакции изомеризации (переход в двухъярусной системе). В них существенно меняются только осцилляторные степени свободы и в классическом приближении отношение статсумм равно отношению произведений частот ω в минимумах реагентов (ω_v^0) и

в ПС (ω_v^0); ($v = 0, 1, 2, \dots, N$):

$$K = \kappa \frac{\Omega}{2\pi} \prod_{v=0}^N \frac{\omega_v^0}{|\omega_v^*|} \exp(-\Delta U^*/kT). \quad (I.2)$$

Среди частот ПС имеется чисто мнимая частота $\omega_0^* = i\Omega$. Модуль в знаменателе уравнения (I.2) необходим, чтобы исключить мнимую единицу. Как известно, мнимой

частоте отвечает распадная мода, которая находится в результате решения стандартной колебательной задачи в окрестности седловой точки на ППЭ.

Для жидкофазных реакций с сильным взаимодействием гармоническое приближение не применимо в принципе.

Рассмотрим уже упоминавшуюся реакцию S_N2 , например,



реагенты

ПС

продукты

Предполагается, что реакция протекает в кинетическом режиме, т.е. реагенты в (I.3) находятся в клетке растворителя, их диффузия в клетку является быстрой стадией, которая не влияет на кинетику. Таким образом, реагирующая система окружена сольватной оболочкой, состоящей из большого числа молекул, влияние которых на реакцию предстоит учесть. Ориентационное движение каждой из молекул растворителя происходит относительно свободно. Оказывается, что сольватная оболочка имеет множество конфигураций, которые отвечают различным ориентациям молекул растворителя. Каждой конфигурации отвечает минимум на ППЭ; имеется множество минимумов с примерно одинаковой энергией, разделенных невысокими (порядка kT при комнатной температуре) барьерами. Между ними происходят быстрые переходы и нет никаких оснований выделить какой-либо из них в качестве «минимума реагентов». Точно так же, в области ПС существует множество седловых точек первого порядка, разделенных седловыми точками высших порядков, относительная высота которых порядка kT , и все они должны рассматриваться на равных основаниях. Эта принципиально ангармоническая ситуация разрушает привычные представления газофазной теории о том, что реагентам отвечает единственный минимум на ППЭ, а ПС — единственная седловая точка.

Детальное рассмотрение каждого из конфигурационных минимумов сольватной оболочки теряет смысл. Отвечающие им локальные частоты не имеют прямого отношения к скорости химической реакции. Необходимо усредненно описать влияние всей совокупности конфигураций сольватной оболочки на реакцию в химической подсистеме (I.3). Формально это достигается переходом от ППЭ к поверхности свободной энергии (ПСЭ) и соответствующим видоизменением формулы (I.1):

$$K = \kappa \frac{kT}{h} \exp(-\Delta G^*/kT), \quad (I.4)$$

где ΔG^* — высота барьера на ПСЭ. Использование выражения (I.4) предполагает вычисление ангармонических статсумм в формуле (I.1). При этом методика теоретического описания в корне меняется. Для газофазной реакции центром тяжести был квантовохимический расчет ППЭ и поиск стационарных точек на ППЭ: минимумов реагентов и продуктов, а также седловой точки, отвечающей ПС. Этого было достаточно, чтобы определить энергию активации как высоту потенциального барьера и установить механизм реакции. Динамические вычисления, необходимые для расчета предэкспоненциального множителя, сводились к решению стандартной колебательной задачи. После этого динамический расчет трансмиссионного множителя, который, в принципе, возможен, в большинстве приложений считался излишним. В полярной среде для нахождения энергии активации и установления механизма реакции (I.3) требуется построить профиль свободной энергии. Таким образом, расчет ангармонических статсумм сразу выдвигается на первый план. Как правило, это — расчет методом Монте-Карло.

Следующий этап — вычисление трансмиссионного множителя к методом молекулярной динамики. Следует иметь в виду, что для жидкофазной реакции вычисление трансмиссионного множителя более принципиально, чем для газофазной. Во втором случае распадная мода, вдоль которой направлена координата реакции в седловой точке ППЭ, выбирается оптимальным образом в результате решения колебательной задачи. В то же время, профиль ПСЭ для жидкофазной реакции строится, как правило, вдоль координаты реакции химической подсистемы, найденной без учета среды.

При сильном взаимодействии между химической подсистемой и средой нет оснований считать, что координаты среды (т.е. ориентационные движения молекул растворителя) не дают вклада в распадную моду. Таким образом, эта мода при расчете профиля ПСЭ выбирается не оптимально. Это является дополнительным, характерным только для жидкофазного расчета, источником уменьшения величины трансмиссионного множителя.

II. МЕТОДЫ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Развитие вычислительной техники сделало возможным прямое моделирование систем из нескольких сотен частиц, взаимодействующих по законам классической механики. Наблюдаемые величины вычисляются как средние по большому числу мгновенных конфигураций. При определенных условиях такая модельная система успешно описывает свойства реальных макроскопических объектов. Это — суть метода молекулярной динамики (МД) [11]. В горой подход численного моделирования — метод Монте—Карло (МК) [11, 12] — исходит из основных положений классической равновесной статистической механики. Он представляет собой способ вычисления среднего значения $\langle A \rangle$ наблюдаемой величины $A(\mathbf{r})$ по равновесному ансамблю, состоявшему из N частиц. Здесь \mathbf{r} — вектор координат частиц ($r_1, r_2, r_3, \dots, r_N$). Например, в случае канонического ансамбля

$$\langle A \rangle = \frac{\int A(\mathbf{r}) \exp[-U(\mathbf{r})/kT] d\mathbf{r}}{\int \exp[-U(\mathbf{r})/kT] d\mathbf{r}}, \quad (II.1)$$

где $U(\mathbf{r})$ — потенциальная функция взаимодействия.

Общей чертой методов МД и МК является отсутствие в них концептуальных различий при описании взаимодействия внутри химической подсистемы, взаимодействий химической подсистемы с молекулами среды и взаимодействий между самими молекулами среды. Вся информация о системе заключена в параметрах классических потенциалов межчастичного взаимодействия, а в методе МД также и в массах частиц. Благодаря этому обстоятельству, оба метода, в принципе, пригодны для изучения реакций, протекающих в любом агрегатном состоянии (газ, жидкость, твердое тело), при любых плотностях и температурах.

Изучаемая система помещается в ячейку, чаще всего кубической или октаэдрической формы. Система состоит из молекул реагентов и растворителя, причем число последних составляет от нескольких десятков до нескольких сотен. На ячейку накладываются периодические граничные условия, т.е. считается, что она со всех сторон окружена своими точными копиями. Если в ходе моделирования какая-либо частица покидает ячейку через одну из ее стенок, то через противоположную стенку в том же направлении (в методе МД с тем же импульсом) в нее вводится аналогичная частица из соседней ячейки. Такой подход сводит к минимуму краевые эффекты и, при проведении расчетов для сравнительно небольшого $\sim 10^2$ числа частиц, позволяет успешно моделировать свойства макроскопических систем с числом частиц $\sim 10^3$.

Наблюдаемые величины рассчитываются как средние по большому числу ($\sim 10^5$ — 10^6) мгновенных конфигураций системы. В методе МК конфигурация определяется совокупностью координат \mathbf{r} , а в методе МД — совокупностью координат \mathbf{r} и импульсов \mathbf{p} частиц (реагентов и молекул среды) в ячейке. Оба метода были разработаны и широко использовались применительно к равновесным химическим системам и лишь в последнее время стали применяться к исследованию динамики химических реакций. Исследования равновесных химических систем показали, что несмотря на серьезные упрощения, присущие методам МД и МК (эргодическая гипотеза, ограничения на число частиц в ячейке и время моделирования), оба метода позволяют, оперируя лишь микроскопическими характеристиками системы (потенциалы межчастичного взаимодействия и массы частиц), вычислять с хорошей точностью равновесные макроскопические характеристики реальных химических систем (теплоемкость,

плотность, константы равновесия и др.). Расчеты методом МК значительно более экономны в отношении затрат времени ЭВМ, чем моделирование той же системы методом МД. В то же время, метод МК, по самой своей сути, применим лишь к равновесным системам. Поэтому при изучении динамики химических реакций в конденсированной фазе на первом этапе рассчитывают характеристики ПСЭ методом МК и определяют константу скорости в рамках равновесной теории ПС, а вычисление трансмиссионного множителя k проводят (хотя и не всегда) на втором этапе методом МД. Рассмотрим оба метода более подробно, делая акцент на их приложениях к динамике химических реакций.

1. Метод Монте—Карло

В методике МК [11, 12] используют случайную последовательность конфигураций системы $\{\mathbf{r}_j\}$, энергии которых подчиняются распределению Больцмана $\exp[-U(\mathbf{r}_j)/kT]$, и заменяют выражение (II.1) средним по реализованным конфигурациям

$$\langle A \rangle = \frac{1}{M} \sum_{j=1}^M A(\mathbf{r}_j), \quad (\text{II.2})$$

где M — число конфигураций. Случайная последовательность $\{\mathbf{r}_j\}$, иногда называемая траекторией метода МК, генерируется с помощью алгоритма Метрополиса. Алгоритм Метрополиса и детали метода МК в применении к равновесным химическим системам подробно изложены в [7, 11, 12]. В [12—14] приведены тексты программ на языках Фортран и Бейсик, реализующих метод МК для равновесных [13, 14] и неравновесных [12] систем. Ниже мы рассмотрим только варианты метода МК, применяемые для расчетов химических реакций. Большинство точек траектории МК приходится на конфигурации с энергиями близкими к минимальной, т.е. именно на те конфигурации, которые вносят основной вклад в статистические суммы, используемые для расчетов равновесных характеристик системы. Такой подход мало эффективен при расчете свободной энергии активации ΔG^* .

Нас интересуют изменения свободной энергии вдоль координаты реакции x . В принципе, их можно определить, усредняя по траектории МК вероятность реализации различных значений x . Обычно вычисляют функцию распределения $g(x)$, дающую с точностью до аддитивной постоянной C зависимость свободной энергии от x

$$G(x) = -kT \ln[g(x)] + C. \quad (\text{II.3})$$

Величину $G(x)$, определенную таким образом, иногда называют потенциалом средней силы. Чтобы набрать хорошую статистику значений в окрестности ПС с координатой $x = x^*$ и относительной потенциальной энергией ΔU^* , траектория МК должна достаточно часто побывать в областях конфигурационного пространства, энергии которых относительно минимума реагентов близки к ΔU^* . Вероятность реализации таких конфигураций для точек траектории МК пропорциональна $\exp(-\Delta U^*/kT)$, т.е. при $\Delta U^* \gg kT$ она ничтожно мала. Поэтому в обычном варианте МК либо пришлось бы генерировать чудовищно длинную последовательность конфигураций, либо смириться с очень грубой оценкой $G(x)$. Имеются два основных способа обойти эту трудность. Первый называется методом значимых выборок (importance sampling) [10, 12], второй — статистической теорией возмущений [10, 13].

Метод значимых выборок состоит в наложении искусственного внешнего потенциала V , «заставляющего» траекторию МК проводить большую часть времени в области с интересующим нас значением x . Потенциал V обычно имеет большое постоянное отрицательное значение внутри интервала $(x - \Delta/2, x + \Delta/2)$ и равен нулю вне его. При этом генерируется последовательность конфигураций с небольцмановским распределением вероятностей $\exp[-(U + V)/kT]$, и большая часть точек полученной траектории МК приходится на интервал $(x - \Delta/2, x + \Delta/2)$. Внутри указанного

интервала относительная вероятность различных значений V подчиняется большемановскому распределению.

Наложение внешнего потенциала V создает как бы «окно», позволяющее увидеть распределение вероятностей значений x на данном участке координаты реакции. Проводя серию расчетов МК с оконными потенциалами V_i , центрированными на различных участках координаты реакции, которые должны частично перекрываться, для каждого окна i находят свою функцию распределения $g_i'(x)$. Истинная функция распределения $g(x)$ в i -м интервале ($x - \Delta/2, x + \Delta/2$) связана с вычисленной в соответствующем окне формулой $g(x) = C_i g_i'(x) \exp(V_i/kT)$, где C_i — нормировочная постоянная. Константы C_i определяются из условия непрерывности $g(x)$. Сшивая функции $g_i'(x)$, вычисленные для разных интервалов i , получают единую функцию $g(x)$, охватывающую весь диапазон изменения x от реагентов до ПС.

Альтернативой методу значимых выборок является статистическая теория возмущений [10, 12, 15]. В основе ее лежит формула:

$$G(H_0 + H_1) - G(H_0) = -kT \ln \langle \exp(-H_1/kT) \rangle_0. \quad (II.4)$$

где H_0 — гамильтониан исходной системы, H_1 — возмущение, а усреднение $\langle \dots \rangle_0$ ведется по распределению исходной системы. Применительно к методу МК это означает, что генерируются траектории, соответствующие гамильтониану H_0 .

Разложение экспоненты $\exp(-H_1/kT)$ в ряд Тейлора соответствует термодинамической теории возмущений. При расчете профиля свободной энергии в качестве исходной системы можно было бы взять конфигурацию минимума реагентов, считая возмущенными системами неравновесные конфигурации на координате реакции вплоть до ПС. Формула (II.4) дает точный алгоритм вычисления, однако, если возмущение H_1 велико, вычисления сходятся медленно. Поэтому расчет ведется сканированием вдоль x в несколько этапов, так чтобы на каждом шаге была обеспечена приемлемая малость возмущения. Расчет требует тщательной оптимизации длины шага и уточняется на каждом шагу попеременной заменой начальной и конечной конфигураций.

Практическая реализация программы вычисления свободной энергии активации в растворе в полном объеме осуществлена для простейшей реакции замещения S_N2 (I.3) [16] и для нуклеофильного присоединения OH^- к $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ [17]. На примере реакции (I.3) рассмотрим основные этапы расчетов и обсудим полученные данные.

1. На первом этапе с помощью неэмпирических квантовохимических расчетов определен газофазный путь реакции, отвечающий минимуму потенциальной энергии в поперечном сечении, т.е. газофазная координата реакции. Подобраны параметры эмпирического аналитического потенциала, описывающего взаимодействие в химической системе вдоль координаты реакции x .

2. На втором этапе проведены квантовохимические расчеты взаимодействия реагирующей системы при различных значениях x с одной молекулой растворителя и определены параметры потенциалов взаимодействия растворитель—реагирующая система, как функции x . Потенциалы взаимодействия между молекулами растворителя были прокалиброваны ранее.

3. На третьем этапе методом значимых выборок рассчитан одномерный потенциал средней силы и с его помощью свободная энергия активации ΔG^* .

Конкретные расчеты проведены для двух полярных растворителей — воды и диметилформамида (ДМФА) [16]. Полученные кривые потенциальной и свободной энергий приведены на рис. 1. Видно, что рассчитанное в водной среде сечение ПСЭ имеет мало общего с газофазной кривой потенциальной энергии. При переходе из газовой фазы к водному раствору минимумы, отвечающие пред- и послереакционным

ион-дипольным комплексам практически полностью исчезают, а высота активационного барьера возрастает с 4 до 26 ккал/моль. Для реакции в ДМФА отличия от газовой фазы не столь значительны. Активационный барьер возрастает до 18 ккал/моль и, кроме того, в ДМФА имеются четко выраженные, хотя и не столь глубокие, как в газовой фазе, минимумы для ион-дипольных комплексов. Последнее обстоятельство важно, так как требует пересмотра традиционных представлений об одностадийном механизме реакций S_N2 в растворах, протекающих без образования интермедиатов.

Аналогичные результаты были получены [18, 19] для реакции S_N2 в полярной среде с использованием полуэмпирических квантовохимических подходов на стадии вычисления взаимодействий в химической подсистеме и, частично, взаимодействий между химической подсистемой и молекулами растворителя в сочетании со статистической теорией возмущений на этапе расчета свободной энергии.

