

Физическая теория молекулярных процессов

Грибов Л.А.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, г. Москва

Предлагаемая читателям публикация построена на основании материалов устных докладов, которые автор сделал на семинарах целого ряда НИИ Академии наук и др. В статье в форме тезисов с большим количеством иллюстраций излагаются основные положения новой физической теории как простейших внутримолекулярных процессов, при которых всё сводится к изменению состояний одной молекулы (внутримолекулярные переходы с одного уровня энергии на другой), так и более сложных, когда возникают новые продукты в результате структурной изомеризации и реакций синтеза и разложения

§ 1. Постановка задачи

Обычно внутримолекулярные процессы относятся к области теории спектров. Теория химических превращений составляет отдельную главу. Первая проблема заключается, поэтому, в логическом объединении этих двух направлений в одну общую теорию. Подобная идея возникла уже давно (см., например, статью Б. И. Степанова “О тождественности методов описания химических и спектроскопических процессов”, опубликованную в третьем номере Вестника АН БССР за 1972 год), однако, не получила развития из-за отсутствия конкретизации узловых моментов.

Будем рассматривать систему, состоящую из множества в общем случае различных молекул при малом влиянии межмолекулярных взаимодействий как квантовый объект с допустимыми стационарными состояниями, отвечающими значениям уровней энергии отдельных молекулярных представителей. Как известно, для одиночной молекулы реализация того или иного стационарного энергетического состояния при разделении электронной и ядерной составляющих связывается с дискретными числами заполнения (0, 1 и 2 для электронной задачи) и наборами колебательных квантовых чисел.

При описании состояний квантованного множества молекул можно не выделять электронные и колебательные уровни энергии, а вводить сразу электронно-колебательные состояния и соответствующие уровни и характеризовать полную внутреннюю энергию (Евнутр.) системы с помощью показателей заселённости уровней энергии каждой

$$E_{\text{внутр.}} = \sum_k n_k E_k$$

подсистемы. Тогда . Здесь индексом k маркируются все учитываемые уровни энергии компонент, составляющих совокупность. Любые изменения состояния Евнутр. будут отличаться друг от друга наборами показателей заселённости. При большом числе молекул множества величины n_k можно считать непрерывными функциями. Заметим, что такое представление естественно для множества, состоящего из объектов, для которых возможны только финитные внутренние движения. Другими словами, считаем, что множество состоит либо только из нейтральных устойчивых молекул, либо долго живущих радикалов.

Обсуждаемая система может находиться в состоянии термодинамического равновесия или менять своё состояние (значение Евнутр.), если имеется внешнее воздействие, или идёт химическая реакция. Тогда будут варьироваться как заселённости уровней энергии молекул исходных реагентов, так и возникать, заселённости ранее вообще не занятых уровней энергии продуктов реакций. Это позволяет, по аналогии с оптическими переходами, ввести вероятности реакционных (безызлучательных) переходов и описать весь процесс изменения

состояния множества системой дифференциальных уравнений первого порядка: $\frac{dn}{dt} = p(t)n$.

$$\frac{dn}{dt}$$

Здесь символ $\frac{dn}{dt}$ означает матрицу-столбец производных по времени от заселённости всех вводимых при постановке задачи уровней энергии реагентов и продуктов реакции, $p(t)$ - квадратная матрица вероятностей переходов разного типа и n - матрица-столбец заселённости.

Если элементы матрицы $p(t)$ заданы, то, очевидно, можно проследить весь ход молекулярного процесса вплоть до достижения химического равновесия. Если вообще интересует только конечный результат реакции, то количество каждого продукта реакции (массу) можно найти как произведение его молекулярной массы на конечную сумму заселённости уровней энергии, отвечающих этому продукту. При термодинамическом равновесии эти заселённости будут определяться распределением Больцмана по расположенным в общем порядке возрастания их значений уровням энергии E_k всех продуктов.

Теплота реакции будет определяться разностью ΔE полной внутренней энергии множества до и после прохождения реакции. Знак ΔE укажет на экзо или эндотермичность.

Для решения такой частной задачи специальная теория химических превращений вообще не нужна, так как достаточно обычными методами теории электронно-колебательных спектров найти соответствующие энергетические уровни. Важно, что правильность решения может быть проверена экспериментально с помощью наблюдения соответствующих спектров поглощения или излучения индивидуальных компонентов в различных спектральных диапазонах. Вся техника такого рода хорошо развита и изложена, в частности, в серии монографий автора.

Прежде, чем перейти к дальнейшей конкретизации, сформулируем требования, которые следует предъявить к любой создаваемой теории молекулярных процессов. Требования эти показаны на рис. 1.

Перечислим теперь некоторые химические закономерности, объяснить которые, не прибегая к накопленному эмпирическому материалу, мы и хотим: см. рис. 2, 3.

§ 2. Физика переходных состояний

На основании принципа близкодействия можно утверждать, что любые химические превращения как моно, так и бимолекулярные совершаются в малой области пространства, внутри которой и заключены все атомы одного молекулярного объекта (реакции структурной изомеризации) или тесно связанной пары (реакции синтеза или разложения). Любые преобразования системы можно тогда рассматривать как процессы, отвечающие переходам из исходного состояния в конечное одной и той же атомной совокупности. В результате таких переходов исходная геометрическая конфигурация атомов превращается в другую. Для реакций изомеризации эта новая конфигурация является стабильной. Реакцию синтеза можно трактовать как переход из начального квазистационарного состояния, когда два сближенных молекулярных объекта достаточно долго «живут» и, поэтому, описываются стационарными волновыми функциями, в состояние стабильной объединенной системы (новой молекулы).

Задачи физической теории
химических реакций

1. Получить, исходя из первых принципов, на основе простых физических моделей важнейшие общие закономерности молекулярных превращений, не прибегая к результатам эмпирических представлений.
2. Указать способы количественного описания хода разнообразных химических реакций.

Рис. 1.

Основные общие химические
закономерности.

1. Существуют реакции структурной изомеризации, разложения и синтеза.
2. Все реакции можно разделить на быстрые (от долей секунды до часов) и медленные (сутки, месяцы, годы).
3. Реакции могут быть экзо и эндотермическими.
4. Реакции инициируются нагреванием и фотовозбуждением.
5. Кинетические закономерности многих реакций описываются экспонентами.
6. В большом числе случаев выполняется закон Аррениуса. Нередко наблюдается эффект периода индукции реакции.

Рис. 2.

7. Реакции в сложных молекулах идут только в локальных реакционных центрах. В очень больших молекулах снижаются пороги активации.
8. При реакциях могут существовать «безэнергетические» (без значительных внешних воздействий) и колебательные процессы.
9. Радикальные перестройки структур сложных молекул возможны только в результате последовательной структурной изомеризации. Эти же процессы обеспечивают передачу энергии и информации в молекулярном пространстве.
10. При наблюдении быстропротекающих процессов обнаруживаются квантовые биения.
11. Молекулы могут перерабатывать информацию, заданную в нечётком виде.
12. Все химические превращения удовлетворяют принципу близкодействия.

Рис. 3

При реакциях разложения исходная стационарная система переходит в квазистационарную, почти разделенную на две части, которые в дальнейшем могут разойтись в пространстве.

В любых случаях происходят перестановки атомов. В реакциях структурной изомеризации атомы в новых положениях оказываются прочно связанными между собой.

В реакциях синтеза исходные слабые межмолекулярные связи заменяются на достаточно прочные химические.

В реакциях разложения перестановки атомов приводят, наоборот, к сильному ослаблению некоторых химических связей и появлению пары слабо связанных объектов.

Внутри одной молекулярной системы (совокупности атомов в ограниченном пространстве) перестановки атомов могут совершаться только при возбуждении колебательных движений большой амплитуды, прежде всего высших обертонов нормальных колебаний. Именно поэтому наблюдения анимационных картин смещений атомов при нормальных колебаниях с увеличенной амплитудой могут довольно точно указать на то, какие именно движения атомов способны с наибольшей вероятностью привести к перестройкам, которые стимулируют те или иные химические превращения.

Выше уже отмечалось, что химические превращения соответствуют переходам из одного возможного стационарного состояния системы в другое. Для этого необходимо, чтобы

отвечающая одному состоянию волновая функция максимально смешивалась с функцией другого. Это возможно, если комбинирующие функции отвечают одинаковым по энергии состояниям подсистем. Этот случай соответствует квантовому резонансу. Если ψ_1 и ψ_2 - стационарные собственные функции подсистем, то в результате резонанса получатся общие

состояния с функциями
$$\psi_{1,2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 \pm \psi_2)$$
. Поскольку переход совершается без изменения энергии, то его и следует относить к безызлучательным.

