

Теоретические исследования реакций переноса протона и атома водорода в конденсированной фазе

М.В.Базилевский, М.В.Венер

Федеральное государственное унитарное предприятие

«Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я.Карпова»

105064 Москва, ул. Воронцово поле, 10, факс (095)975–2450

Теоретические исследования динамики и кинетики процессов переноса протона и атома водорода занимают особое место в химической кинетике. Ввиду значительных квантовых эффектов к ним во многих случаях неприменима теория переходного состояния. Обсуждены и сопоставлены различные подходы к описанию этих реакций. Проанализированы расчеты ряда конкретных процессов в конденсированной фазе, связанных с переносом протонов или атомов водорода. Приведены данные расчетов поверхностей потенциальной энергии для обсуждаемых систем, а также результаты их экспериментального изучения кинетическими и спектроскопическими методами.

Библиография — 469 ссылок.

Оглавление

I. Введение	3
II. Методы теоретического описания реакций переноса протона и атома водорода	4
III. Расчеты конкретных систем	19
IV. Экспериментальные данные и сводка расчетов поверхностей потенциальной энергии и свободной энергии	25
V. Приложение I. Обобщенное уравнение Ланжевена	32
VI. Приложение II. Спектральная плотность	33

I. Введение

При исследовании химических реакций процессы переноса протона (ПП) и атома водорода (ПАВ) заслуживают специального рассмотрения. Ввиду значительных квантовых эффектов во многих случаях теория переходного состояния (ПС) — основа, на которой базируются современные методы изучения кинетики и механизмов реакций, — к ним неприменима. Имеющиеся многочисленные теории ПП и ПАВ сложны и разнообразны. В данном обзоре предпринята попытка с единых позиций рассмотреть и сопоставить различные подходы к теоретическому описанию ПП и ПАВ, указать точки их соприкосновения и области применения. Не претендуя на исчерпывающее изложение, авторы старались дать заинтересованному читателю основные представления о наиболее перспективных направлениях и тенденциях разви-

тия исследований в обсуждаемой области. Более полная формулировка рассмотренных подходов может быть восстановлена по приведенным ключевым ссылкам.

Следует отметить, что различие между ПП и ПАВ в значительной степени условно. В предельных случаях ПП — это ионный гетеролитический процесс, в котором влияние среды определяюще велико, в то время как ПАВ — это радикальный гомолитический процесс со слабым влиянием среды. На практике встречаются всевозможные промежуточные ситуации, и соблюсти последовательную терминологию трудно. Иногда конкретный выбор того или иного термина можно оспорить, однако вряд ли стоит придавать этой проблеме серьезное значение.

Два фактора — туннелирование и влияние среды — ограничивают допустимость применения теории ПС и определяют исключительное положение процессов ПП и ПАВ в теории химических реакций. При корректном учете туннелирования требуется рассмотреть (или, точнее, рассчитать) квантово-динамическую эволюцию реакционной подсистемы на многомерной поверхности потенциальной энергии (ППЭ). Константа скорости реакции получается после статистического усреднения результатов такого расчета. Адекватный учет среды означает, что в указанное динамическое исследование необходимо включить очень много (сотни и тысячи) степеней свободы, принадлежащих частицам, которые окружают реакционную подсистему. Одновременный учет этих двух факторов и составляет основное содержание динамической теории химических реакций в конденсированной фазе как современного направления теоретической химической физики.

М.В.Базилевский. Доктор химических наук, заведующий лабораторией квантовой химии и статистической физики ФГУП НИФХИ. Телефон: (095)917–3903, доб. 15.

М.В.Венер. Кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник той же лаборатории. Телефон: (095)917–3903, доб. 15.

Область научных интересов авторов: теория химических реакций, процессы в конденсированной фазе, расчеты эффектов сольватации и их применение для моделирования реакций переноса заряда в полярных средах.

Дата поступления 3 октября 2002 г.

На практике сформулированные выше очень жесткие требования бывают значительно ослаблены: используют упрощенные модели туннельных переходов, а число дополнительных степеней свободы, которые взаимодействуют с координатой туннелирования, уменьшают до десятков и даже меньше. В то же время в последние годы были выполнены исследования (они описаны в обзоре), рекордные в вычислительном отношении, в которых сделана попытка свести к минимуму упрощающие предположения и их последствия. Однако реальные объекты (например, ферментные системы) столь сложны, что даже и такие вычисления являются не более чем модельными.

В любом случае основное требование явного включения туннельной динамики в механизм элементарного процесса остается в силе. По этому признаку работы, обсуждаемые в данном обзоре, отличаются от многочисленных работ, авторы которых пытались рассмотреть реакции ПП и ПАВ в традиционных рамках теории ПС, т.е. с использованием квазиравновесной статистической константы скорости. В качестве исходной посылки мы приняли утверждение, что интерпретация кинетики и механизма этих реакций исключительно на языке энергетических и топографических характеристик ППЭ, таких как высота потенциального барьера и координата реакции, недостаточна и отодвигается на второй план.

Представленный материал скомпонован следующим образом. Сначала рассмотрены основные концепции динамики ПП и ПАВ в конденсированной фазе. Они были сформулированы в 1970–1980-х годах, но в настоящее время их продолжают уточнять и совершенствовать. Затем описаны приложения теории к расчетам конкретных систем, выполненным в течение последних 10–15 лет. Многие из этих исследований содержат также оригинальные теоретические разработки, так что распределение по главам «теории» и «приложений» соблюдено не вполне последовательно.

Более простые газозаменные реакции были изучены в значительно большей степени, чем реакции в конденсированной фазе. Соответствующие исследования систематически не рассматриваются, но приводятся ссылки на ранее опубликованные обзоры и монографии. Однако поскольку понимание туннельной динамики газозаменных реакций предшествует любому обсуждению туннелирования в жидкой и твердой фазах, а также в биологических объектах, ключевые работы по теории ПП и ПАВ в газовой фазе рассмотрены в виде примеров.

Поскольку отбирались работы, в которых исследование динамики элементарного процесса составляет основное содержание, то квантово-химические расчеты ППЭ (даже самого высокого уровня) не представляют в этом контексте самостоятельного интереса. Сводка таких расчетов (на наш взгляд, наиболее значимых) наряду с экспериментальными данными включена в качестве справочного материала. Кратко рассмотренные экспериментальные работы в основном посвящены современным исследованиям кинетики и механизмов реакций ПП и ПАВ спектроскопическими методами (ЯМР-, УФ-, ИК-, радиоспектроскопии и др.). Приведенные в них сведения дают необходимую фактическую информацию для разработки и тестирования теоретических моделей, обсуждению которых посвящены основные разделы обзора.

II. Методы теоретического описания реакций переноса протона и атома водорода

1. Поверхности потенциальной энергии

а. Реакционный центр

Рассмотрим реакционный центр реакции ПП или ПАВ в простейшей двухмодовой линейной модели.



Здесь A_1 и A_2 — «тяжелые» молекулярные фрагменты, внутренняя структура которых пока не детализируется. Центры масс частиц A_1 , A_2 , H расположены на одной прямой, такая реакция называется коллинеарной.

Динамическое поведение системы (1) исчерпывается изменениями двух координат: координаты протона (s), отсчитываемой от центра масс всего комплекса (1), и расстояния (R) между тяжелыми фрагментами. На рис. 1 представлены типичная ППЭ $V(s, R)$ в таких координатах и сечения $V(s | R)$ этой поверхности вдоль координаты s , которые параметрически зависят от R . Для симметричной системы ($A_1 = A_2$) сечения симметричны. По мере уменьшения R

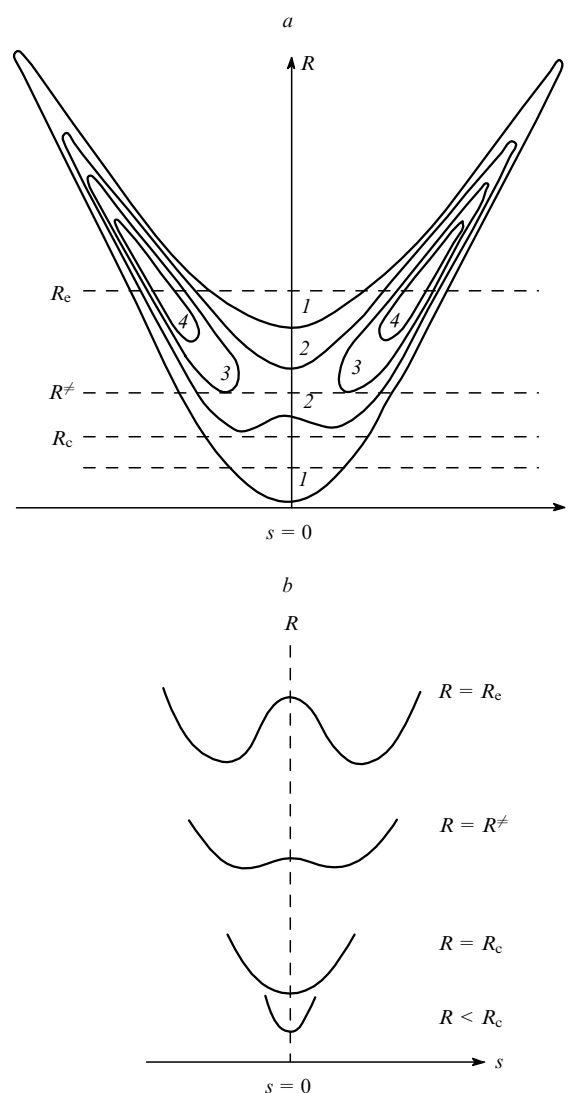


Рис. 1. Типичная симметричная ППЭ реакции ПП или ПАВ в простейшей двухмодовой коллинеарной модели.

a — общий вид ППЭ в изоэнергетических линиях; замкнутые контуры 1–4 — линии постоянной энергии в условных единицах; b — сечения ППЭ вдоль координаты s при разных значениях R ; $R = R_c$ (реагенты и продукты), $R = R^\#$ (переходное состояние) и $R < R_c$ (критическая точка). В рассматриваемом случае $R_c < R^\#$. Проекция сечений на плоскость R, s показаны пунктиром на рис. 1, a .

Таблица 1. Типичные значения R_e и R_c в реакциях ПП и ПАВ для реакционных центров $A_1-H\cdots A_2$.^a

Фрагмент	Процесс	R_e , Å	Метод определения	$R_c \approx R^\#$, Å (см. ^b)	Примечание	Ссыл- ки ^c
O—H $\cdots$ O	ПП и двойной ПП в сим- метричном двухъямном потенциале	2.64	Рентгеноструктурный анализ кристалла бензойной кислоты	2.40	Расстояние O $\cdots$ O в структуре ПС систем с симметричным двухъямным потенциалом	2, 3
N—H $\cdots$ O	Двойной ПП в асиммет- ричном двухъямном потенциале	2.95	Рентгеноструктурный анализ циклического димера формамида	2.55	Расстояние в структуре ПС (расчет B-LYP/6-311+ + G(d,p))	4, 5
N—H $\cdots$ N	Двойной ПП в симмет- ричном двухъямном потенциале	2.93	Расчет (HF/3-21G) димера амидина	2.53	Расстояние N $\cdots$ N в структуре ПС систем с симметричным двухъямным потенциалом	6, 7
{C—H/C} [–]	ПП в симметричном двухъямном потенциале	3.71	Расчет (MP2/6-31 + G(d,p)) ион-молекулярного комплекса CH ₄ /CH ₃ [–]	2.86	Расстояние C $\cdots$ C в структуре ПС (расчет MP2/6-31 + G(d,p))	8
{C—H/C} ⁺	ПАВ в асимметричном двухъямном потенциале	3.35	Спектроскопические и структурные данные по отрыву H метильным радикалом от этанола в стеклах	2.68	Расстояние C $\cdots$ C в структуре ПС системы CH ₃ ⁺ /CH ₃ OH (расчет MP2/6-31G)	9, 10

^a Системы с внутримолекулярными ПП и ПАВ не рассматривались, так как в этом случае трехатомный фрагмент $A_1-H\cdots A_2$ обычно сильно изогнут. ^b Прямая оценка величины R_c неизвестна, поэтому приведены близкие к ней значения $R^\#$. ^c Из первой ссылки взято значение R_e , из второй — R_c .

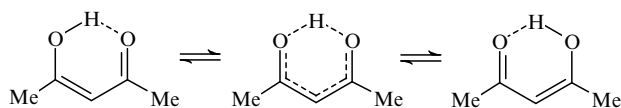
двухъямные профили становятся более пологими, что сопровождается выравниванием связей протона (атома H) с фрагментами A_1 , A_2 . В критической точке R_c характер потенциального профиля меняется с двухъямного на одноямный. Такая топография ППЭ определяет основные характеристики реакции ПП или ПАВ. Поскольку исходным состоянием является одна из двух равновесных конфигураций комплекса (1), то в зависимости от соответствующего равновесного расстояния R_e в комплексе возникают ППЭ с потенциальными барьерами различной высоты (если $R_e > R_c$) либо безбарьерные ППЭ (если $R_e < R_c$). В первом случае исходная равновесная конфигурация заметно асимметрична ($A_1-H\cdots A_2$), во втором она близка к симметричной ($A_1\cdots H\cdots A_2$), даже если фрагменты A_1 и A_2 различны. В симметричных системах асимметричные конфигурации реагентов и продуктов в совокупности порождают симметричный двухъямный профиль. Положение вершины барьера, т.е. ПС (на оси R обозначено через $R^\#$) не может быть меньше R_c ($R^\# \geq R_c$). Значения R_e и R_c существенно зависят от природы фрагментов A_1 , A_2 и прежде всего от их концевых атомов, которые связаны с переносимым протоном или атомом H.¹ Именно расстояние между концевыми атомами (а не между центрами масс фрагментов A_1 и A_2) обычно рассматривают в качестве координаты R . Для бимолекулярных реакций неполярных реагентов в газовой фазе (например, $C\cdots H\cdots C$) расстояние R_e велико, $R_e \gg R_c$ (что соответствует ван-дер-ваальсовому комплексу), и, как правило, барьер довольно высок. Напротив, для систем, проявляющих тенденцию к образованию водородных связей средней и большой силы (например, связей O $\cdots$ H $\cdots$ O в конденсированной фазе), типично неравенство $R_e < R_c$, и ППЭ часто представляет собой единственную двумерную потенциальную яму. В этом случае вообще нельзя говорить о реакции ПП или ПАВ. Конкретные примеры разных возможных ситуаций приведены в табл. 1. Они относятся в основном к электронейтральным системам; в заряженных системах (FHF[–], H₂O₂⁺ и т.д.) с водородными связями преобладает тенденция к образованию одноямных ППЭ.¹¹

В мономолекулярных процессах реакционный центр (1) является фрагментом единой, более или менее жесткой молекулярной структуры. Задаваемое структурой равновесное расстояние R_e обычно меньше, чем значение R_c для реакционных центров того же типа в бимолекулярных реакциях. Это обусловлено нелинейностью фрагмента $A_1\cdots H\cdots A_2$ в системах с внутримолекулярными водородными связями. Типичным примером последних являются *цис*-енольные формы β-дикарбонильных соединений, например малональдегида или ацетилацетона,^{12,13} представляющие собой шестичленные хелатные циклы с внутримолекулярной водородной связью. Значения R_e в таких системах гораздо меньше аналогичного значения для фрагмента O—H $\cdots$ O, представленного в табл. 1. Жесткая структура окружения («каркасный эффект»), по-видимому, является причиной ускорения ферментативных реакций ПП.^{14,15} В этом случае строение реакционного центра жестко задано архитектурой белковой глобулы фермента, и значения R_e достаточно малы, чтобы понизить барьер реакции до приемлемой величины.

Таким образом, потенциальный рельеф сильно зависит от расстояния между тяжелыми атомами, не соединенными валентной связью, что предъявляет высокие требования к уровню квантово-химических расчетов ППЭ. Незначительные погрешности в оценке значения R_e могут изменить вычисляемую высоту потенциального барьера (понимаемую как разность энергий седловой точки и точки минимума реагентов на ППЭ) и серьезно исказить потенциальный рельеф, управляющий реакционным актом.¹⁶ В то же время при конструировании полумпирических ППЭ значение R_e целесообразно рассматривать как управляющий параметр, регулируя который можно воспроизвести требуемый потенциальный рельеф.¹⁷

6. Перестройка окружения и классификация мод

Внутримолекулярная и межмолекулярная релаксация. В большинстве случаев простейшая двухмодовая модель (1) недостаточна для адекватного описания ПП. В качестве примера рассмотрим реакцию ПП в молекуле ацетилацетона.



Здесь $R_e = 2.535 \text{ \AA}$ (см.¹⁸) и, согласно обсужденной выше простейшей модели, при такой геометрии следовало ожидать, что образуется одноямная симметричная равновесная конфигурация водородной связи $O \cdots H \cdots O$. В действительности ацетилацетон является примером системы с потенциальным барьером, правда, невысоким: $\Delta V^\ddagger = 2.5 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ (см.¹⁹). Этот «классический» барьер исчезает при учете энергии квантовых нулевых колебаний атома Н.¹⁹ Тенденция к образованию асимметричной структуры молекулы усиливается вследствие перестройки ее связей и валентных углов вокруг реакционного центра при изменении протонной координаты s (табл. 2). В литературе это часто называют «реорганизация окружения» — термин, заимствованный из теории переноса электрона. В данном случае речь идет о внутримолекулярной реорганизации.

Если процесс ПП сопровождается значительным изменением зарядовых распределений и происходит в полярном растворителе, то возникает альтернативный механизм стабилизации асимметричных структур за счет реорганизации растворителя: его сольватная оболочка подстраивается под распределения зарядов, которые различны у реагентов и продуктов реакции. В таком случае говорят о «реорганизации среды». Реакция ПП в электронейтральных системах, например в системе сопряженная кислота–основание, обычно не протекает в газовой фазе,²⁰ однако легко происходит в полярных растворителях,²¹ что обусловлено эффектом реорганизации среды.

Из приведенных примеров видно, что реорганизация окружения реакционного центра (как внутримолекулярная, так и среды) включает одновременное изменение многих степеней свободы, т.е. является многомодовым процессом.

Гармоническая двухъямная поверхность потенциальной энергии. Простейшая схема многомодовой реорганизации отвечает модельной гармонической ППЭ, образованной двумя многомерными параболоидами, которые сдвинуты друг относительно друга. Двумерный аналог этой ППЭ представлен на рис. 2. Реорганизующиеся моды Q нумеруют индексом $v = 1, \dots, N$; для рис. 2, a значение N равно 2. Их равновесные положения для реагентов (индекс i) и продуктов (индекс f) обозначим через Q_{iv} и Q_{fv} . Описание упрощается, если параболоиды одинаковы, т.е. реагенты и продукты имеют одинаковые системы колебательных частот и формы нормальных колебаний (мод).

Таблица 2. Значения длин связей ($\text{\AA}$) и угла $O \cdots H - O$ (град) для фрагмента циклической молекулы ацетилацетона и структуры, соответствующей ПС внутримолекулярной реакции ПП, рассчитанные неэмпирическим методом в приближении Меллера–Плессета¹⁹ (MP2/D95++**).

Параметр	Циклическая енольная форма ^a	ПС
C=C	1.376 (1.382)	1.410
C—C	1.452 (1.430)	1.410
C—O	1.338 (1.319)	1.295
C=O	1.259 (1.243)	1.295
O—H	1.004 (1.049)	1.201
O...H	1.626 (1.626)	1.201
O...O	2.549 (2.512)	2.363
O...H—O	150.6 (137.0)	159.1

^a В скобках приведены экспериментальные данные.¹⁸

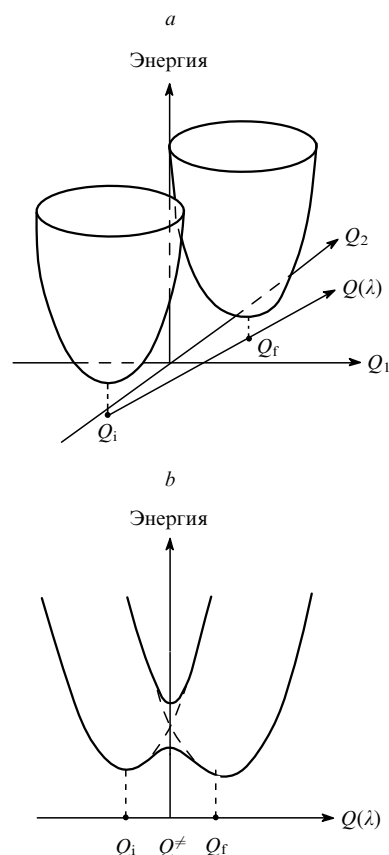


Рис. 2. Двумерная схема реакционного перехода между двумя параболоидами.

a — двумерный аналог модельной гармонической ППЭ, минимумы параболоидов расположены в точках Q_i и Q_f ; b — энергетический профиль реакционного перехода (показан пунктиром в области пересечения двух параболических потенциальных кривых, отвечающих сечению ППЭ вдоль прямой $Q_i Q_f$). Сплошные линии показывают расщепление двух энергетических профилей в результате ангармонического взаимодействия.

Обозначим через (Q_i) и (Q_f) векторы с компонентами Q_{iv} и Q_{fv} и образуем далее вектор

$$(Q(\lambda)) = (Q_i) + \lambda[(Q_f) - (Q_i)]; \quad 0 \leq \lambda \leq 1, \quad (2)$$

который описывает изменение мод вдоль прямой, соединяющей проекции (Q_i) и (Q_f) минимумов обоих параболоидов на плоскость $Q_1 Q_2$ (рис. 2, a). Тогда параметр λ можно считать «координатой реакции». Если параболоиды одинаковы, то они пересекаются вдоль некоторой прямой в координатной плоскости. На этой прямой (или на плоской гиперповерхности при $N > 2$) сечение ППЭ проходит через минимум, которому соответствует набор координат: $Q^\ddagger = (Q_1^\ddagger), \dots, (Q_N^\ddagger)$, точка $Q^\ddagger$ лежит на прямой (2). Сечение ППЭ вдоль координаты (2) представлено на рис. 2, b . В точке пересечения параболических потенциальных кривых значение координаты реакции равно

$$\lambda = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\Delta V}{E_r} \right), \quad (3)$$

где ΔV — разность энергий, отвечающих минимумам продуктов и реагентов

$$\Delta V = V_f - V_i, \quad (4)$$

E_r — энергия реорганизации, характеризующая величину энергетических затрат при переходе из минимума реагентов в минимум продуктов; E_r аддитивна по вкладам отдельных мод, характеризующихся массами m_v и частотами ω_v :

$$E_r = \sum_v E_{rv}, \quad (5)$$

$$E_{rv} = \frac{m_v \omega_v^2}{2} (Q_{iv} - Q_{fv})^2.$$

Для высоты потенциального барьера на такой ППЭ справедлива формула Маркуса

$$\Delta V^\ddagger = \frac{(E_r + \Delta V)^2}{4E_r}. \quad (6)$$

Данная модель ППЭ лежит в основе большинства теорий многомодовых процессов. Она полезна при качественном обсуждении, хотя и идеализирована. Реальные ППЭ сильно ангармоничны,^{22–24} и для них нельзя однозначно выделить вклады отдельных мод в потенциальный барьер, как это получается согласно формулам (5) и (6). Известны полуэмпирические аналитические формулы интерполяционного типа, позволяющие описать ангармонические ППЭ и поверхность свободной энергии (ПСЭ) для ПП с помощью набора характеристических параметров.^{25, 26}

Комбинация реорганизационных и промотирующих мод. Представляет интерес проанализировать, как учет реорганизационных мод модифицирует двухмодовую модель, описанную в разделе II.1.a.^{27–31} Для этого рассмотрим три их набора (Q_i), ($Q^\ddagger$) и (Q_f). Даже для симметричной системы ($A_1 = A_2$), фиксируя (Q) в точках (Q_i) и (Q_f), мы получаем асимметричные профили потенциальной энергии вдоль координаты протона s (зависимость от R здесь не рассматривается). Это схематически показано на рис. 3. При (Q) = ($Q^\ddagger$) профиль $V(s)$ симметричен или почти симметричен и для систем с неодинаковыми тяжелыми фрагментами A_1 и A_2 .

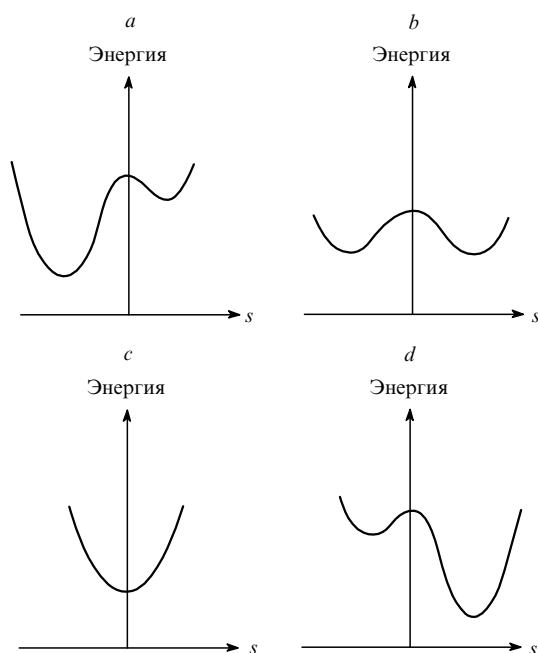


Рис. 3. Потенциальные кривые реакционной системы вдоль протонной координаты s при учете реорганизационных мод.

a, d — соответственно области реагентов и продуктов; b, c — область ПС.

Как указано выше, в двухмодовой двухъямной симметричной системе потенциальный барьер часто невысок и переходы между ямами происходят очень быстро. Асимметрия, вносимая релаксацией реорганизационных мод, замедляя переходы, помогает фиксировать конфигурации реагентов и продуктов. Для бимолекулярных газофазных реакций такая фиксация возможна даже в двухмодовой модели за счет пространственного разделения реагентов и продуктов по координате R . В конденсированной фазе реагенты и продукты находятся в более или менее тесном контакте (расстояние R_c порядка ван-дер-ваальсова расстояния в комплексе (1)). Поэтому стабилизация начального и конечного состояний за счет релаксации мод окружения приобретает решающее значение.

Исходя из сказанного выше, можно дать следующую, часто употребляемую классификацию меж- и внутримолекулярных степеней свободы, участвующих в процессах ПП. Во-первых, рассматривают координату протона s , которую именуют реакционной модой. Во-вторых, рассматривают моды, которые не изменяются (или почти не изменяются) в начальном и конечном состояниях, однако сильно изменяются в ПС, модифицируя высоту потенциального барьера. Эти моды называют промотирующими. Типичным примером является координата R ; другие промотирующие моды обсуждены ниже. Наконец, имеются моды, которые изменяют свои равновесные положения при переходе от конфигурации реагентов к конфигурации продуктов. Их называют реорганизационными модами.

Разумеется, предлагаемая классификация не универсальна. Однако часто она адекватно отражает существенные черты процесса ПП, ее широко используют при модельном рассмотрении. Отметим, что термин «реакционная мода», введенный выше для координаты s , не означает «координата реакции». Для реальных ангармонических ППЭ мода s взаимодействует с другими реакционными модами и, вообще говоря, не является независимым движением в области ПС, как это должно быть для строго определенной координаты реакции. отождествление моды s с координатой реакции допустимо лишь в рамках простейших моделей; такая терминология распространена в литературе и иногда употребляется ниже без специальных оговорок.

В действительности, реакционная мода для ПП и ПАВ всегда отвечает комбинации нескольких простых мод. Это видно, в частности, из следующих примеров. Согласно данным фемтосекундной спектроскопии, скорость ПП для нижнего синглетного электронно-возбужденного состояния метилсалицилата, 2-(2'-гидроксифенил)бензотиазола и 1,8-дигидроксиантрахинона составляет 50–60 фс (см.^{32–34}) в газовой фазе и 170 фс в апротонных растворителях.³⁵ Координата реакции ПП в первом приближении включает координату валентных колебаний связи ОН и координату внеплоскостного колебания фрагмента $O \cdots H \cdots O$.³² Периоды колебаний составляют 13 фс для связи ОН и 190 фс для колебания фрагмента $O \cdots H \cdots O$. Эти колебательные моды сильно взаимодействуют между собой, и их соотношение в реакционной моде зависит от условий протекания процесса. Процесс ПП в системах с эквивалентными начальным и конечным состояниями проявляется в туннельном расщеплении основного колебательного состояния.^{36–38} В нижнем синглетном электронно-возбужденном состоянии для некоторых систем были измерены туннельные расщепления не только основного, но и ряда колебательно-возбужденных состояний.^{39–42} Наблюдалось резкое возрастание туннельного расщепления при избирательном возбуждении определенных низкочастотных колебаний.^{39, 40} В случае трополона это колебание соответствует смещению тяжелых атомов фрагмента $O \cdots H \cdots O$,⁴¹ в случае димера азайнола — межмолекулярному валентному колебанию.³⁹ Данные *ab initio*

расчетов ППЭ реакции внутри- и межмолекулярного ПП в различных системах^{22–24, 43} подтверждают приведенные экспериментальные результаты.

2. Динамика и кинетика

а. Реакции с низким потенциальным барьером

Квантование реакционной моды. Главная особенность реакции ПП состоит в том, что по крайней мере одна из существенных мод, реакционная мода s , является «квантовой». Пусть ω_0 — характерная частота моды s и $\hbar\omega_0/k_B T \gg 1$. В таком случае традиционное описание кинетики в рамках классической теории ПС неприменимо. Именно поэтому реакция ПП трудна для теоретического описания. Тем не менее классический подход можно использовать в модифицированной форме, если высота барьера $\Delta U^\ddagger$ на ППЭ мала настолько, что в яме реагентов существует лишь один квантовый уровень с частотой, близкой к ω_0 :

$$\frac{\hbar\omega_0}{\Delta U^\ddagger} \lesssim 1. \quad (7)$$

Квантовое движение по s происходит намного быстрее, чем по остальным модам ($\omega_0 \gg \omega_i$, где ω_i — другие собственные частоты системы), и это позволяет применить двойное (по электронной и протонной координатам) адиабатическое приближение. Обсуждались^{29–31} различные варианты такой модели при классическом описании промотирующей моды R . Уравнение Шредингера для моды s имеет вид

$$h_s \varphi_n(s) = \varepsilon_n \varphi_n(s), \quad (8)$$

где h_s — гамильтониан,

$$h_s = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{\partial^2}{\partial s^2} + V(s|R, Q). \quad (9)$$

Здесь m_0 — соответствующая масса, а потенциал совпадает с полной ППЭ $V(s, R, Q)$. Форма записи этой функции в уравнении (9) подчеркивает, что ее зависимость от координат R, Q тяжелых атомов параметрическая. Собственные значения и функции в уравнении (8) зависят от R и Q . В частности, энергии $\varepsilon_n(R, Q)$ являются ППЭ (электронно-протонными ППЭ) для координат R, Q . В адиабатическом пределе достаточно рассмотреть основной уровень ($n = 1$), т.е. ППЭ $\varepsilon_1(R, Q)$. Во многих случаях движение тяжелых атомов в таком потенциале можно считать классическим и применять теорию ПС в той или иной ее формулировке.

В спектроскопии водородной связи также широко применяют аналогичное приближение.^{44, 45} Его называют разделением движений легких и тяжелых ядер борн–оппенгеймеровского типа⁴⁶ или адиабатическим разделением колебательных переменных.⁴⁷ При этом существенной особенностью расчетов колебательного спектра фрагмента $A_1-H \cdots A_2$ является квантовое описание промотирующей моды R .^{48–53}

Эволюция тяжелых мод. Нетривиальность использования двойного адиабатического приближения состоит в том, что естественная с точки зрения химика координата реакции s исключается из динамического рассмотрения. Роль координаты реакции играет одна из реорганизационных мод Q . Например, для низкобарьерных реакций ПП в полярных средах в качестве новой координаты реакции используют коллективную переменную $Q = y$, описывающую поведение среды. Согласно этой модели, движение по y определяет динамику и кинетику реакции. В простейшем варианте моду R исключают из рассмотрения и в качестве уравнения движения принимают диффузионное уравнение для функции распределения $n(y, t)$, определяющей плотность вероятности реализации различных значений y в зависимости от времени t

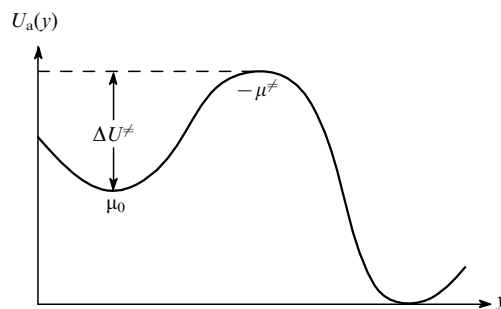


Рис. 4. Адиабатический потенциальный профиль $U_a(y)$, полученный как сечение электронно-протонной ППЭ и используемый в уравнении Крамерса.