2. Метод молекулярной динамики

Несмотря на кажущуюся очевидность и идеальную простоту метода МД, теоретические аспекты его численной реализации заслуживают рассмотрения. Известно [20], что дифференциальные уравнения движения метода МД с обычно используемыми потенциалами межмолекулярного взаимодействия локально неустойчивы. Это означает, что решения, отвечающие близким начальным условиям могут очень сильно различаться. Численное решение уравнений движения неизбежно вносит погрешность, которую можно трактовать как изменение начальных условий. Поэтому важно проанализировать зависимость результатов моделирования от характеристик системы и выбранного алгоритма решения динамических уравнений. Обычно при оценке погрешности численных методов сравнивают результаты расчетов на ЭВМ, проведенных с одинарной и двойной точностью арифметических операций.

В случае МД возможна прямая оценка точности метода, основанная на инвариантности уравнений Ньютона относительно изменения знака времени. Вычисление траектории для определенного интервала времени с последующим обращением в конечной точке знака импульсов всех частиц и расчетом траектории обратного движения должен привести в исходную точку фазового пространства. В действительности численный расчет не приводит к возврату точно в начальную точку и полученные различия исходной и конечной точек являются оценкой точности решения уравнений движения.

Систематические исследования [20] прямых и обратных траекторий для систем с короткодействующим потенциалом взаимодействия (Лениарда-Джонса) привели к ряду важных выводов относительно ошибок численного моделирования методом МД. Анализ накопленных погрешностей привел к выводу, что результаты МД эксперимента во многом напоминают решения стохастического уравнения Ланжевена, подробно рассмотренного в следующей главе. При небольших временах моделирования среднеквадратичные погрешности координат и импульсов частиц линейно зависят от времени, причем величина этого линейного промежутка зависит от алгоритма решения дифференциальных уравнений, в частности от порядка аппроксимации интегрируемой функции. При увеличении времени моделирования наступает стохастизация системы и погрешность расчета оказывается зависящей только от ее физических характеристик, а не от численной реализации метода МД. Величина погрешности в этом случае выражается через энтропию системы по Крылову—Колмогорову [20].

Наличие погрешностей в методе МД приводит к случайно блуждающей траектории в слое толщиной ΔE , напоминающей траекторию метода МК. Это означает, что моделирование в методе МД, формально проводимое для микроканонического ансамбля, с учетом случайного разброса значений ΔE , несет черты усреднения по каноническому ансамблю. Таким образом, численная реализация метода МД вносит ряд принципиальных моментов, нарушающих детерминизм исходных уравнений и сближающих метод

МД с другими подходами, используемыми при моделировании многочастичных систем — методом МК и стохастическими уравнениями. Эти соображения полезно иметь ввиду при сопоставлении результатов различных подходов к описанию кинетики химических реакций в конденсированной фазе.

3. Расчет трансмиссионного множителя методом реакционного потока

Рассмотрим, как формулируется в рамках классической динамики полная динамическая теория, свободная от ограничений приближения теории ПС [12, 21]. В качестве основы вводится представление о «критической поверхности» в конфигурационном пространстве, которая разделяет области реагентов и продуктов. Нормалью к поверхности является координата реакции x . Если эта координата известна, то уравнение поверхности в окрестности ПС можно записать в виде

$$x = x^*. \quad (II.5)$$

Простейшим и самым распространенным является выбор в качестве x^* координаты вершины барьера на профиле ПСЭ.

Другим важным моментом является введение характеристической функции

$$\eta[x(t)] = \begin{cases} 1 & \text{при } x(t) > x^*, \\ 0 & \text{при } x(t) < x^*, \end{cases} \quad (II.6)$$

т.е. η — ступенчатая функция. Она является функцией времени и функционалом классической траектории $x(t)$. Начало траектории при $t = 0$ выбирается на критической поверхности. Распределение начальных условий считается равновесным. В частности, значения начальной скорости $\dot{x}(t = 0)$ берутся из равновесного (максвелловского) распределения. В процессе динамической эволюции траектория может многократно пересекать критическую поверхность, но, в конце концов, при $t \rightarrow \infty$ она навсегда остается либо в области реагентов, либо в области продуктов. В первом случае

$$\eta[x(t)] = 1 \text{ при } t \rightarrow \infty, \quad (II.7)$$

во втором случае

$$\eta[x(t)] = 0 \text{ при } t \rightarrow \infty. \quad (II.8)$$

Условия (II.7) и (II.8) могут выполняться только в многомерной системе (строго говоря, макроскопической), иначе даже при $t \rightarrow \infty$ на двухъярусной ПСЭ неизбежны переходы из области реагентов в область продуктов и обратно.

Классическая константа скорости вычисляется по уравнению

$$K = \lim_{t \rightarrow \infty} \langle \delta(x - x^*) \dot{x}(t = 0) \eta[x(t) - x^*] \rangle. \quad (II.9)$$

Угловые скобки означают усреднение по равновесному распределению, т.е. соответствуют равновесным начальным условиям на критической поверхности. Можно показать, что в пределе $t \rightarrow 0$ это среднее сводится к константе скорости в приближении теории ПС:

$$K_{\text{ПС}} = \lim_{t \rightarrow 0} \langle \delta(x^* - x) \dot{x}(t = 0) \eta[x(t) - x^*] \rangle = \langle \delta(x - x^*) \dot{x}(t = 0) \eta[\dot{x}(t = 0)] \rangle.$$

Мы использовали тот факт, что при $t \rightarrow 0$ $x(t) - x^* = t\dot{x}(t = 0)$. Следовательно, трансмиссионный множитель к равен

$$\kappa = \frac{\lim_{t \rightarrow \infty} \langle \delta(x - x^*) \dot{x}(t = 0) \eta[x(t) - x^*] \rangle}{\langle \delta(x - x^*) \dot{x}(t = 0) \eta[\dot{x}(t = 0)] \rangle}. \quad (II.10)$$

Фактически вычисление трансмиссионного множителя сводится к исследованию

ансамбля траекторий $x_i(t)$ с равновесными начальными условиями на критической поверхности. При подсчете вклада траекторий в трансмиссионный множитель следует правильно учитывать их направление и знак начальной скорости. Для этого предложены различные рецепты [5, 21—25]. Рассмотрим один из них. Для всех траекторий начальная скорость $\dot{x}(t=0) = \dot{x}$ положительна. Траектории запускаются как в будущее ($t > 0, t \rightarrow +\infty$), так и в прошлое ($t < 0, t \rightarrow -\infty$). Эволюция каждой траектории прослеживается в течение достаточно длительного времени (на практике ~3 пс). После этого каждой траектории $x_i(t)$ приписывают характеристический множитель Q_i :

$$\begin{aligned} Q_i &= 1, \quad \text{если } t > 0 \quad x_i > x^* \quad \text{при } t \rightarrow \infty, \\ Q_i &= -1, \quad \text{если } t < 0, \quad x_i > x^* \quad \text{при } t \rightarrow -\infty, \\ Q_i &= 0 \quad \begin{cases} \text{если } t > 0 \quad x_i < x^* \quad \text{при } t \rightarrow \infty, \\ \text{если } t < 0 \quad x_i < x^* \quad \text{при } t \rightarrow -\infty. \end{cases} \end{aligned} \quad (II.11)$$

Траектории с $Q_i = 1$ являются реакционными, а с $Q_i = 0$ — нереакционными. Траектории с $Q_i = -1$ можно назвать антиреакционными, так как их вклад вычитается из полного реакционного потока. Для трансмиссионного множителя можно записать

$$\kappa = \frac{\sum_i W_i \dot{x}_i Q_i}{\sum_i W_i \dot{x}_i}, \quad (II.12)$$

где W_i — максвелловский весовой множитель.

4. Примеры расчетов методом молекулярной динамики

Первой реакцией в конденсированной фазе, для которой удалось провести прямые расчеты константы скорости методом МД, была *гош-транс*-изомеризация *n*-бутана в жидким CCl_4 [26]. Расчеты МД проводились для элементарной ячейки, содержащей молекулу *n*-бутана и 122 молекулы CCl_4 . Условия моделирования соответствовали температуре ~300 К. Взаимодействия молекул растворителя между собой и с растворенным веществом описывались потенциалами Леннард-Джонса, причем молекулы CCl_4 считались сферически симметричными, а молекула *n*-бутана — цепочкой из четырех леннард-джонсовских сфер, вращающихся вокруг центральной оси.

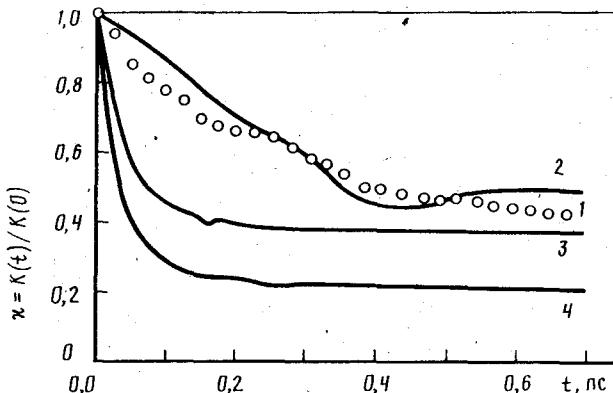
Расчеты проводили для двух моделей среды: жидкого растворителя с движущимися молекулами CCl_4 и «замороженного» стеклообразного растворителя, в котором положения молекул CCl_4 фиксировались в одной из равновесных конфигураций, полученных методом МК. Зависимость скорости реакции от времени $K(t)$ и трансмиссионный множитель $\kappa = K(t)/K(0)$ вычислялись методом реакционного потока по формуле (II.12) [21]. Здесь $K(0)$ рассчитывается в начальный момент времени и, как показано выше, совпадает с константой скорости в теории ПС.

Рассчитанные зависимости приведены на рис. 2. Точки получены численным моделированием, сплошные линии — результат решения стохастического уравнения (разд. II.5). Ход кривых, полученных для жидкого и стеклообразного растворителя, полностью аналогичен. В обоих случаях происходит практически одновременный выход кривой $K(t)/K(0)$ на плато, существование которого и позволяет говорить о наличии константы скорости у данной реакции. Значение трансмиссионного множителя в области плато для жидкого растворителя ($\kappa = 0,361$) не намного отличается от значения $\kappa = 0,276$, полученного для стеклообразного растворителя. Отчасти это объясняется тем, что масса молекул растворителя намного больше массы звеньев *n*-бутана: $m_{CH_3}/m_{CCl_4} = 0,11$. Поэтому молекулы растворителя движутся заметно медленнее метильных групп *n*-бутана.

Одной из задач, для решения которых использование метода МД наиболее плодотворно, является проверка применимости приближенных моделей, описывающих влияние среды на скорость реакции. В этом смысле поучительны расчеты изомеризации циклогексана типа кресло—ванна.

В начале 80-х годов было обнаружено [28, 29], что скорость изомеризации циклогексана растет с увеличением давления. Экспериментально измеренная зависимость свободной энергии активации от давления, которая в рамках теории ПС определяет зависимость скорости от давления, оказалась слишком слабой, чтобы объяснить полученную закономерность. Расчет [30] методом МД в рамках стохастической модели (см. следующий раздел) воспроизвел наблюдаемый эффект.

Рис. 2. Зависимость трансмиссионного множителя $\kappa = K(t)/K(0)$ от времени, рассчитанная по формуле (II.12) методами МД (1) и стохастической динамики (2—4), основанной на кинетическом уравнении Бома—Гросса (см. текст), для изомеризации *n*-бутана в жидком CCl_4 [28]. 2 — $v = 0,2 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$; 3 — $v = 4,0 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$; 4 — $v = 10,0 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$



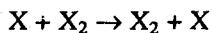
Причина расхождения предсказаний теории ПС и стохастического расчета была выяснена методами МК и МД [31]. Моделирование проводилось для молекулы циклогексана в ячейке, содержащей 250 молекул CS_2 . Использовался эмпирический внутримолекулярный потенциал, хорошо воспроизводящий геометрию и конформационные свойства циклогексана. Межмолекулярные взаимодействия растворитель—растворитель и растворитель—циклогексан описывались потенциалами Леннард—Джонса. Энергия системы отвечала температуре 300 К, плотность ($\rho = 1,0; 1,3; 1,4$ и $1,5 \text{ г/см}^3$) соответствовала экспериментально изученному диапазону давлений. Расчеты свободной энергии активации ΔG^* методом МК с использованием оконных потенциалов показали, что с точностью, определяемой статистическим разбросом, увеличение плотности от 1,0 до $1,5 \text{ г/см}^3$ не меняет ΔG^* . Более детальный учет влияния среды при $\rho = 1,5 \text{ г/см}^3$ дал положительный вклад сольватации в активационный барьер, составляющий $0,08 \pm 0,02 \text{ ккал/моль}$. Это означает, что согласно теории ПС, скорость реакции должна слабо уменьшаться с увеличением давления. Расчет МД показал, что с ростом плотности трансмиссионный множитель κ , напротив, возрастает с 0,34 до 0,47, что и приводит к увеличению скорости реакции.

Становление теории газофазных реакций, в частности теории ПС, во многом опиралось на теоретические и экспериментальные исследования реакции замещения:



простейшей химической реакции, в которой одновременно происходит разрыв и образование связей. Реакции (II.13) оказались удачным объектом для выяснения механизма элементарного химического акта и именно на их примере были впервые сформулированы основные понятия теоретической химической кинетики. Для реакций замещения накоплен огромный экспериментальный материал, полученный в газовой и жидкой фазах, свидетельствующий о многообразии их механизмов. Эти причины объясняют интерес к исследованию реакций (II.13) различными теоретическими методами, в том числе и методом МД [32—34].

В первоначальном варианте [32] методом МД моделировалась гипотетическая реакция



(II.14)

в ячейке, содержащей 100 атомов среды (инертный газ — Не, Ar, или Xe с плотностью, соответствующей жидкому состоянию). Взаимодействие в химической подсистеме X_3 описывалось потенциалом Лондона—Эйринга—Поляни—Сато (ЛЭПС), обычно используемым в теоретических исследованиях газофазных реакций трехатомных молекул.

Проведены три серии расчетов с параметрами потенциала ЛЭПС, отвечающего высоте барьера 20, 10 и 5 ккал/моль и частоте распадной моды на вершине барьера, соответственно 419, 288 и 168 см⁻¹. Взаимодействия химическая подсистема—растворитель и растворитель—растворитель описывались потенциалами Леннард—Джонса. В расчетах с высокими газофазными активационными барьерами (20 и 10 ккал/моль) не наблюдалось ни одного случая повторного пересечения траекториями критической поверхности. Все траектории, стартующие с критической поверхности со скоростями, направленными в сторону реагентов, оказывались в минимуме реагентов, тогда как траектории с начальными скоростями, направленными в сторону продуктов, оказывались в минимуме продуктов. Это — результат слабости взаимодействия системы X_3 со средой из жидкого инертного газа. Лишь для низкого барьера (5 ккал/моль) с малой кривизной в окрестности переходного состояния отдельные траектории повторно пересекали критическую поверхность. В этом случае для реакций в Не, Ar и Xe получены трансмиссионные множители κ , равные соответственно 0,97; 0,91 и 0,91. Таким образом, расчеты методом МД реакции (II.14) в системе, слабо взаимодействующей со средой, показали, что для достаточно высоких барьеров теория ПС является хорошим приближением для расчета константы скорости. Эта оценка согласуется с выводом, известным из газофазной теории.

Для выяснения границ применимости теории ПС желательно провести исследование методом МД химических реакций в условиях сильного взаимодействия со средой. Хорошим примером является ионный вариант реакции замещения (II.14) — реакция S_N2 (I.3), идущая в полярной среде.

В [33, 34] методом МД моделировалась реакция $Cl^- + CH_3Cl$ в окружении 64 молекул H_2O . Для системы $Cl^- + CH_3Cl$ брался потенциал типа ЛЭПС, который в одномерном случае воспроизводил основные характеристики потенциала, использованного в работе [16] по исследованию этой реакции методом МК. Потенциал взаимодействия молекул растворителя с химической системой зависел от распределения зарядов в последней, которое непрерывно менялось вдоль координаты реакции. Расчеты дали трансмиссионный множитель $\kappa = 0,55$.