Выше уже говорилось о том, химические превращения можно трактовать как изменение геометрической структуры одной и той же группы атомов. Фinitные движения атомов в области каждого из состояний возможны только тогда, когда их можно ограничить стенками соответствующих потенциальных ям. Учтём теперь, что как геометрические характеристики, так и свойства «ям» находят непосредственные отражения в системах нормальных координат (Q_2 и Q_1 для комбинирующих состояний). Принципиально, что нормальные координаты второй подсистемы можно выразить через нормальные координаты первой с помощью матричного соотношения $Q_2 = A Q_1 + b$. Здесь Q_1 и Q_2 соответствующие матрицы-столбцы нормальных координат, A - квадратная матрица поворотов и изменений масштабов координат и b - вектор (столбец) сдвига минимумов потенциальных ям комбинирующих состояний и, следовательно, их областей локализации.

Введённое выше требование резонанса состояний (уровней) подсистем является для хода реакции условием необходимым, но недостаточным. Для того, чтобы реакция произошла необходимо, чтобы функции ψ_1 и ψ_2 имели заметную область перекрывания. Ясно, что, если сдвиг b очень большой, то такое перекрывание станет пренебрежимо малым и реакция не пойдёт.

Вероятность структурного превращения можно связать с интегралом перекрывания функций ψ_1 и ψ_2 . Тогда оказывается, что вероятность реакционного перехода пропорциональна величине $\exp(-b^2)$. Здесь b^2 - квадрат модуля сдвига нормальных координат. Это позволяет сразу, не прибегая к сложным вычислениям, разделить все реакции (например, реакции структурной изомеризации) на быстрые и медленные (см. рис. 4).

Теперь учтём, что структурные превращения, в том числе и химические, есть процессы развивающиеся во времени. Для описания таких процессов надо использовать уравнение

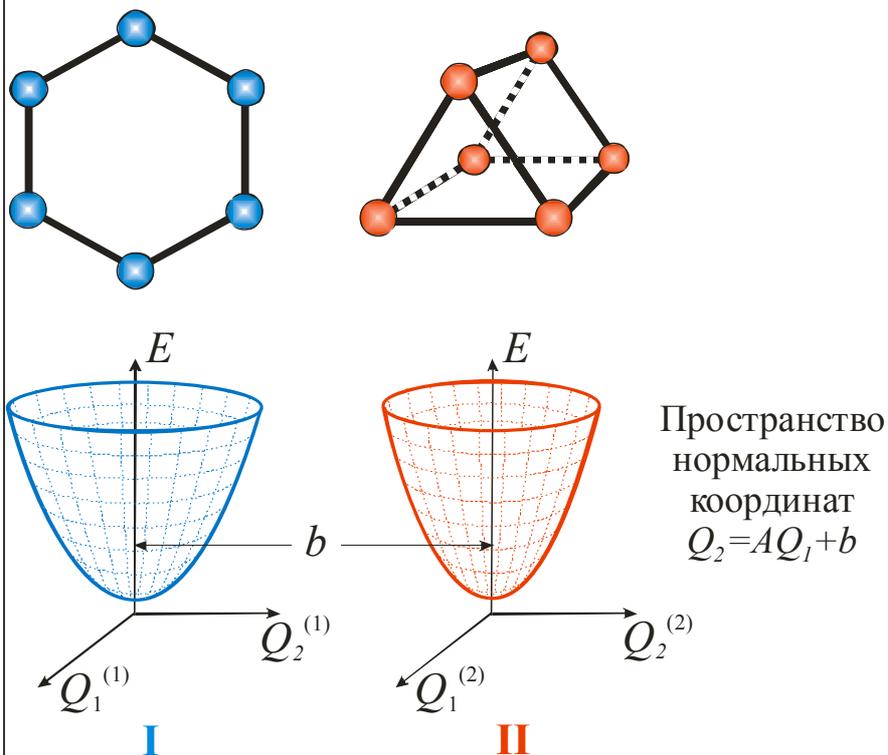
Шредингера общего вида:
$$i\hbar \dot{\psi} = \hat{H} \psi$$
.

Тогда, если имеются два стабильных резонирующих состояния, причём в начальной момент заселяется одно из них, и если между состояниями имеется взаимодействие, то при резонансе уровней возникают квантовые биения с волновой функцией, квадрат которой $\psi^2(t) = \psi_1^2 \cos^2 \omega t + \psi_2^2 \sin^2 \omega t$ (см. рис. 5).

Естественно, поэтому, приписать переходному состоянию наглядный смысл, иллюстрируемый рис. 6. Смысл его следующий. Пусть на экран проектируются двумя проекторами изображения молекул бензола и призмана, причём интенсивность одного изображения меняется $\sim \cos^2 \omega t$, а другого $\sim \sin^2 \omega t$. Тогда вначале будет видна первая молекула, в промежутке обе наложенные друг на друга и в конце - вторая. Потом процесс повторяется в обратной последовательности. Ясно, что, чем более высокий будет частота ω биений, тем больше должна быть и вероятность превращения.

Вопрос, следовательно, заключается в том, как найти величины ω . Этому посвящён следующий параграф.

БАЗОВЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ



Реакции быстрые: сдвиг b мал
Реакции медленные: сдвиг b большой.

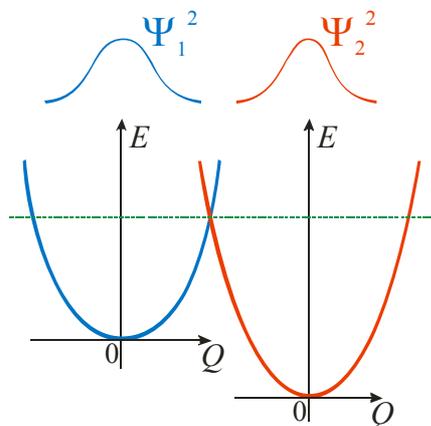
Вероятность реакционного перехода пропорциональна $\exp(-b^2)$

Матрицы A и b вычисляются без ограничений структур и размеров соединений.

Рис. 4.

БАЗОВЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ (продолжение)

ТРАКТОВКА ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ



Ψ_1 и Ψ_2 - собственные функции подсистем при отсутствии взаимодействий.

При резонансе уровней возникает общее состояние с волновым пакетом $\Psi^2(t) = \Psi_1^2 \cos^2 \omega t + \Psi_2^2 \sin^2 \omega t$.

Частота биений определяется матричным элементом взаимодействия состояний комбинирующих подсистем и пропорциональна интегралу перекрывания колебательных составляющих функций Ψ_1 и Ψ_2 .

Следствие: возможность реакции определяют особенности колебательных движений.

Рис. 5.

ФИЗИЧЕСКИЙ СМЫСЛ ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ

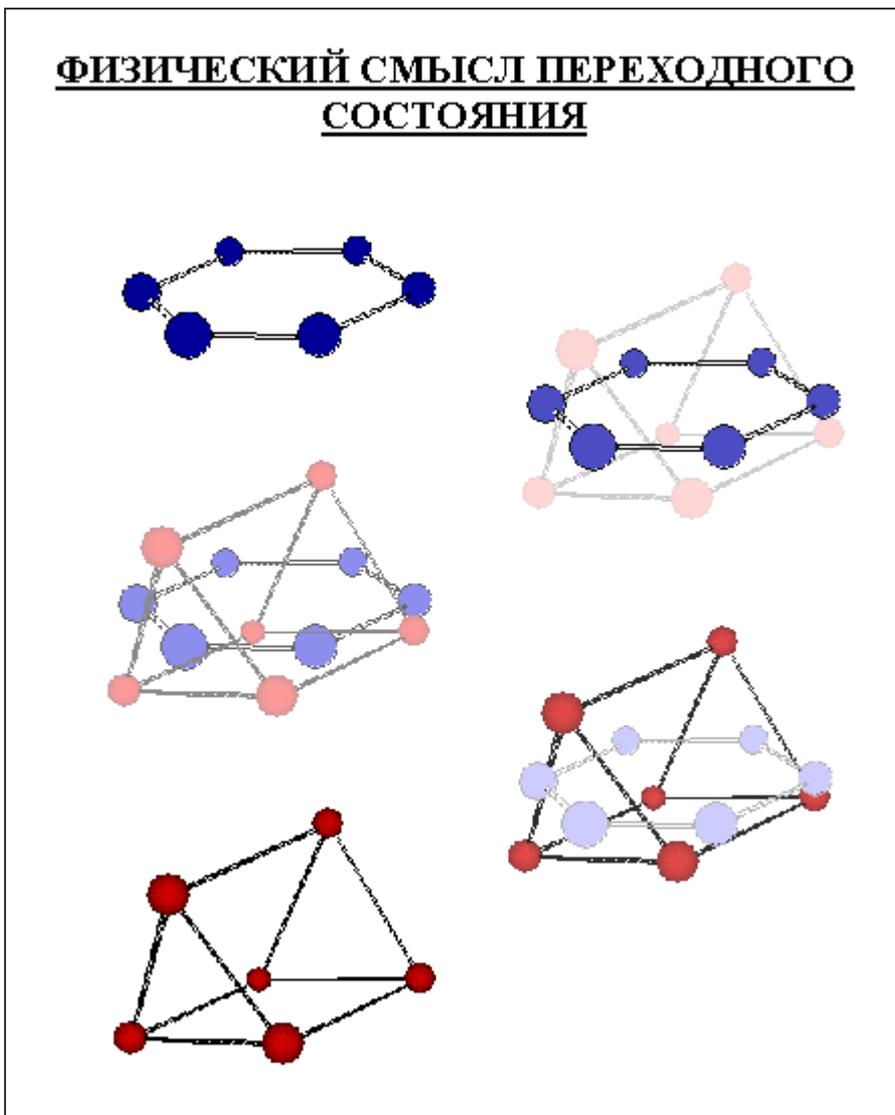


Рис. 6.