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial y^2} - \frac{D}{k_B T} \frac{\partial}{\partial y} \left(n \frac{\partial U_a}{\partial y} \right), \quad (10)$$

где D — соответствующий коэффициент диффузии, а потенциальный профиль $U_a(y)$ следует рассматривать как сечение электронно-протонной ППЭ (рис. 4).[†] Индекс a означает, что потенциал адиабатический, т.е. двухъямный. (Далее используется также альтернативное описание — с помощью адиабатических, одноямных потенциалов.) Константу скорости ПП можно оценить в рамках приближения Крамерса^{54, 55}

$$k = A \exp \left(-\frac{\Delta U^\ddagger}{k_B T} \right), \quad (11)$$

где

$$A = \frac{(\mu_0 \mu^\ddagger)^{1/2}}{\pi \gamma},$$

$\Delta U^\ddagger$ — высота потенциального барьера на электронно-протонной ППЭ, μ_0 и $-\mu^\ddagger$ — силовые постоянные потенциала $U_a(y)$ на дне ямы реагентов и на вершине барьера. Коэффициент трения γ связан с коэффициентом диффузии D соотношением Эйнштейна

$$D = \frac{k_B T}{\gamma}. \quad (12)$$

Аррениусовская зависимость (11) с энергией активации, равной высоте потенциального барьера, — неизменный признак классической равновесной кинетики. Выражение предэкспоненциального множителя в более сложных случаях модифицируется в зависимости от той или иной динамической модели, которая принята для описания тяжелых мод вместо простейшего диффузионного уравнения (10). Например, распространенная одномерная стохастическая модель Крамерса исходит из уравнения Ланжевена

$$m_y \ddot{y} + \gamma \dot{y} + \frac{\partial U_a}{\partial y} = \text{GRF}, \quad (13)$$

где m_y — масса, соответствующая коллективной моде среды, а GRF (Gaussian Random Force) означает гауссову случайную силу, которая порождает флуктуации переменной y и является причиной ее диффузионного движения. Если отношение γ/m_y не очень мало, то уравнению (13) соответствует аррениусовская константа скорости (11) с предэкспоненциальным множителем

$$A = \left\{ \left[\left(\frac{\gamma}{2m_y} \right)^2 + (\omega^\ddagger)^2 \right]^{1/2} - \frac{\gamma}{2m_y} \right\} \left(\frac{\mu_0}{\mu^\ddagger} \right)^{1/2}, \quad (14)$$

[†] Здесь и далее одномерные потенциальные профили, входящие в диффузионные уравнения, обозначены буквой U .

где $\omega^\ddagger$ — характерная частота на вершине барьера (т.е. $i\omega^\ddagger$ — распадная частота, $m_y(\omega^\ddagger)^2 = \mu^\ddagger$). Эта известная формула Крамерса дает предэкспоненциальный множитель в уравнении (11), если $\gamma/(2m_y\omega^\ddagger) \gg 1$, т.е. в предельном случае большого трения. Дальнейшее усовершенствование динамического описания приводит к стохастическому уравнению с коэффициентом трения, зависящим от времени (обобщенное уравнение Ланжевена). Оно может быть применено к многомодовым системам. Константа скорости рассчитывается в рамках приближения Крамерса–Гроуте–Хайнса (КГХ).^{54–56} Эта техника вкратце описана в Приложении I. Можно также использовать стандартную многомерную теорию ПС, которая при последовательном учете мод среды эквивалентна теории КГХ.^{54–60} Наконец, возможен прямой расчет константы скорости реакции методами классической молекулярной динамики (МД),^{61,62} например методом реакционного потока (см.⁵⁵).

Электронно-протонная ППЭ.^{63–65} Типичная электронно-протонная ППЭ, зависящая от двух тяжелых координат — координаты среды y и протонирующей моды R , представлена на рис. 5. Направление координаты реакции в седловой точке совпадает с направлением моды y . Константу скорости можно оценить в рамках многомерной теории КГХ. При оценке константы скорости в рамках стохастической (или эквивалентной ей диффузионной) теории требуются такие динамические характеристики коллективной моды растворителя y , как масса m_y , коэффициент трения или диффузии и т.п. Их находят с помощью полумпирических континуальных моделей растворителя.^{65–69} Наиболее последовательный и прямой способ расчета таких величин основан на методе МД.^{61–63}

В заключение укажем, что классическое описание протонирующей моды R , принятое в многомерной теории ПС, теории КГХ и классических МД-расчетах, является приближением, которое во многих случаях не соответствует реаль-

ной ситуации.^{70–77} Квантовая трактовка R обсуждается в разделе II.4.в.

б. Тунелирование протона как неадиабатический переход

Адиабатическая и неадиабатическая модели реакционных переходов. В разделе II.2.а была рассмотрена адиабатическая модель ПП. В данном контексте термин «адиабатический» означает, что потенциал V , входящий в уравнение Шредингера (8), двухъямный. Он соответствует нижней электронной адиабатической ППЭ; в более детальных обозначениях

$$V = V_{a1}(s, R, Q).$$

Следующая за ней по энергии ППЭ $V_{a2}(s, R, Q)$ соответствует первому возбужденному электронному состоянию рассматриваемой системы. Это одноямная поверхность, ее минимум близок к вершине барьера на нижней ППЭ, отвечающей основному состоянию. Профили этих двух адиабатических ППЭ показаны на рис. 2, б сплошными линиями.

Альтернативное описание заключается в том, что потенциалы V_{a1} и V_{a2} рассматриваются как комбинации потенциалов V_{d1} и V_{d2} , отвечающих одноямным поверхностям, которые называют «диабатическими». Теория соответствующего преобразования сформулирована, например, в работах^{78–81}. Диабатические и адиабатические ППЭ схематически изображены на рис. 2, б. Они почти совпадают в области минимумов. Погрешность диабатического описания максимальна вблизи ПС, т.е. в области барьера на нижней адиабатической поверхности или, что то же самое, в области пересечения диабатических поверхностей (которые изображены пунктиром).

Уравнения (8) и (9) описывают переход от электронной ППЭ $V_{a1}(s, R, Q)$ к электронно-протонной ППЭ $\varepsilon_1(R, Q)$. Точно так же, подставляя $V_{a2}(s, R, Q)$ в гамильтониан (9), можно получить электронно-протонную ППЭ $\varepsilon_2(R, Q)$ для электронно-протонного возбужденного состояния. Как и исходные электронные ППЭ, ε_1 имеет две ямы, а ε_2 — одну яму. Эти поверхности адиабатические, и их можно преобразовать в две одноямные диабатические электронно-протонные ППЭ, которые мы обозначаем $e_1(R, Q)$ и $e_2(R, Q)$. Подставив в гамильтониан (9) вместо V диабатические электронные потенциалы, получим два диабатических уравнения Шредингера, аналогичные уравнению (8). Поверхности e_1 и e_2 отвечают их собственным значениям. Соответствующие собственные функции, которые мы обозначим $\chi_1(s)$ и $\chi_2(s)$, называют диабатическими состояниями. В отличие от адиабатических состояний $\varphi_n(s)$ ($n = 1, 2$) в уравнении (8) они всегда локализованы в своих диабатических потенциальных ямах. Различие между нижним адиабатическим потенциалом и парой низкоэнергетических фрагментов диабатических потенциалов (существенное в области ПС) рассматривается как причина переходов между диабатическими состояниями χ_1 и χ_2 . Эти переходы, называемые неадиабатическими, отождествляют с процессом ПП или ПАВ. Для реакций с высоким барьером расщепление адиабатических потенциалов чрезвычайно мало (рис. 6) и интенсивность переходов ничтожна.

Двухуровневое кинетическое уравнение. Описанный в разделе II.2.а сценарий реакции ПП соответствует ситуации, изображенной на рис. 6, а. Для низкобарьерного потенциала V_{a1} низший адиабатический уровень ε_1 расположен вблизи вершины барьера, а следующий адиабатический уровень ε_2 находится много выше ($\Delta > 1000 \text{ см}^{-1}$ (см.⁸²)), поэтому его заселенность пренебрежимо мала. В этом случае достаточно ограничиться рассмотрением ППЭ $\varepsilon_1(R, Q)$.

Для альтернативной ситуации на рис. 6, б с высоким барьером и резко выраженным двухъямным потенциальным рельефом требуется иное описание. Несмотря на то, что

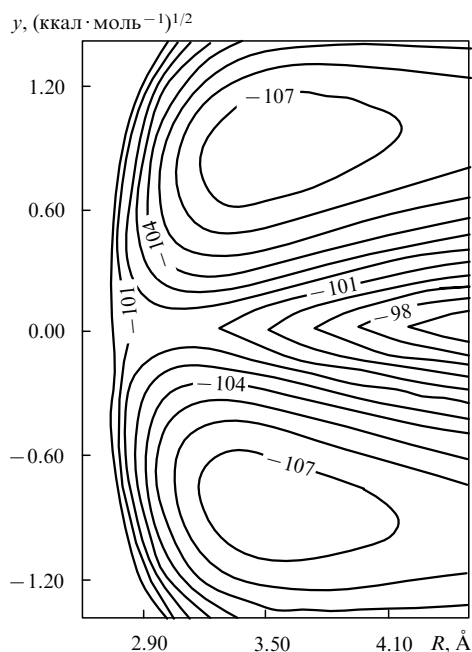


Рис. 5. Электронно-протонная ППЭ $\varepsilon_1(y, R)$ для основного состояния реакционной системы в реакции $\text{ACH}_3 + ^-\text{CH}_2\text{A} \rightarrow \text{ACH}_3^- + \text{CH}_3\text{A}$; $\text{A} = \text{C}_6\text{H}_5$.⁶⁴

Изоэнергетические контуры даны с интервалом $1 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$. Минимумы реагентов и продуктов соответствуют энергии $-107.3 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$.

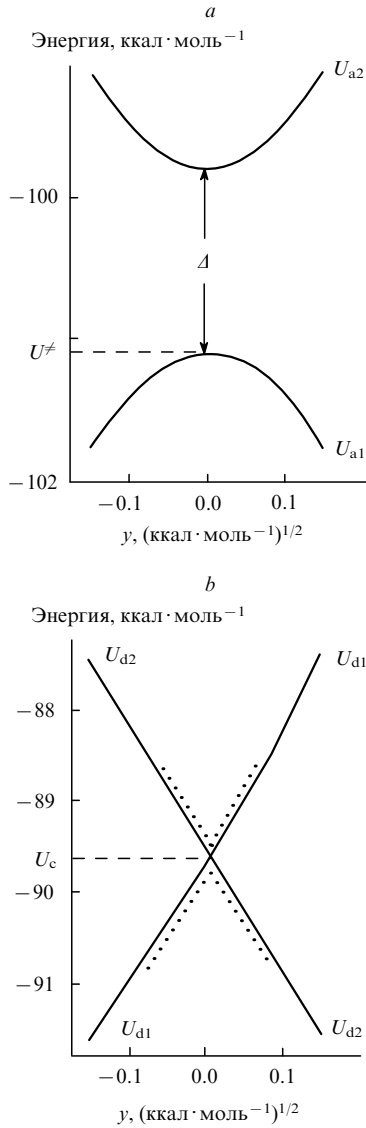


Рис. 6. Двухъямные потенциальные профили для двух предельных механизмов реакций ПП и ПАВ, показана только область ПС. *a* — адиабатические энергетические профили для реакции с низким барьером (см. рис. 5 ($A = C_6H_5$)); $U^\#$ — энергия седловой точки для основного состояния реакционной системы, Δ — расщепление ППЭ в седловой точке; *b* — диабатические энергетические профили для реакции с высоким барьером ($A = C_{13}H_9$ (флуоренил)⁶⁵); U_c — точка пересечения уровней; принято, что абсцисса y_0 этой точки имеет координату 0.0. Нижнюю и верхнюю ломаные линии, состоящие из двух диабатических «лучей», можно рассматривать как два адиабатических потенциальных профиля (показаны точками). Расщепление ППЭ очень мало, так что $U_c = U^\#$.

движение протона в ямах остается быстрым, вероятность межъямного туннельного перехода P_{12} мала: $P_{12} \ll 1$. Если она достаточно мала, переход между диабатическими состояниями $\chi_1(s)$ и $\chi_2(s)$ становится лимитирующей стадией процесса. В двухуровневом приближении локализованные диабатические волновые функции $\chi_1(s)$ и $\chi_2(s)$ являются линейными комбинациями адиабатических функций ϕ_1 , ϕ_2 . Переменная s становится координатой реакции, хотя и квантовой. Она представлена двумя диабатическими состояниями с ППЭ $e_1(R, y)$ и $e_2(R, y)$ (мы заменили Q на y) и их сечениями $U_{d1}(y)$ и $U_{d2}(y)$.

Предельные случаи, проиллюстрированные на рис. 6, соответствуют двум предельным механизмам реакции ПП: классическое движение тяжелых атомов по адиабатической поверхности $e_1(R, y)$ с сечением $U_{a1}(y)$ и квантовый неадиабатический переход между ППЭ $e_1(R, y)$ и $e_2(R, y)$ с сечениями $U_{d1}(y)$ и $U_{d2}(y)$. Рассмотрим на качественном уровне конкуренцию этих механизмов реакции, используя простейшую одномерную модель ($Q = y$ — координата среды, промотирующая мода R исключена из рассмотрения). Уравнения движения для заселенностей $n_1(y, t)$ и $n_2(y, t)$ диабатических состояний имеют вид:

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 n_1}{\partial y^2} - \frac{1}{k_B T} \frac{\partial}{\partial y} \left(n_1 \frac{\partial U_{d1}}{\partial y} \right) \right] + \langle \omega \rangle (n_2 - n_1), \quad (15)$$

$$\frac{\partial n_2}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 n_2}{\partial y^2} - \frac{1}{k_B T} \frac{\partial}{\partial y} \left(n_2 \frac{\partial U_{d2}}{\partial y} \right) \right] + \langle \omega \rangle (n_1 - n_2),$$

где $\langle \omega \rangle$ — средняя частота межуровневых переходов. В стандартной модели неадиабатического перехода с линейной аппроксимацией диабатических уровней энергии (термов) в области их пересечения (см. 6, *b*) обычно принимают^{83–87}

$$\langle \omega \rangle = \frac{2\pi V_{12}^2}{\hbar |\Delta F|} \delta(y - y_0), \quad (16)$$

V_{12} — матричный элемент взаимодействия термов; $\Delta F = F_2 - F_1$, где $F_n = -\partial U_{dn}/\partial y$, ($n = 1, 2$) — силы, действующие на систему в точке пересечения $y = y_0$; через $\delta(y - y_0)$ обозначена δ -функция Дирака.

Выражение для вероятности перехода между термами согласно этой (локальной) модели перехода по форме соответствует модели Ландау–Зинера⁸⁸

$$P_{12} = \frac{2\pi V_{12}^2}{\hbar |\Delta F| \dot{y}}. \quad (17)$$

Величина

$$j_{na} = \frac{2\pi V_{12}^2}{\hbar |\Delta F|} \exp\left(-\frac{U_c - U_e}{k_B T}\right) = |\dot{y}| P_{12} \exp\left(-\frac{U_c - U_e}{k_B T}\right) \quad (18)$$

представляет собой неадиабатический диффузионный поток в точке y_0 ,⁸⁹ причем $U_c = U_{d1}(y_0) = U_{d2}(y_0)$, а U_e — энергия в минимуме реагентов.

Возвращаясь к адиабатическому описанию в рамках диффузионного уравнения (10), мы можем записать аналогичный адиабатический поток около вершины барьера на нижней ППЭ U_{a1} (см. рис. 4). Для случая высокого барьера $\Delta U^\#$ на исходной электронной ППЭ и малого расщепления Δ (см. рис. 6, *b*) этот потенциальный профиль соответствует треугольному потенциальному барьеру (показан точками). Для такой ППЭ адиабатический поток равен⁸⁹

$$j_a = \frac{D}{k_B T} \frac{|F_1||F_2|}{|F_1| + |F_2|} \exp\left(-\frac{U_c - U_e}{k_B T}\right). \quad (19)$$

Результату Крамерса (11), (14) соответствует другой адиабатический поток. Различие возникает из-за того, что потенциал, показанный точками на рис. 6, *b*, имеет сингулярность (излом) на вершине, а потенциал на рис. 4 гладкий. Потоки (18) и (19) получаются из решений диффузионного уравнения (15) в пределах слабой и сильной связи между уровнями. В промежуточном кинетическом режиме поток j можно выразить через отношение неадиабатического и адиабатического потоков⁸⁹

$$j = \frac{j_{\text{на}}}{(1 + j_{\text{на}}/j_a)}. \quad (20)$$

Соответствующая константа скорости получается из потока (20) делением на статистическую сумму реакционной системы, рассчитанную для ямы реагентов.

Отношение $j_{\text{на}}/j_a$ можно оценить, если учесть, что в рамках модели неадиабатического перехода с линейными пересекающимися диабатическими уровнями энергии^{65, 79–81}

$$V_{12} = \frac{1}{2} \Delta; \quad (21)$$

$$|\Delta F| = |J| \Delta.$$

Здесь Δ и J представляют собой характеристики адиабатических уровней:

$$\Delta = \varepsilon_2(y_0) - \varepsilon_1(y_0),$$

$$J = \left\langle \varphi_2 \left| \frac{\partial}{\partial R} \right| \varphi_1 \right\rangle_{y_0} = \Delta^{-1} \left\langle \varphi_2 \left| \frac{\partial \varepsilon_1}{\partial y} \right| \varphi_1 \right\rangle_{y_0}, \quad (22)$$

т.е. Δ — это минимальное расщепление адиабатических уровней, а J — мера их взаимодействия, вычисляемая при $y = y_0$. Если знаки сил F_1 и F_2 различны, то

$$|\Delta F| = |F_2| + |F_1|.$$

С учетом этого

$$\frac{j_{\text{на}}}{j_a} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{\Delta^2}{|F_1||F_2|} \frac{k_B T}{4D} \simeq \frac{2\pi}{\hbar} \frac{k_B T}{DJ^2}. \quad (23)$$

Последнее приближенное равенство соответствует симметричному случаю

$$|F_1| = |F_2| = \frac{1}{2} |F_1 - F_2|.$$

Конкуренция адиабатического и неадиабатического механизмов реакции переноса протона. Из уравнений (20)–(23) следует, что неадиабатический кинетический механизм реакции ПП возникает, когда расщепление адиабатических уровней мало (при этом $U_c = U^\neq$). Малые значения Δ характерны для двухъямных потенциальных профилей основного электронного состояния с резким рельефом. Они порождают электронно-протонные профили с изломом в области пересечения (см. рис. 6, b). Для таких электронных ППЭ наблюдается туннелирование, и модель неадиабатических переходов на электронно-протонных ППЭ является одним из способов описания туннельного эффекта. Уравнение (23) выражает относительную интенсивность туннельного (неадиабатический поток $j_{\text{на}}$) и активационного (адиабатический поток j_a) механизмов перехода протона. Согласно (23) она зависит от температуры. При критической температуре $T = T_c$, когда $j_{\text{на}}/j_a = 1$, происходит смена механизма реакции. Таким образом, отношение потоков (23) является основным управляющим параметром в простейшем выражении для константы скорости, учитывающем оба механизма реакции ПП.⁸⁷

Добавление промотирующей моды R значительно усложняет картину ПП. В этом случае профиль сечения ППЭ реакции зависит от R (см. рис. 1, a): барьер невысок в области ПС ($R = R^\neq$), а при $R \gg R^\neq$ ямы реагентов и продуктов становятся глубокими, что нарушает критерий адиабатичности (7). Значит, согласно критерию (23), переход является адиабатическим (активационным, $j_{\text{на}}/j_a \gg 1$) или неадиабатическим (туннельным, $j_{\text{на}}/j_a \ll 1$) в зависимости от R и температуры. Во многих случаях оба механизма реализуются совместно на одной и той же ППЭ.⁹⁰ Если равновесное положение R_c близко к $R^\neq$ и (или) температура

достаточно высока, динамика реакции будет в основном классической. При резком рельефе сечения ППЭ вдоль координаты s и (или) низкой температуре реакция протекает в основном по туннельному механизму.

3. Принципы описания туннельной кинетики

а. Одномерное и квазиодномерное туннелирование

Бимолекулярная константа скорости. Характер туннельных переходов существенно различен для трех разных типов сечений ППЭ $V(s)$ (рис. 7). В одномерной модели бимолекулярной реакции состояния в областях реагентов и продуктов принадлежат непрерывному спектру (рис. 7, a). В квазиклассическом приближении константа скорости такой реакции равна^{55, 91–94}

$$k(T) = \frac{1}{2\pi\hbar Z(T)} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) P(E) dE, \quad (24)$$

где E — энергия, отсчитываемая от порога (минимум в области реагентов), $P(E)$ — квазиклассический коэффициент прохождения барьера

$$P(E) = \frac{1}{1 + \exp[2W(E)]}, \quad (25)$$

$$W(E) = \frac{1}{\hbar} \int_{a_2}^{a_1} \{2m_0[V(s) - E]\}^{1/2} ds.$$

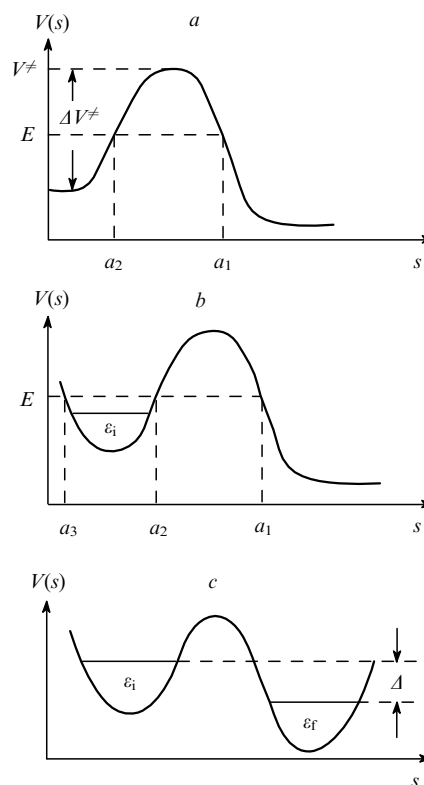


Рис. 7. Три различных типа (a–c) сечений ППЭ $V(s)$ для одномерной схемы реакции.

Точки поворота a_2 , a_1 ограничивают классически недоступную область, а точки a_3 , a_2 — классически доступную область; ε_1 — уровень энергии реагентов, ε_2 — уровень энергии продуктов, Δ — расстройка резонанса.

Точки поворота a_1, a_2 зависят от энергии E и ограничивают недоступную для классического движения подбарьерную область. Статистическая сумма $Z(T)$ в данном случае соответствует одномерному поступательному движению; в результате бимолекулярная константа скорости имеет размерность (время) $^{-1}$ (длина) $^{-1}$. В классическом пределе $P(E)$ заменяется ступенчатой функцией

$$P(E) = \begin{cases} 0, & (E < \Delta V^\ddagger) \\ 1, & (E > \Delta V^\ddagger), \end{cases} \quad (26)$$

где $V^\ddagger$ — высота потенциального барьера. Формула (24) в этом случае приводит к стандартному результату одномерной классической теории переходного состояния (Transition State Theory, TST).

$$k_{\text{TST}}(T) = \frac{1}{2\pi\hbar Z(T)} \exp\left(-\frac{\Delta V^\ddagger}{k_B T}\right). \quad (27)$$

Формулы (24)–(27) можно рекомендовать для применения к реальным трехмерным процессам ПП, если ввести «одномерный» трансмиссионный коэффициент

$$\kappa = \frac{k(T)}{k_{\text{TST}}(T)} \quad (28)$$

и использовать его в качестве поправочного множителя, умножая на него константу скорости реальной трехмерной реакции, полученную стандартным методом ПС.

Кинетика распада однопольных систем. Для реакции распада с потенциальным профилем, изображенным на рис. 7, *b*, состояния реагентов квантованы, а в области продуктов они принадлежат непрерывному спектру. Обозначив энергии уровней реагентов ε_v и парциальные скорости распада $(1/\hbar)\Gamma_v$ (Γ_v — ширина уровня), получаем константу скорости

$$k(T) = \sum_v \frac{\exp(-\varepsilon_v/k_B T)}{Z(T)} \frac{\Gamma(\varepsilon_v)}{\hbar}. \quad (29)$$

В квазиклассическом приближении⁹⁵

$$\Gamma(E) = \frac{\hbar\omega(E)}{2\pi} \exp[-2W(E)], \quad (30)$$

где подбарьерный интеграл действия $W(E)$ определен как и в уравнении (25); однако теперь $V(s)$ имеет форму, представленную на рис. 7, *b*. Распадная частота $\omega(E)$ выражается через интеграл действия $\theta(E)$, который вычисляется в классической области движения, ограниченной точками поворота a_3 и a_2 ,

$$\theta(E) = \frac{1}{\hbar} \int_{a_3}^{a_2} ds [2m_0(E - V(s))]^{1/2}; \quad (31)$$

$$\omega(E) = \frac{\pi}{\hbar(\partial\theta/\partial E)}.$$

При учете взаимодействия координаты s с модами окружения эти формулы модифицируются следующим образом. Взаимодействие размывает уровни ε_v ; в этом случае для уровня v целесообразно ввести функцию распределения $\rho_v(E)$

$$\int_0^\infty \rho_v(E) dE = 1, \quad (32)$$

и плотность состояний

$$\rho(E) = \sum_v \rho_v(E). \quad (33)$$

Величина $N(E)$, называемая «кумулятивной вероятностью прохождения»,^{92–94} определяется как

$$N(E) = 2\pi\rho(E)\Gamma(E). \quad (34)$$

Тогда выражение для константы скорости (29) приводится к виду

$$k(T) = \frac{1}{2\pi\hbar Z(T)} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) N(E) dE. \quad (35)$$

Это выражение формально совпадает с выражением (24) для константы скорости бимолекулярной реакции, но отличается от него только интерпретацией статистической суммы. Величина $Z(T)$ теперь включает состояния, заключенные в яме реагентов; при учете размывания уровней за счет взаимодействия она равна

$$Z(T) = \int_0^\infty \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \rho(E) dE. \quad (36)$$

Квазиклассическое выражение для кумулятивной вероятности (34) аналогично выражению (25)^{55, 92–94}

$$N(E) = \frac{1}{1 + \exp[2W(E)]} \quad (37)$$

с интегралом действия, определенным в подбарьерной области (см. рис. 7, *b*). В такой форме описание распадных процессов становится практически идентичным квазиодномерной теории бимолекулярных реакций. Однако при последовательной формулировке распадной модели следует учесть взаимодействие реакционного центра с его окружением не только в области реагентов, но и при туннелировании под барьером.^{55, 96} Вычисление интеграла действия модифицируется введением нелокального потенциала, порождаемого взаимодействием. Соответствующая теория^{55, 96–98} является квантовым обобщением классической стохастической схемы, исходящей из уравнения Ланжевена (13) для туннельной координаты s . При этом коэффициент трения γ является параметром интенсивности взаимодействия и входит в окончательное выражение для константы скорости.

Активационный и туннельный механизмы. Классические и квантовые динамические эффекты в кинетике химической реакции проявляются в виде конкуренции активационного (классического) и туннельного (квантового) механизмов реакционного перехода. Выше этот эффект обсуждался в рамках неадиабатической диффузионной модели. Теперь он будет рассмотрен на альтернативном языке туннельной динамики.

Как и в прежнем случае, в простейшей одномерной схеме существует критическая температура T_c (см.^{55, 97–99}), выше которой преобладает активационный механизм с аррениусовской температурной зависимостью константы скорости. При температурах ниже T_c большинство реакций происходит по туннельному механизму, и в пределе $T/T_c \ll 1$ скорость реакции не зависит от температуры. Этот низкотемпературный предел отличается от нуля, когда область реагентов представляет собой потенциальную яму; он соответствует переходу с основного колебательного уровня реагентов. Систематический анализ соотношения туннельных и активационных переходов сводится к исследованию интеграла по энергии в уравнениях (24) и (35). Теория может быть переформулирована на языке классической динамики, которая описывает движение в «перевернутом» потенциале $\bar{V}(s)$ ($\bar{V}(s) = -V(s)$) при значении полной энергии E .^{55, 97} В этом потенциале формируется циклическая классическая траектория с периодом $t(E)$. Значение энергии, при которой вклад

подинтегрального выражения в интеграл (35) максимален, удовлетворяет уравнению

$$t(E) = \frac{\hbar}{k_B T}. \quad (38)$$

Его решение определяет энергию, отвечающую траектории, как функцию температуры. Это соображение лежит в основе вычисления интеграла (35) методом стационарной фазы.^{97, 100, 101} Зависящая от температуры экстремальная траектория, удовлетворяющая условию (38), называется инстантоном. Существует критическая температура, выше которой уравнение (38) не имеет решения. Ее можно отождествить с упомянутой выше величиной T_c . Тогда максимальный вклад в интеграл определяется энергиями вблизи вершины барьера, и формула (35) сводится к результату теории ПС с небольшими квантовыми поправками. В стохастической модели туннелирования, учитывающей взаимодействие с окружением, на базе уравнения Ланжевена в классическом пределе получается^{102–104} выражение Крамера для константы скорости, аналогичное формуле (11) с учетом (14). Таким образом, устанавливается взаимная связь двух теорий: неадиабатической и туннельной, причем вероятность туннелирования в последнем случае определяется величиной действия на инстантонной траектории. Простейшее уравнение для критической температуры, полученное для параболического барьера $V(s)$ с распадной частотой $\omega^\ddagger$, имеет вид^{99, 105}

$$T_c = \frac{\hbar \omega^\ddagger}{2\pi k_B}. \quad (39)$$

Туннелирование в двухъямном потенциале. Схема расчета туннелирования усложняется, когда рассматривается двухъямный потенциал и необходимо учесть квантование энергетических уровней в обеих ямах. Переходы между двумя уровнями происходят только при наличии взаимодействия между координатой s и другими степенями свободы. Даже если уровни находятся в резонансе, т.е. очень близки или совпадают, как в симметричных системах, взаимодействие с окружением должно еще обеспечивать диссипацию энергии и разрушение когерентности перехода — необходимые условия его необратимости. Только благодаря этим факторам система может быть зафиксирована в области продуктов и может сформироваться стационарный поток между двумя ямами. В несимметричных системах взаимодействие с окружением необходимо и для того, чтобы скомпенсировать дефект резонанса (т.е. различие энергий уровней, между которыми происходит переход) за счет межмодового обмена энергией.

Таким образом, двухъямные переходы по существу многомерны даже в том случае, когда структура ППЭ, казалось бы, позволяет считать реакционную моду независимой переменной. Межмодовые взаимодействия, которые обеспечивают обмен энергией и релаксацию фазы (последний термин идентичен термину «разрушение когерентности»), могут быть малы в масштабе изменения энергий на ППЭ, однако лишь их последовательный учет делает возможным корректное описание туннельной динамики.

6. Коллинеарная модель простых газофазных реакций

Схема квантового расчета. Рассмотрим двумерную квантовую задачу для линейной модели (1) реакции ПП с двумя координатами s, R и соответствующими им приведенными массами m_0 и M . После преобразования к масс-взвешенным координатам $s' = s(m_0)^{1/2}$ и $R' = R(M)^{1/2}$ целесообразно ввести полярные координаты

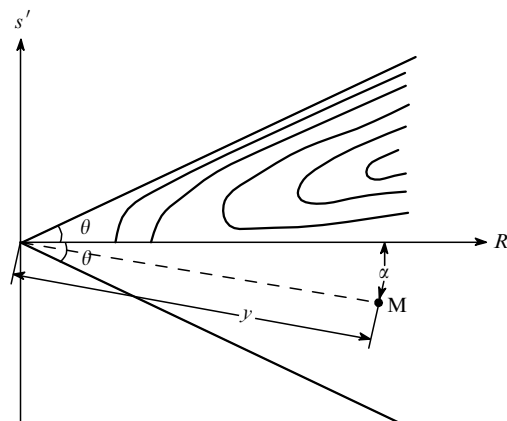


Рис. 8. Поверхность потенциальной энергии газофазной реакции ПП и ПАВ в полярных координатах.