Главный качественный результат заключается в описании динамических событий, которые разыгрываются вблизи барьера. Исход реакции обычно определяется в течение первых 0,02 пс после старта траектории с вершины потенциального барьера. Этот период значительно меньше времени реориентации молекул растворителя. При достаточной высоте потенциального барьера протекание реакции в окрестности ПС определяется потенциалом, который создается конфигурацией растворителя, «замороженной» в том состоянии, которое было равновесным на более ранней стадии, но в отношении ПС является неравновесным.

Наличие или отсутствие возвратов траектории зависит от конфигурации сольватной оболочки в начальный момент. Будучи выбранной случайно, эта конфигурация дает дополнительный вклад в потенциальный барьер, несимметричный относительно газофазной вершины барьера. Пройдет реакция или нет, зависит от того, по какую сторону от этого флуктуационного барьера стартует данная траектория. Усредненная картина отвечает эффективному уменьшению кривизны потенциального барьера в области ПС, понижающему трансмиссионный множитель.

Описанная ситуация может быть на феноменологическом уровне воспроизведена

с помощью стохастической теории, подробно рассмотренной в следующих главах нашего обзора. Используя траектории, рассчитанные методом МД, была определена [34] корреляционная функция случайной внешней силы, действующей на переменную координату реакции. Основная динамическая характеристика соответствующего обобщенного уравнения Ланжевена (ОУЛ) — ядро трения — непосредственно выражается через этот коррелятор [33, 34]. Трансмиссионный множитель, полученный в результате решения ОУЛ по стандартной приближенной методике (метод Гроте—Хайса), удовлетворительно согласуется с результатом прямого динамического расчета.

Рассмотренное динамическое исследование, без сомнения, является выдающимся вычислительным достижением. На его примере видны не только возможности современных методов компьютерного моделирования реакций, но и их ограничения. Так, подробно описанная выше качественная картина динамики траекторий в окрестности барьера неверна, или, по крайней мере, верна лишь отчасти. Дело в том, что в методе МД, работающем силу вычислительных ограничений с упрощенными (атом-атомными) потенциалами, нельзя учесть поляризацию электронов молекул растворителя, создаваемую динамическим перераспределением заряда в химической подсистеме в процессе эволюции вдоль МД траектории. Эта, так называемая, безынерционная поляризация практически мгновенно подстраивается под текущее зарядовое распределение, в отличие от ориентационной поляризации, связанной с движением тяжелых молекулярных фрагментов, которая, как было показано выше, в ходе реакции остается замороженной. Поскольку, как известно, безынерционная поляризация составляет не менее 40% от полной поляризации среды химической подсистемой, можно заключить, что вывод о «замороженной среде», безусловно справедливый в рамках данного МД-исследования, не распространяется на реальное развитие событий в реакции S_N2 .

В заключение заметим, что задача расчета абсолютной константы скорости реакции (1.3) еще не полностью исчерпана. Дело в том, что описанный выше (раздел II.1) расчет методом МК был выполнен для одномерного набора жестких конфигураций химической подсистемы, расположенных вдоль координаты реакции. Соответствующий профиль свободной энергии учитывает лишь вклад в статсумму от молекул растворителя. Вклад в предэкспоненциальный множитель от движений химической подсистемы до сих пор не был вычислен. Таким образом, найдены значения аррениусовского экспонента (расчет ΔG^* [16] дает энергию активации) и трансмиссионного коэффициента k [33, 34], однако не определен вклад в предэкспонент, рассчитываемый в рамках обычной теории ДС. Трудность связана с оценкой соответствующих статсумм химической подсистемы в растворе. Для последовательного решения проблемы необходим чрезвычайно сложный расчет методом МК, учитывающий конфигурации реагентов при полном учете их взаимодействий и внутренней структуры на равных основаниях с молекулами растворителя.

5. Применение метода молекулярной динамики при моделировании химической кинетики стохастическими уравнениями

Стochasticная теория, как наиболее общий и естественный способ описания многочастичных систем, широко применяется при исследовании влияния среды на химические реакции. В последующих главах нашего обзора она подробно обсуждается на качественном уровне. Прямое численное решение стохастических уравнений представляет собой сложную проблему, которая в определенной области динамических параметров может быть решена методом МД. Расчеты траекторий (метод реакционного потока) использовались [35—39] для извлечения кинетической информации из уравнения Ланжевена (УЛ) и обобщенного УЛ.

Здесь мы более подробно опишем альтернативную стохастическую модель, основанную на кинетическом уравнении Бома—Гросса [41]. В этой модели фазовая точка

$(\mathbf{r}, \dot{\mathbf{r}})$ системы из N частиц эволюционирует в потенциале $U(\mathbf{r})$ согласно уравнениям Ньютона. В случайный момент времени t' скорость i -й частицы \dot{r}_i скачком меняет свое значение на \dot{r}'_i . Затем эволюция продолжается до момента времени t'' , когда скорость частицы j (это может быть любая частица, в том числе и i) скачком меняется на \dot{r}''_j и т.д. Значения скоростей $\dot{r}', \dot{r}'', \dots$, берутся случайным образом из распределения Максвелла. Интервалы времени t' , через которые происходит стохастизация скорости частиц, статистически независимы и подчиняются распределению Пуассона

$$P_n(t) = \frac{(vt)^n}{n!} \exp(-vt),$$

где v имеет смысл частоты соударений. Этот алгоритм эквивалентен решению кинетического уравнения Бома—Гросса (БГ) [36] для функции распределения $f(\mathbf{r}, \dot{\mathbf{r}}; t)$

$$\left[\frac{d}{dt} + \hat{L} \right] f(\mathbf{r}, \dot{\mathbf{r}}; t) = \hat{D}(v) f(\mathbf{r}, \dot{\mathbf{r}}; t), \quad (\text{II.15})$$

где \hat{L} — оператор Лиувилля, описывающий эволюцию системы в отсутствие столкновений; $\hat{D}(v)$ — интегральный оператор, учитывающий влияние столкновений. Укажем на связь этого подхода с обсуждаемыми далее стохастическими теориями. Уравнение Ланжевена стандартным образом сводится к уравнению Фоккера—Планка [42]. Последнее же отличается от (II.15) только правой частью: соответствующий оператор столкновений описывает процесс диффузии в потенциале внешних сил.

Решение уравнения БГ (II.15) с помощью преобразования Лапласа, позволяет написать формальные выражения для корреляционных функций, через которые выражается скорость химической реакции [40, 43]. Аналитические исследования полученных выражений проведены для двух предельных случаев, отвечающих малой и большой частоте соударений v . В диффузионном пределе при больших значениях v , уравнение (II.15) сводится к уравнению Смолуховского с коэффициентом трения v/t (эквивалент предела сильного трения в уравнении Ланжевена (см. раздел III.2)).

В рамках этой техники метод реакционного потока (см. раздел II.3) был впервые применен к исследованию кинетики химической реакции [40]. Рассматривались простейшие мономолекулярные реакции — конформационная изомеризация алканов в неполярном растворителе [27, 40]. Взаимодействие со средой описывалось единственным параметром — частотой соударений v . В конкретных расчетах для нее бралось значение, равное по порядку величины средней частоте столкновений при моделировании растворителя методом МД с потенциалом твердых сфер. В работах [27, 40] подробно исследована зависимость результатов расчетов от величины v при изменении последней в диапазоне $(2 \div 300) \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$.

На рис. 2 приведены временные зависимости константы скорости $K(t)$ транс—гошизомеризации *n*-бутана, полученные методом реакционного потока [21] в рамках модели БГ [27] и методом МД [26]. На оси ординат отложены значения $K(t)/K(0)$, где $K(0)$ — значение скорости в начальный момент времени, точно совпадающее с константой скорости в теории ПС. После начального переходного периода, длительность которого зависит от величины параметра v , значение $K(t)$, как и в обычном МД-расчете, выходит на плато. Величина $K(t)/K(0)$ в области плато и есть трансмиссионный множитель k . С ростом частоты столкновений v система раньше выходит на плато и одновременно уменьшается трансмиссионный множитель k , что согласуется с результатом теории Крамерса в пределе сильного трения (см. раздел III.2).

Из рис. 2 видно, что результаты расчетов методами стохастической и молекулярной динамики наилучшим образом согласуются при $v = 2 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$, последнее значение по порядку величины совпадает с частотой столкновений в жидком CCl_4 , для которого

проводился МД-расчет. Используя определенные допущения, для конкретных систем можно определить зависимость $v(p, T)$ (p — давление, T — температура) и, таким образом, определить зависимость скорости реакции от термодинамических параметров системы. Оказалось [14], что в случае изомеризации *n*-бутана при нормальных условиях ($T = 300 K$, $p = 1$ атм) изменение активационного барьера ΔE^* за счет соударений очень мало, тогда как вклад соударений в изменение величины активационного объема ΔV^* примерно на порядок больше, чем следует из теории ПС. Исследованию влияния давления на изомеризацию циклогексана посвящено несколько расчетов [27—30].

III. СТОХАСТИЧЕСКАЯ ДИНАМИКА

1. Простейшие стохастические уравнения

В динамической теории рассмотрению подлежит огромное количество координат среды. Эффективный способ обойти эту трудность — исключить большую их часть из уравнений движения, оставив лишь существенные динамические переменные. В число «существенных переменных» включают внутренние координаты химической подсистемы и, прежде всего, координату реакции. Иногда необходимо рассмотреть явно одну или несколько координат среды. Это бывает в тех случаях, когда реорганизация среды является важным или даже основным как, например, в реакциях переноса электрона, условием химического превращения. Приведенные ниже примеры иллюстрируют выбор существенных координат.

Неучтенные явно координаты (к ним обычно относятся все координаты среды, за исключением, возможно, нескольких) называют термостатом. Рассматриваемые явно существенные координаты взаимодействуют (обмениваются энергией) с термостатом, образуя термодинамически открытую систему. Динамика открытых систем описывается стохастическими уравнениями. Простейшее из них, уравнение Ланжевена, рассматривает явно единственную динамическую переменную:

$$m \frac{d^2x}{dt^2} + \gamma \frac{dx}{dt} = - \frac{dU(x)}{dx} + (\text{случайная сила}). \quad (\text{III.1})$$

Первыми в левой и правой частях этого уравнения стоят обычные ньютоновские вклады: пропорциональный ускорению кинематический член (m — масса) и регулярная сила $-dU(x)/dx$. Добавляемая в левой части сила трения пропорциональна скорости (γ — коэффициент трения)¹. Она описывает диссипацию энергии за счет взаимодействия динамической переменной x с термостатом. Случайная сила описывает нерегулярное воздействие термостата на переменную x . При моделировании химической реакции уравнением (III.1) случайная сила обеспечивает термическую активацию субстрата, необходимую для преодоления потенциального барьера. Ее интенсивность связана с коэффициентом трения таким образом, что совместное воздействие случайной и диссипативной сил приводит к установлению больцмановского равновесия для переменной x за время, существенно превышающее период ее релаксации.

Для химических приложений необходимо рассмотреть более сложное стохастическое уравнение, так называемое обобщенное уравнение Ланжевена [44, 45].

$$m \frac{d^2x}{dt^2} + \int_{-\infty}^t f(t-\tau) x(\tau) d\tau = - \frac{dU(x)}{dx} + (\text{случайная сила}). \quad (\text{III.2})$$

Оно отличается от УЛ (III.1) усложненной структурой члена, описывающего диссипативную силу. Соответствующее интегральное выражение в каждый момент времени t зависит от всей предшествующей эволюции динамической переменной $x(t)$. Величина $f(t-\tau)$ называется релаксационным ядром или ядром памяти. Динамические

¹ Коэффициентом трения иногда называют величину γ/m [42—45].

системы с такими свойствами называются немарковскими в отличие от марковских систем, в которых сила трения локальна во времени, т.е. зависит только от текущего момента времени t . Уравнение (III.2) получается при применении теории линейного отклика к континуальным динамическим моделям среды [46].

Распространена [44] также альтернативная форма записи ОУЛ, когда интегральный член содержит не координату $x(t)$, а скорость $\dot{x}(t)$:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + \int_0^t \beta(t-\tau) \dot{x}(\tau) d\tau = - \frac{d\bar{U}(x)}{dx} + (\text{случайная сила}). \quad (\text{III.3})$$

Величина $\beta(t)$ называется ядром трения. Различие в нижнем пределе интегрирования по сравнению с (III.2) в большинстве случаев несущественно. С точностью до этого различия уравнения (III.2) и (III.3) математически эквивалентны, причем интегральные ядра $f(t-\tau)$, $\beta(t-\tau)$ и потенциалы $U(x)$, $\bar{U}(x)$ связаны соотношениями [44]:

$$f(t) = d\beta/dt; \quad \bar{U}(x) = U(x) + \frac{\beta(0)x^2}{2}. \quad (\text{III.4})$$

Уравнение Ланжевена (III.1) получается как из (III.2), если ядром памяти является производная дельта функции Дирака:

$$f(t) = \gamma\delta'(t), \quad (\text{III.5})$$

так и из (III.3), если:

$$\beta(t) = \gamma\delta(t). \quad (\text{III.6})$$

Интенсивность случайной силы в правой части (III.2) связана с ядром $f(t)$ соотношением, называемым флюктуационно-диссипативной теоремой (ФДТ). Обозначим случайную силу как $F(t)$, а ее автокорреляционную функцию как $\langle F(t)F(0) \rangle$ (усреднение по реализациям случайного процесса $F(t)$). Фурье-образ автокорреляционной функции обозначим как

$$(F^2)_\omega = \int_{-\infty}^{+\infty} \langle F(t)F(0) \rangle \exp(i\omega t) dt.$$

Тогда ФДТ имеет вид [45—47]:

$$(F^2)_\omega = - \frac{2kT}{\omega} [\text{Im}f(\omega)], \quad (\text{III.7})$$

где $f(\omega)$ — Фурье-образ ядра $f(t)$:

$$f(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) \exp(i\omega t) dt. \quad (\text{III.8})$$

Можно показать, что мнимая часть $f(\omega)$ всегда отрицательна.

В случае уравнения (III.3) ФДТ записывается в виде [44, 45]:

$$\langle F(t)F(0) \rangle = kT\beta(t). \quad (\text{III.9})$$

Две формы ФДТ — (III.7) и (III.9) — эквивалентны, что легко установить, используя соотношение (III.4). Флюктуационно-диссипативная теорема обеспечивает установление в системе большинства равновесия на временах, превышающих период релаксации. Упоминавшееся выше аналогичное соотношение для УЛ (III.1) — частный случай ФДТ.

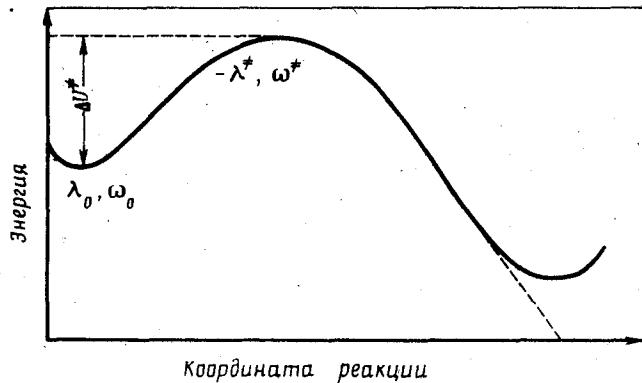
В дальнейшем мы всегда считаем, что случайная сила $F(t)$ — гауссова [43—45]. В этом случае она полностью определяется своей автокорреляционной функцией. Если задано ядро трения, то ФДТ полностью определяет гауссову случайную силу. Это

обстоятельство позволяет при феноменологическом рассмотрении реакций в среде описывать динамику среды одним лишь ядром трения. Впервые УЛ было использовано для описания броуновского движения коллоидных (т.е. макроскопических) частиц. Применяя его в теории элементарных химических процессов, необходимо помнить, что координата x в (III.1) характеризует изменения в химической подсистеме и является микроскопической переменной. Поэтому интерпретация γ как макроскопического коэффициента трения неправомерна, хотя ее часто используют. Величину γ , а также интегральные ядра $f(t)$ и $\beta(t)$ следует рассматривать как феноменологические характеристики взаимодействия между химической подсистемой и средой. Их микроскопическая интерпретация обсуждается ниже.