§ 3. Обобщённая энергетическая матрица

Энергетическая матрица, отвечающая задаче о движении электронов в поле неподвижных ядер строится, как известно, в базе АО. Центры этих АО располагаются в декартовом пространстве в точках, отвечающих, например, равновесной геометрии молекулы. «Объединение» атомов в молекулу передаётся недиагональными матричными элементами, пропорциональными соответствующим интегралам перекрывания. В приближении

Малликена недиагональный элемент
$$h_{n,k} = \frac{1}{2}(E_e^{(k)} + E_e^{(n)})S_e^{(k,n)}$$
, где $E_e^{(k)}$ и $E_e^{(n)}$ - значения уровней энергии, отвечающей k - той и n - той АО; $S_e^{(k,n)}$ - соответствующий интеграл перекрывания.

Совершенно аналогично можно построить и энергетическую матрицу, отвечающую задаче о возможных состояниях замкнутой атомной совокупности, способной к изомеризации и к бимолекулярным квазистатическим преобразованиям.

В этом случае роль АО будут играть электронно-колебательные функции отдельных учитываемых при постановке задачи молекулярных структур. При этом расположение АО в декартовом пространстве заменяется расположением, например, функций изомеров ФИ в

пространстве внутренних (нормальных) координат. Это расположение по отношению к исходному изомеру легко задать, пользуясь соотношениями $\mathbf{Q}_k = \mathbf{A}_k \mathbf{Q}_1 + \mathbf{b}_k$, где индекс k маркирует изомеры (см. рис. 7).

Энергетическая матрица в этом случае строится совершенно аналогично матрице, полученной в базисе АО, но с вариационной функцией в форме ЛКФИ (см. рис. 8).

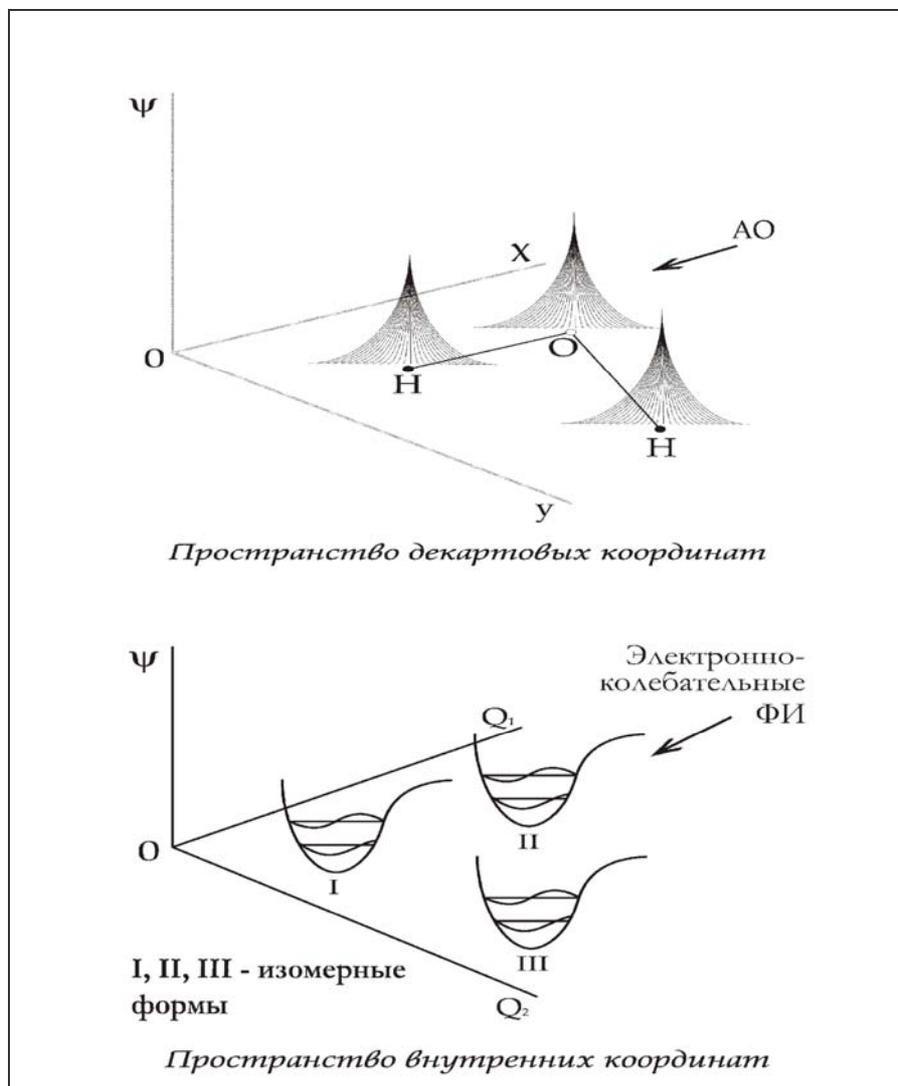


Рис. 7.

СРАВНЕНИЕ

идей построения модельной матрицы H в квантовой химии и методе ЛКФИ

Метод ЛКАО

Диагональный элемент: $h_{kk} = \int \psi_g^{(k)} H_g \psi_g^{(k)} dV_g$

$\psi_g^{(k)}$ - АО уравнения $H_g^{(k)} \psi_g^{(k)} = E_g^{(k)} \psi_g^{(k)}$

$H_g = H_g^{(k)} + \Delta W \Rightarrow H_g^{(k)}$; $h_{kk} \Rightarrow E_g^{(k)}$

Недиагональный элемент: $h_{nk} = \int \psi_g^{(n)} H_g \psi_g^{(k)} dV_g \Rightarrow E_g^{(k)} S_g^{(k,n)}$

После симметризации: $h_{nk} = \frac{1}{2} \left(E_g^{(k)} + E_g^{(n)} \right) S_g^{(k,n)}$

Метод ЛКФИ

Диагональный элемент:

$$h_{kk} = \int \Psi_g^{(k)} \Psi_V^{(k)} H \Psi_g^{(k)} \Psi_V^{(k)} dV_g dV_V \Rightarrow \left(E_g^{(k)} + E_V^{(k)} \right)$$

$H^{(k)} \Rightarrow H_g^{(k)} + H_V^{(k)}$; $\left(H_g^{(k)} + H_V^{(k)} \right) \Psi_g^{(k)} \Psi_V^{(k)} = \left(E_g^{(k)} + E_V^{(k)} \right) \Psi_g^{(k)} \Psi_V^{(k)}$
 $\left(\Psi_g^{(k)} \Psi_V^{(k)} \right)$ - ФИ k -го изомера

Недиагональный элемент: $h_{nk} = \int \Psi_g^{(n)} \Psi_V^{(n)} H \Psi_g^{(k)} \Psi_V^{(k)} dV_g dV_V$

$H = H^{(k)} + \Delta W \Rightarrow H^{(k)}$; $h_{nk} \Rightarrow \left(E_g^{(k)} + E_V^{(k)} \right) S_g^{(k,n)} S_V^{(k,n)}$

После симметризации: $h_{nk} = \frac{1}{2} \left(E_g^{(k)} + E_g^{(n)} + E_V^{(k)} + E_V^{(n)} \right) S_g^{(k,n)} S_V^{(k,n)}$

Рис. 8.

Всё решение тогда сведётся к последовательности стационарных задач: вначале решается задача об электронно-колебательных функциях изолированных подсистем, затем определяются резонирующие уровни и вычисляются соответствующие недиагональные матричные элементы, связывающие резонирующие состояния подсистем. Эта операция осуществляется по формуле, аналогичной приведённой выше формуле Малликена. В результате диагонализации построенной обобщенной энергетической матрицы получится единая система уровней с дублетным расщеплением в области резонанса. Это позволяет найти частоту квантовых биений $\omega \sim \Delta E$.

Не касаясь подробностей, укажем, что все необходимые методы вычислений разработаны.

Поскольку связь между подструктурами мала, то и величина $\Delta E \ll E$, где E - средняя энергия дублета. С учётом этого можно построить новую модельную стационарную энергетическую матрицу с объединённым стационарным уровнем энергии и волновой функцией в форме, приведённой на рис. 9.

Вероятности оптических переходов «внутри» изомера 1 в этом случае будут определяться обычными значениями квадратов дипольных матричных элементов, «нагруженными» функцией $\cos^2 \omega t$. Для изомера 2 получим тоже самое, но с множителем $\sin^2 \omega t$.

В результате в теоретических спектрах появятся квантовые биения (см. рис. 10). При этом глубина модуляции будет зависеть от постановки эксперимента (разрешающей способности по времени), что можно учесть введением соответствующей аппаратной функции.