Изоэнергетические контуры ППЭ показаны только для долины продуктов ($\alpha > 0$). Поверхность потенциальной энергии в долине реагентов ($\alpha < 0$) имеет такой же вид. Изображающая точка M имеет полярные координаты y, α .

$$y = [(s')^2 + (R')^2]^{1/2}, \quad (40)$$

$$\alpha = \arctg \frac{s'}{R'}.$$

Поверхность потенциальной энергии в этих координатах изображена на рис. 8. Две долины, вытянутые вдоль y , соответствуют поступательному движению в асимптотических областях, так как рассматривается газофазная бимолекулярная реакция. Эта ППЭ заключена внутри угла

$$2\theta = \arctg \left(m_H \frac{m_{A_1} + m_{A_2} + m_H}{m_{A_1} m_{A_2}} \right)^{1/2}, \quad (41)$$

где m_H, m_{A_1}, m_{A_2} — массы атома H и тяжелых фрагментов A_1 и A_2 соответственно. Приведенные массы m_0 и M стандартным образом связаны с этими массами. Гамильтониан для рассматриваемой задачи имеет вид

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{1}{y} \frac{\partial}{\partial y} \right) + h_\alpha, \quad (42)$$

$$h_\alpha = -\frac{\hbar^2}{2y^2} \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} + V(\alpha|y),$$

где оператор h_α параметрически зависит от y . При фиксированном y изменение моды α описывается уравнением Шредингера

$$h_\alpha \varphi_n(\alpha|y) = \varepsilon_n(y) \varphi_n(\alpha|y). \quad (43)$$

Уравнения (42), (43) аналогичны уравнениям (8), (9) для координаты s и превращаются в них (с точностью до массового множителя) после подстановки

$$s = y\alpha. \quad (44)$$

В результате произведенного масштабирования координат основная динамическая особенность реакции ПП — малость отношений

$$\frac{m_H}{m_{A_1}} \ll 1, \quad \frac{m_H}{m_{A_2}} \ll 1$$

выразилась через специфику рельефа ППЭ — угол θ стал малым параметром этой задачи:

$$\theta \ll 1. \quad (45)$$

На рис. 8 видно, что в этом случае долины реагентов и продуктов почти параллельны, а разделяющий их барьер узок. Этим обусловлены особенности динамики процесса (1), среди которых наиболее важной является возможность туннелирования вдоль переменной α .

В численных динамических исследованиях системы (1) решения $\varphi_n(\alpha)$ уравнения (43) используют в качестве базисных функций. Двумерное уравнение Шредингера (43) сводится к системе связанных одномерных уравнений для движения изображающей точки по поступательной координате y . В результате ее решения определяют вероятности $P_{mn}(E)$ реакционных переходов из долины реагентов в долину продуктов и вероятности $R_{mn}(E)$ отражения в долине реагентов. Переходы происходят между состояниями φ_m и φ_n при заданной полной энергии E . Методика таких расчетов хорошо разработана^{106, 107} и обобщена для описания реакций в реальном трехмерном пространстве, в котором учитывается взаимодействие рассматриваемых здесь внутренних степеней свободы с вращательным движением.¹⁰⁸ Результаты численных исследований обсуждены в обзорах^{109–112}. Потенциал в уравнении (43) имеет сложную форму. В зависимости от величины y он может быть как двухъямным (большие y), так и одноямным (малые y). Для несимметричных реакций потенциал асимметричен. Подчеркнем, что использование в качестве базисных собственных функций гамильтониана h_α с этим сложным потенциалом решающим образом влияет на успешное выполнение расчетов.^{106, 107} Сходимость решения (43) при использовании осцилляторных базисных функций оказалась неудовлетворительной.

Результаты вычислений показали, что в симметричных системах реакции протекают адиабатически, т.е.

$$\frac{P_{mn}(E)}{[P_{mm}(E)P_{nn}(E)]^{1/2}} \ll 1. \quad (46)$$

Для асимметричных реакций резко преобладают переходы между теми колебательными уровнями реагентов ε_{im} и продуктов ε_{fn} , для которых дефект резонанса

$$\Delta_{mn} = \varepsilon_{fn} - \varepsilon_{im}$$

минимален по абсолютной величине. Это — естественное следствие неравенства (45). Малый параметр θ является мерой динамического взаимодействия координат α и y . Поскольку взаимодействие слабое, переход энергии дефекта резонанса в энергию поступательного движения маловероятен и преобладают резонансные или почти резонансные процессы.

Исследование коллинеарной динамики на качественном уровне. При анализе исследований коллинеарной динамики на качественном уровне ограничимся обсуждением реакций ПАВ, для которых потенциальный барьер достаточно высок ($V^\ddagger \geq 10$ ккал·моль⁻¹) и можно ожидать, что они протекают в режиме туннелирования даже при высокой температуре ($T \geq 300$ К). Первые исследования таких систем^{113, 114} были выполнены с использованием многомерного квазиклассического приближения,^{115, 116} одномерная версия которого рассмотрена в разделе II.3.а. Обобщение на многомерный (двумерный для коллинеарной реакции) случай порождает одну техническую трудность: необходимо сшивать траектории многомерного классического движения на границе классически разрешенных (долины реагентов и продуктов) и классически запрещенных (подбарьерная область) участков ППЭ. Строгое решение этой задачи чрезвычайно громоздко. Более удобно сразу исходить из квантовых уравнений движения, для которых проблемы сшивки не существует.

Квантовая трактовка становится простой для тех областей ППЭ, где сечения вдоль координаты α имеют достаточно

резкий двухъямный профиль. Это свойство отсутствует в окрестности седловой точки, что накладывает ограничения на условия, при которых можно рассчитать процесс ПАВ: предполагается, что он происходит в туннельном режиме, а активационные классические переходы подавлены. В такой ситуации существуют адиабатические состояния, хорошо локализованные в областях реагентов $\chi_{im}(\alpha)$ и продуктов $\chi_{fn}(\alpha)$. Их можно считать собственными функциями двух различных одномерных гамильтонианов h_i и h_f :

$$\begin{aligned} h_i \chi_{im}(\alpha) &= e_{im} \chi_{im}(\alpha), \\ h_f \chi_{fn}(\alpha) &= e_{fn} \chi_{fn}(\alpha). \end{aligned} \quad (47)$$

Одноямные потенциалы в гамильтонианах h_i и h_f искажены по отношению к полному двухъямному профилю $V(\alpha|y)$ (см. уравнение (42)), причем так, чтобы обеспечить локализацию собственных функций. На рис. 9,а сплошной линией показан двухъямный адиабатический профиль $V(\alpha)$ для некоторого значения y . Адиабатические потенциалы совпадают с ним в области одной из ям и продолжены точками в область соседней с ней ямы. Как указано выше, достаточно рассмотреть переходы между двумя ближайшими по энергии адиабатическими состояниями. Пусть энергии таких состояний равны e_{im} и e_{fn} . Это соответствует двухуровневой модели, в рамках которой обозначения можно упростить: $\chi_{im} \rightarrow \chi_i$, $e_{im} \rightarrow e_i$, $\chi_{fn} \rightarrow \chi_f$, $e_{fn} \rightarrow e_f$. Решения полного уравнения Шредингера (43), обозначенные φ_n , — адиабатические состояния, которые в двухуровневой модели являются линейными комбинациями двух функций χ_i и χ_f . Для симметричных систем $e_i = e_f = e$, а адиабатические функ-

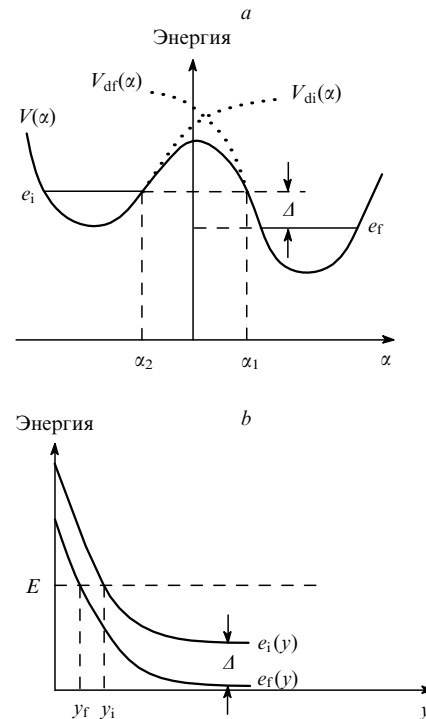


Рис. 9. Модель двумерного туннельного перехода для ППЭ, изображенной на рис. 8 (несимметричный случай).

а — адиабатический ($V(\alpha)$) и адиабатические ($V_{di}(\alpha)$ и $V_{ar}(\alpha)$) энергетические профили вдоль координаты α ; б — схема поступательного движения вдоль координаты y в долинах реагентов и продуктов. Разность адиабатических потенциалов $e_i(y) - e_f(y) = \Delta$ — постоянная величина. Точки поворота y_i , y_f соответствуют энергии E .

ции обладают определенными свойствами симметрии: одна из них симметрична, а другая — антисимметрична

$$\varphi_s(\alpha) = \frac{1}{[2(1-\sigma)]^{1/2}} [\chi_i(\alpha) + \chi_f(\alpha)], \quad (48)$$

$$\varphi_a(\alpha) = \frac{1}{[2(1-\sigma)]^{1/2}} [\chi_i(\alpha) - \chi_f(\alpha)],$$

где σ — интеграл перекрытия адиабатических функций.

При значительной асимметрии потенциала $V(\alpha, y)$ одна из адиабатических функций включает в основном функцию χ_i и малую примесь функции χ_f , а другая — в основном функцию χ_f . Тогда адиабатические состояния нумеруют теми же индексами i и f . В туннельном режиме адиабатические уровни энергии ε_i , ε_f мало отличаются от адиабатических энергий e_i , e_f . При этом дефект резонанса

$$\Delta_{if} = \varepsilon_f - \varepsilon_i \approx e_f - e_i \quad (49)$$

является важным динамическим параметром.

В рамках модели с двумя координатами α и y потенциальные профили, изображенные на рис. 9,а, зависят от y . Адиабатические уровни становятся функциями y , и их энергии играют роль отталкивательных потенциалов $e_i(y)$ и $e_f(y)$ в каналах реагентов и продуктов, как показано на рис. 9,б. Более сложные потенциальные профили вдоль y (с ямой вблизи седловой точки) могут возникать в специальных случаях,^{106, 107, 117} однако для реакций с высокими потенциальными барьерами, которые мы здесь рассматриваем, такие случаи не реализуются. Каждому колебательному состоянию реакционной системы или «каналу реакции» (i и f или s и a — для симметричной реакции) соответствует свой потенциал. Вследствие малости параметра θ (см. неравенство (45)) взаимодействие данной пары ближайших каналов с другими каналами пренебрежимо мало. Такое упрощение подсказано опытом полных многоканальных расчетов. В приближении, учитывающем только переходы между двумя ближайшими по энергии каналами реагентов и продуктов, мы рассмотрим аналитические выражения для вероятности реакционных переходов для различных предельных ситуаций.

В случае симметричной системы каналы s и a также расщепляются. Решая для каждого из них одномерное уравнение Шредингера для координаты y , можно получить следующее выражение вероятности реакционного перехода между адиабатическими состояниями i и f :¹¹⁸

$$P_{if}(E) = \sin^2(\xi_s - \xi_a), \quad (50)$$

где ξ_s и ξ_a — сдвиги фаз рассеяния в каналах s и a . Их квазиклассическая оценка дает:

$$\sin(\xi_s - \xi_a) \approx \xi_s - \xi_a \approx \frac{2}{\pi} \int_{y_0}^{\infty} \frac{e_i(y)}{p_i(y)} \exp[-W_i(y)] dy. \quad (51)$$

Здесь

$$e_i(y) = e_f(y),$$

$p_i(y)$ — импульс для поступательного движения по координате y

$$p_i(y) = \{2[E - e_i(y)]\}^{1/2},$$

$W_i(y)$ — подбарьерный фазовый интеграл, вычисленный между точками поворота α_2 и α_1 (рассматривается симметричный вариант (см. рис. 9,а)).

Выражение (51) можно упростить, разложив в ряд около точки поворота $y_0(E)$, в которой $p_i(y) = 0$ (см. рис. 9,б).^{113, 114, 119–121}

В случае несимметричного потенциального профиля оценка вероятностей перехода $P_{if}(E)$ возможна в рамках теории возмущений («золотого правила»), применимость которой гарантируется малой величиной этих вероятностей ($P_{if} \ll 1$) и, в конечном счете, малостью параметра θ . Удобно принять экспоненциальную форму адиабатических отталкивательных потенциалов в каналах i и f (см. рис. 9,б):

$$\begin{aligned} e_i(y) &= e_0 \exp(-cy), \\ e_f(y) &= e_0 \exp(-cy) + \Delta, \end{aligned} \quad (52)$$

где c — параметр потенциала, $\Delta = \Delta_{if}$ — расстройка резонанса (см. уравнение (49)).

При энергии E потенциалы имеют точки поворота $y_i(E)$ и $y_f(E)$. При малой расстройке резонанса $|\Delta|$ получено выражение^{119–121}

$$P_{if}(E) = P_{sif}(E) \exp\left(-\frac{\Delta^2}{2cF}\right), \quad (53)$$

где $P_{sif}(E)$ — вероятность неадиабатического перехода (см. уравнение (50)) для симметричного потенциального профиля (см. рис. 9,а),

$$F = -\left. \frac{\partial e}{\partial y} \right|_{y_0(E)},$$

F — значение силы для среднего потенциала

$$e = \frac{1}{2} [e_i(y) + e_f(y)]$$

в точке поворота $y_0(E)$.

Формула (53) справедлива при $|\Delta/E| \ll 1$ и при некоторых дополнительных условиях.

Если $|\Delta/E| \gg 1$, имеет место иная асимптотическая оценка¹²²

$$\begin{aligned} P_{if}(E) &= \frac{6}{\pi^2 c |\Delta| [(E + \Delta)^{1/2} - E^{1/2}]} \left[\left(\frac{d \ln A}{dy} \right) A \right]^2 \times \\ &\times \exp \left\{ -\frac{2\pi}{c} [(E + \Delta)^{1/2} - E^{1/2}] \right\}. \end{aligned} \quad (54)$$

Здесь $A = A(y)$ — матричный элемент перехода по колебательной координате (амплитуда туннельного перехода)

$$A(y) = \int \chi_i(\alpha|y) \left[H - \frac{1}{2} (e_i + e_f) \right] \chi_f(\alpha|y) d\alpha, \quad (55)$$

где H — двумерный гамильтониан (см. уравнение (42)). Амплитуда $A(y)$ вычисляется в точке поворота для функции χ_i . Зависимость матричного элемента перехода от поступательной координаты y играет важную роль в реакциях ПАВ (вероятность $P_{if}(E)$ становится равной нулю, если такая зависимость отсутствует).

Уравнения (53)–(55) отражают основные закономерности передачи энергии между колебательной и поступательной степенями свободы в коллинеарных реакциях ПАВ. Главными параметрами, определяющими вероятность переноса, являются: расстройка резонанса (Δ), характеристики адиабатических поступательных потенциалов (c , F), а также амплитуда туннельного перехода и ее зависимость от поступательной координаты.

4. Туннелирование в многомерном двухъямном потенциале

а. Особенности динамики реакционного перехода в двухъямных системах

Непрерывный спектр колебательных частот. До сих пор обсуждались реакции, для которых состояния реагентов или продуктов (либо тех и других) имеют непрерывный спектр собственных значений. Реакции в двухъямных системах, когда все энергетические уровни дискретны, требуют особого подхода. Они могут происходить только за счет взаимодействия с окружающей средой, которая предполагается макроскопической системой и, следовательно, обладает непрерывным энергетическим спектром. Однако непрерывный спектр среды отличается от одномерного непрерывного спектра, присущего поступательным степеням свободы реакционной системы. Среда может состоять из подсистем, каждая из которых имеет дискретный энергетический спектр: в простейшем случае среду можно рассматривать как ансамбль («резервуар») гармонических осцилляторов. Непрерывность общего спектра среды обеспечивается тем, что число степеней ее свободы бесконечно, т.е. мы имеем дело с непрерывным спектром частот колебаний среды.

Взаимодействие реакционной моды с резервуаром осцилляторов, обладающим непрерывным спектром частот, как и взаимодействие с поступательной степенью свободы (см. раздел П.3.б), обеспечивает передачу энергии дефекта резонанса и разрушение когерентности перехода — два условия, необходимые для протекания химической реакции. В результате взаимодействия осцилляторы резервуара перестраиваются (т.е. изменяют положения своего равновесия) и вовлекаются в реакционный процесс. Таким образом, химическая реакция в двухъямной реакционной системе является существенно многомодовым процессом, включающим перестройку состояний среды с непрерывным спектром частот.

Простейшая схема квантовой перестройки. Теория процессов квантовой перестройки разработана для модели, в которой реакционный переход происходит между двумя многомерными параболоидами со смещенными минимумами, описываемыми ППЭ реагентов и продуктов (см. рис. 2).^{123–129} Ограничимся случаем, когда нормальные моды реакционной системы и их частоты не изменяются при переходе (более общая теория чрезвычайно громоздка, хотя ее формулировка возможна^{123, 127}). Прямая, соединяющая минимумы параболоидов (см. рис. 2,а), т.е. координата реакции, является линейной комбинацией нормальных мод реагентов и продуктов. Изменение расстояния вдоль этой прямой отсчитывается с помощью скалярного параметра λ (см. уравнение (3)). Пусть одна из нормальных мод с частотой ω_0 квантовая

$$\frac{\hbar\omega_0}{k_B T} \gg 1. \quad (56)$$

Это прежде всего высокочастотная протонная мода, которую мы, как и в разделах П.1 и П.2, будем обозначать s . На рассматриваемой гармонической ППЭ каждая мода дает свой индивидуальный вклад в высоту потенциального барьера; вклад моды s равен

$$\Delta V_s^\ddagger = \frac{m_0 \omega_0^2}{2} (\lambda^\ddagger)^2 (s_f - s_i)^2, \quad (57)$$

где m_0 — масса, соответствующая этой координате, $\lambda^\ddagger$ — значение координаты реакции в точке квазипересечения диабатических ППЭ (это минимум на гиперповерхности их пересечения),

$$\lambda^\ddagger = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\Delta V}{E_r} \right),$$

$\Delta V = V_f - V_i$ — разность энергий в минимумах диабатических параболоидов, т.е. тепловой эффект реакции; E_r — энергия реорганизации, s_f и s_i — значения координаты s в минимумах. Все остальные моды ω_v будем считать классическими

$$\frac{\hbar\omega_v}{k_B T} \ll 1. \quad (58)$$

Частоты ω_v образуют непрерывный спектр. Тогда можно ожидать, что константа скорости реакции имеет вид

$$k = k_s \exp \left(- \frac{\Delta V_1^\ddagger}{k_B T} \right), \quad (59)$$

где k_s — одномерная туннельная константа скорости в двухъямном потенциальном профиле, который соответствует сечению ППЭ вдоль моды s , $\Delta V_1^\ddagger$ — вклад в высоту потенциального барьера от классических мод. Существенно, что парциальная высота барьера, определяемая формулой (57), много меньше полного значения $V^\ddagger$, которое дается формулой Маркуса (6) при учете (5).

Это качественное рассуждение обобщено на случай большего числа квантовых мод.^{126–129} Квантовые моды, удовлетворяющие критерию (56), вместе формируют туннельный предэкспоненциальный множитель константы скорости, слабо зависящий от температуры. Классические моды ответственны за аррениусовский экспоненциальный множитель, в котором энергия активации равна их вкладам в высоту барьера.

Возвращаясь к классификации мод, введенной в разделе П.1.б, можно констатировать, что формула (59) отражает ситуацию, когда все перестраивающиеся моды Q_v ($v = 1, 2, \dots$) являются классическими, согласно критерию (58). По мере понижения температуры условие (58) начинает нарушаться для некоторых из этих мод. Такие моды, становясь квантовыми, формируют туннельный предэкспоненциальный множитель, а те моды, которые еще остались классическими, формируют все уменьшающийся барьер реакции. Такая идеализированная схема справедлива только для двухъямного гармонического потенциала. В реакциях ПП ангармонизм ППЭ значителен и разделение переменных на всем пути вдоль координаты реакции (т.е. вдоль кривой, соединяющей потенциальные минимумы через седловую точку) невозможно. Однако на качественном уровне идея более или менее независимого вклада протонной (s) и реорганизационных (Q_v) мод в формирование потенциального барьера сохраняет силу.

Сопоставление различных схем описания реакционного перехода. Обсудим подробнее, как формулировка теории на языке нормальных мод (невзаимодействующих степеней свободы)^{124–129} соотносится с формулировкой, согласно которой одна или несколько реакционных мод взаимодействуют с ансамблем гармонических осцилляторов среды.^{130, 131} Имеется в виду следующее. Дискретные координаты реакционной системы считаются осцилляторными в каждой из двух диабатических областей (реагентов и продуктов). В каждой из этих областей их взаимодействие с осцилляторами среды предполагают билинейным и исключают путем диагонализации соответствующего диабатического осцилляторного гамильтониана. Полученные в результате нормальные моды и фигурируют в модели двухъямного перехода. Учет взаимодействия приводит к перенормировке частот первоначальных осцилляторов (как дискретных, так и осцилляторов среды), к смещению их положений равновесия и к изменению формы колебаний.

Предположение о том, что частоты и формы нормальных колебаний одинаковы в обеих адиабатических областях, на самом деле формулируется для системы мод, полученных после упомянутой диагонализации. Наиболее существенно меняются осцилляторные моды среды. Их взаимодействие с реакционной системой приводит к сдвигу положений равновесия осцилляторов резервуара, которые различны для реагентов и продуктов.

Таким образом, химическая реакция сопровождается реорганизацией среды, что является необходимым элементом рассматриваемой теории. Ниже проанализированы два предельных случая. В первом промотирующая мода R игнорируется, и динамика реакции целиком определяется реорганизацией среды (перенос электрона). Во втором случае, напротив, роль среды сведена к минимуму, и основные черты динамики реакционной системы определяются взаимодействием протонной (s) и промотирующей (R) мод (ПАВ в неполярных средах). При этом промотирующая мода обычно предполагается классической.

6. Перенос электрона как пример многомодового туннелирования

Техника расчета. Будем рассматривать многомодовые переходы между состояниями реагентов и продуктов, в которых квантовые числа осцилляторов в яме реагентов ($im_1, im_2, \dots$) сменяются квантовыми числами осцилляторов в яме продуктов ($fn_1, fn_2, \dots$); первый индекс означает принадлежность к реагентам или продуктам, а второй — номер уровня соответствующего осциллятора. Для упрощения обозначений набор индексов в круглых скобках мы заменим одной буквой (a или b) и запишем вероятность перехода за единицу времени как T_{ab} (ее размерность s^{-1}). В глубоком туннельном режиме вероятности индивидуальных переходов малы. Их можно вычислить, используя теорию возмущений (в рамках золотого правила)

$$T_{ab} = \frac{2\pi}{\hbar} A_{ab}^2 \delta(E_b - E_a). \quad (60)$$

Здесь A_{ab} — амплитуда перехода

$$A_{ab} = \langle \chi_b | H - E_a | \chi_a \rangle, \quad (61)$$

где χ_a и χ_b — волновые функции многомодовых адиабатических состояний, которые являются произведениями осцилляторных функций; H — полный двухъямный гамильтониан; E_a и E_b — энергии адиабатических многомодовых состояний в ямах реагентов a и продуктов b соответственно, они являются суммами энергий уровней $e_{m_1}, e_{m_2}, \dots$ и $e_{n_1}, e_{n_2}, \dots$ отдельных осцилляторов

$$E_a = e_{m_1} + e_{m_2} + \dots; \quad (62)$$

$$E_b = e_{n_1} + e_{n_2} + \dots$$

Как и в одномерной формулировке (см. раздел II.3.6), χ_a и χ_b не являются собственными состояниями H : соответствующие им осцилляторные функции локализованы в ямах реагентов и продуктов и, следовательно, являются собственными функциями двух различных адиабатических гамильтонианов, так что соответствующий недиагональный матричный элемент H_{ab} не исчезает. Согласно теории возмущений, вероятности T_{ab} аддитивны, и результирующая термическая константа скорости реакции равна^{99, 124, 125}

$$k = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{a,b} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) A_{ab}^2 \delta(E_b - E_a). \quad (63)$$

В уравнениях (60) и (63) дельта-функция выражает закон сохранения энергии при многомодовом переходе, который сопровождается межмодовым обменом энергией. Суммиро-

вание проводят по всем комбинациям осцилляторных функций, т.е. сомножителей в многомодовых функциях-произведениях χ_a, χ_b . Использование дельта-функции дает возможность перечислить все комбинации, обеспечивающие сохранение энергии.

Как и все формулы, содержащие дельта-функцию, выражение (63) приобретает смысл и может быть реально вычислено, только если входящие в него суммы включают непрерывный спектр частот и сводятся к интегралам. Реакции в конденсированной фазе представляют собой подходящий объект для применения такой расчетной техники. В гармонической модели среды непрерывный спектр частот задается посредством спектральной функции $J(\omega)$ (спектральной плотности, см. Приложение II)^{96, 130–132}

Рассмотрим случай, когда имеется единственная квантовая реакционная мода (с частотой ω_0), а прочие моды (моды среды) являются реорганизационными, их частоты образуют непрерывный спектр. Тогда функция $J(\omega)$ дает распределение по частотам для интенсивности взаимодействия между реакционной модой и модами среды

$$J(\omega) = \text{const } \Delta Q(\omega) \rho(\omega), \quad (64)$$

где $\Delta Q(\omega)$ — сдвиг положения равновесия реорганизационной моды среды Q с частотой ω , который индуцирован этим взаимодействием и является его мерой; функция $\rho(\omega)$ характеризует плотность уровней осцилляторов с частотой ω , она различна для разных конденсированных сред; постоянная в уравнении не зависит от ω .

Описание непрерывного спектра частот с помощью спектральной плотности более подробно рассмотрено в Приложении II.

Выражение для константы скорости.^{124, 125, 127, 131} Отметим еще раз основные предположения рассматриваемой модели многомерного туннельного перехода в среде, состоящей из непрерывного ансамбля гармонических осцилляторов.

Во-первых, реакционная система описывается единственной реакционной модой s с частотой ω_0 . Она является квантовой (см. критерий (56)) и связана с модами среды Q_v , которые характеризуются частотами ω_v и массами m_v . Все моды среды являются реорганизационными. В континуальном пределе $Q_v \rightarrow Q(\omega)$. В результате такого предельного перехода появляется спектральная функция $J(\omega)$ как характеристика взаимодействия реакционной моды и среды.

Во-вторых, в результате туннельной реакции спектр частот среды (т.е. функция $J(\omega)$) и формы нормальных колебаний Q_v (или $Q(\omega)$) не меняются. Данное предположение не принципиально, но с его помощью результаты теории могут быть представлены в достаточно простой форме.

Наконец, необходимо еще одно специальное предположение о форме амплитуды туннельного перехода:

$$A_{ab} = A_0 \langle \bar{\chi}_a | \bar{\chi}_b \rangle, \quad (65)$$

$$A_0 = \left\langle \chi_i \left| H - \frac{1}{2}(e_i + e_f) \right| \chi_f \right\rangle.$$

Здесь адиабатические функции представлены в виде произведений:

$$\chi_a = \chi_i \bar{\chi}_a, \quad \chi_b = \chi_f \bar{\chi}_b,$$

где χ_i и χ_f — собственные функции для реакционной моды s , отвечающие энергиям e_i и e_f , а $\bar{\chi}_a$ и $\bar{\chi}_b$ — произведения волновых функций осцилляторов среды. Функциям $\bar{\chi}_a$ и $\bar{\chi}_b$ соответствуют энергии

$$\bar{E}_a = E_a - e_i, \quad \bar{E}_b = E_b - e_f.$$

Эти соотношения следуют из закона сохранения энергии. Интеграл перекрывания $\langle \bar{\chi}_a | \bar{\chi}_b \rangle$ равен произведению интегралов перекрывания для смещенных осцилляторов каждой из

мод среды; он называется многомерным фактором Франка–Кондона.

Уравнения (65) отвечают приближению Кондона, согласно которому зависимость матричного элемента A_0 от осцилляторных координат не учитывается. Это приближение оправдано при условии, что частота ω_0 много больше частот среды. В таком случае величина A_0 вычисляется при тех значениях координат среды, которые дают максимальный вклад в полную амплитуду перехода.

С учетом перечисленных выше предположений константа скорости реакции, представленная формулой (63), преобразуется к виду^{127, 133–137}

$$k = \frac{A_0^2}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} C(t) \exp\left(-\frac{it\Delta V}{\hbar}\right) dt, \quad (66)$$

$$C(t) = \exp\left[-\frac{1}{\pi\hbar} \times \int_0^{\infty} \frac{J(\omega)}{\omega^2} \frac{\text{ch}(\hbar\omega/2k_B T) \cdot (1 - \cos\omega t) + i\text{sh}(\hbar\omega/2k_B T) \cdot \sin\omega t}{\text{sh}(\hbar\omega/2k_B T)} d\omega\right].$$

Здесь t — время; $\Delta V = V_f - V_i$ — разность энергий диабатических ППЭ в их минимумах (см. уравнение (4)).

Формула (66) — типичный результат многомодовой осцилляторной теории возмущений. Она широко применяется в теории переноса электрона в полярных растворителях.^{127, 129, 133–137} В этом случае s — координата электрона, а функция $J(\omega)$ пропорциональна энергии реорганизации мод среды, т.е. энергии, которая выделяется при смещении положений равновесия осцилляторных мод. Частотная зависимость $J(\omega)$ определяется функцией $\text{Im}\{\epsilon(\omega)/|\epsilon(\omega)|^2\}$, где $\epsilon(\omega)$ — комплексная диэлектрическая проницаемость, зависящая от частоты, — основная феноменологическая характеристика динамических свойств диэлектрической среды. Такое представление спектральной плотности справедливо для любых реакций с перераспределением заряда в полярных неупорядоченных средах. Для реакций в неполярных средах и молекулярных кристаллах параметризация $J(\omega)$ может быть совсем иной (см. Приложение II).

Кажущееся сложным уравнение (66) справедливо для широкого интервала температур, включая самые низкие, и описывает динамику реорганизации как классических, так и квантовых мод среды. Точнее, данная теория справедлива до тех пор, пока сохраняет силу основное выражение золотого правила (60). Всегда существует нижняя граница температур, зависящая от расстройки резонанса и от спектральной плотности,^{130, 131} за которой нарушается стационарный кинетический режим (он обеспечивает существование экспоненциального распада и константы скорости) и возникают квантовые биения — когерентные периодические переходы реакционной системы из ямы реагентов в яму продуктов и обратно. Принято считать, что эта нижняя температурная граница находится в области чрезвычайно низких температур.

Если все моды среды считать классическими в соответствии с критерием (58), то выражение (66) редуцируется к простому закону Аррениуса (59), который был постулирован выше, исходя из интуитивных соображений:

$$k = \frac{A_0^2}{\hbar} \left(\frac{\pi}{E_r k_B T} \right)^{1/2} \exp\left[-\frac{(E_r + \Delta V)^2}{4E_r k_B T}\right]. \quad (67)$$

Здесь энергия активации совпадает с потенциальным барьером (6).

Таким образом, в высокотемпературном пределе кинетика переноса электрона определяется тремя основными

параметрами реакции: амплитудой перехода для реакционной моды, энергией реорганизации среды E_r и энергетическим эффектом реакции ΔV . Зависимость константы скорости от деталей частотного спектра среды проявляется только в низкотемпературной квантовой области. Возможны различные аппроксимации выражения (66), справедливые в более или менее широких температурных интервалах.^{99, 138–141} Одна из них указана ниже.

в. Перенос атома водорода в жидкой и твердой фазах

Модель реакции. Реакции ПП и ПАВ в конденсированной фазе рассматривались в ряде ранних исследований с помощью формулы (66).^{27–31, 142–147} В качестве единственной квантовой координаты s использовали координату протона. Из предыдущего рассмотрения видно, что такое приближение недостаточно: необходим учет промотирующей моды R .¹⁴⁸ Простейшая приемлемая модель должна явно включать моды s , R и моды среды Q_v .^{30, 148–151} Такая модель формулируется следующим образом.^{99, 148} Взаимодействие мод s и R вводится через зависимость протонной амплитуды перехода A_{if} от R (напомним, что эта зависимость играет определяющую роль в процессе обмена энергией в газофазных реакциях отрыва атома водорода). Удобным приближением является

$$A_{if}(R) = \bar{A}_0 \exp[-\alpha(R - R_e) - \gamma(R - R_e)^2], \quad (68)$$

где R_e — равновесное значение R .