2. Извлечение кинетической информации из стохастических уравнений

Если потенциал (точнее, профиль свободной энергии) — двухъямная кривая, то эти уравнения описывают динамику перехода через барьер и могут моделировать

Рис. 3. Потенциальная кривая (профиль свободной энергии) для химической реакции в среде; ΔU^* — высота барьера; λ_0 и $(-\lambda^*)$ — силовые постоянные в минимуме реагентов и на вершине барьера ($\lambda_0 > 0, \lambda^* > 0$); ω_0 и ω^* — соответствующие частоты. В теории Крамерса наличие второй ямы игнорируется (пунктирная прямая)



химическую реакцию (рис. 3). Соответствующие частоты равны (частота на вершине барьера ω^* — мнимая):

$$\omega_0^2 = \lambda_0/2m,$$

$$(\omega^*)^2 = -\lambda^*/2m.$$

Для уравнения (III.1) константа скорости реакции была вычислена Крамерсом [48]. Если выполнено условие

$$\gamma/m\omega_0 \gg 1, \quad (III.10)$$

то

$$K = \frac{\Omega}{2\pi} \sqrt{\lambda_0/\lambda^*} \exp(-\Delta U^*/kT),$$

$$\Omega = \sqrt{(\gamma/2m)^2 + (\omega^*)^2} - \gamma/2m. \quad (III.11)$$

При

$$\gamma/2m\omega^* \gg 1 \quad (III.12)$$

выражение для константы скорости имеет более простой вид:

$$K = \frac{\omega_0\omega^*m}{2\pi\gamma} \exp\left(-\frac{\Delta U^*}{kT}\right). \quad (III.13)$$

Это — так называемый предел сильного трения в теории Крамерса, когда константа

скорости обратно пропорциональна коэффициенту трения. Если, формально игнорируя ограничение (III.10), распространить выражение (III.11) на область малого трения, то получается хорошо известный результат

$$K = \frac{\omega_0}{2\pi} \exp(-\Delta U^*/kT) = K_{\text{ПС}}, \quad (\text{III.14})$$

что эквивалентно применению теории ПС без учета влияния среды.

Условие (III.10) определяет области промежуточного и сильного трения. В области очень слабого трения, когда

$$\gamma/m\omega_0 \ll kT/\Delta U^*, \quad (\text{III.15})$$

справедливо иное выражение для константы скорости. Оно отличается от (III.11) предэкспоненциальным множителем, который прямо пропорционален коэффициенту

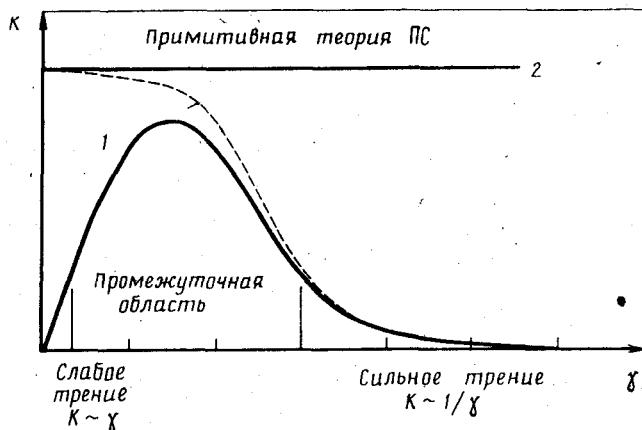


Рис. 4. Зависимость константы скорости K от коэффициента трения γ в теории Крамерса (1) и в примитивной теории ПС (2). Области сильного и слабого трения описываются простыми формулами. Пунктирная кривая — формулой (III.11). Верхняя горизонтальная кривая (примитивная теория ПС) — формулой (III.14)

трения. В этой области кинетику лимитирует термическая активация химической системы. Константа скорости растет пропорционально интенсивности случайной силы, обеспечивающей активацию, величина которой, согласно ФДТ, пропорциональна γ .

Общая зависимость константы скорости от γ , предсказываемая теорией Крамерса, представлена на рис. 4. Между двумя ее ветвями, соответствующими росту и убыванию K , находится переходная область; для нахождения решений в этой области используют численные методы решения ОУЛ [3, 5—39]. Точное значение константы K всегда ниже вычисленного по (III.14), получающегося в примитивной теории ПС без учета влияния среды.

Иногда полагают, что величина γ пропорциональна гидростатической вязкости среды. Теория Крамерса стимулировала экспериментальные поиски зависимости константы скорости реакций от вязкости² [49, 50]. Убывание K с ростом вязкости наблюдалось в ряде случаев. Вопрос же о существовании кинетического режима, для которого скорость реакции растет с ростом вязкости, пока остается открытым. Дело в том, что термическая активация достаточно сложной химической подсистемы может осуществляться не только через взаимодействие со средой, но и за счет обмена энергией внутри самой подсистемы. Этот эффект, не учитываемый в рамках простой модели (III.1), не зависит от вязкости и может лишить смысла модель Крамерса в области очень слабого трения (III.15).

Для случая ОУЛ (III.3) константа скорости для системы с двухъярусным потенциалом

² Речь идет о влиянии вязкости на кинетику элементарного химического процесса, а не о тривиальном влиянии, которое всегда наблюдается для реакций, идущих в условиях диффузионного контроля.

была вычислена Гроте и Хайнсом [51]. Она имеет вид (III.11) с модифицированным выражением для распадной частоты Ω . Эта величина определяется как единственный положительный корень характеристического уравнения

$$m\Omega^2 + \Omega\beta(\Omega) + \lambda^* = 0,$$

где

$$\beta(\omega) = \int_0^\infty \beta(t) \exp(-\omega t) dt$$

представляет собой преобразование Лапласа ядра $\beta(t)$.

Характеристическое уравнение для ОУЛ (III.2) имеет вид [2, 9]:

$$m\Omega^2 + f(i\Omega) + [\lambda^* - f(\omega = 0)] = 0, \quad (\text{III.17})$$

где $f(\Omega)$ — Фурье-образ ядра $f(t)$, определенный в (III.8). Если выполнено соотношение (III.4), то уравнения (III.16) и (III.17) дают одну и ту же распадную частоту Ω и одну и ту же константу скорости K . Выражение Гроте—Хайнса для константы скорости получается при тех же предположениях, которые лежат в основе вывода формул Крамерса (III.11). Для реакций, протекающих в сложных химических подсистемах, эти предположения во многих случаях представляются оправданными. Формулы (III.11), (III.16) и (III.17) широко используются в современной литературе и известны как приближение Крамерса—Гроте—Хайнса (КГХ).

Возможна и альтернативная формулировка теории КГХ, в которой ключевую роль играет характеристическое уравнение (III.17). Его удобно переписать, введя обозначение $\omega = i\Omega$:

$$\begin{aligned} -m\omega^2 + f(\omega) + [\lambda^* - f(\omega = 0)] &= 0, \\ -m\omega^2 + f(\omega) + [\lambda_0 - f(\omega = 0)] &= 0. \end{aligned} \quad (\text{III.18})$$

Второе уравнение, аналогичное первому, написано для минимума реагентов. Рассмотрим все корни этих уравнений, обозначив их, соответственно, Ω_v^* и $\Omega_v^{(0)}$ ($v = 0, 1, \dots, N$). Для первого уравнения распадная частота равна

$$\Omega_0^* = i\Omega; \quad \Omega > 0. \quad (\text{III.19})$$

Все остальные корни Ω_v^* и $\Omega_v^{(0)}$ комплексные и имеют отрицательные мнимые части. Этот факт означает, что характеристические уравнения (III.18) описывают затухающие осцилляторы, энергия которых рассеивается. Он следует из свойства причинности ядра $f(t)$ [45, 47]. Теперь константа скорости может быть представлена в виде [52]

$$K = \frac{\Omega}{2\pi} \left(\left| \prod_{v=0}^N \frac{\Omega_v^{(0)}}{\Omega_v^*} \right| \right)^{1/2} \exp(-\Delta U^* / kT). \quad (\text{III.20})$$

Эта форма записи соответствует обобщенной теории ПС, поскольку, как и в обычной гармонической теории ПС (I.2), в ней используются только значения энергий и характеристических частот в стационарных точках. Она имеет и более глубокий смысл, который базируется на эквивалентности теорий КГХ и ПС, обсуждаемой в следующем разделе. При этом, конечно, имеется в виду теория ПС, учитывающая влияние среды, в отличие от примитивного варианта этой теории, который полностью игнорирует среду (см. (III.14)).

3. Связь динамического и стохастического описаний.

Обобщенная теория ПС как многомерная экстраполяция приближения КГХ

До сих пор, говоря о динамике, мы имели в виду исследование уравнений движения: как классических ньютоновских, так и стохастических ланжевеновских. В данном разделе под динамическими системами подразумеваются консервативные системы, сохраняющие полную энергию и подчиняющиеся уравнениям классической механики. В противоположность им стохастические системы, будучи открытыми, рассеивают энергию, обмениваясь ею с термостатом.

Стохастические системы дают возможность сокращенного описания динамических систем с большим (в идеале макроскопически большим) числом степеней свободы. Их можно строго получить из ньютоновских уравнений, записанных для полной динамической системы, выделяя для явного рассмотрения одну или несколько «существенных» переменных и последовательно исключая все остальные. Исключение «несущественных» переменных представляют собой математическую процедуру, результатом применения которой является разбиение исходной динамической системы на подсистему, обладающую небольшим числом динамических степеней свободы, и взаимодействующий с нею термостат [44, 45, 53]. Рассмотрим результат применения такой процедуры к модельной динамической системе «координата x + набор гармонических осцилляторов q_j с линейным по q_j взаимодействием». Гамильтониан системы имеет вид

$$H = \frac{p_x^2}{2m} + U(x) + \sum_{j=1}^N \left\{ \frac{p_j^2}{2\mu_j} + \frac{\mu_j}{2} \left[\omega_j q_j + \frac{C_j}{\mu_j \omega_j} x \right]^2 \right\}. \quad (\text{III.21})$$

Здесь m — масса «одномерной частицы» x , $U(x)$ — ее потенциал, p_x — импульс. Осцилляторные переменные q_j характеризуются массами μ_j , частотами ω_j и импульсами p_j ($j = 1, 2, \dots, N$). Взаимодействие динамической переменной x с осцилляторными переменными q_j имеет вид линейной комбинации $x \sum_{j=1}^N C_j q_j$, где C_j —

константы связи. По существу, рассматриваются гармонические осцилляторы, положения равновесия которых линейно зависят от x .

Уравнение движения для переменной x , получающееся в результате исключения осцилляторных переменных [54], сводится к ОУЛ (III.3) с ядром трения

$$\beta(t) = \sum_{j=1}^N \frac{C_j^2}{\mu_j \omega_j^2} \cos(\omega_j t). \quad (\text{III.22})$$

Случайная сила определяется начальными условиями для осцилляторных переменных и удовлетворяет ФДТ.

Для континуальной среды $N \rightarrow \infty$ и набор осцилляторов характеризуется спектральной плотностью, определяемой как [55]

$$J(\omega) = \frac{\pi}{2} \sum_{j=1}^N \frac{C_j^2}{\mu_j \omega_j} \delta(\omega - \omega_j), \quad (\text{III.23})$$

$$\beta(t) = \frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{J(\omega)}{\omega} \cos(\omega t) d\omega. \quad (\text{III.24})$$

Формулы (III.23) и (III.24) фиксируют взаимно однозначное соответствие между феноменологическим ОУЛ, задаваемым ядром трения $\beta(t)$, и динамической системой, описываемой уравнениями (III.21), (III.23). Это соответствие позволяет глубже понять смысл приближения КГХ. Если $U(x)$ — одномерный двухъячайный потенциал, то га-

милтониан (III.21) описывает переходы в модельной двухъямной системе. Применяя к ней каноническую теорию ПС, можно вычислить константу скорости (I.2). При этом обнаруживается, что, если ядро трения удовлетворяет соотношениям (III.22) и (III.24), то результат совпадает с константой скорости теории КГХ. Таким образом, справедливо общее утверждение [56–59]: приближение КГХ для ОУЛ (III.3) эквивалентно учету среды в рамках динамической модели (III.21), к которой применена каноническая теория ПС.

Однако, как отмечалось в разделе I, среда принципиально ангармонична. Поэтому применение осцилляторной модели требует пояснения. Рассмотрим совершенно иной способ микроскопического моделирования ОУЛ (III.3) на основе динамической системы уравнений. Для реальной среды, имеющей ППЭ сложной ангармонической структуры со множеством неглубоких (глубины $\sim kT$) минимумов, можно построить гладкий профиль свободной энергии вдоль «существенной» переменной, которую мы обозначим x . Он соответствует двухъямной кривой стохастических моделей. Затем, исходя из полной системы динамических уравнений, можно вычислить ядро трения для ОУЛ. Это достигается методами статистической механики в рамках теории линейного отклика.

Молекулярно-динамический расчет позволяет исследовать флуктуирующую силу $F(t)$, действующую на переменную x , и, в частности, вычислить автокорреляционную функцию $\langle F(t)F(0) \rangle$. После этого, отождествив $F(t)$ со случайной силой, входящей в ОУЛ, и применяя ФДТ (III.9), мы получаем ядро трения $\beta(t)$ для ОУЛ (III.9) [33, 34, 60]. Таким образом, при совместном использовании методов молекулярной динамики и ФДТ, обобщенное уравнение Ланжевена может быть полностью восстановлено для конкретной динамической модели реакции в среде. Теперь, сопоставив полученному ОУЛ гамильтониан (III.21), можно убедиться, что входящие в него осцилляторные переменные не имеют прямого микроскопического истолкования. Они возникают при переходе в рамках теории линейного отклика от сильно ангармонической микроскопической ППЭ к гладкой ПСЭ, поскольку фигурирующая в ОУЛ диссипативная сила линейна по x . Это всего лишь один из косвенных способов описания влияния среды на переменную x . Обращение к нему необязательно, поскольку все результаты получаются исследованием феноменологического ОУЛ, без использования той или иной интерпретации.

Из приведенного рассуждения мы получаем два важных следствия. Во-первых, сформулирован практический рецепт микроскопического вычисления ядра трения. Во-вторых, утверждение, что приближение КГХ является вариантом теории ПС с учетом среды, приобрело глубокий смысл. Мы выяснили, что метод КГХ позволяет экстраполировать гармоническую версию (I.2) теории ПС на описание принципиально ангармонических моделей в рамках теории линейного отклика.

В химических приложениях нельзя ограничиться одномерными стохастическими уравнениями (III.1)–(III.3). Часто бывает необходимо рассматривать явно несколько «существенных» переменных, динамика которых описывается системой стохастических уравнений. Известен [61, 62] эквивалент теории Крамерса для системы марковских УЛ типа (III.1), а также для системы немарковских уравнений типа (III.3) [63–66]. Альтернативное решение проблемы [52] дает использование обобщенной теории ПС в форме (III.20). Это универсальное выражение для константы скорости не зависит от размерности системы. Его можно получить, применяя каноническую теорию ПС к осцилляторному гамильтониану типа (III.21), содержащему любое число неосцилляторных переменных x_1, x_2, \dots . На феноменологическом уровне эти переменные эволюционируют на многомерной двухъямной ПСЭ $U(x_1, x_2, \dots)$ в соответствии с заданной системой ОУЛ.

Для применения обобщенной теории ПС следует сначала найти минимум реагентов и седловую точку на ПСЭ. Разность их энергий дает энергию активации ΔU^* в формуле (III.20). Затем вычисляются матрицы силовых постоянных в обеих точках. Линеаризация системы ОУЛ в окрестности стационарных точек позволяет получить

две системы линейных интегродифференциальных уравнений, коэффициентами которых являются матрицы масс, ядер трения (они считаются известными) и вычисленных силовых постоянных. Из этих величин стандартным образом формируются два характеристических уравнения, аналогичные уравнениям (III.18), корни которых являются характеристическими частотами для реагентов и для ПС. Корни комплексны и обладают теми же свойствами, что и корни в одномерном случае. Предэкспонент формулы (III.20) формируется из найденных частот. Этот метод позволяет получить константу скорости в приближении, аналогичном одномерному приближению КГХ, для систем любой сложности.