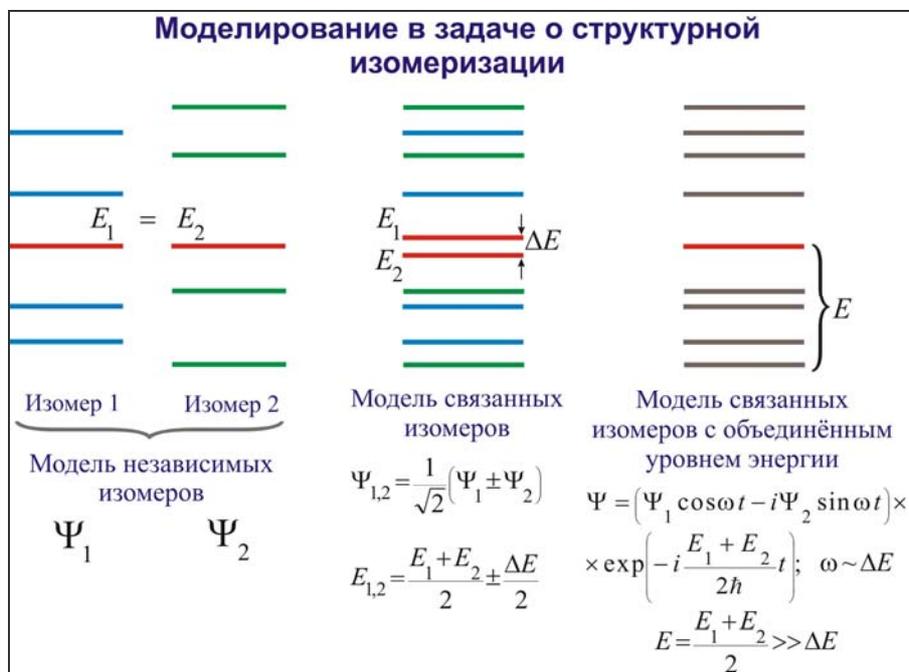


Рис. 9.

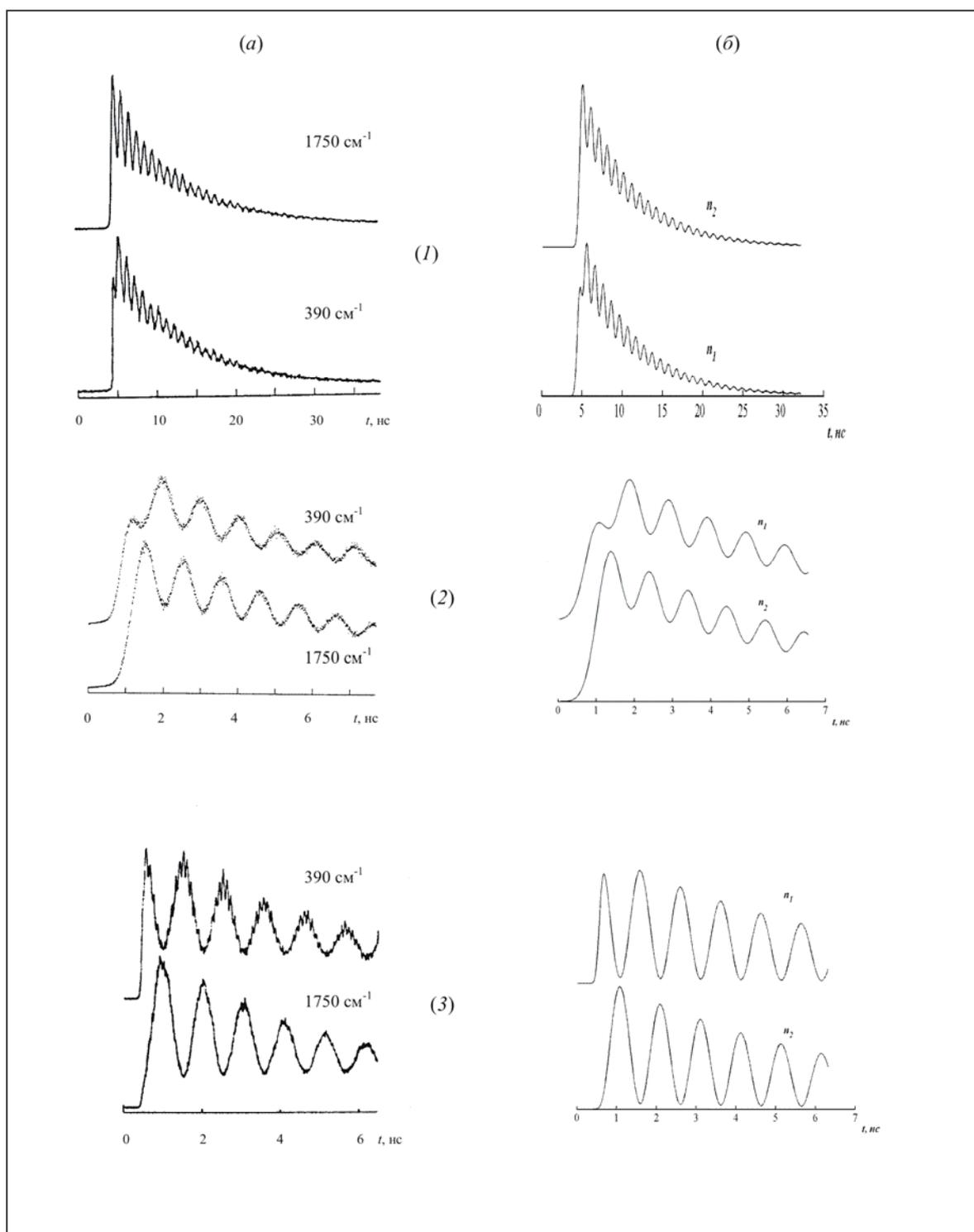


Рис. 10. Слева изображены экспериментальные, а справа расчётные спектральные кривые

К тем же самым результатам можно прийти и другим путём, прямо вводя вероятности безызлучательных переходов. Не вдаваясь в подробности, ограничимся иллюстрацией на рис. 11. Там же приведём и вид кинетических уравнений. Примеры модельных расчётов приведены на рис. 12, 13. На рис. 14 приведены результаты расчётов уже для реального молекулярного объекта.

Покажем теперь, как можно свести к стационарным и задачи бимолекулярные – разложения и синтеза. Рассмотрим эту проблему на примере реакции разложения. Физика этих реакций состоит в следующем. На первом этапе в результате колебаний большой амплитуды происходит перестановка атомов такая, что меняется структура химических связей - одни могут возникнуть, а некоторые имевшиеся ослабевают настолько, что возникают два слабо связанных объекта, которые в дальнейшем под влиянием внешних воздействий расходятся в пространстве. Важно, что для достаточно плотных сред это расхождение ограничено длиной свободного пробега.

Поэтому, вполне можно принять, что движение атомных фрагментов совершается в ограниченной области с потенциальной функцией показанной на рис. 15.