Второе слагаемое в квадратных скобках затухает как при положительных, так и при отрицательных значениях разности $R - R_e$. Оно необходимо для обеспечения сходимости интегралов теории возмущений в непрерывном спектре. Далее достаточно предположить, что с осцилляторами среды взаимодействует только низкочастотная мода R . Соответствующие ей частоту и массу обозначим как ω_R и m_R . Данная мода не является реорганизационной, т.е. не меняет положение равновесия в результате реакции. Соответственно, и моды среды не меняют своих положений равновесия, оставаясь исключительно промотирующими. Полное выражение для константы скорости в данной модели⁹⁹ громоздко и неудобно. Относительно простое выражение получается, если пренебречь в показателе экспоненты формулы (68) квадратичной зависимостью от R , положив $\gamma = 0$. Тогда

$$k = \frac{\bar{A}_0^2}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} C(t) \exp\left(-\frac{it\Delta V}{\hbar}\right) dt, \quad (69)$$

$$C(t) = \exp\left[\frac{(\hbar\alpha)^2}{\pi\hbar} \times \int_0^{\infty} J(\omega) \frac{\text{ch}(\hbar\omega/2k_B T) \cdot (1 + \cos\omega t) - i\text{sh}(\hbar\omega/2k_B T) \cdot \sin\omega t}{\text{sh}(\hbar\omega/2k_B T)} d\omega\right].$$

Здесь спектральная плотность $J(\omega)$ описывает разложение промотирующей моды R по нормальным модам полной системы реакционная подсистема + среда. В дискретном представлении

$$R - R_e = \sum_v C_v Q_v.$$

Методы перехода в континуальное представление, применяя которые можно получить формулы типа (66) и (69), рассмотрены в Приложении II.

Температурная зависимость константы скорости. Можно ожидать, что существует по крайней мере одна локализован-

ная нормальная мода, дающая существенный, а возможно и основной вклад в координату R . Поэтому разложение

$$J(\omega) = \text{const} \delta(\omega - \omega_R) + J_{\text{cont}}(\omega), \quad (70)$$

где ω_R — частота локализованной нормальной моды, может быть подходящей аппроксимацией.

Второе (континуальное) слагаемое остается, как обычно, гладкой спектральной функцией. Поэтому с помощью формулы (70) в константе скорости сразу можно выделить множитель^{99, 148, 152}

$$k \sim \exp \left\{ \text{const} \left[\frac{(\hbar\alpha)^2}{\pi\hbar} \text{cth} \frac{\hbar\omega_R}{2k_B T} \right] \right\}, \quad (71)$$

определяющий температурную зависимость константы скорости в области температуры, при которой

$$\frac{\hbar\omega_R}{2k_B T} \lesssim 1. \quad (72)$$

Такая зависимость хорошо выполняется для фотохимической реакции отрыва атома водорода примесью синглетно-возбужденного акридина в молекулярном кристалле флуорена (рис. 10). Условие (72) определяет положение перегиба на температурной кинетической кривой, из которой определяется резонансная частота ω_R . Найденное таким образом значение совпало с частотой локальной промотирующей моды ($\omega_R = 130 \text{ см}^{-1}$), найденной независимо в колебательном спектре кристалла флуорена.^{153, 154}

Множитель (71) может быть также выделен в уравнении константы скорости реакции с реорганизацией среды (см. уравнение (66)). Зависимость (71) нельзя распространить на слишком большой температурный интервал. При повышении температуры должна быть учтена гауссова экспоненциальная компонента в амплитуде перехода (68),⁹⁹ которая игнорируется в выражении (69). Соответствующий температурный фактор при $\hbar\omega_R/k_B T \ll 1$ (когда промотирующая мода становится классической) имеет вид

$$k \sim \exp \left(\frac{1}{2} \frac{\alpha^2 l_R^2}{2l_R^2 \gamma + \hbar\omega_R/4k_B T} \right), \quad (73)$$

где l_R — амплитуда нулевых колебаний по координате R

$$l_R = \left(\frac{\hbar}{m_R \omega_R} \right)^{1/2}.$$

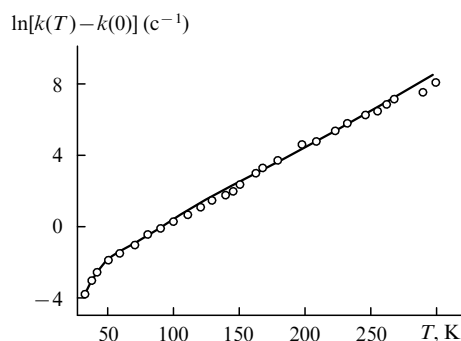


Рис. 10. Температурная зависимость константы скорости фотохимической реакции ПАВ в молекулярном кристалле флуорена, допированном акридином.

Экспериментальные данные показаны точками.¹⁵³ Сплошная линия — расчет по формуле (71) при $\omega_R = 131 \text{ см}^{-1}$ (см.¹⁵²).

Этот множитель может быть получен из простых квазиклассических соображений.¹⁴⁸ При условии

$$2l_R^2 \gamma \ll \frac{\hbar\omega_R}{4k_B T}$$

он приводит к линейной зависимости $\ln k$ от T , которая наблюдалась во многих экспериментах. При дальнейшем повышении температуры она становится более пологой. Линейный участок ясно виден на рис. 10. При очень низкой температуре ($\hbar\omega_R/k_B T \gg 1$) необходимо учитывать составляющую непрерывного спектра $J(\omega)$. Множитель (71) при такой температуре становится постоянным. Соответствующая температурная зависимость, следующая из формулы (69), имеет вид

$$\ln k \sim T^n,$$

причем показатель степени n ($2 < n < 4$) определяется плотностью спектра $J(\omega)$ конденсированной среды.^{99, 155} Этот вывод, однако, не вполне однозначен вследствие того, что существует нижняя температурная граница, за которой само понятие константы скорости реакции теряет смысл в рамках гармонической осцилляторной модели среды и обмен энергией происходит по ангармоническому механизму.

Проведенный анализ температурной зависимости константы скорости целиком определяется динамикой промотирующей моды, которая, согласно принятой модели, взаимодействует с модами непрерывного спектра (при выводе формулы (69) она разлагается по нормальным колебаниям объединенной системы промотирующая мода + координаты среды). Координата R не проходит через потенциальный барьер, поэтому обычная аррениусовская зависимость типа (59) вообще не наблюдается. В рамках классического рассмотрения координаты R такая зависимость могла бы возникнуть только за счет реакционной моды s , но последняя, будучи квантовой при всех представляющих интерес температурах, не дает существенного вклада в температурную зависимость скорости реакции.

III. Расчеты конкретных систем

1. Многомерные квазиклассические расчеты

а. Постановка задачи

Квазиклассические расчеты основаны на квазиклассической квазиодномерной модели туннелирования (см. раздел II.3.а). В пространстве активных координат реакционной системы кривая пути реакции соединяет области реагентов и продуктов. Рассмотрим одномерное туннелирование на энергетическом профиле вдоль этой кривой. Вычислим квазиклассическое действие $W(E)$ (см. уравнение (25)) в области под потенциальным барьером, которое определяет амплитуду туннельного перехода. Выбор пути реакции — основная проблема в такой процедуре. При строгой постановке задачи соответствующая кривая должна обеспечить экстремум классического действия при движении системы в перевернутом потенциале (потенциальный барьер становится потенциальной ямой, а минимумы реагентов и продуктов становятся вершинами на потенциальном рельефе). В перевернутом потенциале рассчитывается классическая траектория, для которой должны быть заданы начальная и конечная точки. Она зависит от начального и конечного квантовых состояний, между которыми происходит переход. В результате Больцмановского усреднения начальных состояний возникает температурная зависимость пути реакции. Путь различен для низкотемпературных (туннелирование преоб-

ладает) и высокотемпературных (туннельные эффекты малы) процессов, а его оптимизация обеспечивает плавный переход между этими кинетическими режимами. Однако на практике такую схему ни разу не применяли к конкретным реакциям ПАВ или ПП. Фактически, расчеты всегда проводят для фиксированной траектории, выбираемой тем или иным образом.

Уравнение для константы скорости в многомерном случае имеет вид:^{156, 157}

$$k = A \exp[-W(E)].$$

Предэкспоненциальный множитель A удобно вычислять в специальной системе координат, которая связана с кривой пути реакции, называемой также опорной кривой. Одна из координат (координата реакции) измеряется как длина отрезка вдоль опорной кривой. В каждой точке опорной кривой задается локальная декартова система «поперечных» координат, которые обычно моделируют в виде гармонических осцилляторов. В таких «естественных координатах реакции»^{158, 159} ППЭ представляет собой многомерную долину, вытянутую вдоль пути реакции, а выражение для кинетической энергии имеет сложный вид, зависящий от кривизны опорной кривой.^{158–161} Соответствующий многомерный гамильтониан называют гамильтонианом пути реакции.¹⁶⁰ Обычно в качестве опорной кривой используют путь минимальной потенциальной энергии: на такой кривой сечения ППЭ вдоль поперечных координат имеют минимумы.¹⁶¹ Этот путь соединяет ПС, т.е. точку перевала на ППЭ, с минимумом реагентов и продуктов, хотя в последовательной теории не потенциальный профиль сечения, а действие для поперечных координат должно иметь минимум на опорной кривой.¹⁵⁷

6. Вариационная теория переходного состояния

В вариационном подходе в качестве пути реакции выбирают стандартный путь минимальной потенциальной энергии на ППЭ (иногда вводят незначительные модификации).^{162–164} Теория в этом отношении остается классической. Используют выражение для константы скорости, которое выводят в рамках классической теории ПС вариационным методом.^{165, 91} Критическая точка на координате реакции, в которой вычисляется реакционный поток (т.е. ПС), не совпадает с вершиной барьера. Согласно вариационной теории, она определяется минимизацией выражения для константы скорости по положению ПС на координате реакции. На заключительном этапе в уравнение константы вводят трансмиссионный множитель (28), определяемый туннелированием вдоль криволинейной реакционной траектории.

Таким методом были исследованы реакции ПАВ в газовой фазе^{166–168} и в растворах,^{169–172} а также ПП и перенос гидрид-иона в ферментах.^{173, 174} С технической точки зрения примечателен расчет модельной коллинеарной реакции (см. раздел П.3.6) в присутствии 250 молекул растворителя (метилхлорида).¹⁷⁵ Классический путь минимальной энергии был рассчитан с учетом всех степеней свободы этой системы. К нему, как указано выше, была применена вариационная теория ПС и вычислен трансмиссионный множитель.

Очевидно, что данный подход не может быть распространен на область низкотемпературной кинетики.

в. Низкотемпературный инстантонный метод

В низкотемпературном инстантонном подходе¹⁷⁶ принимают, что путь реакции отвечает минимуму классического действия на подбарьерной траектории в перевернутом потенциале. Начало траектории выбирают в минимуме реагентов на реальной (не перевернутой) ППЭ. Это справедливо при

$T = 0$ К. Классическое действие вычисляют вдоль такой траектории и в выражение для него (в рамках теории возмущений) вводят поправку на взаимодействие с поперечными колебательными степенями свободы.^{177–180}

Применение метода в настоящее время ограничено исследованием туннельных расщеплений в микроволновых спектрах жестких молекул. Расчеты расщеплений выполнены как для основного, так и для возбужденных колебательных состояний. Рассмотрены системы с внутри- и межмолекулярной водородной связью: малоновый диальдегид и димер муравьиной кислоты. Обсужден двухпротонный туннельный перенос в молекуле порфирина.¹⁸¹ Наивысшим достижением этого цикла работ является исследование расщеплений в молекуле малонового диальдегида с 21 степенью свободы.¹⁸²

г. Модельный инстантонный метод

В модельном инстантонном подходе¹⁵¹ исходят из классического пути реакции с классическим ПС в седловой точке на ППЭ. Делается попытка учесть влияние всех остальных (поперечных) колебательных мод, не привлекая теорию возмущений. Это возможно для модельной двумерной ППЭ, образованной двумя параболоидами (см. рис. 2,а).¹⁸³ Экстраполяцией такой модели на многомерную ситуацию получено выражение^{184, 185}

$$W = \frac{W_0}{1 + \sum_s \delta_s(T)} + \alpha_s \sum_a \delta_a(T), \quad (74)$$

где W — размерное действие, в отличие от безразмерного действия $(1/\hbar)W$ (см., например, формулу (25)). Действие W_0 вычисляется вдоль стандартного классического пути реакции. Поперечные степени свободы разделены на симметричные (индекс s) и антисимметричные (индекс a); симметрия определяется в точке классического ПС. Вносимые ими поправки в действие аддитивны. Величины δ_s , α_s , δ_a могут быть явно вычислены по заданной многомерной ППЭ. Выражение (74) представляет собой эмпирический рецепт, который в некоторых предельных ситуациях дает физически разумные оценки. Привлекательно появление характерной температурной зависимости действия:

$$\delta_s(T) = \delta_s \Big|_{T=0} \operatorname{cth} \frac{\hbar \omega_s}{2k_B T},$$

где ω_s — частота соответствующего симметричного колебания. Константа скорости реакции вычисляется по стандартной инстантонной схеме

$$k(T) = A(T) \exp \left[-\frac{1}{\hbar} W(T) \right]. \quad (75)$$

Предэкспоненциальный множитель, как в стандартных инстантонных методах, заменяется эффективной частотой, характеризующей колебания системы в потенциальной яме реагентов.

Описанным способом были исследованы туннельные расщепления для внутримолекулярного ПП (малоновый диальдегид,¹⁵¹ трополон¹⁸⁶ и 9-гидроксифеналенон¹⁸⁵). Константа скорости рассчитана для многих реакций,^{187–191} включая двухпротонный перенос в порфинах.¹⁸⁵ Температурные зависимости констант скоростей и изотопные эффекты сопоставлены с экспериментальными данными.

В работах^{192–194} также были вычислены туннельные расщепления для малонового диальдегида с учетом всех колебательных степеней свободы с использованием различных модификаций инстантонного метода.

2. Модель двух состояний с молекулярным описанием среды

а. Коллективная координата среды

Значительное распространение получила квантовая теория реакций ПП с учетом двух электронно-протонных состояний (см. раздел II.2). Для трехчастичной модельной системы $A_1 \cdots H \cdots A_2$ записывается гамильтониан, зависящий от переменных s (протонная координата) и R (симметричное колебание фрагментов A_1 и A_2 , промотирующая мода). К системе добавляется ансамбль мод среды Q_v , которые взаимодействуют с s и R ; полный гамильтониан зависит от всех переменных. После квантования координаты s в базисе двух диабатических функций $\varphi_n(s|R, Q_v)$, $n = 1, 2$ получается матричный гамильтониан

$$H = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{pmatrix}, \quad H_{12} = H_{21}. \quad (76)$$

По диагонали стоят классические гамильтонианы для двух электронно-протонных состояний

$$\begin{aligned} H_{11} &= T_R + T_Q + \varepsilon_1(R, Q_v), \\ H_{22} &= T_R + T_Q + \varepsilon_2(R, Q_v), \end{aligned} \quad (77)$$

где T_R и T_Q — кинетические энергии для моды R и координат среды Q ; ε_1 и ε_2 — соответствующие ПСЭ, которые находят решением уравнения Шредингера для координаты s :

$$h_s \varphi_n(s|R, Q_v) = \varepsilon_n(R, Q) \varphi_n(s|R, Q_v), \quad n = 1, 2. \quad (78)$$

Протонный гамильтониан h_s задан уравнением (9). В нем потенциалом является полная ППЭ в координатах s, R, Q_v , в которой R и Q_v рассматривают как параметры. Соответствующая параметрическая зависимость появляется в решениях уравнения (78), т.е. в собственных значениях ε_n и собственных функциях φ_n .

Следует сделать замечание по поводу обозначений. В основных формулах (8), (9) для квантования протонной координаты s характер представления (adiaбатическое или диабатическое) не уточняется, поэтому потенциалы $V(s)$ и собственные функции $\varphi_n(s)$ могут быть как адиабатическими, так и неadiaбатическими. При дальнейшем изложении в разделе II.2 обозначение φ_n употреблено для функций адиабатического базиса, а диабатические функции обозначены как χ_n . Здесь же удобнее использовать общее обозначение φ_n как для диабатических, так и для адиабатических функций.

Следует отметить, что гамильтониан (76) можно представить в виде

$$H = \begin{pmatrix} 0 & H_{12} \\ H_{21} & \Delta\varepsilon \end{pmatrix} + H_{11}, \quad (79)$$

$$\Delta\varepsilon = H_{22} - H_{11} = \varepsilon_2(R, Q_v) - \varepsilon_1(R, Q_v).$$

Динамика и кинетика межузровневого перехода не зависят от скалярной (не матричной) величины H_{11} . Матричный элемент перехода H_{12} (равный H_{21}) задается эмпирически. Единственной существенной переменной оказывается энергетическая щель $\Delta\varepsilon$, в которой, как видно из уравнения (79), исчезла зависимость от скоростей частиц, присутствующая в уравнениях (77), потому что классическая кинетическая энергия одинакова в состояниях φ_1 и φ_2 . Переменная $\Delta\varepsilon$ является типичной коллективной координатой, техника вычислений с ее использованием хорошо разработана (численное моделирование методами МД или Монте-Карло). Такая схема исследования впервые была введена в работах Воршела с

соавт.,^{195–197} затем ее в различных модификациях применяли многие авторы.

б. Трехатомная модель реакции переноса протона в модельном растворителе. Расчеты методом молекулярной динамики

Популярным объектом исследования является реакция ПП (кислотно-основное равновесие) в молекулярном комплексе



где ПП сопровождается сильной поляризацией тяжелых фрагментов A и B . В описанных ниже расчетах фрагмент A представляет собой фенолят-группу $C_6H_5O^-$, а фрагмент B — аминогруппу (обычно имеют в виду триметиламин $N(CH_3)_3$). Реагенты и продукты в реакции (80), описываемые функциями φ_n , в базисе которых построен гамильтониан (76)) имеют соответственно дипольные моменты $\mu_1 \approx 2$ Д (ковалентный комплекс) и $\mu_2 \approx (10-15)$ Д (ионная пара). Частицы растворителя в МД-расчетах моделируют метилхлорид (CH_3Cl , $\mu = 2.15$ Д).

Расчет начинают с явного решения уравнения Шредингера (78) для диабатических протонных состояний. Одноянные диабатические потенциалы $V(s|R, Q_v)$, входящие в протонный гамильтониан h_s , моделируют эмпирически, комбинируя схемы типа LEPS (London–Eyring–Polanyi–Sato) для внутренних переменных s, R в газофазных реакциях¹⁹⁸ с МД-параметризацией взаимодействий, в которых участвуют частицы растворителя.⁶³ По отношению к протонной координате s функции $V(s|R, Q_v)$ представляют собой сильно асимметричные одноянные потенциалы (см. рис. 3). С такими потенциалами уравнение (78) решается численно. Именно на этом этапе выявляется исключительное преимущество введения коллективной переменной $\Delta\varepsilon(R, Q_v)$ (см. уравнения (79)). Уравнение (78) решают не на всем множестве комбинаций значений R и Q_v (которые возникают, например, в расчете с 256 частицами растворителя⁶³), а на одномерном множестве значений координаты $\Delta\varepsilon$. Таким образом, получают две диабатические ПСЭ — $\varepsilon_1(R, Q_v)$ и $\varepsilon_2(R, Q_v)$, в которые явная зависимость от координат среды включается через $\Delta\varepsilon$. Диагонализация гамильтониана (79) дает две адиабатические ПСЭ

$$E_{1,2} = \frac{1}{2} \left[\varepsilon_1 + \varepsilon_2 \pm (\Delta\varepsilon^2 + 4H_{12}^2)^{1/2} \right]. \quad (81)$$

Поверхность свободной энергии основного адиабатического состояния E_1 является двухъямной (см. рис. 2, б). Существенно, что в области ПС координата среды $\Delta\varepsilon$ представляет собой координату реакции: профиль ПСЭ вдоль $\Delta\varepsilon$ имеет максимум в седловой точке.

Способ расчета кинетики реакции (80) очевиден в адиабатическом приближении, когда переходы между поверхностями E_1 и E_2 игнорируются. В простейшем варианте координата R считается классической (координаты среды Q_v являются всегда классическими в данной модели). Тогда для расчета константы скорости применяют стандартную технику МД — метод стационарного реакционного потока.⁵⁵ Он сводится к вычислению k_{TST} , т.е. константы скорости в приближении ПС, и корректирующего классического трансмиссионного множителя κ_c :

$$k = \kappa_c k_{TST}. \quad (82)$$

Для определения κ_c требуется вычисление (методами МД) корреляционных функций для координаты $\Delta\varepsilon$ и ее производной по времени ($\dot{\Delta\varepsilon}$) (см.^{63, 199, 200}). Зная эти функции, можно также определить ядро трения в обобщенном уравнении Ланжевена (см. Приложение I) и рассчитать κ_c в рамках стохастической теории КГХ.⁶³

В первоначальных исследованиях реакции (80) промотирующая мода R не учитывалась.^{29, 200–203} Наиболее полное исследование было выполнено для двумерной модели $(R, \Delta\epsilon)$ с учетом квантования моды R .⁶³ Трансмиссионный множитель изменялся в пределах $0.4 < \kappa_c < 0.8$ в зависимости от параметризации вычислений. Попытки учесть неадиабатические переходы в рамках этой схемы не вполне последовательны.^{63, 200} Методом Ландау–Зинера⁸⁸ рассчитывали вероятность перехода для одномерного потенциального профиля вдоль координаты $\Delta\epsilon$. Затем ее усредняли с учетом статистического распределения значений переменной $\Delta\epsilon$ в рамках техники МД. На этом этапе существенен выбор параметризации для матричного элемента перехода H_{12} .

в. Квантовые эффекты

Согласно принятой терминологии (см. раздел II.2.а), реакция (80) относится к реакциям с низким барьером. Квантовые эффекты в ней незначительны. Реакции ПАВ в системах с участием молекул углеводородов, напротив, имеют высокий барьер. Для них характерен малый квантовый трансмиссионный множитель ($\kappa_q < 10^{-4}$ и ниже^{166–168}). Техника его расчета в рамках золотого правила рассмотрена в разделах II.4.а и II.4.в. Ранние исследования, выполненные до середины 1980-х годов,^{126, 143, 148} заложили основы этого направления. Их дополнили исследования, модифицирующие подход за счет применения современной техники компьютерного моделирования.^{27, 28, 30, 149} Однако соответствующие расчеты конкретных систем с учетом квантовых эффектов пока не известны.

Полная последовательная теория кинетики для реакционных систем с многомерными двухъямными ПСЭ при учете туннелирования и неадиабатических переходов должна включать два упомянутых выше предельных случая, а также промежуточные кинетические режимы. Такая теория до сих пор не разработана. Некоторые приближенные подходы к ней рассмотрены в разделе II.2.б. Опубликованы также расчеты вероятностей неадиабатических переходов в модельных одномерных многоуровневых системах.^{204–206} Такие расчеты по заложенным в них принципам родственны расчетам двухуровневых систем, которые рассмотрены в настоящем разделе, а также квантово-классическим расчетам ПП (см. ниже раздел III.4).

3. Континуальные модели среды

а. Формулировка задачи в адиабатическом представлении

В разделе III.2 рассмотрена модель двух состояний реакционной подсистемы с явным учетом окружающих ее частиц растворителя. Альтернативная формулировка возможна на базе континуального описания среды.^{64, 65, 69}

На первом этапе строится ПСЭ основного состояния системы в координатах s, R, X , где X — коллективная координата среды. Ее определение заимствовано из теории переноса электрона.^{66, 87, 207, 208} Соответствующий гамильтониан имеет вид

$$H = T_s + T_R + S + W(s, R, X), \quad (83)$$

где T_s и T_R — кинетические энергии мод s и R ; в общем случае это квантово-механические операторы; величина $S = X^2/2E_T$ представляет собой собственную энергию поля поляризации среды. Поляризация возникает под воздействием электрических зарядов химической подсистемы, величину которых рассчитывают методами квантовой химии. Энергия реорганизации E_T , входящая в выражение для собственной энергии, — ключевой параметр теории переноса электрона (см. раз-

делы II.1.б и II.4.б); ее вычисляют в рамках континуальных моделей среды.^{209–212} Трехмерная ПСЭ $W(s, R, X)$ строится в рамках полумпирической схемы, сочетающей квантово-химическое вычисление с расчетом эффектов поляризации (зависимость от X) в рамках континуальных моделей.^{213, 214} Эта ПСЭ представляет собой двухъямную поверхность, на которой происходит реакционный переход.

Исключение протонной координаты s происходит на следующем этапе. Численное решение уравнения Шредингера

$$[T_s + W(s, R, X)] \varphi_n(s|X, R) = \varepsilon_n(X, R) \varphi_n(s|X, R) \quad (84)$$

при разных фиксированных значениях X и R дает собственные значения $\varepsilon_n(X, R)$ и собственные функции $\varphi_n(s|X, R)$; $n = 1, 2$. Они отвечают адиабатическому представлению, так как в уравнении (84) величина $W(s, R, X)$ — полный потенциал двухуровневой системы. (В этом отношении данная схема отличается от диабатической, рассмотренной в разделе III.2.б, хотя диабатическая формулировка в рамках континуальной модели среды также возможна²¹⁵.) Две полученные из уравнения (84) двумерные ПСЭ $\varepsilon_1(X, R)$ и $\varepsilon_2(X, R)$ отвечают основному и возбужденному состояниям протонной подсистемы. При этом динамическое описание континуальной переменной X осуществляется в рамках стохастических или диффузионных моделей. Для этих поверхностей находят двумерные и двухуровневые стохастические (или диффузионные) уравнения движения, одномерные версии которых рассмотрены в разделе II.2.б и Приложении I.

б. Неадиабатические переходы

Матричный элемент, определяющий неадиабатические переходы между уровнями в адиабатическом представлении, является мнимой величиной^{65, 69}

$$H_{12} = \frac{\hbar}{i} (v_R J_R + v_X J_X), \quad (85)$$

где v_R и v_X — скорости, соответствующие координатам R, X ;

$$J_R = \left\langle \varphi_2 \left| \frac{\partial}{\partial R} \right| \varphi_1 \right\rangle, \quad (86)$$

$$J_X = \left\langle \varphi_2 \left| \frac{\partial}{\partial X} \right| \varphi_1 \right\rangle.$$

Интенсивность неадиабатических переходов определяется параметром ξ

$$\xi = \frac{|\langle H_{12} \rangle_T|}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}, \quad (87)$$

$$|\langle H_{12} \rangle_T| = \hbar \left(\frac{2k_B T}{\pi} \right)^{1/2} \left(\frac{J_R}{\sqrt{m_R}} + \frac{J_X}{\sqrt{m_X}} \right).$$

Здесь усреднение $\langle \dots \rangle_T$ производится по максвелловскому распределению скоростей; m_R и m_X — массы, соответствующие координатам R и X (m_X оценивают на основании обобщенного уравнения Ланжевена^{64, 69}). Величину ξ вычисляют в точке максимального сближения поверхностей ε_2 и ε_1 , в которой энергетическая щель $\varepsilon_2 - \varepsilon_1$ минимальна.

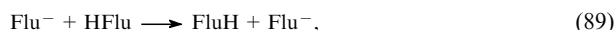
в. Системы с реакционным центром С–Н...С

Поверхность свободной энергии $\varepsilon_1(X, R)$ для основного (протонного) состояния реакционной системы



представлена на рис. 5. Она очень похожа на аналогичную двухъямную ПСЭ, рассчитанную в рамках молекулярного описания среды.⁶³ Расчет реакции (88) показал,⁶⁴ что для нее $\xi \ll 1$, т.е. реакция протекает адиабатически. Это реакция с низким барьером. В пренебрежении неадиабатическими переходами классическая кинетика реакции может быть рассчитана по теории КГХ.

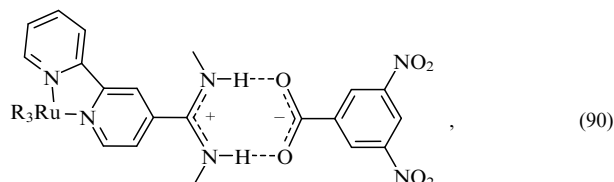
Противоположный предельный случай представляет реакция



где FluH — молекула флуорена. Это реакция с высоким барьером. Для нее энергетическая щель $\varepsilon_2 - \varepsilon_1$ чрезвычайно мала и $\xi \gg 1$, что соответствует неадиабатической кинетике. Оценка квантового трансмиссионного множителя дает $\kappa_q \approx 10^{-5} - 10^{-7}$ (см.⁶⁵). Такое чрезвычайно малое значение соответствует режиму глубокого туннелирования и противоречит незначительному изотопному эффекту ($k_{\text{H}}/k_{\text{D}} \approx 10$), наблюдаемому в эксперименте. Противоречие, по-видимому, можно снять, заметив, что двух внутренних координат s и R недостаточно для полного описания ППЭ реакции (89). Необходимо учесть зависимость ППЭ от реорганизационных мод, описывающих изменение окружения реакционного центра. Их роль обсуждается в разделе II.1.6. С учетом этого фактора можно понизить эффективный барьер туннелирования²¹⁶ и увеличить на несколько порядков значение квантового трансмиссионного множителя.

г. Сопряженный перенос электрона и протона

Описанная выше модель была развита и применена для объяснения особенностей реакций сопряженного переноса электрона и протона.^{215, 217–219} Процесс такого типа наблюдается в системе



где R — 3,3',4,4'-тетраметил-2,2'-бипиридин. Синхронный переход двух протонов сопровождается значительным перераспределением заряда между фрагментами системы (90). Для описания этих эффектов следует выйти за рамки двухуровневой модели реакционной подсистемы. Необходимо явно включить в рассмотрение много (4 или 8 (см.^{215, 218})) электронно-протонных состояний, которые соответствуют различным базисным структурам метода валентных схем. В случае N состояний возникает матричный ($N \times N$) гамильтониан и N координат среды ($X_1, \dots, X_N$). Перед построением матричного гамильтониана (т.е. до исключения координаты s) необходимо исходить из гамильтониана основного состояния, сходного с гамильтонианом (83), который, однако, зависит от всех координат среды X_i , $i = 1, \dots, N$. При этом собственная энергия S поля поляризации среды^{208, 209}

$$S = \frac{1}{2} \sum_{ij} (T^{-1})_{ij} X_i X_j, \quad (91)$$

где T — матрица реорганизации, которую рассчитывают методами континуальной теории среды.

В рамках обсуждаемой многоуровневой теории возникают неадиабатические переходы между различными парами базисных состояний. Они могут быть классифицированы как переходы с переносом электрона и переходы с ПП. Описанная схема расчета подробно разработана^{215, 220} и доведена до расчета константы скорости в таком кинетическом режиме, когда неадиабатический перенос электрона трактуется стандартным образом в рамках золотого правила, а ПП осуществляется на адиабатических ПСЭ без переходов между ними.^{215, 219} Полученные результаты позволили объяснить некоторые особенности реакций сопряженного электронно-протонного переноса для системы (90) и других подобных систем. Авторы предыдущих теоретических исследований^{221, 222} предлагали альтернативные объяснения, которые выглядят менее убедительно.

д. Некоторые выводы

Опыт применения континуальных моделей среды к расчету реакций ПП невелик. Кроме описанных выше исследований упомянем еще расчеты бимолекулярного и внутримолекулярного ПП в воде.^{223, 224} Имеющийся материал позволяет сделать некоторые выводы о перспективности континуального метода применительно к реакциям ПП.

Во-первых, использование континуальных моделей во много раз облегчает вычисления по сравнению с вычислениями в рамках аналогичных молекулярных моделей среды.

Во-вторых, описание перестройки химической подсистемы в базисе двух электронно-протонных состояний ограничивает возможности метода. Это замечание относится не только к реакциям сопряженного электронно-протонного переноса, где расширение базиса квантовых состояний является основным элементом теории.^{215, 218, 219} Расчеты ПСЭ обычных систем с ПП выявили характерные ситуации, в которых ограничения двухуровневой модели приводят к серьезным противоречиям.⁶⁹ В равной степени двухуровневое приближение ограничивает возможности расчетов с молекулярным описанием растворителя.