Известен также альтернативный способ вычисления константы скорости в многомерной стохастической системе [63—66], который сводит расчет к одномерному выражению (III.11), причем отношение двух силовых постоянных заменяется отношением соответствующих определителей, а распадная частота Ω вычисляется из многомерного характеристического уравнения. Результат эквивалентен расчету по формуле (III.20).

IV. ПРИМЕРЫ ПРИМЕНЕНИЯ СТОХАСТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ

1. Реакции с переносом заряда. Формулировка континуальной модели среды на примере внешнесферного переноса электрона

Перенос электрона между донором D и акцептором A в полярном растворителе



это простейший химический процесс, в котором в полной мере проявляется специфика влияния среды. В настоящее время изучена кинетика множества реакций (IV.1), в которых D и A — комплексы переходных металлов, органические субстраты, фрагменты биомолекул. Термин «внешнесферный перенос электрона» предполагает, что на лимитирующей стадии реакции внутренние координаты химической подсистемы не меняются. Изменения происходят в конфигурации сольватной оболочки, окружающей реакционный комплекс. Она подстраивается под распределение заряда в химической подсистеме, которое существенно меняется в ходе реакции. Перестройка сольватной оболочки при фиксированной геометрии химической подсистемы происходит, в основном, за счет ориентационных движений молекул растворителя. Изучение реакции (IV.1) позволяет на конкретном примере и в чистом виде исследовать динамическое поведение координат среды в химическом процессе.

Обозначим обобщенные координаты растворителя через Q_v . Необходимо рассмотреть зависимость свободной энергии $G(Q_v)$ от этих координат. Континуальная модель среды вводит в качестве Q_v не элементарные ориентационные движения отдельных молекул растворителя, а коллективные моды, описывающие согласованные комбинации большого числа элементарных смещений. Такой подход, в принципе, позволяет выделить одну или несколько существенных для описания реакции коллективных координат и ограничиться их явным рассмотрением.

При чисто электростатическом взаимодействии среды с донорно-акцепторной парой в качестве переменной удобно применять инерционную поляризацию $P(r)$ [67, 68], т.е. часть полной поляризации среды, из которой исключена поляризация, обусловленная электронами. Инерционная поляризация меняется от точки к точке трехмерного пространства. Ее значения в каждой точке — независимые переменные. Такие величины называются полевыми. Полевая переменная фактически представляет собой трехмерный континуум переменных обычного типа. При данном зарядовом распределении $\rho_a(r)$ в паре $[D + A^-]$ можно рассмотреть зависимость ПСЭ от переменной $P(r)$, моделирующей коллективные движения молекул растворителя. Эта зависимость квадратична: ПСЭ представляет собой бесконечномерный параболоид в пространстве поляризаций. Его минимум соответствует поляризации $P^{(a)}(r)$, равновесно подстроенной под заряд ρ_a . При другом зарядовом распределении $\rho_b(r)$ минимум параболоида ПСЭ

смещается в другую точку пространства поляризаций $P^{(b)}(r)$. Если в ходе реакции распределение заряда субстрата меняется от ρ_a до ρ_b , то ПСЭ имеет вид двух пересекающихся параболоидов. Она описывает реорганизацию полярного растворителя при учете одних лишь электростатических сил и имеет активный барьер, высота которого равна

$$\Delta U^* = (E_r + Q)^2/4E_r. \quad (IV.2)$$

Это — известная формула Маркуса [67, 68]. Здесь Q — разность свободных энергий продуктов и реагентов (считается, что $Q < 0$ для экзотермических реакций); E_r — так называемая энергия реорганизации растворителя (важный параметр, характеризующий изменение ПСЭ при переходе от распределения заряда ρ_a к распределению ρ_b). Предполагается, что $|Q| \leq E_r$.

Взаимодействие донора и акцептора вводится в теорию в рамках двухуровневой модели. Рассматривается матричный гамильтониан вида

$$H = \begin{pmatrix} H_{aa} & H_{ab} \\ H_{ba} & H_{bb} \end{pmatrix}. \quad (IV.3)$$

Диагональные матричные элементы параметрически зависят от поляризации $P(r)$:

$$\begin{aligned} H_{aa} &= \alpha_a - \frac{1}{2} f_0 \int [P_a^2 - (P - P_a)^2] d^3r, \\ H_{bb} &= \alpha_b - \frac{1}{2} f_0 \int [P_b^2 - (P - P_b)^2] d^3r. \end{aligned} \quad (IV.4)$$

Электронные матричные элементы α_a и α_b характеризуют собственную энергию химической подсистемы в состояниях «*a*» и «*b*» без учета взаимодействия с инерционной поляризацией. Эффекты поляризации электронов среды (безынерционной) считаются неявно включенными в α_a и α_b . Недиагональный матричный элемент является параметром электронного взаимодействия:

$$H_{ab} = H_{ba} = \beta. \quad (IV.5)$$

Коэффициент $1/f_0$ называется пекаровским множителем [69]:

$$\frac{1}{f_0} = \frac{1}{4\pi} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right), \quad (IV.6)$$

где ϵ_0 и ϵ_∞ — статическая и оптическая диэлектрические проницаемости. Величина f_0 является коэффициентом линейного отклика для пары: инерционная поляризация (отклик) — поле индукции (внешняя сила)

$$f_0 P(r) = D(r). \quad (IV.7)$$

Можно, в частности, рассмотреть равновесные индукционные поля D_a и D_b , связанные с зарядами ρ_a и ρ_b уравнением Пуассона.

Рассмотрим адиабатическую теорию более подробно. В ней роль ПСЭ играет нижнее собственное значение матрицы H :

$$U[P] = -\sqrt{\alpha^2/4 + \beta^2} + \alpha/2 + H_{aa}. \quad (IV.8)$$

Здесь $\alpha = H_{bb} - H_{aa} = Q + E_r - X$,

где

$$Q = \alpha_b - \alpha_a - \frac{1}{2} f_0 \int (P_b^2 - P_a^2) d^3r, \quad E_r = \frac{1}{2f_0} \int (D_b - D_a)^2 d^3r, \quad (IV.9)$$

$$X = X[P] = \int (P - P_a)(D_b - D_a) d^3r.$$

Свободная энергия реакции Q и энергия реорганизации E_r обсуждались выше. Вели-

чины X — переменная обычного типа (не полевая) является функционалом полевой переменной $P(r)$.

Величину $U[P]$ называют функционалом свободной энергии. Она зависит от $P(r)$ только через обычную переменную X , что позволяет получить для этой переменной замкнутое динамическое уравнение.

Динамические свойства континуальной модели задают феноменологически через комплексную диэлектрическую восприимчивость $\epsilon(\omega)$ [70, 71]. Эта функция частоты ω определяется экспериментально по зависимости между переменным периодическим электрическим полем $E(\omega)$ и индукцией $D(\omega)$. Обычно применяемая на практике форма для $\epsilon(\omega)$ — приближение Дебая:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{1 + i\tau_D \omega}, \quad (IV.10)$$

где параметр τ_D (время Дебая) характеризует временной масштаб релаксационных процессов, обусловленных поляризацией среды. В дальнейшем часто употребляется перенормированная величина

$$\tau_L = \tau_D (\epsilon_{\infty}/\epsilon_0), \quad (IV.11)$$

называемая продольным временем релаксации.

Динамическая теория стартует с уравнения движения для поляризации. В отсутствие внешних зарядов для модели Дебая оно имеет вид [71]

$$(\tau_L f_0 \frac{d}{dt}) P = -f_0 P + (\text{случайная сила}), \quad (IV.12)$$

где $f_0 P$ — регулярная сила, порождаемая изменением собственной энергии поля поляризации. В присутствии внешних зарядов регулярная сила видоизменяется. Ее можно найти [46], как вариационную производную функционала $U[P]$ (IV.8). В результате получается уравнение [72]

$$\tau_L f_0 \frac{d}{dt} (P - P_a) = -f_0 (P - P_a) + G(X) (D_b - D_a) + (\text{случайная сила}), \quad (IV.13)$$

где

$$G(x) = \frac{1}{2} [1 - \alpha / \sqrt{\alpha^2/4 + \beta^2}].$$

Нам предстоит, исходя из уравнения (IV.13), определить константу скорости реакции.

2. Кинетика внешнесферного переноса электрона в рамках стохастической континуальной модели

В предыдущем разделе были введены основные концепции континуальной модели полярного растворителя в применении к простейшей реакции переноса заряда — внешнесферному переносу электрона. Это необходимый подготовительный этап для перехода к собственно кинетическим проблемам. В силу ряда причин теория таких процессов в настоящее время продвинута далее других и, по сути, завершена. Целесообразно проследить на этом примере логическую структуру законченной динамической теории элементарного химического процесса в конденсированной фазе.

Упрощающим обстоятельством, характерным для двухуровневой модели, описываемой уравнениями (IV.8) и (IV.9), является отмеченная выше зависимость функционала свободной энергии $U[P]$ от полевой переменной P через координату обычного типа X . Благодаря этому, стохастическое уравнение (IV.13) для полевой переменной P

сводится к несравненно более простому уравнению для X [72, 73]:

$$\tau_L \frac{d}{dt} X = -X + 2E_r G(X) + (\text{случайная сила}). \quad (\text{IV.14})$$

В этом уравнении легко узнать ОУЛ (III.1), в котором опущен кинематический член, содержащий ускорение (масса равна нулю). Два первых слагаемых в правой части уравнения — функции X , представляющие регулярную силу. Соответствующий одномерный потенциал $U(x)$ в широком диапазоне параметров оказывается двухъя姆ной кривой³. Для него вычисляются положения минимумов реагентов и вершины барьера, а также силовые постоянные. После этого можно сразу же применять формулу Крамерса (III.11). Более того, поскольку при $m = 0$ справедливо неравенство (III.12), достаточно работать в приближении сильного трения (III.13). В этом случае константа скорости имеет вид [46, 72, 73]:

$$K = \frac{1}{2\pi\tau_L} \left(\frac{E_r}{2|\beta|} \right)^{\frac{1}{2}} \left(1 - \frac{Q^2}{E_r^2} \right)^{\frac{3}{4}} \exp(-\Delta U^*/kT); \quad (\text{IV.15})$$

$$(E_r \gg |\beta| \gg kT; |Q| \leq E_r).$$

Энергия активации ΔU^* в нулевом приближении дается формулой (IV.2); ее можно уточнить, вычитая из нее $|\beta|$. Важной особенностью выражения (IV.15) является наличие в предэкспоненциальном множителе динамической характеристики среды — времени релаксации τ_L .

До сих пор мы рассматривали адиабатическую теорию. Она справедлива при условии

$$2|\beta|/kT \gg 1. \quad (\text{IV.16})$$

В числителе стоит минимальное энергетическое расщепление двух электронных термов двухуровневой модели, описываемой формулами (IV.3)–(IV.5). Условие (IV.16) означает, что термические флуктуации (т.е. случайная сила в стохастической модели) не способны эффективно заселить электронно-возбужденное состояние. Если условие (IV.16) нарушено, следует решать электронно-неадиабатическую задачу, рассматривая связанную систему двух стохастических уравнений [74]. Впервые динамика внешнесферного переноса электрона была рассмотрена Левицем и Догонадзе [4, 68, 75] именно в рамках неадиабатического подхода. Их расчеты базировались на теории возмущений. Современные исследования [74, 76, 77] смогли преодолеть это серьезное ограничение. (Следует отметить, что коллективная переменная X (см. IV.9)) впервые появилась в качестве существенного элемента динамической теории в работе Зусмана [74] в рамках неадиабатического подхода.) Рекомендуемое современной неадиабатической теорией выражение для константы скорости имеет аррениусовский вид с энергией активации, описываемой выражением (IV.2). Предэкспоненциальный множитель обычно записывается как

$$A = \frac{\beta^2}{\hbar} \sqrt{\frac{\pi}{E_r kT}} \frac{1}{1 + \beta^2 \tau_L B}. \quad (\text{IV.17})$$

Величина B несколько отличается в работах различных авторов [74, 76–81]. Приведем простейший (хотя и не наиболее обоснованный) вариант определения B [79]:

$$B = 4\pi/\hbar E_r. \quad (\text{IV.18})$$

Если электронный матричный элемент β достаточно мал по абсолютной величине, то

³ Более точно, должно выполняться условие $2|\beta|/E_r < 1$. Если оно нарушено, двухъямный потенциал становится одноямным.

из формулы (IV.17) получается хорошо известный результат теории возмущений в классическом пределе [4, 75]. Можно, однако, непосредственно убедиться, что в противоположном предельном случае $\beta^2 \tau_B B \gg 1$, формула (IV.17) не сводится к правильному выражению (IV.15) адиабатической теории. Приближенная неадиабатическая теория, лежащая в основе выражения (IV.17), описывает только случаи слабой и промежуточной связи между диабатическими термами H_{aa} и H_{bb} в двухуровневой модели (IV.3). Таким образом, формулы (IV.15) и (IV.17) взаимно дополняют друг друга.

В соответствии с критерием (IV.16) вопрос: по каждому механизму, адиабатическому или неадиабатическому, протекает реакция переноса электрона, — сводится к оценке величины матричного элемента β . Исходя из результатов опубликованных расчетов и их обсуждения [82—83] можно заключить, что условие адиабатичности при межмолекулярном переносе электрона выполняется во многих случаях, а при внутримолекулярном переносе — в большинстве случаев. При изучении более сложных реакций с переносом заряда, в которых существенную роль играют внутренние движения химической подсистемы (см. раздел IV.3) применение адиабатической теории естественно и перспективно.

Изложенная схема внешнесферного переноса электрона содержит упрощения, которые нежелательны при решении конкретных задач. Самое серьезное из них — приближение однородной среды, на котором основаны электростатические формулы раздела IV.1. Более реалистичное приближение называется моделью Борна—Кирквуда—Онзагера (БКО) и состоит в том, что в сплошной среде вырезается полость, в которую помещена химическая подсистема. Диэлектрическая проницаемость внутри и вне полости различны. В динамической теории комплексная функция диэлектрической проницаемости двузначна:

$$\epsilon = \begin{cases} 1 & \text{(внутри полости),} \\ \epsilon(\omega) & \text{(вне полости).} \end{cases} \quad (IV.19)$$

В статической теории вне полости $\epsilon(\omega)$ заменяется статической постоянной ϵ_0 .

Введение неоднородности в виде полости усложняет теорию, однако ее структура остается прежней [84]. Неоднородность ведет к перенормировке параметров: меняются выражения для энергетического эффекта Q , энергии реорганизации E , и основной динамической переменной X в формуле (IV.9). В частности, энергия реорганизации равна [4, 67, 85]

$$E_r = \frac{1}{2f_0 V_e} \int (\nabla \Phi_b - \nabla \Phi_a)^2 d^3r, \quad (IV.20)$$

где V_e — объем вне полости, а $\Phi_a(r)$ и $\Phi_b(r)$ — вакуумные потенциалы ($\epsilon = 1$), создаваемые диабатическими зарядовыми распределениями $\rho_a(r)$ и $\rho_b(r)$, и вычисляемые по уравнению Пуассона. Общие выражения (IV.15) и (IV.17) для константы скорости сохраняют силу.

Выход за рамки дебаевской модели растворителя, описываемой выражением (IV.10), в адиабатическом приближении приводит к динамическому уравнению [46], которое отличается от (IV.13) левой частью: вместо производной dP/dt появляется линейный интегральный оператор, действующий на переменную поляризации P . Это динамическое уравнение является ОУЛ (IV.2). Аналогичная (IV.15) константа скорости вычисляется по теории КГХ (формулы (III.11), (III.17), (III.20)). Также сформулирован неадиабатический вариант недебаевской теории [76, 77, 86].