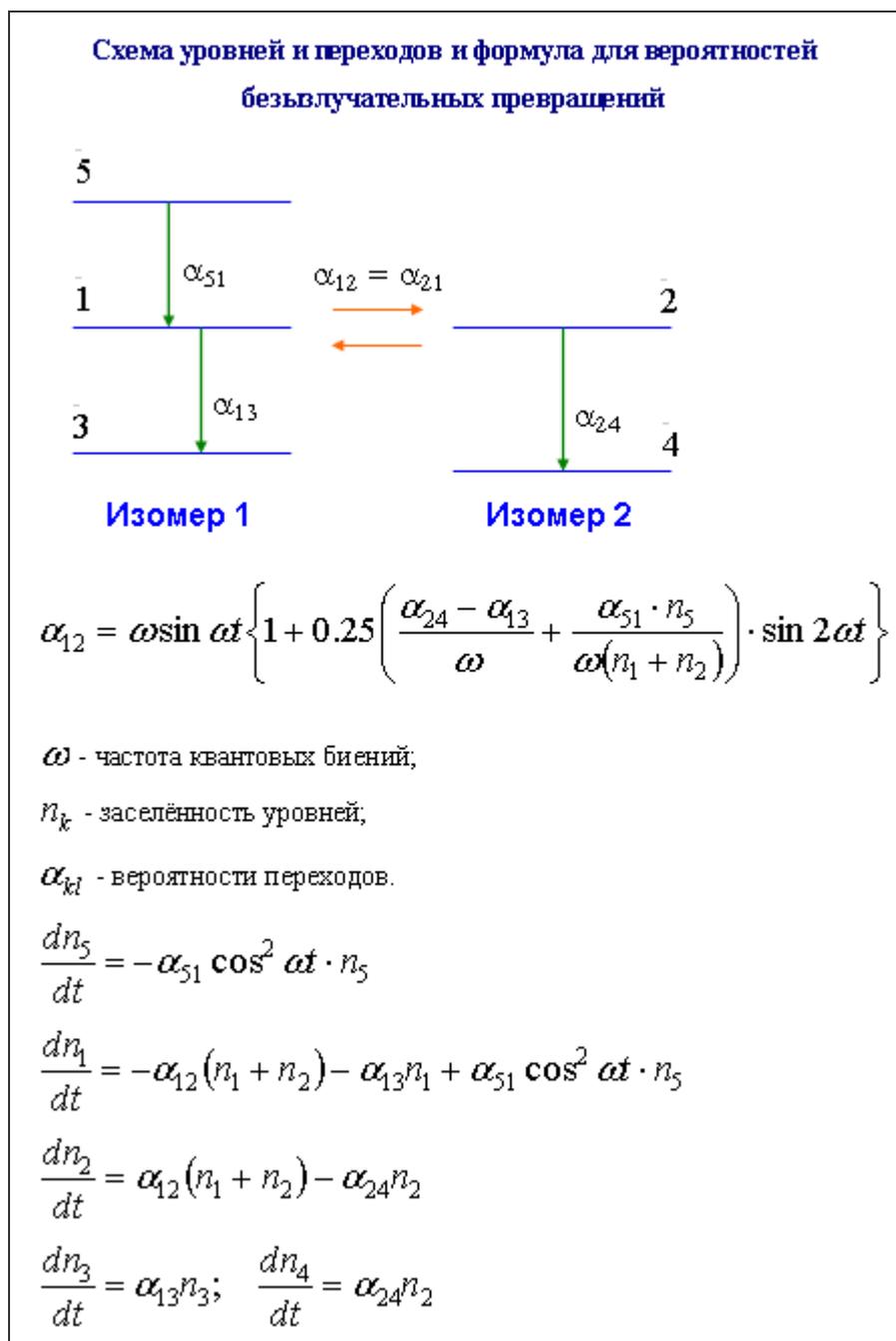


Рис. 11.

Эта функция является составной и отражает сильное отталкивание при начале распада, некоторую область Ван-дер-Вальсовых сил и свободное движение в пределах длины пробега. Тем самым в потенциал вводятся макроскопические параметры среды. Соответствующую волновую функцию можно получить как составную путём стыковки составляющих для отдельных областей общего потенциала. Эта идея иллюстрируется рис. 16.

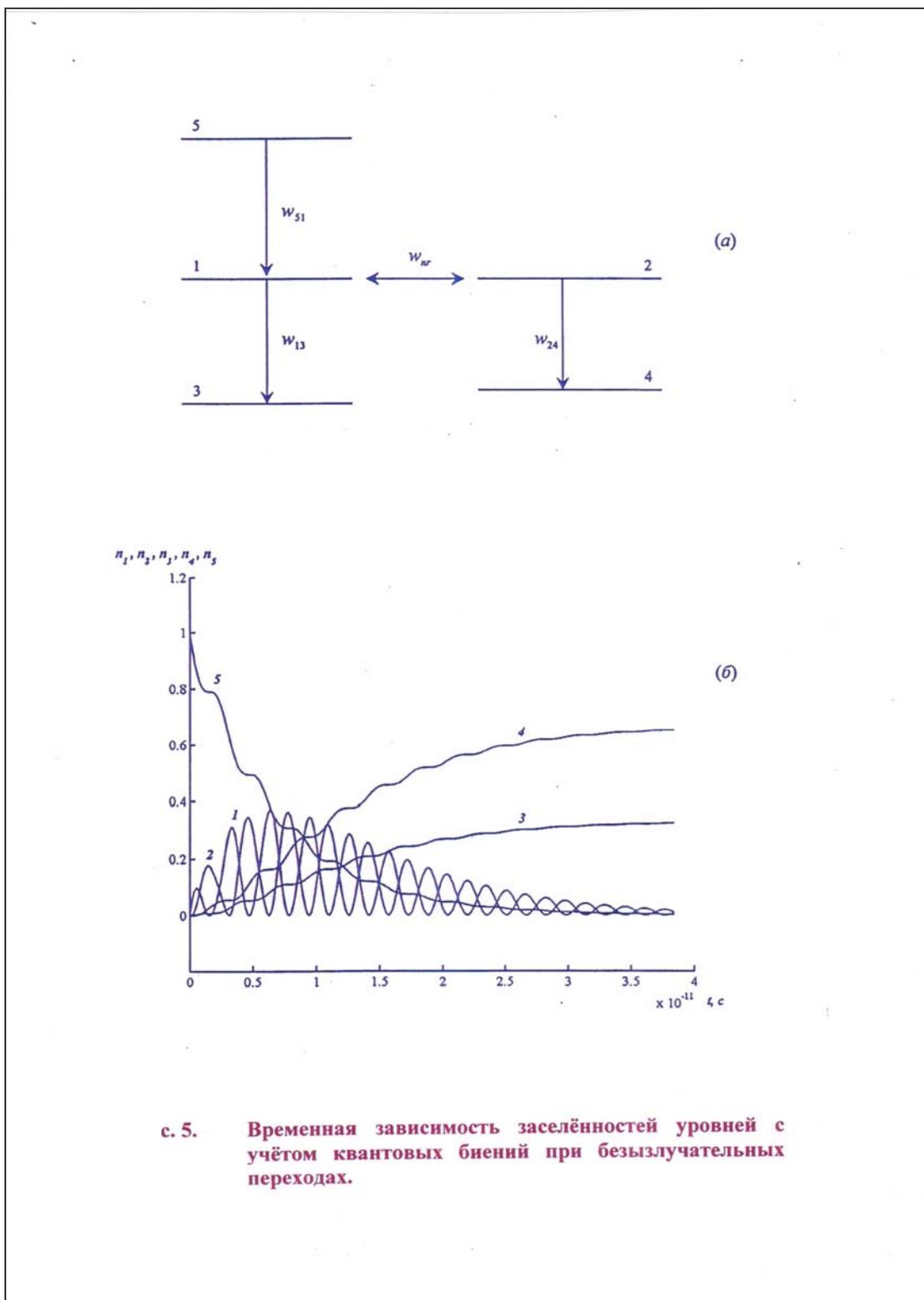


Рис. 12.

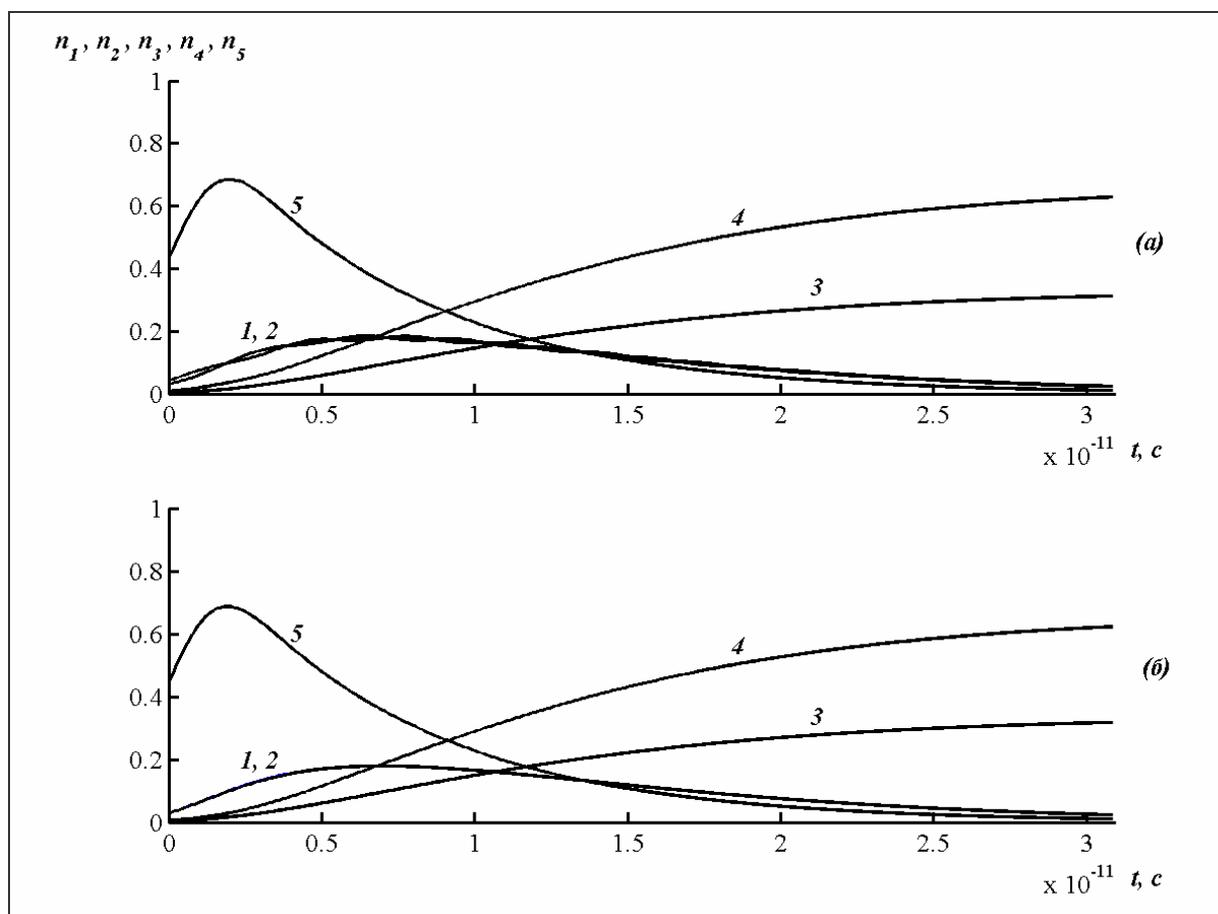
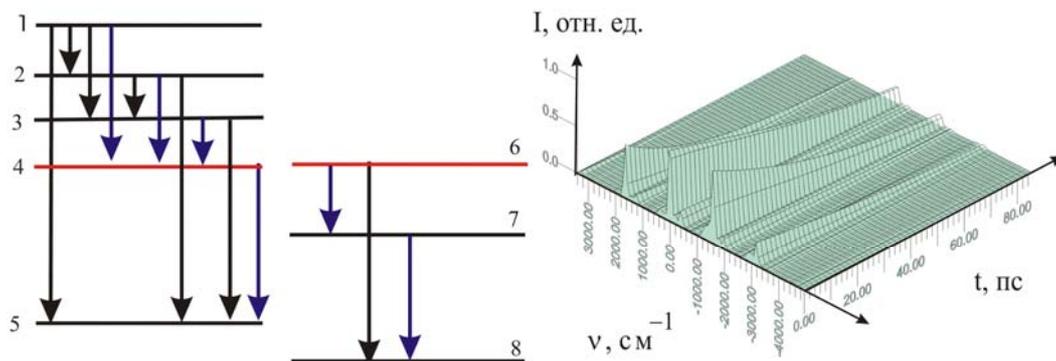