В-третьих, существенным ограничением является обычно применяемая двухкоординатная модель ПП, учитывающая лишь две внутренние степени свободы (координаты s и R) реакционной подсистемы. Реорганизация мод, описывающих изменение окружения реакционного центра, — важный фактор для многих реакций ПП и ПАВ с высоким барьером.²¹⁶ Он серьезно влияет на кинетику реакций ПАВ, при игнорировании изменений этих мод туннельный эффект сильно преувеличивается.

В-четвертых, необходимо отметить серьезную проблему континуальной теории, которая ограничивает ее практическое применение. Речь идет о базовой концепции полости, в которую заключена реакционная подсистема в континуальной среде. Предполагается, что изменение полости в ходе реакции не приводит к значительным энергетическим и динамическим эффектам. Эта гипотеза применима к внутримолекулярным процессам, для которых изменения полости действительно можно считать незначительными. В бимолекулярных системах с ПП и ПАВ полость изменяется в ходе реакции, но в рамках континуальной модели среды не содержит методик расчета возникающих при этом эффектов. Подобной проблемы не возникает в случае молекулярных моделей среды, и в этом заключается их стратегическое преимущество.

Таким образом, существующие континуальные теории растворителя едва ли пригодны для подробного количественного описания реакций ПП и ПАВ, хотя на качественном уровне их простота и наглядность привлекательны.

4. Численное моделирование реакций переноса протона с использованием метода молекулярной динамики

а. Квантово-классические методики

Использование упрощенных структурных и динамических моделей реакционной подсистемы (см. разделы III.2 и III.3) ограничивает возможности исследования реальных химических объектов. В связи с этим представляют интерес попытки прямого компьютерного моделирования динамики ПП на основе микроскопической (молекулярно-динамической) схемы описания растворителя и без жестких ограничений на форму квантовых электронно-протонных состояний. В таких подходах рассматривают совместную динамическую эволюцию квантовых и классических степеней свободы. Число квантовых переменных ограничено; обычно рассматривают единственную протонную координату s . В число классических переменных включают несколько избранных кинетически активных координат реакционной подсистемы, а также координаты нескольких сотен частиц растворителя. Общая стратегия вывода квантово-классических уравнений движения стандартна (ее основные принципы см. в разделах II.2.а, II.2.б и III.2). Уравнения движения по квантовым координатам (уравнение Шредингера для волновой функции либо уравнение фон Неймана для матрицы плотности) параметрически зависят от всех классических переменных (через потенциал взаимодействия).

Дальнейший этап в развитии подхода состоит в том, что находят зависимость классических переменных от времени путем МД-расчета их эволюции. Подставив полученную многомерную классическую траекторию в квантовое уравнение движения, т.е. выразив параметры потенциала квантовой переменной как функции времени, получают гамильтониан, зависящий от времени. Он управляет квантовой эволюцией, которая сопровождается переходами между уровнями. Такая неадиабатическая многоуровневая динамическая система уравнений в принципе содержит туннельные эффекты. Обратное влияние квантовой подсистемы на классические переменные учитывается с помощью обобщенной теоремы Гельмана–Фейнмана: соответствующие классические силы получают дифференцированием электронно-протонных ППЭ по классическим координатам. Поскольку полное квантовое состояние нестационарно, т.е. содержит несколько стационарных адиабатических компонент с коэффициентами, зависящими от времени, то их вклады усредняются с весами, зависящими от времени.

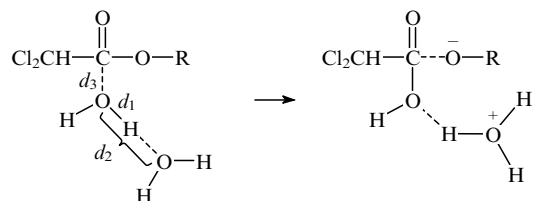
Таким образом, на стадии классического МД-расчета возникают непарные многочастичные силы, которые добавляются к парным леннард-джонсовским силам, действующим между частицами растворителя. В результате может быть получена замкнутая самосогласованная вычислительная схема совместной динамической эволюции квантовых и классических координат, адаптированная для использования хорошо разработанной техники МД. В этом состоит главное достоинство этой схемы, однако область ее применимости не вполне ясна. Замкнутость и самосогласованность схемы достигаются за счет нескольких упрощающих предположений, не имеющих убедительного обоснования. Более того, последовательный алгоритм вычисления константы скорости реакций (подобный алгоритму метода реакционного потока в обычной классической МД⁵⁵) в рамках такой теории до сих пор не сформулирован.

б. Некоторые приложения

Не рассматривая более подробно принципы квантово-классической динамики, отметим, что существует несколько вариантов ее расчетной реализации, которые обсуждены в

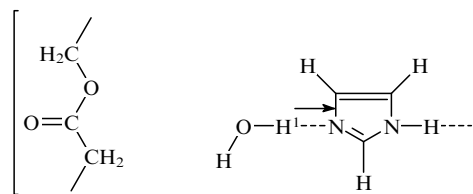
обзорах^{225, 226}. Расчеты весьма трудоемки, и в большинстве своем их применяют к переупрощенным модельным объектам. Ограничимся примерами исследований, в которых сделана попытка изучения реальных химических и даже биохимических систем.

Гидролиз эфиров. Исследована реакция гидролиза сложных эфиров²²⁷ в нейтральной водной среде. Реакционный комплекс эфира дихлоруксусной кислоты включает две молекулы воды. Был постулирован следующий механизм:

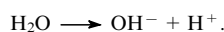


где R — метоксифенильная группа. Расстояния d_1 (O—H, квантовая переменная), d_2 и d_3 (O...O и C...O, две классические переменные) включали в динамический расчет, а остальные координаты внутри комплекса оптимизировали. Поверхность потенциальной энергии рассчитывали полуэмпирическим квантово-химическим методом AM1 с добавлением в электронный гамильтониан реактивного поля растворителя. Эту систему вместе с 510 молекулами растворителя (воды) включали в МД-расчет. При оценке константы скорости процедура, описанная в разделе III.4.а, была значительно упрощена. Был постулирован механизм, согласно которому сначала образуется наиболее вероятная предреакционная конфигурация комплекса, в которой затем происходит быстрый ПП. Структуру предреакционной конфигурации также постулировали, а ее образование рассматривали как чисто классический равновесный процесс (как и в теории ПС). Изменение свободной энергии на этой стадии рассчитывали стандартным для техники МД методом «термодинамического интегрирования». На данном этапе возникает температурная зависимость константы скорости (свободная энергия активации составляет 10.7 ккал·моль⁻¹). Затем путем решения зависящего от времени уравнения Шредингера²²⁸ рассчитывали частоту квантового перехода, дающую вклад в предэкспоненциальный множитель константы скорости ПП. Основным результатом является величина H/D-изотопного эффекта для скорости реакции. Она равна 3.9, что согласуется с экспериментальными данными.

Ферментативный гидролиз.^{229, 230} Активный центр каталитической системы фермента (фосфолипазы A₂) можно представить в виде



В процессе ферментативного гидролиза происходит диссоциация молекулы воды



В результате атом H¹ перемещается к фрагменту имидазола (указано стрелкой).

Представленный на схеме фрагмент системы рассчитывали методами квантовой химии (метод валентных связей, откалиброванный по данным неэмпирического расчета методом функционала плотности). Фрагмент встраивали в остальную часть структуры фермента, которую рассчитывали методом молекулярной механики, а ее динамику моделиро-

вали методом МД. Координату протона H^1 считали квантовой, а остальные координаты реакционного центра — классическими и включали в МД-расчет. Совместный динамический расчет эволюции квантовой переменной и ее классического окружения был охарактеризован в разделе III.4.а; как отмечалось, из него нельзя извлечь значение константы скорости реакции. Поэтому авторы цитированных работ находили различные вспомогательные характеристики реакции, которые дают полезную информацию для понимания механизма катализа.

Предварительные выводы. Из рассмотренных примеров видно, что безмодельные квантово-классические расчеты пока преждевременно рассматривать как стандартный рабочий инструмент для химиков. Однако перспективность этого подхода не вызывает сомнения. Для его реализации необходимы увеличение мощностей компьютеров и разработка новых, более эффективных и обоснованных вычислительных алгоритмов.

Заметим, что во всех системах, исследованных таким методом, туннельные эффекты незначительны. Они были незначительны и в тестовых расчетах простых систем, которые предшествовали расчетам, описанным выше (рассматривали ПП в системе $[NH_3 \cdots H \cdots NH_3]^+$ (см.^{229, 231}), в протонированном малонат-ионе,²²⁸ а также в депротонированном димере воды $[H-O-H \cdots OH]^-$ (см.²³²)). Вопрос о возможности надежного описания кинетики ПП в глубоком туннельном режиме на базе квантово-классического подхода остается открытым. В этом отношении более перспективна теория, в которой кинетика ПП или ПАВ рассматривается на основе квантово-механической теории возмущений, а динамическое влияние среды может быть учтено в рамках классической МД.²³³ В такой усовершенствованной модификации многомодовой гармонической теории ПП (см. раздел II.4) полностью учтены ангармонические эффекты и сняты ограничения на форму диабатических потенциалов реагентов и продуктов. Однако практическое приложение такой техники к процессам ПП и ПАВ до сих пор неизвестно.

IV. Экспериментальные данные и сводка расчетов поверхностей потенциальной энергии и свободной энергии

Детальное описание кинетики ПП и ПАВ в газовой фазе и конденсированных средах требует определения в широком диапазоне температур констант скорости реакции, а также величину изотопного эффекта. Такие экспериментальные данные, однако, имеются для небольшого числа реакций, поскольку диапазон изменения температур в конкретном эксперименте часто ограничен из-за разрушения органических молекул и/или плавления кристалла. В жидкой фазе диапазон изменения температуры определяется температурами кипения и плавления растворителя, причем растворимость многих веществ резко падает с понижением температуры. Кроме того, механизм реакции может изменяться при переходе из одного агрегатного состояния в другое. Так, многие процессы с участием кислот и оснований, не протекающие в газовой фазе, легко происходят в полярных средах;²¹ бимолекулярные реакции ПАВ, протекающие в газовой фазе безбарьерно, оказываются высокobarьерными в органических кристаллах,^{234, 235} а эффекты кристаллического поля могут приводить к асимметрии двухъямных ППЭ систем с симметричными фрагментами $O-H \cdots O$.²³⁶ По этой причине во многих случаях экспериментальные данные нельзя интерпретировать однозначно без привлечения квантово-химических расчетов, и ниже выводы экспериментальных работ, где это возможно, будут сопоставляться с расчетными данными. Отметим в связи с этим, что применимость квантово-химических методов ограничена многими

факторами: размером рассчитываемых систем с водородными связями (не более 10 тяжелых атомов), протеканием реакций ПП и ПАВ в электронно-возбужденных состояниях, а также влиянием сольватации или кристаллического окружения.

1. Газовая фаза

При описании реакции внутримолекулярного ПП в нижнем синглетном или триплетном электронно-возбужденных состояниях понятия ПП и ПАВ часто используют как синонимы. При совместном рассмотрении внутри- и межмолекулярных реакций с учетом принципов, сформулированных во Введении, целесообразно различать эти понятия. Реакция ПП обычно протекает через стадию образования водородной связи.²³⁷ Поверхность потенциальной энергии этого процесса характеризуется наличием потенциальной ямы (или двух ям), глубина которой может быть больше энергии водородной связи ($5-10$ ккал·моль⁻¹). Реакции ПАВ — это радикальные процессы, поэтому на ППЭ возможно появление только очень мелких минимумов (порядка $k_B T$).

Рассмотрим, например, две экзотермические реакции,²³⁸ для которых в первом приближении движение соответствующей изображающей точки в долинах реагентов и продуктов можно считать поступательным (см. раздел II.3.б). В одной из реакций ПАВ участвуют нейтральные молекулы и радикалы



Другой процесс — это ион-молекулярная реакция ПП



Профили ППЭ этих реакций существенно различны (рис. 11). Поверхность потенциальной энергии процесса (93) имеет глубокий минимум (~ 14 ккал·моль⁻¹ (см.²³⁸)), соответствующий образованию комплекса $FHCl^-$. Кроме того, в реакции (93) участвуют реагенты с замкнутыми электронными оболочками, и их электронно-возбужденные состояния лежат очень высоко по сравнению с $k_B T$. Радикалы в реакции (92) могут находиться в различных электронных состояниях $F(^2P_{3/2})$ и $F(^2P_{1/2})$, поэтому корректное описание реакции (92) требует рассмотрения как минимум двух ППЭ.²³⁸

В общем случае реакция ПАВ в газовой фазе может быть представлена в виде

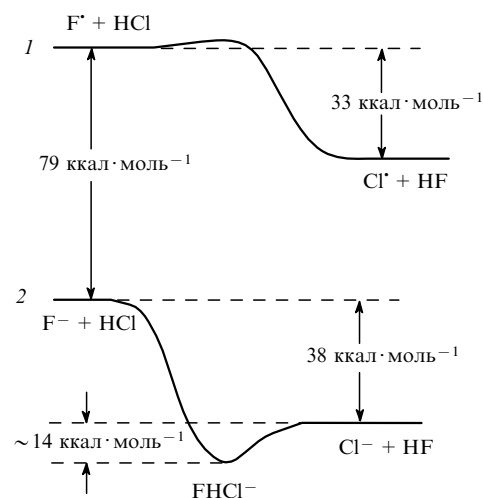


Рис. 11. Профили ППЭ двух бимолекулярных газофазных реакций. 1 — радикальная реакция ПАВ, 2 — ион-молекулярная реакция ПП.



где $Y = H, D, F, Cl, O, CN$; $X = H, D, Cl, Br, I$ и др.^{239, 240}

Реакция ПП в газовой фазе может быть описана несколькими схемами:



(Y и X — то же, что в предыдущем случае²³⁹);



(Y — вода, аммиак и др.²⁴¹);



($YH^{+} = H_3O^{+}$, а X — различные метиламины²⁴²);



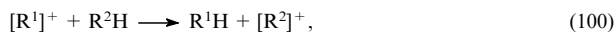
(A и B — гетероатомы, входящие в состав одной молекулы и связанные внутримолекулярной H -связью или концевые атомы в водород-связанных димерах, тримерах и т.д.);



(AH и B обозначают систему сопряженная кислота — основание).

Многие реакции ПАВ (см. уравнение (94)) и ион-молекулярные реакции ПП (см. уравнения (95)–(97)) сильно экзотермичны и легко протекают в газовой фазе. Внутримолекулярный процесс ПП (98), где $A = B$ (и синхронный перенос двух протонов в димерах с двумя водородными связями) происходят в симметричном двухямном потенциале и сопровождаются одновременной перестройкой системы двойных и ординарных связей. Наконец, реакция ПП между нейтральными молекулами (см. процесс (99)) эндотермична в газовой фазе, и равновесие обычно сильно сдвинуто влево.^{20, 21}

В особый класс можно выделить реакции переноса гидрид-иона H^{-} , например



где $[R^I]^{+} = C_2H_5^{+}$, $t-C_4H_9^{+}$ и т.п., а R^2H — углеводороды с 4–8 атомами углерода, содержащие как минимум один четвертичный атом углерода.²⁴³

а. Межмолекулярный перенос атома водорода

Имеется много экспериментальных и теоретических работ по межмолекулярному ПАВ в газовой фазе.^{109–112} Систематизированные сводки соответствующих констант скоростей, их температурных зависимостей и обсуждение этих данных можно найти в монографиях и обзорах (см., например,^{244–246}). Выше отмечалось, что рассматриваемая реакция протекает по радикальному механизму, и в газовой фазе пред- и послереакционному состояниям соответствуют мелкие минимумы ППЭ (порядка $k_B T$). Поэтому фундаментальной характеристикой процесса является сечение рассеяния, а методы его изучения основаны на теории рассеяния, описывающей переход из несвязанного состояния реагентов в несвязанное состояние продуктов (см. раздел II.3.6). Адекватное описание динамики реакции ПАВ требует учета как минимум двух координат. В простейшем случае — это длины разрывающейся и образующейся связей атома водорода. Значительное внимание уделено взаимодействию $H_2 + X$, где $X = H, D, F, Cl$ и т.д.^{247–253}

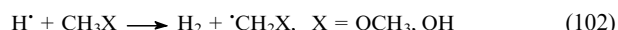
Поверхность потенциальной энергии реакции (92) характеризуется небольшим потенциальным барьером (~ 1 ккал·моль^{−1} (см.²⁵⁴)).

Процесс рассеяния в системе трех атомов «тяжелый — легкий — тяжелый», например



требует особого внимания, так как многие теоретические методы, развитые для описания этой реакции,^{49, 255} применимы к описанию процессов внутримолекулярного ПП и синхронного перехода двух протонов в димерах (98). Основной вывод теории заключается в возможности образования метастабильного комплекса IHI в области ППЭ, соответствующей ПС. Комплекс имеет динамическую природу. Глубина минимума ППЭ невелика, порядка 2 ккал·моль^{−1} (см.⁴⁹). Однако расчеты указывают на возможность появления в потенциальной яме нескольких связанных состояний, соответствующих симметричным колебаниям IHI .²⁵⁶ Экспериментальные исследования подтвердили существование метастабильного комплекса IHI .^{257, 258}

Бимолекулярную реакцию отрыва атома водорода от метанола и диметилового эфира



исследовали и в газовой фазе, и в водных растворах. В газовой фазе эту экзотермическую реакцию ($\Delta H \sim -10$ ккал·моль^{−1}) изучали в широком диапазоне температур (от 298 до 575°С).²⁵⁹ Н/Д-Изотопный эффект для константы скорости очень мал, а ее температурная зависимость хорошо описывается уравнением Аррениуса. Поэтому был сделан вывод об отсутствии туннельных эффектов в реакции (102).²⁵⁹

б. Перенос протона в ион-молекулярных реакциях

Газофазный ПП в ион-молекулярных реакциях типа (95)–(97) изучали во многих работах (см. обзоры^{239, 241, 242, 260}). Основными методами исследования были ион-циклотронный резонанс, масс-спектрометрия при высоком давлении и техника отжига в потоке (flowing afterglow techniques). Главные результаты этих исследований — установление газофазных шкал кислотности,^{260–264} основности и сродства к протону,^{242, 264–266} а также детальное описание процесса сольватации иона H_3O^{+} в газовой фазе.²⁶⁷

Большой набор кинетических данных получен для реакции ПП (95) (см. табл. III в работе²³⁹). В зависимости от природы аниона и молекулы «кислоты», участвующих в реакции, ее экзотермичность изменяется от -0.68 до -2.82 эВ, а константа скорости — от $1.5 \cdot 10^{-10}$ до $3.7 \cdot 10^{-14}$ см³·(молекула)^{−1}·с^{−1}. Сопоставление кинетических параметров этой реакции с аналогичными данными для реакций ПАВ (см. уравнение (94)) показывает, что при сходных значениях экзотермичности константа скорости ПП на два или три порядка выше константы скорости соответствующей реакции ПАВ, что обусловлено наличием глубокого минимума на ППЭ ион-молекулярных реакций (см. рис. 11).

в. Внутримолекулярный перенос протона

Процессы внутримолекулярного ПП и синхронного перехода двух протонов в димерах карбоновых кислот в основном электронном состоянии исследовали методами радио- и колебательной спектроскопии. Отметим, что обычно рассматривают симметричные реакции — с эквивалентными начальным и конечным состояниями. Процесс ПП в таких реакциях проявляется в туннельном расщеплении основного колебательного состояния. Экспериментальное значение этой величины составляет ~ 21 см^{−1} для малонового диальдегида,³⁷ варьируется от 1 до 5 см^{−1} для смешанных димеров карбоновых кислот³⁶ и равно 1 см^{−1} для трополона.³⁸ В силу технических сложностей данные по туннельным расщепле-

ниям для возбужденных колебательных состояний практически отсутствуют.^{36, 268, 269}

В ряде работ исследовалось влияние Н/Д-изотопного замещения на туннельное расщепление и геометрическое строение систем с Н-связью. Найдено, что для дейтрона туннельное расщепление резко уменьшается (на порядок величины). При этом равновесное расстояние между водородно-связанными атомами обычно увеличивается на ~ 0.02 Å. Это так называемый эффект Уббелюде,²⁷⁰ теоретическая интерпретация которого основана на предположении о сильном взаимодействии между координатой туннелирующей частицы и координатой низкочастотных колебаний водородно-связанных гетероатомов.^{3, 78} Теоретические оценки туннельных расщеплений обсуждены в разделах III.1.в и III.1.г.

Перспективным методом исследования систем с Н-связью в основном электронном состоянии представляется колебательно-вращательно-туннельная спектроскопия.²⁷¹ Однако динамику реакции ПП данным методом пока не изучали.

Большое число работ посвящено спектроскопическому исследованию ПП в нижнем синглетном электронно-возбужденном состоянии S_1 (см. обзоры^{90, 272}). Это обусловлено быстрым развитием спектральных методов с высоким временным или пространственным разрешением, основанных на применении перестраиваемых лазеров.^{42, 273, 274} Обычно исследуют большие ароматические (псевдоароматические) молекулы, содержащие одну или несколько функциональных групп, между которыми образуется внутри- или межмолекулярная Н-связь. Вид ППЭ в основном электронном состоянии S_0 Н-связи варьируется от симметричных или асимметричных двухямных до сильно асимметричных одноямных. При возбуждении в S_1 -состояние $\pi\pi^*$ -типа Н-связь обычно сохраняется, однако ее потенциал претерпевает сильные изменения.

Для систем с симметричной двухъямной ППЭ потенциальный барьер, разделяющий два минимума, обычно уменьшается вдоль эффективной координаты ПП (9-гидроксифеналенон, трополон, димер бензойной кислоты), что приводит к резкому возрастанию туннельного расщепления основного колебательного состояния.^{40, 275, 276} Этот эффект объясняется значительным сокращением расстояния между водородно-связанными атомами при электронном возбуждении и подтверждается данными *ab initio* расчетов малонового диальдегида и трополона в S_0 - и S_1 -состояниях.^{24, 277, 278}

При электронном возбуждении систем с сильно асимметричной внутримолекулярной водородной связью часто наблюдается инверсия потенциала Н-связи.²⁷² Возбуждение вызывает резкое изменение кислотно-основных свойств функциональных групп, образующих Н-связь.²⁷⁹ Процесс ПП сопровождается очень быстрой перестройкой системы двойных и ординарных связей, так что в состоянии S_1 образуется не цвиттер-ион, а «классическая» кето-форма.⁹⁰ Это подтверждается данными *ab initio* расчетов *o*-гидроксиацетофенона, 2-(2'-гидроксифенил)бензоимидазола и салициловой кислоты в S_0 - и S_1 -состояниях.^{52, 280, 281} В таких системах внутримолекулярный ПП в S_1 -состоянии обычно безбарьерный³² и может рассматриваться как процесс внутримолекулярной колебательной релаксации. Этим объясняется очень большая скорость ПП в S_1 -состоянии (более 10^{12} с⁻¹),⁹⁰ характерная для систем с водородными связями. Отсутствие Н/Д-изотопного эффекта для скорости ПП подтверждает вывод о безбарьерном характере реакции. 1,5-Дигидроксиксантрахион, по-видимому, представляет собой единственную систему с сильно асимметричной Н-связью, для которой доказано, что внутримолекулярный ПП протекает посредством туннелирования.²⁸²

Переход нескольких протонов в различных водородно-связанных комплексах в S_0 -состоянии изучали в ряде теоретических работ. Рассматривали димеры карбоновых кислот,^{43, 283–286} олигомеры фтороводорода,²⁸⁷ тетрамеры воды²⁸⁸ и метанола,²⁸⁹ смешанные димеры.¹⁹¹ Предполагалось, что в наиболее устойчивых циклических структурах реализуется синхронный механизм ПП.^{290–292} При вычислениях туннельного расщепления на основе неэмпирически рассчитанных ППЭ использовали различные динамические методы. Заметим, что значение туннельного расщепления очень чувствительно к деталям расчета. Слабые вариации ППЭ, вызванные использованием различных базисных наборов,²⁸³ или незначительные модификации метода динамического расчета²⁸⁸ могут изменить расчетное значение туннельного расщепления на два порядка. Экспериментальное определение туннельного расщепления в циклических молекулярных комплексах методами микроволновой спектроскопии затруднено из-за отсутствия у них постоянного дипольного момента. Было высказано предположение, что синхронный переход протонов в комплексах на основе метанола реализуется только в циклических структурах с четным числом молекул.²⁸⁹

г. Перенос протона в молекулярных кластерах в состояниях S_0 и S_1

Перенос протона в изолированных несимметричных комплексах 1:1 с одной водородной связью в S_0 -состоянии в газовой фазе обычно не наблюдают.^{293–296} В нейтральных комплексах слабая кислота–основание (FH:NH₃ и PhOH:NH₃) протон локализован около гетероатома «кислоты». Потенциальный профиль вдоль протонной координаты, соответствующей растяжению связи О–Н, одноямный и сильно асимметричный.^{297, 298} При увеличении силы кислоты протон смещается к основанию, а профиль остается одноямным, но становится очень пологим.²⁹⁸ Поверхность потенциальной энергии для заряженных комплексов 1:1 также имеет один минимум.^{299, 300}

Рассматривая кластеры типа ROH: X_n, где ROH — молекула «кислоты» (фенол, 1-нафтол и т.д.), а X_n — *n* молекул растворителя, взаимодействующих с «кислотой» (и между собой) посредством Н-связей, отметим, что большинство экспериментальных данных относится к электронному состоянию S_1 . В качестве растворителя обычно используют аммиак и воду. В случае X_n = (H₂O)_n для *n* от 1 до 21 ПП не был обнаружен.³⁰¹ В случае X_n = (NH₃)_n при *n* = 3 для 1-нафтола и *n* = 5 для фенола ПП в состоянии S_1 наблюдается,^{301, 302} так как аммиак является более сильным основанием, чем вода. Известно, что кластеры из нескольких молекул аммиака, например (NH₃)₅, обладают достаточно большим сродством к протону.²⁰ Таким образом, ППЭ кластеров фенола и 1-нафталина с аммиаком в состоянии S_1 может иметь два минимума.

Экспериментальные и расчетные данные позволяют сделать важный вывод о том, что существует пороговое число молекул растворителя (аммиака), начиная с которого возможен ПП,^{301–308} а адекватное описание динамики ПП требует явного рассмотрения коллективной координаты, которая описывает синхронное движение молекул, входящих в первую сольватную оболочку,^{309, 310} и обеспечивает благоприятную энергетику для протекания процесса ПП.³¹¹

2. Жидкая фаза

Структура реакционного центра (и всей реакционной системы) в жидкой фазе зависит от свойств растворителя (полярность, протоно-донорные или протоно-акцепторные свойства), концентрации реагентов, температуры и приме-

сей. Реакция ПП или ПАВ сопровождается перестройкой сольватной оболочки системы,^{312–314} что резко осложняет картину процесса на молекулярном уровне. За последние пять десятилетий накоплен огромный экспериментальный материал по реакциям в жидкой фазе, но интерпретация полученных данных является наиболее уязвимым местом большинства исследований. Основная проблема заключается в трудности экспериментального определения геометрического строения продуктов реакции в жидкой фазе. Во многих случаях строение продуктов постулируется с целью согласования экспериментальных данных и используемой модели процесса. Последняя, как правило, базируется на представлении изолированного реакционного комплекса в виде $A \cdots H \cdots B$ или на модели реакционного комплекса в полости, окруженной диэлектриком.

Таким образом, молекулярное строение растворителя, а также проблемы, связанные с наличием примесей (следы воды), противоиона, комплексообразования и т.п., обычно игнорируются при интерпретации экспериментальных данных.

а. Перенос протона между нейтральными молекулами в апротонных растворителях

В литературе используют несколько терминов применительно к ПП в органических апротонных растворителях:³¹⁵ реакции протонного обмена, процессы молекулярного обмена между комплексами с Н-связями, ион-молекулярный ПП и обратимый ПП в водородно-связанных комплексах. Последний термин представляется наиболее подходящим для описания ПП между нейтральными молекулами (см. уравнение (99)). В качестве кислот обычно рассматривают производные фенола и карбоновые кислоты, а в качестве оснований — производные пиридина, *N*-оксиды пиридина, алифатические амины. Наиболее типичные растворители — галогензамещенные углеводороды и ацетонитрил.

Перенос протона в Н-связанных комплексах, как правило, сопровождается значительным увеличением дипольного момента — до 10 Д;³¹⁶ это указывает на сильное изменение геометрического и электронного строения комплекса, которое обусловлено ПП. Изменения фиксируются методами ЯМР, ИК- и УФ-спектроскопии, а также измерениями диэлектрических свойств. Очевидно, что в системе «сильное основание–слабая кислота» равновесие практически полностью сдвинуто влево, а в системе «слабое основание–сильная кислота» — вправо. Степень смещения равновесия (99) может быть найдена графическим методом. На оси абсцисс откладывают значение

$$\Delta pK_a = pK_a(HB^+) - pK_a(АН),$$

где pK_a — сродство к протону, а на оси ординат — значение наблюдаемой величины (изменение дипольного момента,³¹⁷ химический сдвиг протона,¹³ ^{15}N в спектрах ЯМР,³¹⁸ интегральная интенсивность полосы $A \cdots H$ валентного колебания³¹⁹ или значение центра тяжести этой полосы³²⁰ и т.п.). Обычно получают S-образную кривую, точка перегиба на которой соответствует 50%-ному протеканию реакции ПП. Особенность таких зависимостей — резкое изменение спектральной характеристики в малом интервале изменения ΔpK_a . Вместо ΔpK_a можно использовать сродство к протону,³²⁰ энтальпию образования Н-связанного комплекса³²¹ и т.д. Полученные в этом случае зависимости будут иметь излом. Единой теории, объясняющей такие зависимости, нет. Было сделано предположение³²² о существовании в жидкой фазе подвижного равновесия рассматриваемого типа, однако эта гипотеза вызвала большую дискуссию. Существует мнение,³²³ что в каждом случае есть только один комплекс, в котором по мере увеличения силы основания и уменьшения

силы кислоты протон смещается от A^- к B^+ . Тем не менее в ряде случаев подвижное равновесие все же существует, поскольку в системах без ПП исследуемая зависимость вообще не имеет излома.³²⁴

Во многих публикациях равновесие (99) исследовалось методами УФ-спектроскопии.^{21, 325, 326} Показано, что в зависимости от диэлектрической постоянной растворителя³²⁷ или рН раствора³²⁸ образуются различные комплексы с Н-связями, в частности, комплекс с перенесенным протоном $A \cdots H \cdots B^+$. Полосы УФ-поглощения этих комплексов сильно различаются по частоте и интенсивности.

В большинстве упомянутых выше работ процесс ПП характеризуется на качественном уровне: фиксируется структура с перенесенным протоном и оценивается степень протекания процесса ПП. Константы равновесия процесса ПП, приводимые во многих статьях (см., например,^{317, 329}), являются феноменологическими (т.е. характеризуют сложный многостадийный процесс, детальный механизм которого неизвестен). В случае достаточно слабых кислот и оснований наиболее вероятны следующие реакции:^{330–333} димеризация карбоновых кислот или полимеризация фенолов; диссоциация структуры с перенесенным протоном на свободные ионы; самоассоциация комплексов с перенесенным протоном.

При избытке свободной кислоты или основания возможны другие побочные реакции, приводящие к образованию ионов типа $(HNB)^+$, $(АНА)^-$ и т.п.^{334–336} Обзор литературы до 1968 г. по побочным процессам, сопровождающим ПП в растворах, можно найти в главе 8 книги³³⁷.

Из сказанного выше следует, что экспериментальное определение константы скорости реакции ПП в системе сопряженная кислота–основание в апротонном растворителе в состоянии S_0 — весьма сложная задача. Количественные оценки кинетики ПП в апротонных растворителях получены в ряде последних исследований.^{338, 339} Найдено, что в реакции 2,4,6-тринитротолуола и 1,8-дiazобиккло-[5.4.0]ундец-7-ена в бензонитриле при повышении температуры от 288 до 308 К Н/Д-изотопный эффект в константе скорости изменяется от 18.3 до 14.5.³³⁸ Приведены также отношения предэкспоненциальных множителей (~ 2.5) и разности энергий активации (~ 2.1 ккал·моль⁻¹). Такие значения, по мнению авторов, указывают на туннельный механизм процесса ПП.