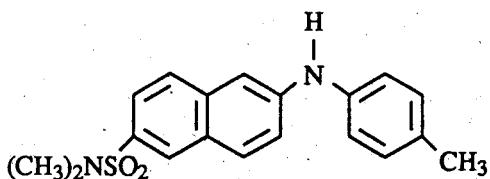
Учет внутренних степеней свободы химической подсистемы, т.е. выход за рамки внешнесферной модели, по существу, означает, что перенос электрона рассматривается как реакция с перераспределением заряда в химической подсистеме. Такие процессы мы рассматриваем в следующем разделе. Наконец, в последнее время об-

суждается вопрос о выходе за рамки двухуровневой модели (IV.3)–(IV.5) путем усовершенствования волновой функции, описывающей химическую подсистему [84, 87, 88]. Волновая функция двухуровневой модели линейна и состоит из двух членов, т.е. содержит всего один вариационный параметр. В ряде случаев этого недостаточно. Проблема актуальна в применении теории к внутримолекулярным процессам в сложных химических субстратах.

Экспериментальные кинетические исследования подтверждают зависимость константы скорости внешнесферного переноса электрона от продольного времени релаксации τ_L (см. (IV.11), (IV.15)). Четкая обратная пропорциональная зависимость, которая наблюдалась для органических ион-радикальных доноров и акцепторов [89, 90], — убедительный довод в пользу адиабатического механизма процесса. Для реакции с участием комплексов рутения в различных алифатических спиртах и глицерине обнаружена более слабая зависимость $K \sim \tau_L^{-0.6}$ [91]. Этот результат можно объяснить

разными способами: либо на базе неадиабатической формулы (IV.17) [92, 93], либо в рамках недебаевской аппроксимации $\epsilon(\omega)$ [93, 94], либо включением в динамику внутренних степеней свободы химической подсистемы [52].

Корреляции кинетических измерений с величинами τ_L осложняются тем обстоятельством, что в различных растворителях вместе с τ_L меняются другие факторы, влияние которых на кинетику исключить нельзя. Упомянем, прежде всего, изменение полярности растворителя, способное изменить потенциальный барьер реакции. В этом отношении поучительно исследование внутримолекулярного переноса электрона в системах типа



Реакция изучалась в алифатических спиртах в интервале температур 168–338 К [95]. Сопоставление температурных зависимостей констант скорости реакции и самой величины τ_L в одном и том же растворителе (влияние изменения полярности исключено) достаточно убедительно продемонстрировало переход кинетики от режима, в котором зависимость от τ_L отсутствует, к режиму, в котором она имеет место. Авторы идентифицировали эти два режима как «неадиабатический» и «адиабатический». Отметим, однако, что для изученных систем перенос электрона сопровождается значительным изменением внутримолекулярной геометрии, т.е. едва ли может классифицироваться как чисто внешнесферный. Учет внутренних степеней свободы позволил бы описать оба режима в рамках двухмерной адиабатической модели, рассматриваемой в следующем разделе.

Таким образом, неоднозначность интерпретации эксперимента в рамках стохастических теорий в настоящее время трудно преодолима.

3. Реакции в полярных и неполярных средах

Переход к химическим реакциям означает явное рассмотрение наряду с переменными среды переменных химической подсистемы. Например, для реакций с переносом заряда в полярном растворителе вводится функционал свободной энергии $U[x_i, P(r)]$, который является функционалом по отношению к переменным среды (т.е. поляризации $P(r)$) и обычной функцией по отношению к химическим переменным x_i . Запишем соответствующую систему динамических уравнений для случая единственной коорди-

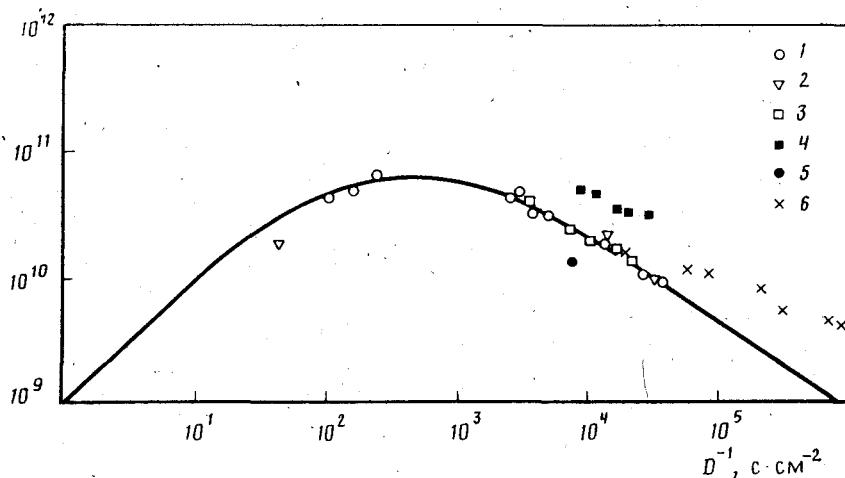


Рис. 5. Корреляция между константой скорости K фотохимической изомеризации стильбена и обратным коэффициентом диффузии D^{-1} [49]. Экспериментальные точки, полученные в газовой и жидкой фазах в широком диапазоне давлений при 298 К: 1 — этиан; 2 — пропан; 3 — CO_2 ; 4 — ксенон; 5 — SF_6 ; 6 — *н*-гексан. Сплошная кривая — расчет по теории Крамерса

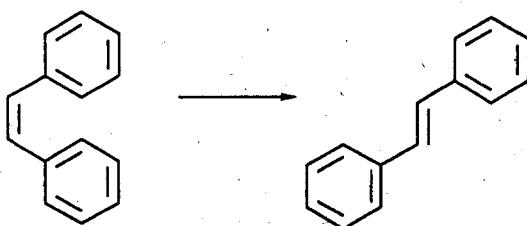
нены x [52] и приближения Дебая для $\varepsilon(0)$:

$$\tau_L f_0 dP/dt = -\delta U/\delta P + (\text{случайная сила}), \quad (\text{IV.21})$$

$$m d^2 x/dt^2 = -dU/dx.$$

Функционал $U[x_i, P(r)]$ в адиабатической теории реакций в конденсированной среде играет ту же роль, что поверхность потенциальной энергии в теории газофазных электронно-адиабатических реакций. Вариационная производная $\delta U/\delta P$ играет роль регулярной силы. Вычисление константы скорости для системы уравнений (IV.21) возможно на основе обобщенной теории ПС (формула III.20) [52].

Такая последовательная теоретическая программа исследования: от построения энергетического функционала до вычисления констант скорости для конкретных реакций в среде — до сих пор не была реализована. В настоящее время распространены полностью феноменологические модели. Простейшая из них исходит из уравнения Крамерса (т.е. (III.1)), и соответствующих выражений (III.11), (III.13) для константы скорости. На таком теоретическом уровне неоднократно обсуждалась изомеризация циклогексана [29, 30] и *цис*—*транс*-изомеризация стильбена и его аналогов в возбужденном состоянии [49, 50, 96]:



(IV.22)

В реакции (IV.22) координата x модели Крамерса отождествляется с вращением вокруг центральной связи, а в качестве коэффициента трения γ используется макроскопическая величина, пропорциональная вязкости среды η и обратно пропорциональная коэффициенту диффузии D . С целью обнаружения зависимости константы

скорости от вязкости были проведены систематические исследования кинетики в газовой фазе и неполярных жидкостях в широком диапазоне давлений [49, 50]. Найденная закономерность приведена на рис. 5. Правая часть рисунка обнаруживает убывание константы скорости с ростом вязкости, более медленное, чем следует из крамерсовой зависимости в области сильного трения. Были приложены значительные усилия, чтобы зафиксировать возрастающую с ростом вязкости ветвь решения Крамерса. Как видно из рис. 5, ее наличие подтверждено не очень убедительно. В этой связи стоит напомнить об ограничениях модели Крамерса в области слабого трения применительно к сложным молекулярным системам, которые обсуждались в гл. III.

Феноменологический подход, основанный на уравнении Крамерса, сталкивается с трудностями принципиального порядка. Как мы видели, роль среды сводится не только к введению в описание процесса стохастических элементов — диссипативной и случайной сил, но и к модификации регулярной силы. Взаимодействие химической подсистемы со средой, накладываясь на ее собственную потенциальную поверхность, может значительно исказить как высоту потенциального барьера, так и его форму (см., например, рис. 1). При исследовании роли трения этот побочный эффект должен быть исключен, что требует аккуратного расчета потенциала взаимодействия. Для систем типа (IV.22) серьезные расчеты никогда не проводили, а изменение высоты барьера учитывали с помощью эмпирической системы [49].

Наконец, во многих случаях нельзя считать обоснованным применение одномерного ОУЛ (III.1) в качестве модели реакции в среде. В частности, используя гидродинамическую вязкость η как средство оценки коэффициента трения γ , фактически постулируют макроскопическое описание взаимодействия в духе гидродинамической формулы Стокса

$$\gamma \sim \eta l, \quad (IV.23)$$

где l — характерное расстояние перемещения фенильных колец в реакции (IV.22).

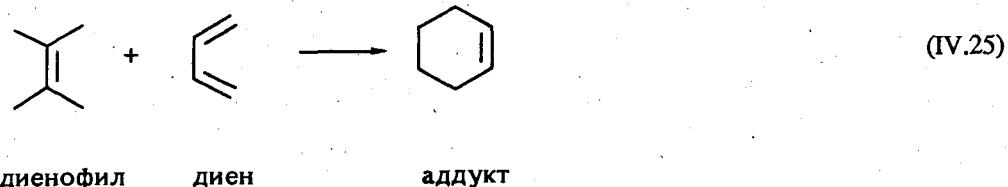
Была предпринята попытка уточнить динамическое описание реакций изомеризации с помощью двухмерной стохастической модели [97, 98]. Предполагалось, что в процесс активно включены две угловые переменные с двумя различными коэффициентами трения. При этом исследовалось динамическое поведение системы в зависимости от соотношения этих параметров. Соответствующая система стохастических уравнений решалась в пределе сильного трения для обеих переменных, когда кинематические (пропорциональные ускорению) вклады в динамику несущественны.

Последовательное микроскопическое описание реакций в среде приводит к иной двухмерной динамической модели, в которой роли обеих динамических переменных принципиально различны:

$$md^2x/d^2t + dU/dx = 0, \\ \gamma dQ/dt + dU/dQ = (\text{случайная сила}). \quad (IV.24)$$

Здесь явно рассматривается химическая координата x , подчиняющаяся динамике Ньютона, и координата среды Q , динамика которой вводится на уровне простейшего варианта теории Крамерса (предел сильного трения, в котором кинематический, пропорциональный массе, член опущен). Две переменные связаны через взаимодействие, включенное в регулярный двухъямный потенциал $U(x, Q)$. Задавая этот потенциал, можно явно учесть микроскопическое взаимодействие. Существенно то обстоятельство, что в двухмерной модели коэффициент γ характеризует взаимодействие выделенной координаты среды Q с остальными степенями свободы среды (термостатом) и его интерпретация в духе формулы (IV.23) не вызывает возражений.

Проиллюстрируем применение модели (IV.24) на примере исследования зависимости реакции Дильса—Альдера от давления [8]. Для типичной реакции такого типа



в качестве химической координаты x берется расстояние между реагентами. Это приводит к простой модели, показанной на рис. 6. Химическая подсистема x помещена в центр цилиндрической полости с поперечным сечением σ_0 и образующей L .

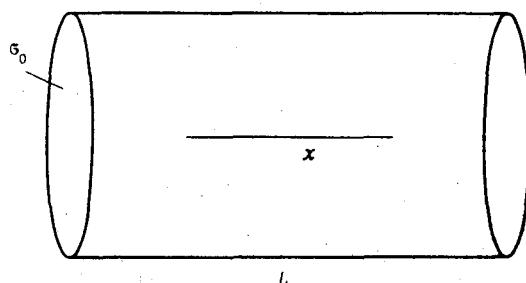


Рис. 6. Модель реакции присоединения в среде. x — расстояние между молекулами реагентов (координата реакции), L — координата среды, σ_0 — поперечное сечение

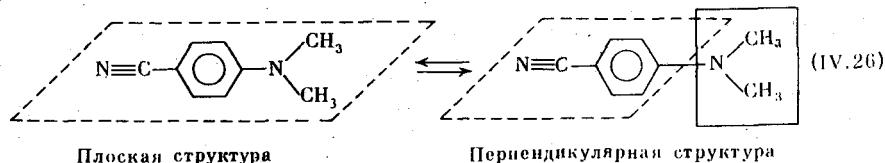
Координата среды Q отождествляется с величиной L . В ходе реакции расстояние x уменьшается, а вслед за ним сокращается и полость. Динамика описывается уравнением (IV.24). Достоинством двухмерной модели является возможность учета неравновесной сольватации, т.е. ситуации, в которой координата среды Q не успевает равновесно подстроиться под считывающееся более быстрым изменение координаты x . Этот эффект можно описать только явно рассматривая обе координаты x и Q . Соответствующая кинетическая теория выходит за рамки приближения КГХ и обобщенной теории ПС. Она будет рассмотрена в гл. V.

Полученные экспериментально кинетические характеристики реакции (IV.25), исследованной в диапазоне давлений 0—6 кбар, были обработаны [8] с помощью неравновесной теории, основанной на системе уравнений (IV.24) и схеме реакции, принятой на рис. 6. Оказалось, что большинство реакций можно считать равновесными, а редкие аномалии в зависимости константы скорости от давления удалось интерпретировать, как неравновесный эффект.

Исходя из двухмерной теории (IV.24) подчеркнем различие реакций изомеризации (IV.22) и присоединения (IV.25). В первом случае объем полости практически не меняется, но меняется ее форма. Второй случай характеризуется резким уменьшением объема полости в ходе элементарного процесса. Соответственно, давление влияет на реакции присоединения несравненно более сильно, чем на реакции изомеризации. В последней влияние давления проявляется, в основном, косвенно — через изменение коэффициента трения γ [28, 29]. Построение двухмерной теории реакций изомеризации потребовало бы указать особую координату среды, изменения которой должны моделировать изменение формы полости. Без явного представления координат x и Q невозможно построить энергетический функционал $U(x, Q)$.

Из реакций с переносом заряда в полярных средах в литературе обсуждались процессы фотохимической изомеризации и нуклеофильного замещения. В типичной

реакции изомеризации [99]



молекула возбуждается в первое синглетное состояние и происходит поворот вокруг центральной связи $C-C$ на 90° с изменением относительной ориентации концевых фрагментов. Этот конформационный переход сопровождается сильной поляризацией молекулы: согласно квантовохимическому расчету ее дипольный момент возрастает с 6 до 16 Д. Последовательное динамическое описание процесса (IV.26) должно включать в качестве динамических переменных, как минимум, угол конформационного поворота и поляризацию среды.

Так же следовало бы рассматривать фотохимическую *цис*—*транс*-изомеризацию неполярных сопряженных молекул типа стильтбена (IV.22), если она проходит в полярном растворителе, поскольку известно, что соответствующие промежуточные структуры сильно поляризованы. Однако теоретическое обсуждение всех таких реакций до сих пор велось на элементарном уровне одномерной модели Крамерса [96, 99, 100]. Коэффициент трения γ , как и в реакции переноса электрона считался пропорциональным времени релаксации τ_L .