Рис. 13.

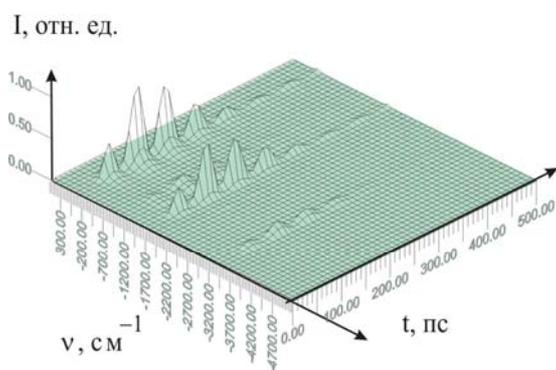
Сглаживающее действие аппаратной функции: (а) - с учётом квантовых биений;
 (б) - при постоянной вероятности безызлучательных переходов.

Схема переходов при фотовозбуждении молекулы (гептадиенилбензола).



Структура 1 Структура 2

Трехмерный спектр
люминесценции структуры 1
(обычный кинетический
спектр).



Трехмерный спектр
люминесценции структуры 2
(развитие фотохимического
превращения)

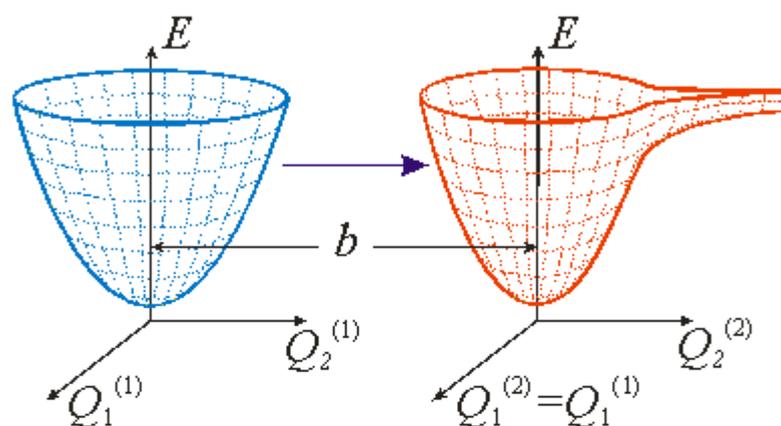


Кинетические кривые
заселения структур 1 и 2.

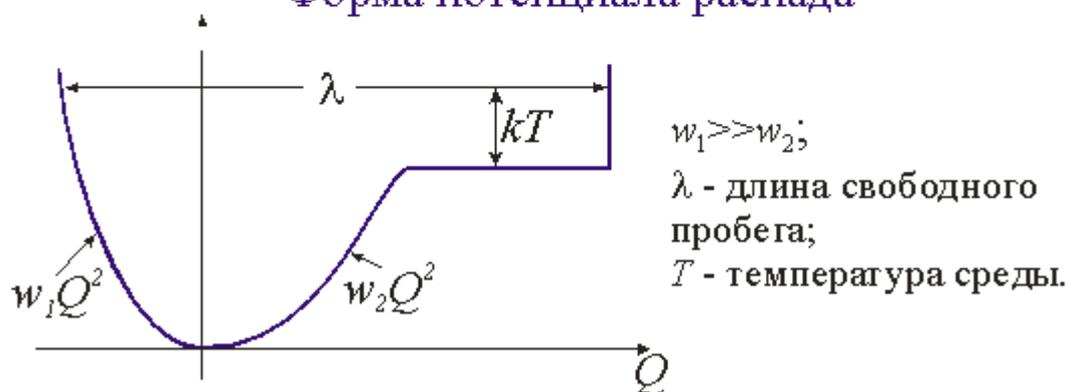
Рис. 14.

БАЗОВЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Первая стадия реакции разложения -
предраспадная изомеризация



Форма потенциала распада



Q - координата расстояния между центрами масс
разделяющихся структур.

Результат: задача сводится к стационарной.

Рис. 15.

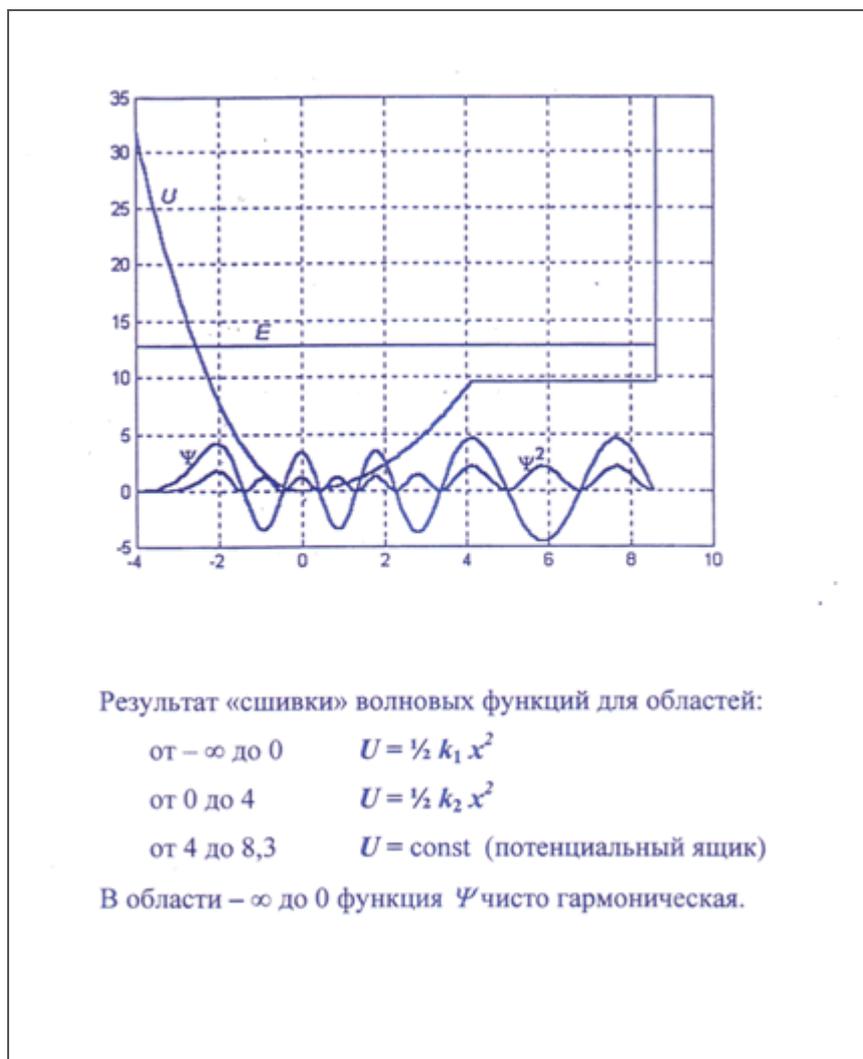


Рис.16. Модельный потенциал для межмолекулярных взаимодействий

Важно, что в левой части сохраняется гармоническая составляющая, в результате чего удастся не менять процедуру вычисления интеграла перекрытия для ядерных составляющих полных электронно-колебательных функций комбинирующих структур как для изомер-изомерных, так и более сложных превращений.

Подводя итог, можно сделать вывод, что на базе изложенных выше простых физических положений можно проводить количественные расчёты внутримолекулярных и более сложных процессов (см. рис. 17).