При изучении ПП в комплексе 2,4-дихлорфенола с триэтиламином в хлорэтано³³⁹ измерение температурной зависимости химического сдвига мостикового протона позволило установить термодинамические и кинетические характеристики процесса ПП. Сделан вывод, что в этом случае ПСЭ практически симметрична и имеет два минимума. Свободная энергия активации ПП при 195 К составляет 8.9 ккал·моль⁻¹, а тепловой эффект реакции равен 0.2 ккал·моль⁻¹. Константа скорости прямой реакции ПП равна 605 с⁻¹. Исследование концентрационной зависимости значений указанных величин в работе³³⁹ не проводилось, поэтому отнесение полученных характеристик к процессу ПП не доказано. В цитируемой работе использовали весьма высокие концентрации реагентов: 0.2 М фенола и 0.4–0.6 М амина. Известно, что при таких концентрациях лимитирующей стадией процесса является не ПП, а диссоциация высокомолекулярных агрегатов на кинетически активные компоненты (см.³⁴⁰). В дальнейшем те же авторы обнаружили существование конкурирующего процесса — образования комплекса, состоящего из двух молекул 2,4-дихлорфенола с одной молекулой триэтиламина.³³¹

Кинетика ПП в состоянии S_1 охарактеризована более полно, чем в состоянии S_0 .^{341–346} В зависимости от условий эксперимента (температура и растворитель) и природы реагентов лимитирующей стадией этой реакции могут быть

как неадиабатические переходы, так и диффузионные процессы.³⁴⁷

Ниже кратко рассмотрены результаты некоторых других работ. Методами УФ-спектроскопии исследованы Н-связанные комплексы 7-гидроксиинолина и метанола³⁴⁸ и установлено, что в состоянии S_1 комплекса 1:2 происходит ПП. Энергия активации этого процесса составляет $0.54 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$. Энергия активации «обратного» ПП в состоянии S_0 равна $4.2 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ в CH_3OH и $5.5 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ в CH_3OD .

Кинетику ПП в состоянии S_1 2-(2'-гидроксифенил)бензотиазола в апротонных неполярных растворителях исследовали методами фемтосекундной спектроскопии.^{35, 349, 350} Образование кето-формы в результате ПП подтверждено появлением полосы, соответствующей валентным колебаниям $\text{N}-\text{H}$.³⁴⁹ Характеристическое время ПП составляет 170 фс (см.³⁵). В производных 2-(2'-гидроксифенил)бензотиазола время ПП изменяется от 100 до 200 фс. Эти времена соответствуют движению протона с большой амплитудой колебаний и частотой, изменяющейся от 100 до 200 см^{-1} (см.³⁵⁰). Аналогичную технику применяли для оценки константы скорости ПП в комплексе 1-пиренол-триэтиламин в серии органических растворителей.³⁵¹ Характеристическое время было равно 1 пс и практически не зависело от полярности растворителя; замещение мостикового протона на дейтерий также слабо влияло на константу скорости.³⁵¹

Кинетику ПП в нижнем триплетном электронно-возбужденном состоянии изучали в ряде работ.^{352–355} Исследовали кето-енольную таутомерию в нижнем триплетном состоянии 2-(2'-гидроксифенил)бензотиазола в гексане.³⁵² Найдено, что наблюдаемая константа скорости ПП практически перестает зависеть от температуры ниже 70 К. Величина Н/Д-изотопного эффекта в константе скорости составляет 30 при 200 К и больше 100 при 100 К. Сделан вывод о туннельном механизме ПП.

Квантово-химические расчеты ППЭ реакции ПП в состоянии S_1 обычно проводят без явного учета растворителя. Неэмпирические расчеты высокого уровня^{278, 356} применяют при рассмотрении модельных фотохимических систем. Расчет методом CIS (см.^{357–358}) используют для расчета реальных систем с внутримолекулярным ПП (1-гидрокси-2-ацетофенон³⁵⁷) или двойным ПП (димер 7-азаиндола^{358, 359}).

Ряд кинетических данных получен для реакций синхронного перехода нескольких протонов в водородно-связанных комплексах в состоянии S_0 . Методом спектроскопии ЯМР (см.³⁶⁰) были изучены реакции протонного обмена в кластерах муравьиной кислоты и метанола в полностью дейтерированном тетрагидрофуране. Кислота и метанол образуют Н-связанные комплексы соответственно состава 1:1 и 2:1, в которых происходит синхронный переход двух или трех протонов (дейтронов). Константу скорости измеряли в температурном диапазоне от 255 до 335 К. Отклонений от линейности аррениусовских кривых не обнаружено. Значения энергии активации варьируют от 6.5 до $10 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Процесс ПП в ионе порфина³⁶¹ и двойной переход протонов в молекуле порфина³⁶² в различных апротонных растворителях также исследовали методом ЯМР. В этих системах один или два протона движутся в четырехъямном потенциале. Значения константы скорости переноса водорода, дейтерия и трития получены в широком диапазоне температур. Зависимость Аррениуса явно нелинейна. Величина кинетического Н/Д-изотопного эффекта составляет 93(34) при $T = 240 \text{ К}$ и 16.5(11.4) при $T = 298 \text{ К}$; в скобках приведены значения для молекулы порфина.

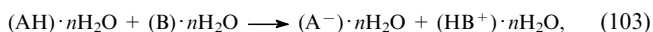
Проведены подробные исследования механизма двойного ПП в димере муравьиной кислоты в состоянии S_1 в

апротонных растворителях,³⁶³ хотя единого мнения об этом механизме пока нет.

В последнее десятилетие интенсивно изучают строение и динамику ПП в Н-комплексах типа $\text{M}-\text{H} \cdots \text{H}-\text{OR}$, где $\text{M}-\text{H}$ — гидридный лиганд типа $(\text{PMe}_3)_2(\text{CO})_2(\text{NO})\text{W}-\text{H}$, а $\text{H}-\text{OR}$ — трифторуксусная кислота.³⁶⁴ Методами низкотемпературного ЯМР и ИК-спектроскопии получена информация о кинетике ПП и барьере активации в зависимости от свойств $\text{H} \cdots \text{H}$ -комплексов, определяемых природой металла, лигандов и среды (гексан, толуол и дихлорэтан).^{365, 366}

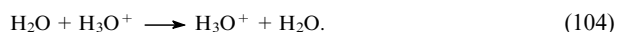
6. Перенос протона в протонных растворителях

Процесс ПП в протонных растворителях (вода, спирты и т.п.) требует специального рассмотрения, поскольку реакционный комплекс образует дополнительные Н-связи с молекулами растворителя.³¹⁴ Это приводит к усложнению ПП, а в некоторых случаях — к изменению механизма реакции. Обычно выделяют четыре типа реакций ПП в водных растворах:³⁶⁷ нейтрализация, протолиз, гидролиз и ПП в сопряженной системе кислота — основание. Первые три реакции — сложные процессы, выделение индивидуальных характеристик элементарной стадии ПП в которых не представляется возможным. Последняя реакция может быть описана схемой



где n — число молекул воды, взаимодействующих с реагирующими молекулами посредством образования Н-связей.

Большое число работ посвящено изучению явления так называемой аномально высокой подвижности протона в водных растворах. Для интерпретации полученных данных необходимо знать строение простейшего устойчивого гидрата протона. Рентгено- и нейтронографические методы, равно как и метод ЯМР, оказываются малоинформативными из-за теплового движения молекул в жидкости. Выводы о строении простейшего сольвата протона в водных растворах кислот обычно делают на основании изучения их колебательных спектров. Первоначально предполагалось, что простейший сольват протона — это ион гидроксония, H_3O^+ (см.³⁶⁸). Таким образом, ПП в водной среде можно представить как



Процесс ПП в воде, обогащенной изотопом ^{17}O , исследовали методом ЯМР в интервале температур от 288 до 348°C .^{369, 370} Константу скорости находили по уширению спектральных линий. Результаты описывали уравнением Аррениуса, в котором константа скорости ПП

$$k = 6.0 \cdot 10^{11} \exp\left(-\frac{2.4}{RT}\right) \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Таким образом, процесс ПП в воде характеризуется низкой энергией активации. Время жизни простейшего гидрата протона составляет 1 пс. (Большинство современных теоретических работ опирается на эти экспериментальные данные, см., например,³⁷¹.) Ион гидроксония действительно существует в твердых и жидких системах, если на каждый кислотный протон приходится лишь одна молекула воды.³⁶⁸ Присутствие этого иона, колебания которого активны одновременно в ИК- и рамановских спектрах, в разбавленных водных растворах кислот экспериментально не подтверждается.^{372, 373}

В ИК-спектрах всех систем, содержащих гидраты протона, наблюдается интенсивное непрерывное поглощение в области от 3500 до 800 см^{-1} (см.³⁷⁴). Работы, посвященные этому явлению, обсуждены в нескольких обзорах.^{45, 375} Согласно модели Цунделя,³⁷⁶ наиболее устойчивым ион-

молекулярным образованием, колебания которого проявляются в ИК-спектре раствора, является ион H_3O_4^+ . Особую роль в этой модели играет сверхвысокая поляризуемость водородной связи. Наличие такого свойства у фрагмента $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ постулируется. Происхождение непрерывного поглощения можно объяснить, предположив сильное взаимодействие мостикового протона со средой. Такую модель широко используют во многих теоретических и экспериментальных работах, несмотря на то, что непрерывное поглощение наблюдается в случае, когда образование иона H_3O_4^+ невозможно и эффекты сольватации сведены к минимуму (апротонный слабополярный растворитель).^{377, 378} Таким образом, непрерывное поглощение может быть обусловлено не только влиянием среды, но и внутренними свойствами ионов с симметричной водородной связью, простейшим из которых является ион H_5O_2^+ (см.³⁷⁹).

Подтвердить правильность той или иной теории в принципе могли бы ИК-спектры, рассчитанные методами МД. Однако применимость последних для моделирования спектральных свойств протона в водных растворах весьма ограничена. Длина траектории, получаемая с помощью так называемых *ab initio* МД-методов,³¹² составляет несколько пикосекунд, этого недостаточно для расчета ИК-спектра раствора.³⁸⁰ В МД-подходах, основанных на методе валентных схем, используют либо линейное приближение для дипольного момента системы,^{381, 382} либо рассчитывают колебательный спектр посредством Фурье-преобразования автокоррелятора скорости.³⁸³ Однако линейное приближение неприменимо для описания дипольного момента иона H_5O_2^+ (см.^{379, 384}), а автокоррелятор скорости был рассчитан для спектра КР этого иона.³⁸⁴

Экспериментальные данные по реакциям ПП в протонных растворителях можно найти в обзорах^{385, 386}. Среди неводных растворителей широко использовался метанол, позволяющий измерять константу скорости ПП в широком температурном интервале — от -97 до 64°C .³⁸⁷ Методом спектроскопии ЯМР³⁸⁸ была изучена реакция двойного переноса ПП в системе $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+ + \text{CH}_3\text{OH} + \text{N}(\text{CH}_3)_3$ в метаноле. Найдено, что энергия активации понижается при увеличении температуры — от $3.8 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ при -97.8°C до $2.2 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ при 25°C ; предложен туннельный механизм двойного ПП.

Влияние растворителя на ПП можно учесть, используя вариационную теорию ПС (см. раздел III.1.6), численное моделирование методами МД или Монте-Карло (см. раздел III.2.6), модели в рамках континуального описания среды (см. раздел III.3) или различные квантово-классические методы (см. раздел III.4). Методы МД успешно применяли для описания ПП в кислотно-основных равновесиях¹⁹⁹ и в модельных системах,²³¹ имитирующих процессы ионизации HCl в воде³⁸⁹ и гидролиз эфиров.²²⁷ Методы самосогласованного реактивного поля применяли при моделировании динамики ПП в системах с сильными водородными связями²²³ и в аминокислотах.²²⁴ Комбинированные (гибридные) подходы использовали для описания сольватации гидроксид-иона,³⁹⁰ при моделировании ПП в системах с сильными водородными связями²³² и при расчете барьеров реакции ПП в воде.³⁹¹

в. Перенос атома водорода в жидкостях

Существует большое число реакций с ПАВ в жидкостях. В частности, ПАВ лимитирует обрыв цепей в реакциях окисления органических соединений в жидкой фазе.³⁹² Систематизированные сводки данных по константам скоростей ПАВ, влиянию Н/Д-изотопного эффекта на эти константы и обсуждение указанных данных можно найти в монографиях и обзорах (см., например,^{393–395}), хотя обычно на основе

экспериментальных данных нельзя сделать однозначный вывод о величине туннельного эффекта, поскольку нет достоверных сведений о температурной зависимости Н/Д-изотопного эффекта для констант скорости ПАВ.

Перенос атома водорода на первой стадии реакции окисления 4*a*,4*b*-дигидрофенантрена молекулярным кислородом в 2,2,4-триметилпентане исследовали при $T = 191 - 263 \text{ K}$ (см.³⁹⁶). Аррениусовская кривая в этом случае заметно нелинейна. Экспериментальная величина Н/Д-изотопного эффекта в константе скорости составляет 95 при 242 K (см.³⁹⁶). Аррениусовские параметры были найдены также для бимолекулярной реакции отрыва атома водорода от метанола в водных растворах в интервале температур от 283 до 359 K .³⁹⁷ Соответствующая энергия активации составляла $30 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, а наблюдаемая константа скорости при 25°C — $2.8 \cdot 10^6 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$. Сопоставление с данными для газозависимых реакций²⁵⁹ показывает, что взаимодействие с растворителем приводит к небольшому ($\sim 25\%$) ускорению реакции.

Много данных накоплено для внутримолекулярного ПАВ.³⁹⁸ В большинстве случаев экспериментальные значения кинетического изотопного эффекта не превышают 3 (см.³⁹⁸). Достаточно подробно охарактеризован процесс внутримолекулярного ПАВ при изомеризации арильных радикалов с объемными пространственными заместителями.^{399, 400} Реакция изомеризации 2,4,6-три-*tert*-бутилфенила в 3,5-ди-*tert*-бутилнеофенил в циклопропане изучали методом ЭПР в интервале температур от 113 до 247 K . Найдено, что из-за стерических затруднений отрыв водорода от молекулы растворителя практически невозможен. Процесс ПАВ происходит через пятичленное циклическое ПС. Аррениусовская кривая для переноса атома водорода и дейтерия сильно нелинейна. Экспериментальное значение Н/Д-изотопного эффекта в константе скорости изменяется от 80 при 250 K до $13\,000$ при 120 K .

При теоретическом рассмотрении реакций ПАВ в жидкой фазе используют различные подходы. Вариационную теорию ПС успешно применяют для расчета температурных зависимостей константы скорости реакций, Н/Д-изотопного эффекта, процесса присоединения атома водорода к бензолу⁴⁰¹ и отрыва атома водорода от метанола⁴⁰² в водных растворах. Эмпирические модели реакций радикального отрыва водорода^{403, 404} используют для систематизации результатов анализа экспериментальных констант скоростей и энергий активации для реакций ПАВ.

г. Перенос протона в ион-молекулярных реакциях в жидкой среде

В результате реакции ПП образуются системы с высокой реакционной способностью — карбанионы, карбокатионы, карбены, илиды и т.д. Поэтому ион-молекулярные реакции с ПП играют важную роль в органической химии.^{405, 406} Константы скорости и константы равновесия таких реакций определяются разнообразными факторами: пространственным и электронным строением реагентов, их концентрацией, природой растворителя и катализатора и т.д. Прямой подход к проблеме установления связи между строением и реакционной способностью с использованием методов квантовой химии и статистической физики редко применяется для сложных органических реагентов. Как правило, используют методы физической органической химии.^{337, 405–407} На этом уровне механизмы химических реакций рассматривают на основе эмпирических и полуэмпирических правил. Последним можно придать количественную форму в виде принципа линейной зависимости свободных энергий.³³⁷ Интерпретацию получаемых результатов можно упростить, если рассматривать так называемые внутренние барьеры (т.е.

барьеры для симметричных реакций²⁶⁾ и внутренние константы скорости ПП в ион-молекулярных реакциях.^{408, 409} С кинетической точки зрения такая ситуация реализуется в случае, когда скорости прямой и обратной реакций равны, а с термодинамической, — когда тепловой эффект реакции равен нулю независимо от температуры и давления. Использование внутренних констант скоростей позволяет отделить термодинамические эффекты от чисто кинетических.

Чаще всего исследуют зависимость значения константы скорости ПП от природы растворителя, заместителей и силы основания.^{410–413} В случае ПП в карбоновых кислотах это дает возможность детально охарактеризовать относительные значения вкладов резонансного и индуктивного эффектов и природы растворителя в повышение СН-кислотности.^{411, 413} Для реакций ПП с участием катион-радикалов часто получают отрицательные значения энергии активации и значение Н/Д-изотопных эффектов в константе скорости меньше единицы.⁴¹² Это указывает на существование механизмов, альтернативных реакции прямого ПП от катион-радикала к основанию. Удалось оценить значение Н/Д-изотопного эффекта в константе скорости ПП для реакции между различными метилареновыми катион-радикалами и пиридиновыми основаниями в дихлорэтаноле.⁴¹⁴ В зависимости от структуры реагентов оно варьирует от 31 до 47. В цитируемых работах значения констант скоростей обычно определяли при комнатной температуре.

Большое число экспериментальных работ посвящено исследованию реакции ПП от нитроалканов к анионам различных оснований.⁴¹⁵ Обычно эти реакции исследуют спектрофотометрическими методами, поскольку анионы, образующиеся в результате реакции, характеризуются интенсивными полосами поглощения в видимой области спектра. Исследован ПП от 1-нитро-1-(4-нитрофенил)этана к гидроксил-иону. В качестве растворителя использовали водно-ацетонитрильную смесь. Найдено, что реакция имеет две стадии, процесс ПП наблюдается на второй стадии, которая протекает по мономолекулярному механизму (необратимый распад «кинетически важного» интермедиата). Кинетика ПП детально исследована в диапазоне температур от 289 до 319 К. Константа скорости ПП (289 К) составила 11.5 с^{-1} , первичный изотопный эффект равен 26. При повышении температуры до 319 К значение последней величины уменьшается до 16.9. Также оценены разности энергий активации и отношения значений предэкспоненциальных множителей для процессов ПП и переноса дейтерия.⁴¹⁵ По мнению авторов, полученные данные однозначно указывают на туннельный механизм реакции ПП.

д. Сопряженный перенос электрона и протона

Сопряженный перенос электрона и протона может протекать в электронно-возбужденных состояниях органических молекул, содержащих две функциональные группы (например, 6-гидроксихинолин) и находящихся в водных растворах кислот или оснований;⁴¹⁶ в донорно-акцепторных парах типа $\text{Ru}(\text{бипиридин})_3^{2+}$ – 3,5-динитробензол;⁴¹⁷ в комплексах рутения на поликристаллическом золотом электроде;⁴¹⁸ в триадах, состоящих из молекул каротеноида – порфирина – хинона;⁴¹⁹ в протеинах;⁴²⁰ в фотоактивных центрах бактерий.⁴²¹

Рассматриваемая реакция происходит в сложной системе, включающей акцептор электрона и протона (Ас), несколько Н-связей и гетероатомов со свободной электронной парой и донор протона (Н-Др). Ее механизм включает несколько последовательных стадий:⁴²² 1 — перенос электрона на Ас и образование анион-радикала, обладающего высоким сродством к протону; 2 — образование ковалентной связи между анион-радикалом Ас^- и протоном, связанным с Ас; 3 —

перестройку системы водородных связей, приводящую к отрыву протона от донора Н-Др и образованию аниона Др^- ; 4 — восстановление Др^- до Др ; 5 — обратный процесс перестройки системы водородных связей, приводящий к образованию исходных форм Ас и Н-Др.

Центральным моментом этой схемы является резкое усиление протонно-акцепторных свойств молекулы (функциональной группы) Ас и протонно-донорных свойств молекулы (функциональной группы) Н-Др при их окислении. Лимитирующей стадией реакции является перенос электрона;⁴¹⁷ тем не менее константа скорости изменяется при замещении мостиковых атомов Н на Д в донорно-акцепторных парах типа $\text{Ru}(\text{бипиридин})_3^{2+}$ – 3,5-динитробензол.⁴¹⁷ Экспериментальное значение влияния Н/Д-изотопного эффекта на константу скорости переноса электрона варьируется от 1.34 до 1.7 (см.⁴¹⁷).

Теория этих реакций рассмотрена в разделе III.3.г, там же даны ключевые ссылки на расчетные работы.

е. Процессы переноса протона и атома водорода в биологически активных соединениях

Реакции ПП, ПАВ и переноса гидрид-иона лежат в основе большого числа процессов, протекающих в биологически активных соединениях.

Во-первых, перенос протона играет ключевую роль в биоэнергетике,⁴²³ изучающей механизмы превращения энергии в окислительно-восстановительных процессах в живых организмах. Основу современных воззрений в этой области составляет «хемиосмотическая теория», предполагающая наличие разности электрохимических потенциалов («протонного градиента») в протеиновых комплексах^{424, 425} и в цитохром С-оксидазе.^{426, 427} Процесс ПП через мембраны протекает против протонного градиента, причем толщина биологических мембран обычно составляет 40–60 Å (см.⁴²⁵).

Во-вторых, процессы переноса протона и гидрид-иона являются ключевыми стадиями в одной из наиболее универсальных реакций биологического окисления — дегидрирования спирта до кетона или альдегида.^{428, 429} Процесс катализируется ферментами дегидрогеназами. Это — димеры или тетрамеры, построенные из субъединиц с молекулярной массой 20 000–40 000. Удаляемые атомы водорода (или гидрид-иона и протона) перемещаются на водород-переносящие коферменты, например на никотинамидаденин-нуклеотид и др. Механизм этого процесса до конца не изучен.⁴³⁰

В-третьих, большое число работ посвящено исследованию роли сильных (коротких) водородных связей в реакциях, катализируемых различными ферментами.¹³ Предполагается, что такие водородные связи стабилизируют интермедиаты и(или) структуры переходных состояний в рассматриваемых реакциях.¹⁴ На ППЭ таких Н-связей две ямы разделены очень низким барьером ($\sim 2 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$).¹⁵

Детальное описание термодинамики и кинетики ПП и переноса гидрид-иона в двух первых типах перечисленных выше процессов отсутствует. Поэтому представляют большой интерес кинетические исследования реакции ПАВ в ферментах.⁴³¹ Разрыв связи С–Н, катализируемый ферментами, детально исследован в работах^{432–433}. Особенностью этой реакции является очень большой кинетический Н/Д-изотопный эффект, значение которого варьирует от 17 (см.⁴³⁴) до 56 (см.⁴³²). Перенос атома водорода в рассматриваемых системах является лимитирующей стадией сложного процесса окисления связи С–Н,⁴³⁴ причем значения константы скорости ПАВ изменяются от нескольких единиц до нескольких сотен обратных секунд. Исследование температурной зависимости констант скоростей для Н и Д позволило оценить значения энергии активации, которые могут дости-

гать $24.5 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ (см.⁴³³), и предэкспоненциальный множитель. По мнению авторов цитируемых статей, экспериментальные данные свидетельствуют о том, что ПАВ протекает по туннельному механизму.

Обширная литература посвящена теоретическому изучению реакций ПП и ПАВ в ферментативных системах. Чтобы дать общее представление о методах и подходах, применяемых в этой весьма специфической области, кратко упомянем результаты нескольких новейших исследований. Широко используют гибридные подходы,^{435–437} в которых комбинируют квантово-химические расчеты ППЭ в моделях реакционных центров с учетом влияния окружения и методы МД или молекулярной механики. Изучено окисление фермента цитохром P450eryF,⁴³⁵ причем туннелирование протона описано как одномерный процесс (см. раздел III.1.а). Константа скорости ПАВ для трех модельных ферментативных реакций рассчитана методом вариационной теории переходного состояния,⁴³⁶ вычисленная величина Н/Д-изотопного эффекта для константы скорости удовлетворительно согласуется с экспериментом. Получены энергетические профили ПП для реакции гидролиза пептидных связей модельным ферментом.⁴³⁷ Феноменологические модели использованы для описания ПП сквозь биологические мембраны.⁴³⁸

3. Твердое тело

Туннельный механизм реакций ПП и ПАВ в твердом теле экспериментально доказан для относительно небольшого числа систем. Эти процессы включают в себя как межмолекулярные, так и внутримолекулярные реакции, протекающие в молекулярных кристаллах и в стеклах. Опубликовано несколько обзоров с анализом полученных результатов.^{99, 157, 439–442} Вывод о туннельном механизме изученных реакций основывается на трех фактах:

- в широком диапазоне температур экспериментальная температурная зависимость константы скорости реакции k отклоняется от аррениусовской, причем аррениусовская (т.е. линейная зависимость $\lg k$ от обратной температуры) наблюдается при достаточно высоких температурах;

- наблюдается большая величина Н/Д-изотопного эффекта для констант скоростей ПП и ПАВ;

- константы скорости при достаточно низких температурах выходят на плато.

а. Реакции переноса протона

Процессы внутримолекулярного ПП в молекулярных кристаллах производных 9-гидроксифеналена исследовались методами ИК-спектроскопии.^{443, 444} При 5 К у 5-бром- и 5-иод-9-гидроксифеналена в ИК-спектре наблюдаются интенсивные полосы при 83 и 68 см^{-1} соответственно. Эти полосы исчезают при замещении мостикового протона на дейтерий. По мнению авторов статей^{443, 444}, данные полосы соответствуют туннельному расщеплению основного колебательного состояния в недеитерированных молекулах.

Перенос протона в димерах карбоновых кислот в твердом состоянии часто резко отличается от аналогичных процессов в газовой фазе и в растворах. Причиной является эффект кристаллического поля, приводящий к асимметрии ПСЭ вдоль координаты ПП для фрагмента $\text{O}—\text{H}\cdots\text{O}$, в противоположность симметричной ПСЭ в газовой фазе.^{73, 74} В случае молекулярного кристалла димера бензойной кислоты асимметрия составляет 35 см^{-1} для недеитерированной формы и 108 см^{-1} для дейтерированной.²³⁶ Переход к кристаллам, допированным молекулами красителя, позволяет свести эффекты кристаллического поля к минимуму.⁴⁴⁵ Двойной переход протонов в кристаллах димера бензойной кислоты исследовали методами оптической спектроско-

пии,⁴⁴⁶ ЯМР^{73, 74} и квазиупругого рассеяния нейтронов^{446, 447} в широком диапазоне температур. Экспериментально установлен факт резкого возрастания скорости перехода протона при возбуждении определенных низкочастотных колебаний.⁷³ Показано, что адекватная интерпретация экспериментальных данных (продольное время ЯМР-релаксации) возможна только при использовании как минимум двумерных ПСЭ.⁷⁴

Ряд данных по динамике ПП получен методом неупругого рассеяния нейтронов для различных кристаллов с внутри- и межмолекулярными водородными связями.^{448–454} Для ПП в кристаллах *N*-метилацетамида (этот процесс является прототипом ПП в пептидах) предложены альтернативные модели водородной связи $\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$: ионная^{448, 449} и нейтральная.^{451, 452, 454} Мотивы их выбора не анализируются и остаются неясными.

б. Реакции переноса атома водорода

По-видимому, впервые туннельный механизм реакции ПАВ в твердом теле был экспериментально обнаружен в работе⁴⁵⁵ при изучении кинетики отрыва атома водорода метильными радикалами в кристаллическом метилизоционате методом ЭПР в интервале температур от 77 до 125 К. Аррениусовская зависимость для соответствующей константы скорости нелинейна. Наблюдаемая энергия активации для реакции ПАВ составила 1.4 $\text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ при 77 К и возросла до 4.5 $\text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ при 120 К. Величина изотопного эффекта для константы скорости при 110 К превышает 1000. Более точного значения получить не удалось, поскольку скорость отрыва атома дейтерия в указанном диапазоне температур была слишком мала для измерения методом ЭПР. Позже экспериментально обнаружен низкотемпературный предел скорости реакции ПАВ.⁴⁵⁶ Методом ЭПР изучали реакцию отрыва атома водорода от молекулы метилового спирта (в стеклах) метильным радикалом в интервале температур от 15 до 89 К. Показано, что при 40 К достигается низкотемпературное плато. Аналогичные результаты получены при изучении отрыва атома водорода метильным радикалом от молекулы ацетонитрила,⁴⁵⁷ метилового спирта⁴⁵⁸ и др.^{399, 400, 459}

Большой набор экспериментальных данных по константе скорости и Н/Д-изотопному эффекту для нее в диапазоне температур от 1.4 до 300 К и давлений от 1 до 30 атм получен для реакции ПАВ в молекулярных кристаллах флуорена, допированных молекулами акридина.¹⁵³ В нижнем триплетном электронно-возбужденном состоянии примеси акридина атом водорода отрывается от ближайшей молекулы флуорена и переходит к атому азота акридина. Характерной чертой этой реакции является наличие нескольких низкочастотных (внутри- и межмолекулярных) мод, возбуждение которых приводит к ускорению реакции ПАВ. Этот вывод основан на исследованиях спектров КР указанных кристаллов при разных температурах.¹⁵⁴ Для рассматриваемой реакции опубликованы расчеты ППЭ,⁴⁶⁰ в том числе с явным учетом кристаллического окружения.²¹⁶ (Интерпретация температурной зависимости константы скорости¹⁵² обсуждена в разделе II.4.в.)

Обзор написан при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 02-03-33049, № 00-15-97295, № 02-03-07029-АНО), РФФИ – ИНТАС (проект № 97-03-71049).

V. Приложение I. Обобщенное уравнение Ланжевена

Для стохастической переменной x , отвечающей осциллятору с массой m_x , частотой ω_x и силовой постоянной $\mu_x = m_x \omega_x^2$,

обобщенное уравнение Ланжевена (ОУЛ) записывается в виде^{55, 56, 132, 461}

$$m_x \ddot{x} + \int_0^t \beta(t-\tau) \dot{x}(\tau) d\tau + \mu_x x = \text{GRF}, \quad (\text{I.1})$$

где GRF — гауссова случайная сила, зависящая от времени. Из-за наличия диссипативного интегрального члена динамика координаты $x(t)$ в момент t определяется ее предшествующей эволюцией за период $(0, t)$. Такие уравнения называют уравнениями с памятью или немарковскими. Функция $\beta(\tau)$ называется ядром памяти. Регулярная сила $\mu_x x$ линеаризована; в результате уравнение (I.1) описывает гармонический осциллятор в среде. Линеаризация силы не обязательна; если соответствующий потенциал $U(x)$ не квадратичен, используется сила $(-\partial U/\partial x)$. Обобщенное уравнение Ланжевена с двухъямным потенциалом соответствует уравнению Крамерса (13) и переходит в него, если $\beta(t-\tau) = \gamma \delta(t-\tau)$. Этот частный случай называется локальным, или марковским, пределом. Уравнение (I.1) можно записать в альтернативной форме:

$$m_x \ddot{x} + \int_0^t \phi(t-\tau) x(\tau) d\tau + \bar{\mu}_x x = \text{GRF}, \quad (\text{I.2})$$

с перенормированной силовой постоянной

$$\bar{\mu}_x = \mu_x + \beta(\tau=0).$$

В уравнении I.2 диссипативная сила зависит от координаты, а не от скорости. Ядра памяти $\beta(\tau)$ и $\phi(\tau)$ связаны соотношением

$$\beta(\tau) = \int_0^t \phi(\tau') d\tau'. \quad (\text{I.3})$$

Важное значение в теории ОУЛ имеет преобразование Фурье — Лапласа^{462, 463}

$$\phi(\omega) = \int_0^\infty \exp(i\omega t) \phi(t) dt = \phi_1(\omega) + i\phi_2(\omega), \quad (\text{I.4})$$

где функция $\phi(\omega)$ комплексная, ее действительная ($\phi_1(\omega)$) и мнимая ($\phi_2(\omega)$) компоненты являются соответственно четной и нечетной функциями частоты.