Способы явного введения координат среды в двухмерной модели обсуждались в связи с реакцией S_N2 (I.3). В этом случае координатой реакции считается антисимметричное движение в комплексе



вблизи ПС. Вид координаты среды определяется формой функционала $U[q, P]$. Можно представить себе два предельных варианта строения этого функционала вблизи седловой точки. В первом случае сечение вдоль x имеет барьер, а сечение по координате среды в пространстве поляризаций представляет собой параболоид. Этот вариант отвечает незначительной модификации газофазной координаты реакции в присутствии полярного растворителя. Ему соответствует дискретная координата [101]:

$$Y = \frac{\int D'(r)[f_0 P - D(r, \tilde{x})] d^3 r}{\int [D'(r)]^2 d^3 r} \quad (\text{IV.27})$$

Предполагается, что регулярная электростатическая сила $D(r, x)$ (поле индукции, зависящее от химической координаты x) линеаризовано в окрестности точки $x = \tilde{x}$ (например, \tilde{x} может соответствовать минимуму реагентов или седловой точке потенциала $U[x, P(r)]$):

$$D(r, x) = D(r, \tilde{x}) + D'(r)(x - \tilde{x}),$$

$$D'(r) = \left. \frac{\partial D(r, x)}{\partial x} \right|_{x=\tilde{x}}.$$

Во втором случае сечение вдоль x является фрагментом параболы, а сечение в пространстве поляризаций — двухъярусной кривой. Вблизи ПС реакция протекает, в основном, как перестройка среды, т.е. по тому же механизму, что и рассматривавшийся выше внешнесферный перенос электрона. Наиболее обосновано применение в качестве координаты среды переменной X (IV.9), фигурирующей в теории электронного переноса. Обе переменные X и Y отвечают приближению однородной среды. Усо-

вершенствование этой простейшей модели путем введения полости потребовало бы модификации обеих переменных [84].

Возможен еще один способ введения переменной среды, ориентированной на двухуровневую модель переноса электрона. Обозначим через $P_a(r)$ и $P_b(r)$ равновесные поляризации среды, отвечающие реагентам и продуктам реакции. Текущую поляризацию $P(r)$ можно задать путем линейной интерполяции [67]:

$$P(r) = \lambda P_a(r) + (1 - \lambda) P_b(r), \quad (IV.28)$$

$$0 < \lambda < 1.$$

Это соотношение определяет λ как координату среды. Оно использовалось применительно к реакции S_N2 [102] в предположении об одноямной параболической зависимости свободной энергии от λ . Такая схема не лишена противоречий, так как формула (IV.28) изначально ориентирована на двухъямную модель потенциала типа той, что имеет место в реакции переноса электрона.

Из приведенных в данном разделе примеров видно, что теоретические исследования химических реакций в среде находятся на начальной стадии. В настоящее время осознана важность явного рассмотрения координат среды и их специфический характер. Для реакций в неполярных средах эти координаты характеризуют размер или форму полости, в которой заключена химическая подсистема. В полярном растворителе переменные среды представляют тот или иной функционал инерционной поляризации. В любом варианте такие переменные являются коллективными модами, т.е. согласованными комбинациями элементарных движений большого числа молекул растворителя. Конкретный вид такой коллективной переменной определяется в рамках той или иной модели. В конечном счете, он следует из конкретной формы энергетического функционала, подобно тому, как вид обычных колебательных мод определяется характером ППЭ вблизи ее стационарных точек. В частности, для того чтобы последовательно решить вопрос о координате среды в реакциях с переносом заряда потребуется установить вид сечения функционала $U[x, P]$ в окрестности ПС. Для этого необходимо развитие методики квантовохимических расчетов с учетом влияния среды.

V. ДИНАМИКА МНОГОМЕРНЫХ СТОХАСТИЧЕСКИХ СИСТЕМ, НЕРАВНОВЕСНАЯ СОЛЬВАТАЦИЯ И ЕЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ СЛЕДСТВИЯ

Рассмотрим более подробно уравнение движения (IV.24), описывающее стохастическую динамику системы с двумя степенями свободы. Одна из них, ньютоновская координата x , относится к движению внутри химической подсистемы. Вторая, стохастическая координата Q — одна из мод среды. Эти переменные связаны между собой через потенциал $U(x, Q)$, который в простейшем варианте отвечает гармонической модели с квадратичным членом, содержащим линейную комбинацию x и Q :

$$U(x, Q) = V(x) + \frac{\lambda}{2} (Q - ax)^2. \quad (V.1)$$

Здесь $V(x)$ — одномерный двухъямный потенциал, характеризующий газофазную реакцию. Второй член формулы (V.1), содержащий координату Q , отвечает гармоническому осциллятору с силовой постоянной λ и положением равновесия, линейно зависящим от x .

Двухмерное уравнение (IV.24) — простейшая модель, пригодная для описания неравновесной сольватации. Чтобы выйти на кинетику в неравновесном режиме, необходимо отказаться от приближения КГХ. Введем два характеристических периода τ_x и τ_Q , связанные с временными масштабами движения, соответствующих переменных. Период τ_x обычно берется равным обратной величине от частоты на две ямы реагентов в одномерном потенциале $V(x)$. В некоторых случаях τ_x определяют через

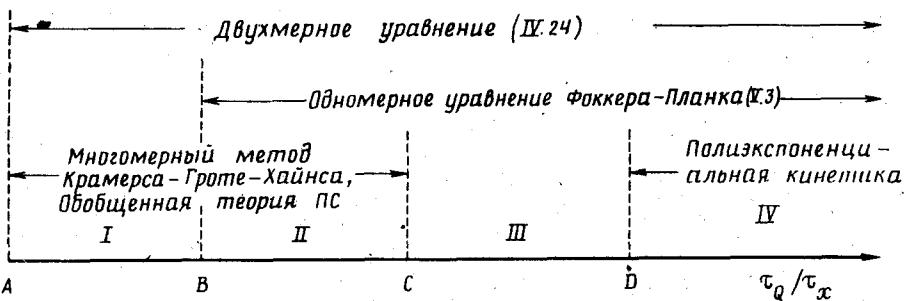


Рис. 7. Схема изменения кинетики с ростом вязкости среды в двухмерной модели реакции (IV.24). Точки A, B, C, D обозначают условные границы различных кинетических режимов

время пребывания системы вблизи барьера. Период τ_Q характеризует релаксацию переменной Q ; он пропорционален коэффициенту трения γ . Если временные масштабы τ_x и τ_Q сопоставимы по величине, то неравновесные эффекты несущественны и многомерная теория КГХ дает удовлетворительное приближение для константы скорости. Иная ситуация имеет место, если τ_x и τ_Q — величины разного порядка. Будем считать Q медленной координатой, положив:

$$\tau_x/\tau_Q \ll 1. \quad (V.2)$$

Тогда в ходе элементарного процесса координата Q не успевает подстроиться под изменения более быстрой координаты x , что и приводит к неравновесным эффектам [86, 103]. Математически ситуация, описываемая неравенством (V.2), обрабатывается усреднением системы уравнений (IV.24) по периоду быстрого движения τ_x [103—105]. В результате усреднения двухмерная потенциальная функция превращается в одномерный эффективный потенциал $\tilde{U}(Q)$, в котором происходит движение медленной переменной среды Q . Кинетическая эволюция Q выражается через уравнение Фоккера—Планка для функции распределения $R(Q, t)$ [103—107]:

$$\frac{\partial R}{\partial t} = D_Q \frac{\partial^2 R}{\partial Q^2} + \frac{D_Q}{kT} \frac{\partial}{\partial Q} \left[R \frac{\partial}{\partial Q} \tilde{U}(Q) \right] - K(Q)R. \quad (V.3)$$

Здесь два первых слагаемых в правой части описывают диффузию в потенциале \tilde{U} с коэффициентом диффузии D_Q . Последний член справа описывает уход частиц из области реагентов в каждой точке Q с константой скорости $K(Q)$, т.е. химическую реакцию в двухъярусном потенциале, который является сечением вдоль переменной x двухмерного потенциала $U(a, Q)$ (V.1), параметрически зависящего от Q . Локальная константа скорости имеет вид

$$K(Q) = \frac{\omega(Q)}{2\pi} \exp\left(-\frac{\Delta U(Q)}{kT}\right). \quad (V.4)$$

Частота в предэкспоненте и высота барьера являются функциями Q . При этом коэффициент диффузии D_Q пропорционален τ_Q^{-1} , а частота $\omega(Q)$ пропорциональна τ_x^{-1} . Уравнение (V.3) порождает спектр кинетических режимов [107—109]. Еще более разнообразна кинетика, порождаемая исходной системой уравнений (IV.24), из которой уравнение (V.3) получается в пределе (V.2). Каждый кинетический режим действует в определенной области значений параметров уравнения (IV.24) и выводится в рамках той или иной приближенной модели.

На рис. 7 изображены области применимости различных приближенных описаний

кинетики процесса (IV.24) в зависимости от величины отношения τ_Q/τ_x . При фиксированном τ_x этот параметр растет с увеличением τ_Q и потому пропорционален коэффициенту трения γ и обратно пропорционален коэффициенту диффузии D_Q . Точное решение уравнения (IV.24) позволило бы охватить весь диапазон значений параметра τ_Q/τ_x .

Точка B ограничивает слева область применения усредненного квазиодномерного уравнения (V.3). Слева от нее решение существенно двумерное (область I). Здесь τ_x и τ_Q имеют один и тот же порядок величины и в этом случае применима двухмерная теория КГХ [94] или, что то же самое, обобщенная теория ПС (уравнение (III.20)). Следующий участок горизонтальной оси (область II) соответствует ситуации, когда величина τ_Q/τ_x уже настолько велика, что усреднение уравнения (IV.24) законно, однако теория КГХ еще применима. Константа скорости в этой области является квазиодномерным пределом двухмерной теории КГХ, не зависит от γ и имеет простой аррениусовский вид

$$K_e = \frac{\omega_e}{2\pi} \exp(-\Delta U^*/kT). \quad (V.5)$$

Здесь ω_e — частота, определяемая параметрами двухмерного потенциала.

Выражению (V.5) отвечает также приближенное решение уравнения (V.3), которое является равновесным распределением $R_e(Q)$ и получается при фиксированных τ_Q и D_Q в пределе $\Delta U^*/kT \gg 1$. При этом максимум реакционного потока, описываемого в уравнении (V.3) членом $K(Q)R(Q)$ находится в точке $Q = Q^*$, т.е. седловой точке на поверхности, задаваемой функцией (V.1). В точке Q^* величина $K(Q)$ максимальна, а реакция протекает через седло.

При переходе в область III распределение $R(Q)$ перестает быть равновесным. Движение вдоль координаты Q становится настолько медленным, что не успевает скомпенсировать убыль плотности частиц за счет реакции в окрестности точки Q^* . Поэтому максимум реакционного потока смещается в область $Q < Q^*$ тем дальше, чем больше отношение τ_Q/τ_x . Это приводит к увеличению эффективного потенциального барьера, который теперь зависит от коэффициента трения и температуры. Таким образом, получается зависящая от вязкости константа скорости K с неаррениусовской температурной зависимостью [103, 104], причем всегда

$$K = K/K_e < 1. \quad (V.6)$$

Неравновесная константа скорости всегда меньше равновесной, и существует область параметров потенциала, в которой отношение (V.6) чрезвычайно мало ($K \sim 10^{-3}$ и меньше) [104, 109].

Особенно интересна область IV. Здесь кинетика имеет полиэкспоненциальный характер; иными словами ее нельзя описать с помощью единственной константы скорости [107, 108]. Крайний случай полиэкспоненциальной кинетики представляет собой предел «замороженной» среды ($\tau_x/\tau_Q \rightarrow \infty, D_Q \rightarrow 0$), в котором скорость реакции равна

$$Q(t) = \int \exp[-K(y)]R(y, 0)dy, \quad (V.7)$$

где $R(y, 0)$ — распределение в начальный момент времени (оно определяется условиями приготовления реакционной системы). Зависимость скорости реакции от начального распределения — отличительное свойство полиэкспоненциального режима. Выражение (V.7) означает, что в каждой точке на оси Q генерируется химическая реакция со своей собственной константой скорости $K(Q)$, а исходная концентрация реагентов в каждой точке задается начальным распределением $R(y, 0)$. Полиэкспоненциальные кинетические режимы, в частности предел (V.7), неоднократно наблюдали в средах с малой подвижностью, например, они типичны для низко-

температурной химии [110]. Таким образом, несложная двухмерная модель (IV.24) порождает целый спектр кинетических режимов, которые наблюдаются в экспериментах. В этом отношении она несравненно богаче, чем примитивная одномерная модель (III.1). По-видимому, именно ее целесообразно использовать в качестве феноменологической основы описания реакций в конденсированных средах.

Описание эффектов неравновесности среды в сильно упрощенной форме возможно в рамках единственного ОУЛ [34, 60, 111]. Рассмотрим диссипативный член уравнения (III.3):

$$\int_0^t \beta(t-\tau) \dot{x}(\tau) d\tau.$$

Пусть временной интервал $\bar{\tau}$, на котором затухает ядро трения $\beta(t)$, достаточно велик по сравнению с обратной распадной частотой Ω^{-1} (Ω — решение характеристического уравнения для (III.3)):

$$\bar{\tau}\Omega \gg 1. \quad (V.8)$$

Тогда множитель $\beta(t-\tau)$ можно вынести из-под знака интеграла в точке $\tau = t$. Это дает дополнительное слагаемое $\beta(0)x(t)$ к регулярной силе $(-\partial U/\partial x)$ в (III.3), эффективно уменьшающее абсолютную величину отрицательной силовой постоянной в области ПС. Такое описание полностью эквивалентно картине «замороженной среды», упоминавшейся в разделе II.4 в связи с расчетом реакции S_N2 методом реакционного потока. Действительно, согласно неравенству (V.8), характеристическое время релаксации среды $\bar{\tau}$ много больше характеристического времени движения химической системы вблизи барьера Ω^{-1} . В другом предельном случае $\beta(t-\tau) = \delta(t-\tau)$ получается обычное уравнение Крамерса; промежуточный случай характеризуется постепенным изменением типа кинетики в зависимости от соотношения указанных характерных времен. В таком сокращенном описании утрачиваются многие важные результаты более полной двухмерной теории — например, полиэкспоненциальный кинетический режим.

VI. НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Согласно стандартным курсам химической кинетики, ориентированным на газофазные реакции [112, 113], расчету константы скорости реакции предшествуют три этапа:

- 1) вычисление поверхности потенциальной энергии;
- 2) динамический расчет на этой поверхности;
- 3) расчет функции распределения начальных условий в области реагентов для подстановки их в динамический расчет.

После этого константа скорости получается усреднением реакционного потока в области реагентов по найденным начальным условиям.

Теория ПС обходит два последних этапа — динамический и статистический, используя реакционный поток в области седловой точки (т.е. ПС) с равновесной функцией распределения. Современные газофазные динамические расчеты, как правило, реализуют первые два этапа, используя гипотезу о равновесном Больцмановском распределении для усреднения начальных условий.

Теоретические исследования кинетики реакций в конденсированных средах внесли существенные изменения в указанную программу действий. При численной реализации все три ее этапа тесно переплетены и их искусственное разделение нецелесообразно. Так, расчет ПСЭ методом МК уже содержит в себе равновесную оценку константы скорости, более или менее соответствующую теории ПС. На стадии вычисления трансмиссионного множителя (т.е. поправки к расчету МК) методом МД динамический (счет реакционных траекторий) и статистический (корректировка равновесной функции распределения) этапы практически неразделимы.

Аналогичная ситуация имеет место и в стохастических моделях: поиск функции распределения для системы стохастических динамических уравнений (мы имеем в виду классические теории) сводится к решению соответствующего уравнения Лиувилля (или Фоккера—Планка), в котором динамический и статистический аспекты слиты воедино.

Опыт исследований подтвердил поразительную жизнеспособность теории ПС. Она неожиданно возродилась в обобщенном, учитывающем среду, виде как многомерная теория КГХ. После такой радикальной модификации ее применение к разнообразным кинетическим проблемам химии и биологии обещает быть плодотворным.

С точки зрения развития теории химической кинетики интересно выйти за рамки методов ПС и КГХ, т.е. исследовать неравновесные эффекты. Речь идет о малых трансмиссионных множителях $k \ll 1$ в классических системах, где исключены эффекты туннелирования. Поиск соответствующих химических объектов представляет собой специальную задачу, и это лишний раз подтверждает достоинства теории ПС в применении к реакциям с термической активацией.