§ 4. Некоторые общие следствия

Закон Аррениуса

В случаях термических реакций происходит конкуренция двух процессов, влияющих на заселённость уровней и, следовательно, на скорости реакций. С одной стороны, сам факт химического превращения приводит к нарушению нормального температурного распределения числа частиц по состояниям. Это распределение, однако, всё время восстанавливается в результате безызлучательных процессов, связанных с столкновениями молекулярных объектов. Это можно учесть, не конкретизируя соответствующих матричных элементов, но вводя просто время температурной релаксации.

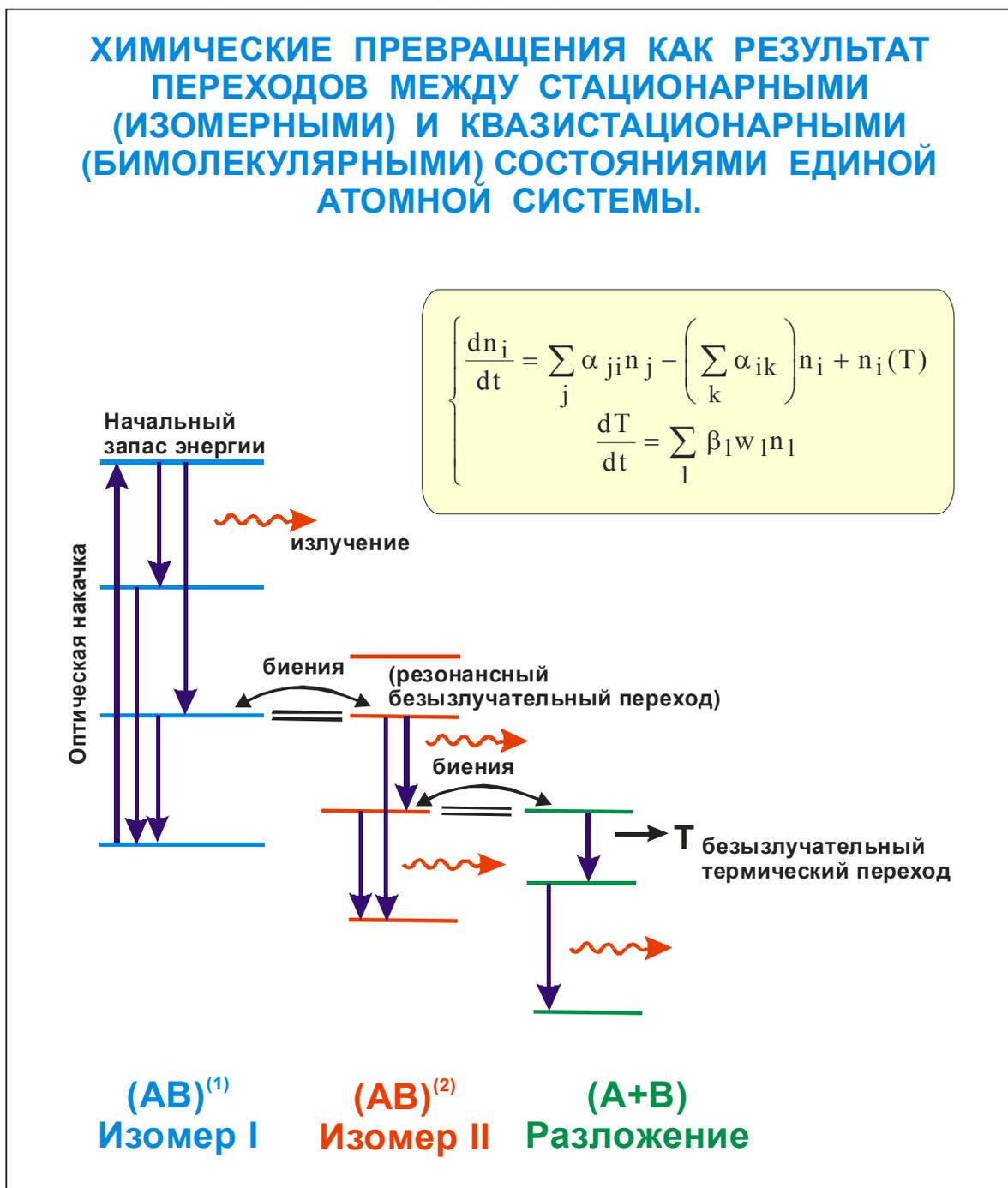


Рис. 17.

Развивая эту идею, находим, что, если частоты квантовых биений, определяющие вероятности переходов при электронных актах, больше, чем обратное время температурной релаксации ($\omega > \tau^{-1}$), то выполняется закон Аррениуса. Можно получить и соответствующее выражение для абсолютной скорости реакций (k_R). Зависимость $\ln k_R$ от обратной температуры получается линейной.

Наиболее интересным является не получение из первых принципов найденной Аррениусом закономерности, а то, что в рамках тех же представлений при $\omega < \tau^{-1}$, т.е. при малых вероятностях собственно резонансных переходов, получаются более сложные кинетические кривые, при которых $k_R \neq \text{Const}$ и проявляется эффект периода индукции реакции (см. рис. 18,19). Можно, поэтому, утверждать, что чисто квантовый эффект биений можно наблюдать не только с помощью фемтосекундной техники, но и в экспериментах с очень малым временным разрешением.