В стационарном режиме среднее значение $\bar{x} = \langle x \rangle_T$ постоянно. Здесь $\langle \dots \rangle_T$ означает усреднение по равновесному ансамблю с температурой T . Корреляционная функция координаты x является флуктуационным термическим средним

$$C(t) = \langle [x(0) - \bar{x}] [x(t) - \bar{x}] \rangle_T. \quad (\text{I.5})$$

При $t = 0$ получаем статистическое распределение случайной переменной x с дисперсией $D[x] = C(t=0)$. Преобразование Фурье функции $C(t)$

$$C(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(i\omega t) C(t) dt \quad (\text{I.6})$$

связано с мнимой частью Фурье-образа ядра памяти соотношением

$$C(\omega) = \hbar \phi_2(\omega) \text{cth} \frac{\hbar \omega}{2k_B T}. \quad (\text{I.7})$$

Это соотношение называется флуктуационно-диссипативной теоремой (ФДТ).^{132, 461–463} Формула (I.7) справедлива для квантовых систем, и область ее применимости шире, чем область применимости классического ОУЛ (I.2). В классическом пределе ($\hbar \omega / k_B T \ll 1$) уравнение (I.7) принимает форму

$$C(\omega) = \frac{2k_B T}{\omega} \phi_2(\omega). \quad (\text{I.8})$$

Поскольку функцию $C(t)$ можно рассчитать методами молекулярной динамики, формулы (I.7) и (I.8) открывают путь к микроскопическому расчету основных параметров ОУЛ. Согласно теории КГХ для ОУЛ с двухъямным потенциалом $U(x)$, который имеет барьер с высотой $U^\ddagger$, справедливо следующее приближенное выражение для константы скорости реакции^{55, 60, 464–469}

$$k_{\text{КГХ}} = \frac{\Omega}{2\pi} \sqrt{\frac{\mu_x}{\mu^\ddagger}} \exp \left[-\frac{U^\ddagger}{k_B T} \right]. \quad (\text{I.9})$$

Здесь Ω — распадная частота, которая определяется характеристическим уравнением

$$-m_x \Omega^2 + \phi(\Omega) + [\mu^\ddagger - \phi(\omega=0)] = 0, \quad (\text{I.10})$$

$$\mu^\ddagger = m_x (\omega^\ddagger)^2,$$

$$\mu_x = m_x \omega_x^2.$$

Функция $\phi(\omega)$ определена в уравнении (I.4), она действительна при $\omega = 0$. Величины μ_x и $\mu^\ddagger$ являются силовыми постоянными на дне ямы реагентов и на вершине барьера; на барьере силовая постоянная отрицательна и величина $\mu^\ddagger$ определена как ее абсолютное значение. В частном случае, когда ядро памяти $\beta(\tau)$ пропорционально дельта-функции (марковский предел), выражения (I.9), (I.10) приводят к уравнениям (11) и (14) для константы скорости. Существует многомодовое обобщение теории КГХ.^{55, 60, 464–469} Его применение упомянуто в разделе III.3.а.

VI. Приложение II. Спектральная плотность

В линейном приближении коллективная координата среды, которая взаимодействует с координатой реакционной подсистемы, представляет собой линейную комбинацию

$$Q = \sum_v C_v Q_v, \quad (\text{II.1})$$

где Q_v — моды среды, отвечающие массам m_v и частотам ω_v . Координате Q соответствует спектральная плотность^{96, 131}

$$J(\omega) = \frac{\pi}{2} \sum_v \frac{C_v^2}{m_v \omega_v} \delta(\omega - \omega_v). \quad (\text{II.2})$$

Эту формулу можно использовать для вычисления сумм по модам среды, содержащих коэффициенты C_v^2 . Она эквивалентна правилу сумм:

$$\frac{2}{\pi} \int J(\omega) F(\omega) d\omega = \sum_v \frac{C_v^2}{m_v \omega_v} F(\omega_v), \quad (\text{II.3})$$

где $F(\omega)$ — произвольная (достаточно гладкая) функция. Комбинация, стоящая в правой части, часто встречается в приложениях (см. формулу (69)). Используя правило сумм, можно перейти от дискретного (более простого и очевидного) к континуальному (более удобному при вычислениях и преобразованиях) описанию координат среды.

Распространена также иная формулировка. Рассмотрим «химическую» переменную x , взаимодействующую с модами среды по билинейному закону. Потенциал взаимодействия

$$h_{xQ} = \text{const } x Q = x \sum_v \bar{C}_v Q_v. \quad (\text{II.4})$$

Здесь const имеет размерность силовой постоянной:

$$\bar{C}_v = \text{const } C_v.$$

В этом случае определяют^{96, 131} спектральную плотность $\bar{J}(\omega)$

$$\bar{J}(\omega) = \frac{\pi}{2} \sum_v \frac{\bar{C}_v^2}{m_v \omega_v} \delta(\omega - \omega_v) = \text{const}^2 J(\omega), \quad (\text{II.5})$$

для которой правило сумм получается из (II.3) заменой C_v на C_v и J на $\bar{J}$.

Функция $J(\omega)$ часто задается параметрически. Она должна исчезать ($J = 0$) при $\omega = 0$ и быстро затухать на частотах, превышающих некоторое критическое значение ω_∞ . Типичное представление для неполярных сред

$$J(\omega) = J_0 \left(\frac{\omega}{\omega_\infty} \right)^n \exp \left(- \frac{\omega}{\omega_\infty} \right). \quad (\text{II.6})$$

Показатель n обычно равен 1 при рассмотрении процессов в неупорядоченных средах (жидкостях). В трехмерных молекулярных кристаллах формула (II.6) соответствует фоновому спектру дебаевского типа, причем $n = 2$. Обрезающая спектр частота ω_∞ в кристалле соответствует дебаевской частоте.⁴⁶² В аналогичном представлении для $\bar{J}(\omega)$ изменяется постоянный множитель J_0 .

Спектральная плотность тесно связана с классическим обобщенным уравнением Ланжевена, которое в случае взаимодействия (II.4) описывает кинетику релаксации коллективной переменной x . Для ОУЛ в форме (I.2) основной результат заключается в том, что

$$\bar{J}(\omega) = -\phi_2(\omega), \quad (\text{II.7})$$

где $\phi_2(\omega)$ — мнимая компонента ядра памяти (см. уравнение (I.4)). Он позволяет вычислять спектральную плотность для микроскопических моделей среды методами МД, поскольку согласно ФДТ (I.7), (I.8) функция $\phi_2(\omega)$ может быть определена по рассчитанной корреляционной функции $C(t)$ (I.5).

Литература

1. S.Scheiner. *Acc. Chem. Res.*, **18**, 174 (1985)
2. G.A.Sim, J.M.Robertson, T.H.Goodwin. *Acta Crystallogr.*, **8**, 157 (1955)
3. N.D.Sokolov, M.V.Vener, V.A.Savel'ev. *J. Mol. Struct.*, **177**, 93 (1988)
4. E.D.Stevens. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **34**, 544 (1978)
5. J.Florian, B.G.Johnson. *J. Phys. Chem.*, **99**, 5899 (1995)
6. T.J.Zielinski, R.A.Poirier. *J. Comput. Chem.*, **5**, 466 (1984)
7. O.Knop, K.N.Rankin, R.J.Boyd. *J. Phys. Chem. A*, **105**, 6552 (2001)
8. S.Gronert. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 10258 (1993)
9. W.Siebrand, T.A.Wildman, M.Z.Zgierski. *Chem. Phys. Lett.*, **98**, 108 (1983)
10. H.Tachikawa, N.Hokari, H.Yoshida. *J. Phys. Chem.*, **97**, 10035 (1993)
11. S.Scheiner. In *Hydrogen Bonding. A Theoretical Perspective*. Oxford University Press, New York, 1997. Ch. 6.3
12. J.Emsley. *Struct. Bonding*, **57**, 147 (1984)
13. C.L.Perrin, J.B.Nielson. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **48**, 511 (1997)
14. C.S.Cassidy, J.Lin, P.A.Frey. *Biochemistry*, **36**, 4576 (1997)
15. B.Schiott, B.B.Iversen, G.K.H.Madsen, F.K.Larsen, T.C.Bruice. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **95**, 12799 (1998)
16. M.J.Frisch, A.C.Scheiner, H.F.Schaefer, J.S.Binkley. *J. Chem. Phys.*, **82**, 4194 (1985)
17. L.Jaroszewski, B.Lesny, J.J.Tanner, J.A.McCammon. *Chem. Phys. Lett.*, **175**, 282 (1990)
18. A.Camerman, D.Mastropaolo, N.Camerman. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 1584 (1983)
19. J.J.Dannenberg, R.Rios. *J. Phys. Chem.*, **98**, 6714 (1994)
20. O.Cheshnovsky, S.Leutwyler. *J. Chem. Phys.*, **88**, 4127 (1988)
21. Th.Zeegers-Huyskens, P.Huyskens. In *Molecular Interactions. Vol. 2*. (Eds H.Ratajczak, W.J.Orville-Thomas). Wiley, New York, 1981. P. 1
22. T.Carrington, W.H.Miller. *J. Chem. Phys.*, **84**, 4364 (1986)
23. N.Shida, P.F.Barbara, J.Almlöf. *J. Chem. Phys.*, **91**, 4061 (1989)
24. M.V.Vener, S.Scheiner, N.D.Sokolov. *J. Chem. Phys.*, **101**, 9755 (1994)
25. R.A.Marcus. *J. Phys. Chem.*, **72**, 4249 (1968)
26. P.M.Kiefer, J.T.Hynes. *J. Phys. Chem. A*, **106**, 1850 (2002)
27. D.Borgis, S.Lee, J.T.Hynes. *Chem. Phys. Lett.*, **162**, 19 (1989)
28. D.Borgis, J.T.Hynes. In *The Enzyme Catalysis Process*. (Eds A.Cooper, J.Houben, L.Chien). Plenum, New York, 1989. P. 293
29. D.Borgis, G.Tarjus, H.Azzouz. *J. Chem. Phys.*, **97**, 1390 (1992)
30. D.Borgis, J.T.Hynes. *Chem. Phys.*, **170**, 315 (1993)
31. A.M.Kuznetsov, J.Ulstrup. *Chem. Phys.*, **188**, 131 (1994)
32. J.L.Herek, S.Pedersen, L.Banares, A.H.Zewail. *J. Chem. Phys.*, **97**, 9046 (1992)
33. S.Lochbrunner, A.J.Wurzer, E.Riedle. *J. Chem. Phys.*, **112**, 10699 (2000)
34. S.Y.Arzhantsev, S.Takeuchi, T.Tahara. *Chem. Phys. Lett.*, **330**, 83 (2000)
35. F.Laermer, T.Elsaesser, W.Kaiser. *Chem. Phys. Lett.*, **148**, 119 (1988)
36. C.C.Costain, G.P.Srivastava. *J. Chem. Phys.*, **41**, 1620 (1964)
37. S.L.Baughcum, R.W.Duerst, W.F.Rowe, Z.Smith, E.B.Wilson. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 6296 (1981)
38. K.Tanaka, H.Honjo, T.Tanaka, H.Kohguchi, Y.Ososhima, Y.Endo. *J. Chem. Phys.*, **110**, 1969 (1999)
39. K.Fuke, K.Kaya. *J. Phys. Chem.*, **93**, 614 (1989)
40. H.Sekiya, Y.Nagashima, Y.Nishimura. *J. Chem. Phys.*, **92**, 5761 (1990)
41. H.Sekiya, Y.Nagashima, T.Tsuji, Y.Nishimura, A.Mori, H.Takeshita. *J. Phys. Chem.*, **95**, 10311 (1991)
42. K.Nishi, H.Sekiya, H.Kawakami, A.Mori, Y.Nishimura. *J. Chem. Phys.*, **111**, 3961 (1999)
43. N.Shida, P.F.Barbara, J.Almlöf. *J. Chem. Phys.*, **94**, 3633 (1991)
44. G.Zundel. In *The Hydrogen Bond. Recent Developments in Theory and Experiments. Vol. 2*. (Eds P.Schuster, G.Zundel, C.Sandorfy). North-Holland, Amsterdam, 1976. P. 681
45. G.Zundel. *Adv. Chem. Phys.*, **111**, 1 (2000)
46. N.Rougeau, C.Kubash. *Chem. Phys. Lett.*, **299**, 120 (1999)
47. N.D.Sokolov, V.A.Savel'ev. *Chem. Phys.*, **181**, 305 (1994)
48. S.A.Barton, W.R.Thorson. *J. Chem. Phys.*, **71**, 4263 (1979)
49. J.Manz, R.Meyer, E.Pollak, J.Römelt, H.H.R.Schor. *Chem. Phys.*, **83**, 333 (1984)
50. V.Spirko, G.H.F.Diercksen, A.J.Sadlej, M.Urban. *Chem. Phys. Lett.*, **161**, 519 (1989)
51. V.C.Epa, W.R.Thorson. *J. Chem. Phys.*, **92**, 473 (1990)
52. M.V.Vener, S.Scheiner. *J. Phys. Chem.*, **99**, 642 (1995)
53. A.Rabold, R.Bauer, G.Zundel. *J. Phys. Chem.*, **99**, 1889 (1995)
54. H.A.Kramers. *Physica (Utrecht)*, **7**, 284 (1940)
55. P.Hänggi, P.Talkner, M.Borcover. *Rev. Mod. Phys.*, **62**, 251 (1990)
56. R.F.Grote, G.T.Hynes. *J. Chem. Phys.*, **73**, 2715 (1980)
57. Ю.И.Дахновский, А.А.Овчинников. *Хим. физика*, **5**, 36 (1986)
58. Y.I.Dakhnovskii, A.A.Ovchinnikov. *Mol. Phys.*, **58**, 237 (1986)
59. E.Pollak. *J. Chem. Phys.*, **85**, 865 (1986)
60. E.Pollak. In *Dynamics of Molecules and Chemical Reactions*. (Eds R.E.Wyatt, J.Z.H.Zhang). Marcel Dekker, New York, 1996. P. 617
61. D.Chandler. *Introduction to Modern Statistical Mechanics*. Oxford University Press, New York, 1987
62. J.T.Hynes. In *Theory of Chemical Reaction Dynamics. Vol. 14*. (Ed. M.Baer). CRC Press, Boca Raton, FL, 1985. P. 171
63. A.Staib, D.Borgis, J.T.Hynes. *J. Chem. Phys.*, **102**, 2487 (1995)
64. M.V.Basilevsky, A.V.Soudackov, M.V.Vener. *Chem. Phys.*, **200**, 87 (1995)
65. M.V.Basilevsky, M.V.Vener, G.V.Davidovich, A.V.Soudackov. *Chem. Phys.*, **208**, 267 (1996)
66. D.F.Calef, P.G.Wolynes. *J. Phys. Chem.*, **87**, 3387 (1983)

67. J.T.Hynes. *J. Phys. Chem.*, **90**, 3701 (1986)
68. I.Rips, J.Jortner. *J. Chem. Phys.*, **87**, 6513 (1987)
69. M.V.Vener, I.V.Rostov, A.V.Soudackov, M.V.Basilevsky. *Chem. Phys.*, **254**, 249 (2000)
70. E.A.Pshenichnov, N.D.Sokolov. *Int. J. Quantum Chem.*, **1**, 855 (1967)
71. A.Sarai. *J. Chem. Phys.*, **76**, 5554 (1982)
72. S.Okuyama, D.W.Oxtoby. *J. Chem. Phys.*, **88**, 2405 (1988)
73. A.Stockli, B.H.Meier, R.Keis, R.Meyer, R.R.Ernst. *J. Chem. Phys.*, **93**, 1502 (1990)
74. R.Meyer, R.R.Ernst. *J. Chem. Phys.*, **93**, 5518 (1990)
75. V.P.Sakun, M.V.Vener, N.D.Sokolov. *J. Chem. Phys.*, **105**, 379 (1996)
76. D.Antoniou, S.D.Schwartz. *J. Chem. Phys.*, **108**, 3620 (1998)
77. D.Antoniou, S.D.Schwartz. *J. Chem. Phys.*, **109**, 2287 (1998)
78. E.E.Nikitin, S.Ya.Umansky. *Theory of Slow Atomic Collisions*. Springer-Verlag, Berlin; Heidelberg, 1984
79. F.T.Smith. *Phys. Rev.*, **179**, 111 (1969)
80. M.Desouter-Lecomle, J.C.Lorquet. *J. Chem. Phys.*, **66**, 4006 (1977)
81. R.Cimiraglia, M.Persico. *Mol. Phys.*, **38**, 1707 (1979)
82. N.D.Sokolov, M.V.Vener, V.A.Savel'ev. *J. Mol. Struct.*, **222**, 365 (1990)
83. А.И.Бурштейн. *Лекции по курсу «Квантовая кинетика»*. Т. 2. Новосибирск. гос. ун-т, Новосибирск, 1968
84. А.И.Бурштейн, Б.И.Якобсон. *Химия высоких энергий*, **14**, 291 (1980)
85. В.И.Якобсон, А.И.Бурсhtein. *Chem. Phys.*, **49**, 385 (1980)
86. А.И.Бурсhtein, А.В.Сторозhev. *Chem. Phys.*, **119**, 1 (1988)
87. L.D.Zusman. *Chem. Phys.*, **49**, 295 (1980)
88. Е.Е.Никитин. *Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах*. Химия, Москва, 1970
89. Л.Д.Зусман. *Кинетика и катализ*, **27**, 775 (1986)
90. A.Douhal, F.Lahmani, A.H.Zewail. *Chem. Phys.*, **207**, 477 (1996)
91. P.Pechukas. In *Dynamics of Molecular Collisions*. (Ed. W.H.Miller). Plenum, New York, 1976. P. 269
92. W.H.Miller. *Acc. Chem. Res.*, **26**, 174 (1993)
93. W.H.Miller. *Adv. Chem. Phys.*, **101**, 853 (1997)
94. W.H.Miller. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 793 (1998)
95. И.И.Гольдман, В.Д.Кривченко. *Сборник задач по квантовой механике*. Наука, Москва, 1970
96. A.O.Caldeira, A.Leggett. *Ann. Phys. (USA)*, **149**, 374 (1983)
97. V.A.Benderskii, D.E.Makarov, C.A.Wight. *Adv. Chem. Phys.*, **88**, 1 (1994)
98. P.Hänggi. In *Activated Barrier Crossing. Applications in Physics, Chemistry and Biology*. (Eds G.R.Fleming, P.Hänggi). World Scientific, Singapore, 1993. P. 268
99. В.И.Гольдманский, Л.И.Трахтенберг, В.Н.Флеров. *Туннельные явления в химической физике*. Наука, Москва, 1986
100. W.H.Miller. *J. Chem. Phys.*, **62**, 1899 (1975)
101. C.G.Callan, S.Coleman. *Phys. Rev. D*, **16**, 1762 (1977)
102. P.G.Wolynes. *Phys. Rev. Lett.*, **47**, 968 (1981)
103. H.Grabert, U.Weiss. *Phys. Rev. Lett.*, **53**, 1787 (1984)
104. Y.I.Dakhnovskii, A.A.Ovchinnikov. *Phys. Lett. A*, **113**, 147 (1985)
105. В.И.Гольдманский. *Докл. АН СССР*, **124**, 1261 (1959)
106. A.Kuppermann, J.A.Kaye, J.P.Dwyer. *Chem. Phys. Lett.*, **74**, 257 (1980)
107. G.Hauke, J.Manz, J.Römel. *J. Chem. Phys.*, **73**, 5040 (1980)
108. G.C.Schatz, A.Kuppermann. *J. Chem. Phys.*, **65**, 4668 (1976)
109. *Atom-Molecule Collision Theory*. (Ed. R.B.Bernstein). Plenum, New York, 1979
110. T.Su, M.T.Bowers. In *Gas-Phase Ion Chemistry. Vol. 1*. (Ed. M.T.Bowers). Academic Press, New York, 1979. P. 84
111. *Potential Energy Surfaces and Dynamics Calculations*. (Ed. D.G.Truhlar). Plenum, New York, 1981
112. R.D.Levine, R.B.Bernstein. *Molecular Reaction Dynamics and Chemical Reactivity*. Oxford University Press, New York, 1987
113. M.Y.Ovchinnikova. *Chem. Phys.*, **19**, 313 (1977)
114. M.Y.Ovchinnikova. *Chem. Phys.*, **36**, 85 (1979)
115. T.F.George, W.H.Miller. *J. Chem. Phys.*, **57**, 2458 (1972)
116. W.H.Miller. *Adv. Chem. Phys.*, **25**, 69 (1974)
117. J.Manz, R.Meyer, J.Römel. *Chem. Phys. Lett.*, **96**, 607 (1983)
118. V.K.Babamov, R.A.Marcus. *J. Chem. Phys.*, **74**, 1790 (1981)
119. V.K.Babamov, V.Lopez, R.A.Marcus. *Chem. Phys. Lett.*, **101**, 507 (1983)
120. V.K.Babamov, V.Lopez, R.A.Marcus. *J. Chem. Phys.*, **78**, 5621 (1983)
121. V.Lopez, V.K.Babamov, R.A.Marcus. *J. Chem. Phys.*, **81**, 3962 (1984)
122. M.V.Basilevsky, G.E.Chudinov, V.M.Ryaboy. *Chem. Phys.*, **104**, 281 (1986)
123. R.Kubo, I.Toyouzawa. *Prog. Theor. Phys.*, **13**, 160 (1955)
124. В.Г.Левич, Р.Р.Догонадзе. *Докл. АН СССР*, **124**, 123 (1959)
125. V.G.Levich. *Adv. Electrochem. Eng.*, **4**, 249 (1965)
126. Р.Р.Догонадзе, А.М.Кузнецов. *Кинетика химических реакций в полярных растворителях. Физическая химия. Кинетика. (Итоги науки и техники)*. Изд-во ВИНТИ, Москва, 1973
127. J.Ulstrup. *Charge Transfer Processes in Polar Media*. Springer-Verlag, Berlin, 1979
128. B.Fain. *Theory of Rate Processes in Condensed Media*. Springer-Verlag, Berlin, 1980
129. A.M.Kuznetsov, J.Ulstrup. *Electron Transfer in Chemistry and Biology*. Wiley, Chichester, 1999
130. A.J.Leggett, S.Chakravarty, A.T.Dorsey, M.P.A.Fisher, A.Gard, W.Zwegger. *Rev. Mod. Phys.*, **59**, 1 (1987)
131. U.Weiss. *Quantum Dissipative Systems. Series in Modern Condensed Matter Physics. Vol. 2*. World Scientific, Singapore, 1999
132. S.Adelman. *Adv. Chem. Phys.*, **44**, 143 (1980)
133. А.А.Овчинников, М.Я.Овчинникова. *Журн. эксперим. и техн. физики*, **56**, 1278 (1969)
134. J.S.Bader, R.A.Kuharski, D.Chandler. *J. Chem. Phys.*, **99**, 230 (1990)
135. X.Y.Song, R.A.Marcus. *J. Chem. Phys.*, **99**, 7768 (1993)
136. Р.Р.Догонадзе, А.М.Кузнецов. *Электрохимия*, **7**, 763 (1971)
137. R.R.Dogonadze, A.M.Kuznetsov. *Phys. Status Solidi B*, **53**, 439 (1972)
138. R.R.Dogonadze, E.M.Itskovich, A.M.Kuznetsov, M.A.Vorotyntsev. *J. Phys. Chem.*, **79**, 2827 (1975)
139. R.R.Dogonadze, A.M.Kuznetsov, M.A.Vorotyntsev, M.G.Zaqaraia. *J. Electroanal. Chem.*, **75**, 315 (1977)
140. J.Tang, S.H.Lin. *J. Chem. Phys.*, **107**, 3485 (1997)
141. G.Lang, E.Palladino, U.Weiss. *Chem. Phys.*, **244**, 111 (1999)
142. R.R.Dogonadze, A.M.Kuznetsov, V.G.Levich. *Electrochim. Acta*, **13**, 1025 (1968)
143. E.D.German, A.M.Kuznetsov, R.R.Dogonadze. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **76**, 1128 (1980)
144. N.Brünische-Olsen, J.Ulstrup. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **75**, 205 (1979)
145. E.D.German, A.M.Kuznetsov. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **77**, 2203 (1981)
146. А.М.Кузнецов. *Aspects Electrochem.*, **20**, 95 (1989)
147. Э.Д.Герман, А.М.Кузнецов. *Кинетика жидкофазных реакций переноса заряда*. Изд-во ВИНТИ, Москва, 1990
148. Л.И.Трахтенберг, V.I.Klochikhin, S.Ya.Pshezetsky. *Chem. Phys.*, **69**, 121 (1982)
149. D.Borgis, G.T.Hynes. *J. Phys. Chem.*, **100**, 1118 (1996)
150. Z.K.Smedarchina, W.Siebrand. *Chem. Phys.*, **170**, 347 (1993)
151. W.Siebrand, Z.K.Smedarchina, M.Z.Zgierski, A.Fernandez-Ramos. *Int. Rev. Phys. Chem.*, **18**, 5 (1999)
152. Л.И.Трахтенберг, V.I.Klochikhin. *Chem. Phys.*, **232**, 175 (1998)
153. B.Prass, D.Stehlik, I.Y.Chan, L.I.Trakhtenberg, V.L.Klochikhin. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **102**, 498 (1998)
154. B.Prass, J.P.Colpa, D.Stehlik. *Chem. Phys.*, **136**, 187 (1989)
155. G.K.Ivanov, M.A.Kozhushner, L.I.Trakhtenberg. *J. Chem. Phys.*, **113**, 1992 (2000)
156. D.G.Truhlar, A.D.Isaakson, B.C.Garrett. In *Theory of Chemical Reactions. Vol. 4*. (Ed. M.Baer). CRC Press, Boca Raton, FL, 1985
157. V.A.Benderskii, D.E.Makarov, C.A.Wight. *Chemical Dynamics at Low Temperatures*. Wiley, New York, 1994
158. R.A.Marcus. *J. Chem. Phys.*, **45**, 4493 (1966)
159. M.V.Basilevsky. *Chem. Phys.*, **24**, 81 (1977)
160. W.H.Miller, N.C.Handy, J.E.Adams. *J. Chem. Phys.*, **72**, 99 (1980)
161. K.Fukui. *J. Phys. Chem.*, **74**, 4161 (1970)

162. D.G.Truhlar, B.C.Garrett, S.J.Klippenstein. *J. Phys. Chem.*, **100**, 12771 (1996)
163. D.G.Truhlar, B.C.Garrett. *Acc. Chem. Res.*, **13**, 440 (1980)
164. D.G.Truhlar, B.C.Garrett. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **35**, 159 (1984)
165. E.Wigner. *J. Chem. Phys.*, **5**, 720 (1937)
166. B.C.Garrett, D.G.Truhlar. *J. Phys. Chem.*, **83**, 1079 (1979)
167. B.C.Garrett, D.G.Truhlar. *J. Chem. Phys.*, **81**, 309 (1984)
168. B.C.Garrett, D.G.Truhlar. *J. Phys. Chem.*, **95**, 10374 (1991)
169. G.K.Schenter, R.P.McRae, B.C.Garrett. *J. Chem. Phys.*, **97**, 9116 (1992)
170. R.P.McRae, G.K.Schenter, B.C.Garrett, G.R.Hynes, G.A.Voth, G.C.Schatz. *J. Chem. Phys.*, **97**, 7392 (1992)
171. R.P.McRae, B.C.Garrett. *J. Chem. Phys.*, **98**, 6929 (1993)
172. R.P.McRae, G.K.Schenter, B.C.Garrett. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **93**, 997 (1997)
173. C.Alhambra, J.Gao, J.C.Corchado, J.Villa, D.G.Truhlar. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 2253 (1999)
174. C.Alhambra, J.C.Corchado, M.L.Sanchez, J.L.Gao, D.G.Truhlar. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 8197 (2000)
175. R.P.McRae, G.K.Schenter, B.C.Garrett, Z.Svetlicic, D.G.Truhlar. *J. Chem. Phys.*, **115**, 8460 (2001)
176. В.А.Бендерский. *Изв. АН. Сер. хим.*, **12**, 2215 (1999)
177. V.A.Benderskii, E.V.Vetoshkin, S.Yu.Grebenshchikov, L.von Laue, H.P.Trommsdorff. *Chem. Phys.*, **219**, 119 (1997)
178. V.A.Benderskii, E.V.Vetoshkin, L.von Laue, H.P.Trommsdorff. *Chem. Phys.*, **219**, 143 (1997)
179. V.A.Benderskii, E.V.Vetoshkin, H.P.Trommsdorff. *Chem. Phys.*, **234**, 153 (1998)
180. V.A.Benderskii, E.V.Vetoshkin. *Chem. Phys.*, **234**, 173 (1998)
181. V.A.Benderskii, S.Y.Grebenshchikov, E.V.Vetoshkin, G.V.Milnikov, D.E.Makarov. *J. Phys. Chem.*, **98**, 3300 (1994)
182. V.A.Benderskii, E.V.Vetoshkin, I.S.Irgibaeva, H.P.Trommsdorff. *Chem. Phys.*, **262**, 393 (2000)
183. V.A.Benderskii, V.I.Goldanski, D.E.Makarov. *Chem. Phys.*, **154**, 407 (1991)
184. A.Fernandez-Ramos, Z.Smedarchina, M.Z.Zgierski, W.Siebrand. *J. Chem. Phys.*, **109**, 1004 (1998)
185. Z.Smedarchina, M.Z.Zgierski, W.Siebrand, P.M.Kozlowski. *J. Chem. Phys.*, **109**, 1014 (1998)
186. Z.Smedarchina, W.Siebrand, M.Z.Zgierski. *J. Chem. Phys.*, **104**, 1203 (1996)
187. W.Siebrand, M.Z.Zgierski, Z.Smedarchina. *Chem. Phys. Lett.*, **279**, 377 (1997)
188. Z.Smedarchina, W.Siebrand, A.Fernandez-Ramos, L.Gorb, J.Leszczynski. *J. Chem. Phys.*, **112**, 566 (2000)
189. A.Fernandez-Ramos, Z.Smedarchina, M.Z.Zgierski. *J. Chem. Phys.*, **113**, 2662 (2000)
190. A.Fernandez-Ramos, Z.Smedarchina, W.Siebrand, M.Z.Zgierski. *J. Chem. Phys.*, **113**, 9714 (2000)
191. A.Fernandez-Ramos, Z.Smedarchina, J.Rodriges-Otero. *J. Chem. Phys.*, **114**, 1567 (2001)
192. H.Nakamura, G.V.Milnikov. *J. Chem. Phys.*, **115**, 6881 (2001)
193. K.Yagi, T.Taketsugu, K.Hirao. *J. Chem. Phys.*, **115**, 10655 (2001)
194. C.S.Tautermann, A.F.Voegele, T.Loerting, K.R.Liedl. *J. Chem. Phys.*, **117**, 1962 (2002)
195. A.Warshel. *J. Phys. Chem.*, **86**, 2218 (1982)
196. A.Warshel, J.K.Hwang. *J. Chem. Phys.*, **84**, 4938 (1986)
197. J.-K.Hwang, G.King, S.Creighton, A.Warshel. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 5297 (1988)
198. А.И.Воронин, В.И.Ошеров. *Динамика молекулярных реакций*. Наука, Москва, 1990
199. D.Borgis, J.T.Hynes. *J. Chem. Phys.*, **94**, 3619 (1991)
200. H.Azzouz, D.Borgis. *J. Chem. Phys.*, **98**, 7361 (1993)
201. H.Azzouz, D.Borgis. *J. Mol. Liq.*, **61**, 17 (1994)
202. D.Laria, G.Ciccoti, M.Ferrario, R.Kapral. *J. Chem. Phys.*, **97**, 378 (1992)
203. D.Laria, G.Ciccoti, M.Ferrario, R.Kapral. *Chem. Phys.*, **180**, 181 (1994)
204. S.Hammes-Schiffer, J.C.Tully. *J. Chem. Phys.*, **101**, 4657 (1994)
205. S.Hammes-Schiffer, J.C.Tully. *J. Phys. Chem.*, **99**, 5793 (1995)
206. S.Hammes-Schiffer. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 10443 (1998)
207. М.Я.Овчинникова. *Хим. физика*, **4**, 3 (1985)
208. M.V.Basilevsky, G.E.Chudinov. *Chem. Phys.*, **157**, 345 (1991)
209. M.V.Basilevsky, G.E.Chudinov, M.D.Newton. *Chem. Phys.*, **179**, 263 (1994)
210. Y.-P.Liu, M.D.Newton. *J. Phys. Chem.*, **99**, 12382 (1995)
211. M.V.Basilevsky, G.E.Chudinov, I.V.Rostov, Y.-P.Liu, M.D.Newton. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **371**, 191 (1996)
212. M.D.Newton, I.V.Rostov, M.V.Basilevsky. *Chem. Phys.*, **232**, 201 (1998)
213. J.Tomasi, M.Persico. *Chem. Rev.*, **24**, 2027 (1994)
214. M.V.Basilevsky, I.V.Rostov, M.D.Newton. *Chem. Phys.*, **232**, 189 (1998)
215. A.Soudackov, S.Hammes-Schiffer. *J. Chem. Phys.*, **111**, 4672 (1999)
216. V.A.Tikhomirov, A.V.Soudackov, M.V.Basilevsky. *J. Phys. Chem. A*, **105**, 3226 (2001)
217. A.V.Soudackov, S.Hammes-Schiffer. *Chem. Phys. Lett.*, **299**, 503 (1999)
218. A.Soudackov, S.Hammes-Schiffer. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 10598 (1999)
219. S.Hammes-Schiffer. *Acc. Chem. Res.*, **34**, 273 (2001)
220. I.Rostov, S.Hammes-Schiffer. *J. Chem. Phys.*, **115**, 285 (2001)
221. R.I.Cukier. *J. Phys. Chem.*, **100**, 15428 (1996)
222. R.I.Cukier, D.G.Nocera. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **49**, 337 (1998)
223. M.F.Ruiz-Lopez, A.Oliva, I.Tunon, J.Bertrén. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 10728 (1998)
224. F.R.Tornada, E.Silla, I.Tunon, D.Rinaldi, M.F.Ruiz-Lopez. *Theor. Chem. Acc.*, **104**, 89 (2000)
225. D.F.Coker. In *Computer Simulation in Chemical Physics*. (Eds M.P.Alen, D.S.Tildesley). Kluwer Academic, Boston, 1993. P. 315
226. S.Okazaki. *Adv. Chem. Phys.*, **118**, 191 (2001)
227. M.F.Lensik, J.Mavri, H.J.C.Berendsen. *J. Comput. Chem.*, **20**, 886 (1999)
228. J.Mavri, H.J.C.Berendsen, W.F.van Gunsteren. *J. Phys. Chem.*, **97**, 13469 (1993)
229. P.Bala, P.Grochowski, B.Lesying, J.A.McCammon. *J. Phys. Chem.*, **100**, 2535 (1996)
230. P.Bala, P.Grochowski, B.Lesying, J.A.McCammon. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **102**, 580 (1998)
231. P.Bala, B.Lesying, J.A.McCammon. *Chem. Phys.*, **180**, 271 (1994)
232. I.Tunon, M.T.C.Martins-Costa, C.Millot, M.F.Ruiz-Lopez. *J. Chem. Phys.*, **106**, 3633 (1997)
233. J.S.Cao, G.A.Voth. *J. Chem. Phys.*, **105**, 6856 (1996)
234. T.Miyazaki, T.Shiba, K.Fueki, Y.Kamiya. *J. Phys. Chem.*, **95**, 9115 (1991)
235. R.Gelabert, M.Moreno, J.M.Lluch. *Can. J. Chem.*, **75**, 1229 (1997)
236. T.Agaki, F.Imashiro, T.Terao, N.Hirota, S.Hayashi. *Chem. Phys. Lett.*, **139**, 331 (1987)
237. Н.Д.Соколов. *Докл. АН СССР*, **60**, 825 (1948)
238. J.C.Weisshaar, T.S.Zwier, S.R.Leone. *J. Chem. Phys.*, **75**, 4873 (1981)
239. V.M.Bierbaum, G.B.Ellison, S.R.Leone. In *Gas-Phase Ion Chemistry. Vol. 3*. (Ed. M.T.Bowers). Academic Press, New York, 1984. P. 1
240. B.D.Bean, F.Fernandez-Alonso, R.N.Zare. *J. Phys. Chem. A*, **105**, 2228 (2001)
241. P.Kebarle. *J. Mass Spectrom.*, **32**, 922 (1997)
242. D.H.Aue, M.T.Bowers. In *Gas-Phase Ion Chemistry. Vol. 2*. (Ed. M.T.Bowers). Academic Press, New York, 1979. P. 1
243. M.Meot-Ner, F.H.Field. *J. Chem. Phys.*, **64**, 277 (1976)
244. Х.С.Багдасарьян. *Теория радикальной полимеризации*. Наука, Москва, 1966
245. М.В.Базилевский, Э.А.Тросман. *Успехи химии*, **41**, 3 (1972)
246. В.Н.Кондратьев, Е.Е.Никитин, А.И.Резников, С.Я.Уманский. *Термические бимолекулярные реакции в газах*. Наука, Москва, 1976
247. A.A.Westenberg, N.de Haas. *J. Chem. Phys.*, **47**, 1393 (1967)
248. D.N.Mitchell, D.J.Leroy. *J. Chem. Phys.*, **58**, 3449 (1973)
249. A.Kupermann. In *Theoretical Chemistry. Theory of Scattering: Papers in Honor of Henry Eyring. Vol. 6. Pt A*. (Ed. D.Henderson). Academic Press, New York, 1981. P. 79