На микроскопическом уровне сильно неравновесные ситуации в термических условиях пока не обнаружены. Достаточно указать, что рекордный по тщательности и объему вычислений МД расчет реакции S_N2 [33, 34], описанный в разделе II.4, дал для трансмиссионного множителя всего лишь величину $k = 0,55$. Но даже и эта величина может быть почти полностью воспроизведена в рамках теории КГХ [34, 60], т.е. она не имеет отношения к истинно неравновесным эффектам.

Общее исследование модельной микроскопической химической системы [114] показало, что едва ли можно получить $k < 10^{-1}$, сохранив обычное для газофазных теорий предположение, что функция начального распределения в области реагентов равновесна. Однако сильные неравновесные эффекты естественным образом возникают при феноменологическом описании кинетики на языке стохастических уравнений. Выше были рассмотрены два примера: область слабого трения в одномерной теории Крамерса (раздел III.2) и область сильного трения в двухмерной стохастической модели (IV.24) (гл. IV). Оба случая характеризуются нарушением Больцмановского распределения в зоне реагентов, которое и является источником неравновесности.

Таким образом, на очереди стоят расчеты функций распределения термических реакционных систем в условиях их сильных отклонений от Больцмановского равновесия и экспериментальный поиск соответствующих природных объектов. В связи с этим отметим, что существующие версии МД-расчетов непригодны для подобной цели. Они специально ориентированы на расчет близких к единице трансмиссионных множителей в условиях небольших отклонений от равновесия в области ПС. Сходящийся (т.е. выходящий на плато) расчет малого трансмиссионного множителя в рамках такой методики невозможен.

Очевидным направлением теоретических исследований является применение уже разработанных подходов к конкретным химическим и биологическим системам. На этом пути в качестве очередной задачи стоит разработка континуальных стохастических моделей для систем с неэлектростатическим взаимодействием, по аналогии с теорией переноса электрона. Перспективно сочетание континуальных моделей с численными подходами: с методами МК и МД для нахождения параметров стохастических уравнений и с методами квантовой химии для расчета потенциалов взаимодействия. Наконец, необходима разработка квантовых стохастических теорий и их численная реализация. Без такого инструмента невозможно, например, серьезное изучение переноса протона в полярном окружении. Исследования в этой области сейчас интенсивно развиваются [55, 59], однако их обсуждение выходит за рамки данного обзора.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Hynes J.T.* // Theory of chemical reaction dynamics. V. IV / Ed. Baer. Florida: CRC Press. Inc., 1985. P. 171.
2. *Hanggi P.* // J. Stat. Phys. 1986. V. 42. P. 105.
3. *Hanggi P., Talkner P., Borkovec M.* // Rev. Mod. Phys. 1990. V. 62. P. 251.
4. *Ulstrup J.* Charge transfer in condensed media. Berlin: Springer, 1979. 419 p.
5. *Bennett C.H.* // Algorithms for chemical calculations (ACS Symp. Ser.) / Ed. R.G. Christoffersen. Washington: D.C., 1977. V. 46. P. 63.
6. Dynamical processes in condensed matter / Ed. M.V. Evans. (Advances Chem. Phys.) 1985. V. 63. 866 p.
7. Симкин Б.Я., Шейхет И.И. Квантовохимическая и статистическая теория растворов. Вычислительные методы и их применение. М.: Химия, 1989. 252 с.
8. *Basilevsky M.V., Ryabov V.M., Weinberg N.N.* // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. P. 5533.
9. Денисов Е.Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М.: Наука, 1971, 711 с.
10. *Jorgensen W.L.* // Accounts Chem. Res. 1989. V. 22. P. 184.
11. Базаров И.П., Геворкян Э.В., Николаев П.Н. Неравновесная термодинамика и физическая кинетика. М.: Изд-во МГУ, 1989. 240 с.
12. *Chandler D.* Introduction to Modern Statistical Mechanics. Oxford: Oxford Univ. Press, 1987. 274 с.
13. Гулд Х., Тобочник Я. Компьютерное моделирование в физике. Ч. 2. М.: Мир, 1990.
14. Хеерман Д.В. Методы компьютерного эксперимента в теоретической физике. М.: Наука, 1990. 125 с.
15. *Zwanzig R.W.* // J. Chem. Phys. 1954. V. 22. P. 1420.
16. *Chandrasekhar J., Smith S.F., Jorgensen W.L.* // J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 154.
17. *Madura J.D., Jorgensen W.L.* // Ibid. 1986. V. 108. P. 2517.
18. *Bash P.A., Field M.J., Karplus M.* // Ibid. 1987. V. 103. P. 8092.
19. *Hwang J.-K., King G., Creighton S., Warshel A.* // Ibid. 1988. V. 110. P. 5297.
20. Валуев В.А., Норман Г.Э., Подлипчук В.И. // Математическое моделирование. Физико-химические свойства вещества / Под ред. А.А. Самарского, Н.Н. Калиткина. М.: Наука, 1989. С. 5.
21. *Chandler D.* // J. Chem. Phys. 1978. V. 68. P. 2959.
22. *Keck J.C.* // Advances Chem. Phys. 1967. V. 13. P. 85.
23. *Keck J.C.* // Advances Atom. Mol. Phys. 1972. V. 8. P. 39.
24. *Anderson J.B.* // J. Chem. Phys. 1973. V. 58. P. 4684.
25. *Anderson J.B.* // Ibid. 1975. V. 62. P. 2446.
26. *Rosenberg R.O., Berne B., Chandler D.* // Chem. Phys. Lett. 1980. V. 75(1). P. 162.
27. *Montgomery J.A.Jr., Holmgren S.L., Chandler D.* // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. P. 3388.
28. *Jonas J.* // Accounts Chem. Res. 1984. V. 17. P. 74.
29. *Ashcroft J., Xie C.-L., Jonas J.* // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. P. 5386.
30. *Kuharsky R.A., Chandler D., Montgomery J.A. et al.* // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. P. 3261.
31. *Wilson M.A., Chandler D.* // Chem. Phys. 1990. V. 149. P. 11.
32. *Bergsma J.P., Reimers J.R., Wilson K.R., Hynes J.T.* // J. Chem. Phys. 1986. V. 85. P. 5625.
33. *Bergsma J.P., Gertner B.J., Wilson K.R., Hynes J.T.* // Ibid. 1987. V. 86. P. 1356.
34. *Gertner B.J., Wilson K.R., Hynes J.T.* // Ibid. 1989. V. 90. P. 3537.
35. *Straub J.E., Borkovec M., Berne B.J.* // Ibid. 1986. V. 84. P. 1788.
36. *Berne B.J.* // Multiple time scales / Ed. J.E. Brackbill, B.I. Cohen. N.Y.: Acad. Press, 1985. P. 419.
37. *Straub J.E., Berne B.J.* // J. Chem. Phys. 1985. V. 83. P. 1138.
38. *Straub J.E., Hsu D.A., Berne B.J.* // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 5188.
39. *Borkovec M., Talkner P.* // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. P. 5307.
40. *Montgomery J.A.Jr., Chandler D., Berne B.* // Ibid. 1979. V. 70. P. 4056.
41. *Bohm D., Gross E.P.* // Phys. Rev. 1979. V. 75. P. 1864.
42. Гардинер К.Б. Стохастические методы в естественных науках. М.: Мир, 1986. 528 с.
43. *Hynes J.T.* // Chem. Phys. Lett. 1981. V. 79. P. 344.
44. *Adelman S.* // Advances Chem. Phys. 1980. V. 44. P. 143.

45. Kubo R., Toda M., Hatjisume N. *Statistical Physics. Pt II.* Berlin: Springer Verlag, 1985. 279 p.
46. Basilevsky M.V., Chudinov G.E. // *Mol. Phys.* 1988. V. 65. P. 1221.
47. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Статистическая физика. Ч. I. М.*: Наука, 1976. 584 с.
48. Kramers H.A. // *Physica*. 1940. V. 77. P. 284.
49. Schroeder J., Troe J. // *Ann. Rev. Phys. Chem.* 1987. V. 38. P. 163.
50. Fleming G.R., Courtney S.H., Balk M.V. // *J. Stat. Phys.* 1986. V. 42. P. 83.
51. Grote R.F., Hynes J.T. // *J. Chem. Phys.* 1980. V. 73. P. 2715.
52. Basilevsky M.V., Chudinov G.E. // *Chem. Phys.* 1990. V. 144. P. 155.
53. Mori H. // *Progr. Theor. Phys.* 1965. V. 33. P. 424.
54. Cortes E., West B.J., Lindenberg K. // *J. Chem. Phys.* 1985. V. 82. P. 2708.
55. Caldeira A.O., Leggett A.J. // *Ann. Phys. (N.Y.)*. 1983. V. 149. P. 374.
56. Grabert H., Weiss U. // *Phys. Rev. Lett.* 1984. V. 53. P. 1787.
57. Pollak E. // *J. Chem. Phys.* 1986. V. 86. P. 865.
58. Dakhnovskii Yu.I., Ovchinnikov A.A. // *Mol. Phys.* 1986. V. 58. P. 237.
59. Grubert H., Olschovskii P., Weiss U. // *Phys. Rev.* 1987. V. B36. P. 1931.
60. Gertner B.J., Bergsma J.P., Wilson K.R. et al. // *J. Chem. Phys.* 1987. V. 86. P. 1377.
61. Langer J.S. // *Ann. Phys. (N.Y.)*. 1967. V. 41. P. 108.
62. Weidenmüller H.A., Jing-Shang Zhang // *J. Stat. Phys.* 1984. V. 34. P. 191.
63. Grote R., Hynes J.T. // *J. Chem. Phys.* 1981. V. 74. P. 4465.
64. Grote R., Hynes J.T. // *Ibid.* 1981. V. 75. P. 2191.
65. Nitzan A. // *Ibid.* 1987. V. 86. P. 2734.
66. Nitzan A. // *Adv. Chem. Phys.* 1988. V. 70. P. 489.
67. Marcus R.A. // *J. Chem. Phys.* 1956. V. 24. P. 966.
68. Kuznetsov A.M., Ulstrup J., Vorontzov M.A. // *The chemical physics of solvation. Pt C.* / Eds R.R. Dogonadze et al. Amsterdam: Elsevier, 1988. P. 163.
69. Пекар С.И. *Исследование по электронной теории кристаллов.* М.; Л.: Физматгиз, 1951. 265 с.
70. Браун В. *Диэлектрики.* М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 321 с.
71. Фрелих Г. *Теория диэлектриков.* М.: Изд-во иностр. лит. 1960. 321 с.
72. Овчинникова М.Я. // *Хим. физика.* 1985. Т. 4. С. 3.
73. Alexandrov I.V. // *Chem. Phys.* 1980. V. 51. P. 449.
74. Zusman L.D. // *Ibid.* 1980. V. 49. P. 295.
75. Левич В.Г., Догонадзе Р.Р. // *Докл. АН СССР.* 1959. Т. 124. С. 123.
76. Sparpaglione M., Mukamel S. // *J. Phys. Chem.* 1987. V. 91. P. 3938.
77. Sparpaglione M., Mukamel S. // *J. Chem. Phys.* 1987. V. 88. P. 3623. P. 4300.
78. Garg A., Onuchic J.N., Ambegaocar V. // *Ibid.* 1985. V. 83. P. 4491.
79. Rips I., Jortner J. // *Ibid.* 1987. V. 87. P. 2090.
80. Burshtein A.I., Zharikov A.A. // *Chem. Phys.* 1991. V. 152. P. 23.
81. Бурштейн А.И., Якобсон Б.И. // *Химия высоких энергий.* 1980. Т. 14. С. 291.
82. Герман Э.Д., Кузнецов А.М. *Кинетика жидкофазных реакций переноса заряда.* М.: Изд-во ВИНИТИ, 1990. 150 с.
83. Newton M.D. // *Chem. Rev.* 1991. V. 91. P. 767.
84. Basilevsky M.V., Chudinov G.E. // *Chem. Phys.* 1991. V. 157. P. 327. P. 345.
85. Newton M.D., Sutin N. // *Ann. Rev. Phys. Chem.* 1984. V. 35. P. 437.
86. Zusman L.D. // *Chem. Phys.* 1988. V. 119. P. 51.
87. Marcus R.A. // *Chem. Phys. Lett.* 1987. V. 133. P. 471.
88. Marcus R.A., Almeida R. // *J. Phys. Chem.* 1990. V. 94. P. 2973; P. 2978.
89. Gramp G., Harrer W., Jaenicke W. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt I.* 1987. V. 83. P. 161.
90. Kapturkiewicz A., Jaenicke W. // *Z. Phys. Chem.* 1988. B. 160. S. 169.
91. McGuire M., McLendon G. // *J. Phys. Chem.* 1986. V. 90. P. 2549.
92. Rips I., Klafter J., Jortner J. // *Ibid.* 1990. V. 94. P. 8557.
93. Dygas M.M., Matkovsky B.J., Shuss Z. // *J. Chem. Phys.* 1986. V. 84. P. 3731.
94. Basilevsky M.V., Chudinov G.E. // *Mol. Phys.* 1990. V. 71. P. 461.
95. Masad A., Huppert D., Kosower E.M. // *Chem. Phys.* 1990. V. 144. P. 391.
96. Barbara P.F., Jarzeba W. // *Accounts Chem. Res.* 1988. V. 21. P. 195.

97. Agmon N., Kosloff R. // *J. Phys. Chem.* 1987. V. 91. P. 1988.
98. Agmon N., Rabinovich S. // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1991. V. 95. P. 278.
99. Hicks J.M., Vandersall M.T., Sitzmann E.V., Eisenthal K.B. // *Chem. Phys. Lett.* 1987. V. 135. P. 413.
100. Milar D.P. Eisenthal K.B. // *J. Chem. Phys.* 1985. V. 83. P. 5076.
101. Бережковский А.М. // *Докл. АН СССР.* 1988. Т. 298. С. 880.
102. Lee S., Hynes J.T. // *J. Chem. Phys.* 1988. V. 88. P. 6853; P. 6863.
103. Berezhkovskii A.M., Zitserman V.Y. // *Chem. Phys. Lett.* 1989. V. 158. P. 369.
104. Berezhkovskii A.M., Zitserman V.Y. // *Physica.* 1990. V. A166. P. 585.
105. Berezhkovskii A.M., Zitserman V.Y. // *Chem. Phys.* 1991. V. 157. P. 141.
106. Agmon N., Hopfield J.J. // *J. Chem. Phys.* 1983. V. 78. P. 6947.
107. Sumi H., Marcus R.A. // *Ibid.* 1986. V. 84. P. 4894.
108. Nadler W., Marcus R.A. // *Ibid.* 1987. V. 86. P. 3906.
109. Basilevsky M.V., Ryaboy V.M., Weinberg N.N. // *J. Phys. Chem.* 1990. V. 94. P. 8734.
110. Tolkatchev V.A. // *Chem. Phys.* 1987. V. 116. P. 283.
111. Zwan G. van der, Hynes J.T. // *J. Chem. Phys.* 1982. V. 76. P. 2993.
112. Кондратьев В.Н. Никитин Е.Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1974. 558 с.
113. Никитин Е.Е. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. М.: Химия. 1970. 455 с.
114. Basilevsky M.V., Petrochenko S.I. // *Chem. Phys.* 1989. V. 130. P.103.

Физико-химический институт им. Л.Я. Карпова,
Москва

Институт органической химии РАН им. Н.Д. Зелинского,
Москва

Дата поступления
20.02.1992 г.

MODERN THEORIES OF CHEMICAL REACTIONS IN THE CONDENSED PHASE

Basilevskii M.V., Faustov V.I.

Theoretical investigations of the dynamics of chemical reactions in condensed media are considered. The essential difference in the description of the gas and liquid phase reactions is emphasized. The main approaches developed in the theory of liquid phase reactions are considered in detail, involving computer simulation techniques which use such methods as Monte Carlo and molecular dynamics, both numerical and analytical treatments of stochastic Langevin equations, the Focker Plank equation and kinetic Bohm-Gross equation. The perspectives and limitations of recent theories are discussed in the context of rate constant calculations for concrete chemical reactions involving isomerization, substitution, condensation and electronic transfer processes.

The bibliography includes 114 references.