250. M.V.Basilevsky, V.M.Ryaboy. *Adv. Quantum Chem.*, **15**, 1 (1982)
251. O.I.Tolstikhin, H.Nakamura. *J. Chem. Phys.*, **108**, 8899 (1998)
252. P.Honvault, J.M.Launay. *J. Chem. Phys.*, **114**, 1057 (2001)
253. S.Sukiasyan, H.D.Meyer. *J. Phys. Chem. A*, **105**, 2604 (2001)
254. P.F.Fennelly, J.D.Payzant, R.S.Hemsworth, D.K.Bohme. *J. Chem. Phys.*, **60**, 5115 (1974)
255. B.B.Grayce, R.T.Skodje. *J. Chem. Phys.*, **95**, 7249 (1991)
256. C.Kubach, G.N.Vien, M.Richard-Viard. *J. Chem. Phys.*, **94**, 1929 (1991)
257. A.Weaver, R.B.Metz, S.E.Bradforth, D.M.Neumark. *J. Phys. Chem.*, **92**, 5558 (1988)
258. I.M.Waller, T.N.Kitsopoulos, D.M.Neumark. *J. Phys. Chem.*, **94**, 2240 (1990)
259. J.F.Meagher, P.Kim, J.H.Lee, R.B.Timmons. *J. Phys. Chem.*, **78**, 2650 (1974)
260. J.E.Bartmess, R.T.McIver. In *Gas-Phase Ion Chemistry. Vol. 2.* (Ed. M.T.Bowers). Academic Press, New York, 1979. P. 87
261. J.B.Cumming, P.Kearle. *Can. J. Chem.*, **56**, 1 (1978)
262. G.Caldwell, R.Renaebog, P.Kearle. *Can. J. Chem.*, **67**, 611 (1989)
263. R.W.Taft, I.A.Koppel, R.D.Topson, F.Anvia. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 2047 (1990)
264. М.И.Кабачник. *Успехи химии*, **48**, 1523 (1979)
265. S.G.Lias, J.F.Liebman, R.D.Levin. *J. Phys. Chem. Ref. Data Suppl.*, **1**, 695 (1984)
266. S.G.Lias, J.E.Bartmess, J.F.Liebman, J.L.Holmes, R.D.Levin, W.G.Mallard. *J. Phys. Chem. Ref. Data Suppl.*, **SI**, **17**, 1 (1988)
267. P.Kearle, S.K.Searles, A.Zolla, J.Scarborough, M.Arshadi. *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 6393 (1967)
268. F.Madeja, M.Havenith. *J. Chem. Phys.*, **117**, 7162 (2002)
269. R.L.Redington, R.L.Sams. *J. Phys. Chem. A*, **106**, 7494 (2002)
270. I.Olovsson, P.-G.Jönsson. In *The Hydrogen Bond. Recent Developments in Theory and Experiments. Vol. 1.* (Eds P.Schuster, G.Zundel, C.Sandorfy). North-Holland, Amsterdam, 1976. P. 393
271. J.D.Cruzan, L.B.Braly, K.Liu, M.G.Brown, J.G.Loesser, R.J.Saykally. *Science*, **271**, 59 (1996)
272. P.F.Barabara, P.K.Walsh, L.E.Brus. *J. Phys. Chem.*, **93**, 29 (1989)
273. K.Nishi, H.Sekiya, T.Moshida, T.Sugawara, Y.Nishimura. *J. Chem. Phys.*, **112**, 5002 (2000)
274. A.H.Zewail. *J. Phys. Chem. A*, **104**, 5660 (2000)
275. V.E.Bondybey, R.C.Haddon, J.H.English. *J. Chem. Phys.*, **80**, 5432 (1984)
276. K.Remmers, W.L.Meerts, I.Ozier. *J. Chem. Phys.*, **112**, 10890 (2000)
277. J.J.Paz, M.Moreno, J.M.Lluch. *J. Chem. Phys.*, **103**, 353 (1995)
278. S.Scheiner. *J. Phys. Chem. A*, **104**, 5898 (2000)
279. W.Klopffer. *Adv. Photochem.*, **10**, 311 (1977)
280. M.A.Rios, M.C.Rios. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 1560 (1998)
281. A.L.Sobolewski, W.Domcke. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 3065 (1999)
282. G.Smulevich, P.Foggi. *J. Chem. Phys.*, **87**, 5657 (1987)
283. Y.Kim. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 1522 (1996)
284. T.Loerting, K.R.Liedl. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 12595 (1998)
285. H.Ushiyama, K.Takatsuka. *J. Chem. Phys.*, **115**, 5903 (2001)
286. M.V.Vener, O.Kühn, J.E.Bowman. *Chem. Phys. Lett.*, **349**, 562 (2001)
287. W.Klopper, M.Quack, M.A.Suhm. *Mol. Phys.*, **94**, 105 (1998)
288. T.Loerting, K.R.Liedl, B.M.Rode. *J. Chem. Phys.*, **109**, 2672 (1998)
289. M.V.Vener, J.Sauer. *J. Chem. Phys.*, **114**, 2623 (2001)
290. J.Sauer, A.Bleiber. *Pol. J. Chem.*, **72**, 1524 (1998)
291. U.Buck, F.Huisken. *Chem. Rev.*, **100**, 3863 (2000)
292. M.Quack, J.Stohner, M.A.Suhm. *J. Mol. Struct.*, **599**, 381 (2001)
293. A.C.Legon. *Chem. Soc. Rev.*, **22**, 153 (1993)
294. A.Iwasaki, M.Fujii, T.Watanabe, T.Ebata, N.Mikami. *J. Phys. Chem.*, **100**, 16063 (1996)
295. M.Rospenk, T.Zeegers-Huyskens. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 8428 (1997)
296. J.E.Del Bene, M.J.T.Jordan, P.M.W.Gill, A.D.Buckingham. *Mol. Phys.*, **92**, 429 (1997)
297. M.V.Vener. *Chem. Phys. Lett.*, **244**, 89 (1995)
298. J.E.Del Bene, M.J.T.Jordan. *J. Chem. Phys.*, **108**, 3205 (1998)
299. L.Ojamäe, I.Shavitt, S.J.Singer. *Int. J. Quantum Chem., Quantum Chem. Symp.*, **29**, 657 (1995)
300. M.Y.Yi, S.Scheiner. *Chem. Phys. Lett.*, **262**, 567 (1996)
301. J.A.Syage. *J. Phys. Chem.*, **99**, 5772 (1995)
302. S.K.Kim, J.J.Breen, D.M.Willberg, L.W.Peng, A.Heikal, J.A.Syage, A.H.Zewail. *J. Phys. Chem.*, **99**, 7421 (1995)
303. W.Siebrand, M.Z.Zgierski, Z.K.Smedarchina, M.Vener, J.Kaneti. *Chem. Phys. Lett.*, **266**, 47 (1997)
304. M.V.Vener, S.Iwata. *Chem. Phys. Lett.*, **292**, 87 (1998)
305. C.Dedonder-Lardeux, G.Gregoire, C.Jouvet, S.Martrenchard, D.Solgani. *Chem. Rev.*, **100**, 4023 (2000)
306. R.Knochenmuss. *Chem. Phys. Lett.*, **311**, 439 (1999)
307. W.Siebrand, M.Z.Zgierski. *Chem. Phys. Lett.*, **320**, 153 (2000)
308. A.L.Sobolewski, W.Domcke. *J. Phys. Chem. A*, **105**, 9275 (2001)
309. M.F.Hineman, G.A.Bruker, D.F.Kelly, E.R.Bernstein. *J. Chem. Phys.*, **97**, 3341 (1992)
310. J.A.Syage. *Faraday Discuss. Chem.*, **97**, 401 (1994)
311. M.V.Vener. *Chem. Phys.*, **233**, 77 (1998)
312. M.Tuckerman, K.Laasonen, M.Sprick, M.Parrinello. *J. Chem. Phys.*, **103**, 150 (1995)
313. N.Agmon. *Chem. Phys. Lett.*, **244**, 456 (1995)
314. V.B.Kazansky. *Topics in Catalysis*, **11/12**, 55 (2000)
315. M.Szafran. *J. Mol. Struct.*, **381**, 39 (1996)
316. H.Ratajczak. *J. Phys. Chem.*, **76**, 3000 (1972)
317. R.Nouwen, P.Huyskens. *J. Mol. Struct.*, **16**, 459 (1973)
318. E.Grech, J.Kalenik, L.Sobczyk. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **75**, 1587 (1979)
319. R.Langner, G.Zundel. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **94**, 1805 (1998)
320. Z.Dega-Szafran, A.Hrynio, M.Szafran. *Spectrochim. Acta, Part A*, **43**, 1553 (1987)
321. S.E.Odinokov, A.A.Mashkovsky, A.K.Dzizenko, V.P.Glazunov. *Spectrosc. Lett.*, **8**, 157 (1975)
322. G.M.Barrow. *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5802 (1956)
323. M.M.Davis. *Acid-Base Behavior in Aprotic Organic Solvents*. National Bureau of Standards. Washington, DC, 1968
324. A.V.Iogansen. *Spectrochim. Acta, Part A*, **55**, 1585 (1999)
325. *The Hydrogen Bond. Recent Developments in Theory and Experiments, Vols 1–3.* (Eds P.Schuster, G.Zundel, C.Sandorfy). North-Holland, Amsterdam, 1976
326. *Intermolecular Forces.* (Eds P.L.Huyskens, W.A.P.Luck, T.Zeegers-Huyskens). Springer-Verlag, Berlin, 1991
327. H.Baba, A.Matsuyama, H.Kokubun. *Spectrochim. Acta, Part A*, **25**, 1709 (1969)
328. D.Guha, A.Mandal, R.Das, S.Mitra, S.Mukherjee. *Isr. J. Chem.*, **39**, 375 (1999)
329. H.Romanowski, L.Sobczyk. *J. Phys. Chem.*, **79**, 2535 (1975)
330. Л.М.Эпштейн. *Успехи химии*, **48**, 1600 (1979)
331. M.Ilczyzyn, H.Ratajczak. *J. Mol. Liq.*, **67**, 125 (1995)
332. S.N.Smirnov, N.S.Golubev, G.S.Denisov, H.Benedict, P.Schah-Mohammedi, H.-H.Limbach. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 4094 (1996)
333. T.Kuc, Z.Pavelka, L.Sobczyk. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 211 (2000)
334. P.Barczynski, M.Szafran. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **90**, 2489 (1994)
335. B.Brycki, M.Szafran. *J. Mol. Liq.*, **59**, 83 (1994)
336. В.В.Бурдин, И.С.Кислина, В.Д.Майоров, С.Г.Сысоева, Н.Б.Либрович. *Изв. АН. Сер. хим.*, **48** (1998)
337. Л.Гаммет. *Основы физической органической химии. Скорости, равновесия и механизмы реакций*. Мир, Москва, 1970
338. N.Sugimoto, M.Sasaki, J.Osugi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 366 (1984)
339. M.Ilczyzyn, H.Ratajczak, J.A.Ladd. *Chem. Phys. Lett.*, **153**, 385 (1988)
340. M.Szwarc, A.Streitwieser, P.C.Mowery. In *Ions and Ion Pairs in Organic Reactions. Vol. 2.* (Ed. M.Szwarc). Wiley, New York, 1974. P. 151
341. И.Ю.Мартынов, А.Б.Демяшкевич, Б.М.Ужинов, М.Г.Кузьмин. *Успехи химии*, **46**, 3 (1977)

342. W.M.Nau, G.Greiner, H.Rau, M.Olivucci, M.A.Robb. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **102**, 486 (1998)
343. M.Glasbeek. *Isr. J. Chem.*, **39**, 301 (1999)
344. E.T.J.Nibbering, C.Chudoba, T.Elsaesser. *Isr. J. Chem.*, **39**, 333 (1999)
345. A.Mandal, D.Guha, R.Das, S.Mitra, S.Mukherjee. *J. Chem. Phys.*, **114**, 1336 (2001)
346. L.M.Tolbert, K.M.Solntsev. *Acc. Chem. Res.*, **35**, 19 (2002)
347. B.Kohen, J.Segal, D.Huppert. *J. Phys. Chem. A*, **106**, 7462 (2002)
348. M.Itoh, T.Adachi, K.Tokumura. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 850 (1984)
349. T.Elsaesser. *Chem. Phys. Lett.*, **128**, 231 (1986)
350. M.Wiechmann, H.Port, F.Laermer, W.Frey, T.Elsaesser. *Chem. Phys. Lett.*, **165**, 28 (1990)
351. H.Miyasaka, N.Mataga. In *Dynamics and Mechanism of Photoinduced Transfer and Related Phenomena*. (Eds N.Mataga, T.Okaba, H.Musuhara). Elsevier, Amsterdam, 1992. P. 155
352. K.H.Grellmann, A.Mordzinski, A.Heinrich. *Chem. Phys.*, **136**, 201 (1989)
353. S.Nagaoka, S.Yamamoto, K.Mikami. *J. Photochem. Photobiol. A*, **105**, 29 (1997)
354. B.Nickel, P.J.Walla. *Chem. Phys.*, **237**, 371 (1998)
355. B.Nickel, K.H.Grellmann, J.S.Stephan, P.J.Walla. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **102**, 436 (1998)
356. A.L.Sobolewski, W.Domcke. *Chem. Phys.*, **259**, 181 (2000)
357. J.A.Organero, M.Moreno, L.Santos, J.M.Lluch, A.Douhal. *J. Phys. Chem. A*, **104**, 8424 (2000)
358. V.Guallar, V.S.Batista, W.H.Miller. *J. Chem. Phys.*, **110**, 9922 (1999)
359. M.Moreno, A.Douhal, J.M.Lluch, O.Castano, L.M.Frutos. *J. Phys. Chem. A*, **105**, 3887 (2001)
360. D.Gerritzen, H.-H.Limbach. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 869 (1984)
361. J.Braun, R.Schwesinger, P.G.Williams, H.Morimoto, D.E.Wemmer, H.-H.Limbach. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 11101 (1996)
362. J.Braun, M.Schlabach, B.Wehrle, M.Köcher, E.Vogel, D.E.Wemmer, H.-H.Limbach. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 6593 (1994)
363. S.Takeuchi, T.Tahara. *Chem. Phys. Lett.*, **347**, 108 (2001)
364. E.S.Shubina, N.V.Belkova, A.N.Frylov, E.V.Vorontsov, L.M.Epstein, D.G.Gusev, M.Niedermann, H.Berke. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 1105 (1996)
365. N.V.Belkova, E.V.Bakhmutova, E.S.Shubina, V.I.Bakhmutov, M.Peruzzini, L.M.Epstein. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2163 (2000)
366. N.V.Belkova, E.S.Shubina, E.I.Gusul, L.M.Epstein, S.E.Nefedov, I.L.Eremenko. *J. Organomet. Chem.*, **610**, 58 (2000)
367. M.Eigen, G.Ilgner, W.Kruse. *Chem. Ber.*, **98**, 1623 (1965)
368. R.C.Taylor, O.L.Vidale. *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5999 (1956)
369. S.Meiboom. *J. Chem. Phys.*, **34**, 375 (1961)
370. Z.Luz, S.Meiboom. *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4768 (1964)
371. N.Agmon. *Isr. J. Chem.*, **39**, 493 (1999)
372. C.C.Ferriso, D.F.Hornig. *J. Chem. Phys.*, **23**, 1464 (1955)
373. I.Pernoll, U.Maier, R.Janoschek, G.Zundel. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **71**, 201 (1975)
374. T.Ackermann. *Discuss. Faraday Soc.*, 180 (1957)
375. В.Г.Юхневич, Е.Г.Тараканова, В.Д.Майоров, Н.Б.Либрович. *Успехи химии*, **64**, 901 (1995)
376. G.Zundel, M.Eckert. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **59**, 73 (1989)
377. А.А.Панков, В.Ю.Боровков, В.Б.Казанский. *Докл. АН СССР*, **258**, 902 (1981)
378. N.S.Golubev, G.S.Denisov. In *Physics of Ionic Solvation*. (Ed. R.R.Dogonadze). Elsevier, Amsterdam, 1984. P. 42
379. G.V.Yukhnovich, E.G.Tarakanova, V.D.Mayorov, N.B.Librovich. *J. Mol. Struct.*, **265**, 237 (1992)
380. M.E.Tuckerman, G.J.Martyna. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 159 (2000)
381. R.Vuilleumier, D.Borgis. *J. Chem. Phys.*, **111**, 4251 (1999)
382. J.Kim, U.W.Schmitt, J.A.Gruetzmacher, G.A.Voth, N.E.Scherer. *J. Chem. Phys.*, **116**, 737 (2002)
383. U.W.Schmitt, G.A.Voth. *J. Chem. Phys.*, **111**, 9361 (1999)
384. M.V.Vener, O.Kühn, J.Sauer. *J. Chem. Phys.*, **114**, 240 (2001)
385. *Proton-Transfer Reactions*. (Eds E.F.Caldin, V.Gold). Chapman and Hall, London, 1975
386. К.М.Дюмаев, Б.А.Королев. *Успехи химии*, **49**, 2065 (1980)
387. E.Grunwald, D.Eustace. In *Proton-Transfer Reactions*. (Eds E.F.Caldin, V.Gold). Chapman and Hall, London, 1975. Ch. 4.
388. E.Grunwald. *J. Phys. Chem.*, **86**, 1302 (1982)
389. K.Ando, J.T.Hynes. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 10464 (1997)
390. I.Tuñón, D.Rinaldi, M.F.Ruiz-López, J.L.Rivail. *J. Phys. Chem.*, **99**, 3798 (1995)
391. M.A.Lill, M.C.Hutter, V.Helms. *J. Phys. Chem. A*, **104**, 8283 (2000)
392. Е.Т.Денисов. *Успехи химии*, **65**, 497 (1996)
393. Е.Т.Денисов. *Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций*. Наука, Москва, 1971
394. K.J.Laider, L.F.Loucks. In *Coprehensive Chemical Kinetics. Vol. 5*. (Eds C.H.Bamford, C.F.H.Tipper). Elsevier, Amsterdam, 1972. P. 1
395. G.S.Eastmond. In *Coprehensive Chemical Kinetics. Vol. 14A*. (Eds C.H.Bamford, C.F.H.Tipper). Elsevier, Amsterdam, 1976. P. 104
396. A.Bromberg, K.A.Muszkat, E.Fisher, F.S.Klein. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 588 (1972)
397. S.P.Mezyk, D.M.Bartels. *J. Phys. Chem.*, **98**, 10578 (1994)
398. H.Kwart. *Acc. Chem. Res.*, **15**, 401 (1982)
399. G.Brunton, D.Griller, L.R.C.Barclay, K.U.Ingold. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 6803 (1976)
400. G.Brunton, D.Griller, L.R.C.Barclay, K.U.Ingold. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 4197 (1978)
401. B.C.Garret, G.K.Schenter. In *Structure and Reactivity in Aqueous Solution: Characterization of Chemical and Biological Systems*. (Eds C.J.Cramer, D.G.Truhlar). American Chemical Society, Washington, DC, 1994. P. 122
402. Y.Y.Chuang, M.L.Radhakrishnan, P.L.Fast, C.J.Cramer, D.G.Truhlar. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 4893 (1999)
403. Е.Т.Денисов. *Успехи химии*, **66**, 953 (1997)
404. И.А.Романский. *Журн. орг. химии*, **36**, 1328 (2000)
405. E.M.Arnett. *J. Chem. Educ.*, **62**, 385 (1985)
406. R.W.Taft. *Prog. Phys. Org. Chem.*, **14**, 247 (1983)
407. В.А.Пальм. *Основы количественной теории органических реакций*. Химия, Ленинград, 1967
408. C.F.Bernasconi. *Acc. Chem. Res.*, **25**, 9 (1992)
409. M.Goez, R.Heun. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **37**, 3052 (1998)
410. J.R.Murdoch, J.A.Bryson, D.F.McMillen, J.I.Brauman. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 600 (1982)
411. C.F.Bernasconi, R.L.Montanez. *J. Org. Chem.*, **62**, 8162 (1997)
412. V.D.Parker, Y.T.Chao, G.Zheng. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 11390 (1997)
413. C.F.Bernasconi, J.A.Moreira, L.L.Huang, K.W.Kittredge. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 1674 (1999)
414. V.D.Parker, Y.Zhao, Y.Lu, G.Zheng. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 12720 (1998)
415. Y.Zhao, Y.Lu, V.D.Parker. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 1579 (2001)
416. E.Bardez, A.Chatelain, B.Larrey, B.Valeur. *J. Phys. Chem.*, **98**, 2357 (1994)
417. J.A.Roberts, J.P.Kirby, D.C.Nocera. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 8051 (1995)
418. H.Haga, H.-G.Hong, Y.Shiozawa, Y.Kawata, H.Monjushiro, T.Fukuo, R.Arakawa. *Inorg. Chem.*, **39**, 4566 (2000)
419. S.-C.Hung, A.N.Macpherson, S.Lin, P.A.Liddell, G.R.Seely, A.L.Moore, T.A.Moore, D.Gust. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 1657 (1995)
420. B.G.Malmstrom. *Acc. Chem. Res.*, **26**, 332 (1993)
421. M.S.Graige, M.L.Paddock, J.M.Bruce, G.Feher, M.Y.Okamura. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 9005 (1996)
422. M.Di Donato, R.Borrelli, A.Capobianco, G.Monaco, R.Improta, M.Brahimi, A.Peluso. *Adv. Quantum Chem.*, **36**, 301 (2000)
423. P.Brzezinski. *Biochem. Biophys. Acta, Bioenerg.*, **1458**, 1 (2000)
424. S.Brandsburg-Zabary, O.Fried, Y.Marantz, E.Nachliel, M.Gutman. *Biochem. Biophys. Acta, Bioenerg.*, **1458**, 120 (2000)
425. J.Heberle. *Biochem. Biophys. Acta, Bioenerg.*, **1458**, 135 (2000)
426. H.Michel. *Biochemistry*, **38**, 15129 (1999)
427. M.Wikström. *Biochemistry*, **39**, 3515 (2000)
428. J.P.Klinman. *CRC Crit. Rev. Biochem.*, **10**, 39 (1981)
429. G.Pettersson. *CRC Crit. Rev. Biochem.*, **21**, 349 (1987)
430. S.Ramaswamy, D.H.Park, B.Plapp. *Biochemistry*, **38**, 13951 (1999)
431. N.S.Scrutton, J.Basran, M.J.Sutcliffe. *Eur. J. Biochem.*, **264**, 666 (1999)

432. T.Jonsson, M.H.Glickman, S.Sun, J.P.Klinman. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 10319 (1996)
433. J.C.Nesheim, J.D.Lipscomb. *Biochemistry*, **35**, 10240 (1996)
434. J.Basran, M.J.Sutcliffe, N.S.Scrutton. *Biochemistry*, **38**, 3218 (1999)
435. V.Guallar, D.L.Harris, V.S.Batista, W.H.Miller. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 1430 (2002)
436. G.Tresadern, J.P.MsNamara, M.Mohr, H.Wang, N.A.Burton, I.H.Hiller. *Chem. Phys. Lett.*, **358**, 489 (2002)
437. A.V.Nemukhin, I.A.Topol, S.K.Burt. *Int. J. Quantum Chem.*, **88**, 34 (2002)
438. Y.Georgievskii, E.S.Medvedev, O.A.Stuchebrukhov. *J. Chem. Phys.*, **116**, 1692 (2002)
439. H.P.Trommsdorff. *Adv. Photochem.*, **24**, 147 (1998)
440. D.W.Firth, P.F.Barbara, H.P.Trommsdorff. *Chem. Phys.*, **136**, 349 (1989)
441. V.A.Tolkachev. *Reactivity of Molecular Solids*. (Eds E.Boldyreva, V.Boldyrev). Wiley, Chichester, 1999
442. А.Б.Ярославцев, В.Ю.Котов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 515 (2002)
443. T.Matsuo, K.Kohno, M.Ohama, T.Mochida, A.Isuoka, T.Sugawara. *Europhys. Lett.*, **47**, 36 (1999)
444. T.Matsuo, S.Baluja, Y.Koike, M.Ohama, T.Mochide, T.Sugawara. *Chem. Phys. Lett.*, **342**, 22 (2001)
445. M.A.Neumann, S.Craciun, A.Corval, M.R.Johnson, A.J.Horsewill, V.A.Benderskii, H.P.Trommsdorff. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **102**, 325 (1998)
446. C.Rambaud, A.Oppenländer, M.Pierre, H.P.Trommsdorff, J.C.Vial. *Chem. Phys.*, **136**, 355 (1989)
447. A.J.Horsewill, D.F.Brougham, R.I.Jenkinson, C.J.McGloin, H.P.Trommsdorff, M.R.Johnson. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **102**, 317 (1998)
448. G.J.Kearley, F.Fillaux, M.H.Baron, S.Bennington, J.Tomkinson. *Science*, **264**, 1285 (1994)
449. F.Fillaux. *Int. Rev. Phys. Chem.*, **19**, 553 (2000)
450. F.Fillaux, M.H.Limage, F.Romain. *Chem. Phys.*, **276**, 181 (2002)
451. C.N.Tam, P.Bour, J.Eckert, F.R.Trouw. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 5877 (1997)
452. M.Barthes, H.N.Bordallo, J.Eckert, O.Maurus, G.de Nunzio, J.Leon. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 6177 (1998)
453. B.S.Hudson, J.S.Tse, M.Z.Zgierski, S.F.Parker, D.A.Braden, C.Middleton. *Chem. Phys.*, **261**, 249 (2000)
454. G.J.Kerley, M.R.Johnson, M.Plazenet, E.Suard. *J. Chem. Phys.*, **115**, 2614 (2001)
455. J.Wang, F.Williams. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 2930 (1972)
456. R.L.Hudson, M.Shiotany, F.Williams. *Chem. Phys. Lett.*, **48**, 193 (1977)
457. E.D.Sprague. *J. Phys. Chem.*, **81**, 516 (1977)
458. R.J.LeRoy, H.Murai, F.Williams. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 2325 (1980)
459. K.Toriyama, K.Nunome, M.Iwasaki. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 5823 (1977)
460. L.I.Trakhtenberg, A.A.Fokeyev, S.P.Dolin. *Chem. Phys. Lett.*, **341**, 551 (2001)
461. R.Zwanzig. *Nonequilibrium Statistical Mechanics*. Oxford University Press, Oxford, 2001
462. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц. *Статистическая физика. Ч. 1*. Наука, Москва, 1976
463. R.Kubo, M.Toda, N.Hashizume. *Statistical Physics. Vol. 2*. Springer-Verlag, Berlin, 1985
464. J.S.Langer. *Ann. Phys. (USA)*, **41**, 108 (1967)
465. H.A.Weidenmüller, J.S.Zhang. *J. Stat. Phys.*, **34**, 191 (1984)
466. R.F.Grote, J.T.Hynes. *J. Chem. Phys.*, **74**, 4465 (1981)
467. R.F.Grote, J.T.Hynes. *J. Chem. Phys.*, **75**, 2191 (1981)
468. A.Nitzan. *Adv. Chem. Phys.*, **70**, 489 (1988)
469. M.V.Basilevsky, G.E.Chudinov. *Chem. Phys.*, **144**, 155 (1990)

THEORETICAL INVESTIGATIONS OF PROTON AND HYDROGEN ATOM TRANSFER IN THE CONDENSED PHASE

M.V.Basilevsky, M.V.Vener

*State Scientific Centre of Russian Federation «L.Ya.Karpov Institute of Physical Chemistry»
10, Ul. Vorontsovo Pole, 105064 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)975–2450*

Theoretical studies of the dynamics and kinetics of the proton and hydrogen atom transfer processes occupy a special place in the kinetics of chemical reactions. The transition state theory is often inapplicable to these processes due to substantial quantum effects. Different approaches to the description of these reactions are discussed and compared. Calculations for a number of particular condensed-phase processes involving proton or hydrogen atom transfer are analysed. Data of calculations of potential energy surfaces for the considered systems and the results of experimental kinetics and spectroscopic studies of these systems are presented.

Bibliography — 469 references.

Received 3rd October 2002