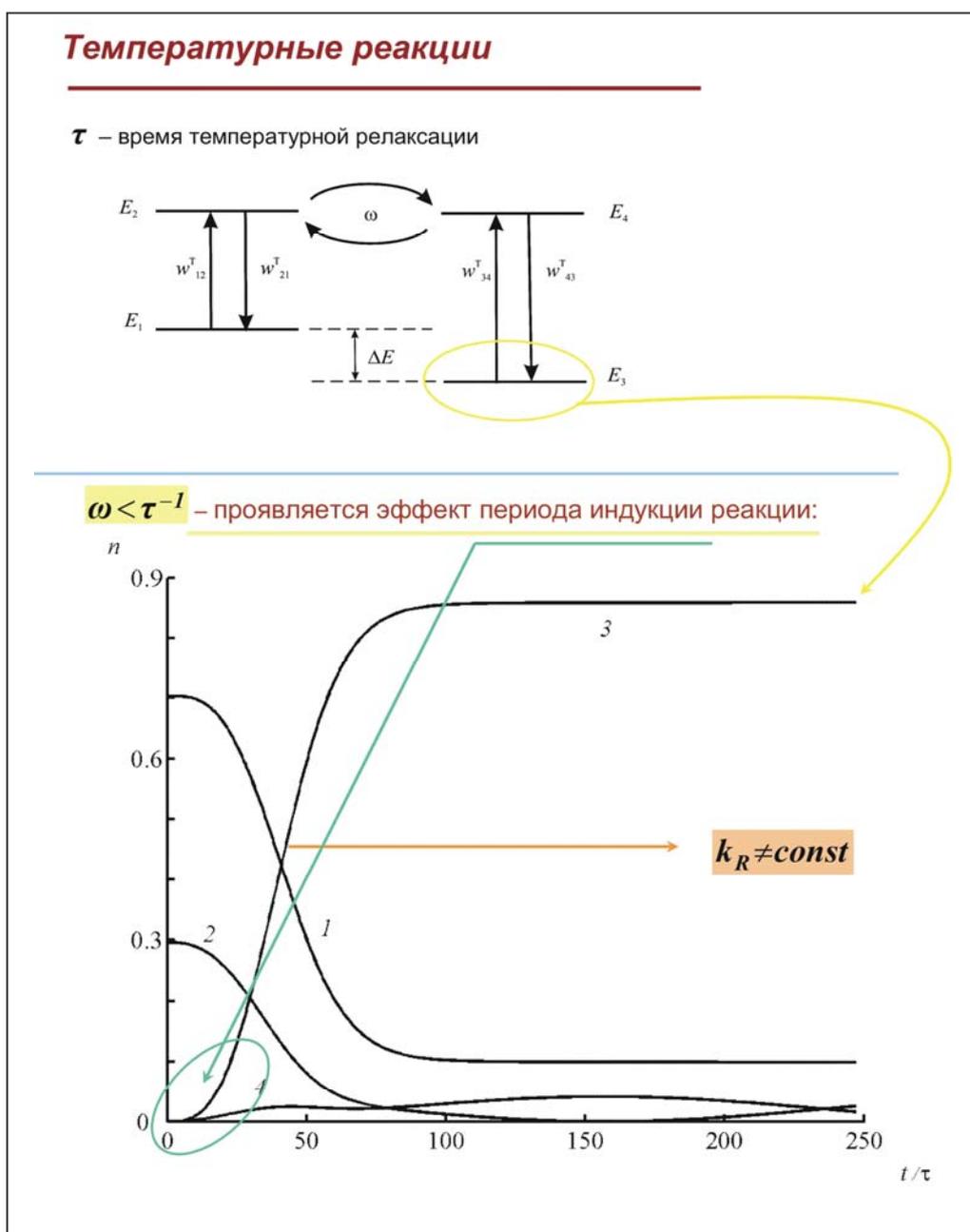


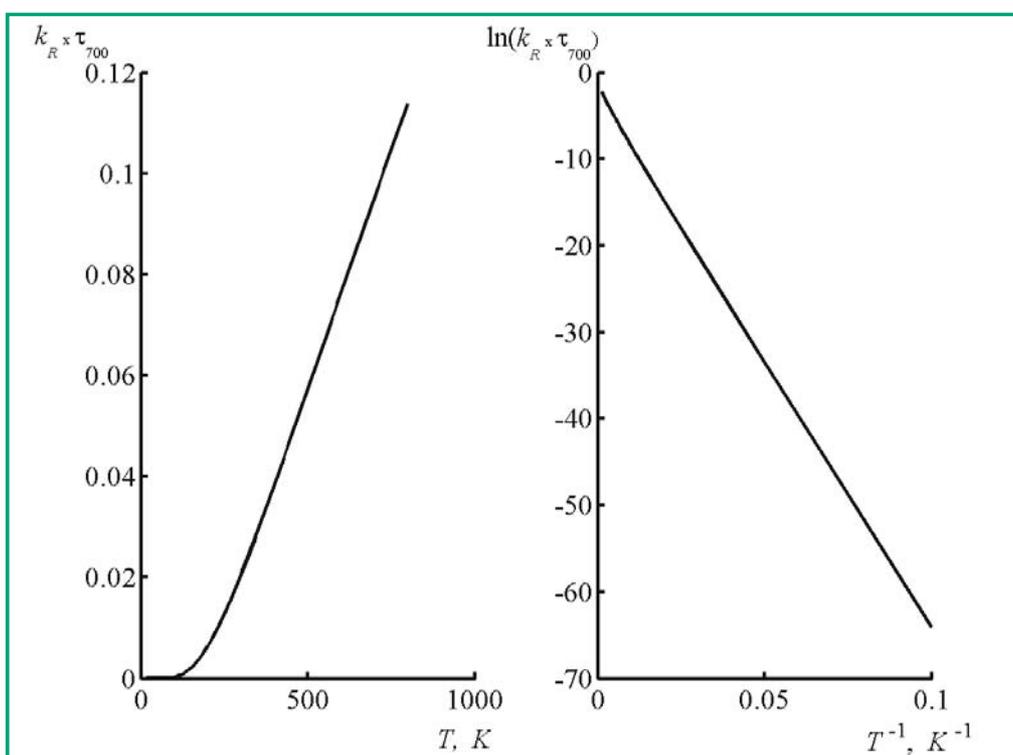
Рис. 18.

Температурные реакции

τ – время температурной релаксации

$\omega > \tau^{-1}$ – выполняется закон Аррениуса:

$$k_R = \frac{1}{2\tau} \frac{1 + \exp(-\Delta E_{13} / k_B T)}{1 + \exp(-\Delta E_{13} / k_B T) + 2 \exp(\Delta E_{21} / k_B T)}$$



$$k_R = A \exp(-\Delta E_a / k_B T),$$
$$\ln k_R = \ln A - \Delta E_a / k_B T$$

Рис. 19.

Безэнергетические периодические реакции

Экспериментально обнаружены безэнергетические переодические реакции с очень малыми частотами (всего несколько колебаний в минуту). Развиваемая теория позволяет предсказать существование таких процессов в случае резонанса между основными состояниями реагирующих структур. В этом случае перекрытие собственных функций подсистем должно быть мало, что и приводит к малости частот ω . Для множества молекул для наблюдения эффекта необходима импульсная инициация, например, коротким световым импульсом (см. рис. 20). Необходимо, чтобы соотношение частоты квантовых биений ω к вероятности оптической разгрузки возбуждённого уровня второго изомера, обеспечивало синхронный переход большого числа исходных структур (изомер 1) в изомер 2.

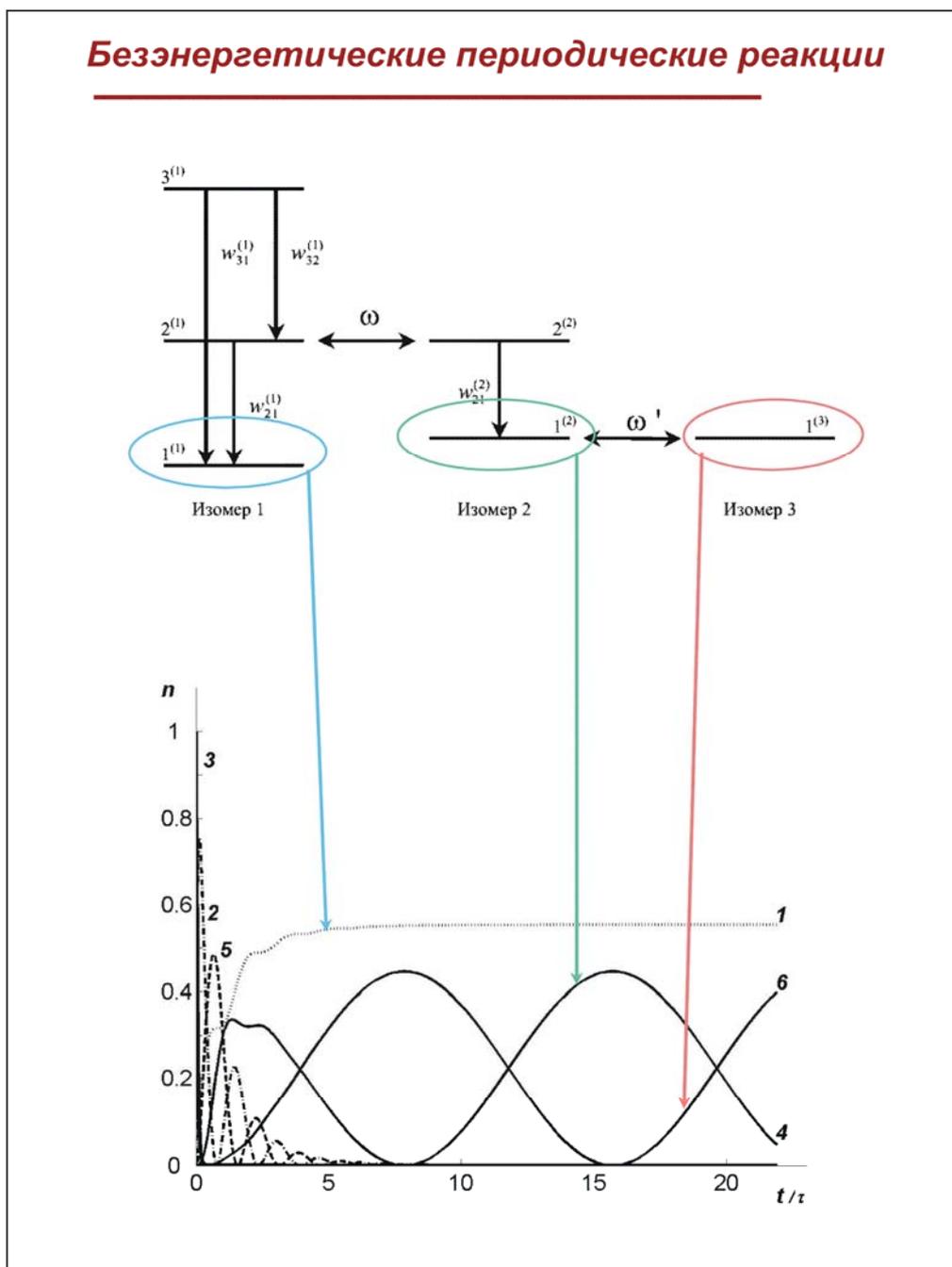


Рис. 20.

Реакционные центры

Хорошо известным фактом является то, что в крупных молекулах реакции всегда идут в малых локализованных участках структуры – в реакционных центрах. Этот результат можно получить также из первых принципов, опираясь на излагаемый в данной публикации подход.

Напомним то, о чём говорилось в начале, когда речь шла о разделении всех реакций на быстрые и медленные по признаку нормы вектора \mathbf{b} сдвига нормальных координат. Указывалось, что вероятность химического превращения уменьшается пропорционально величине $\exp(-b^2)$. Один из основных факторов, определяющих величину вектора \mathbf{b} является различие в геометрических характеристиках исходной и результирующей структур. Поэтому сразу можно заключить, что обычные в химической практике достаточно быстрые реакции пойдут только тогда, когда превращение одной структуры в другую пройдёт в результате перестановок атомов лишь в малых областях всего молекулярного пространства. Превращения, при которых меняются геометрические характеристики сразу во многих участках сложного молекулярного объекта практически невозможны. Учтём, что любые внутрисистемные превращения совершаются в результате колебаний атомов с большой амплитудой. Требование минимальности нормы вектора \mathbf{b} приводит к выводу, что такие колебания должны быть характеристичными (локальными) по форме и затрагивать лишь отдельные структурные элементы. Должен выполняться и принцип близкодействия. Это означает, что, например, в реакциях структурной изомеризации вероятен перенос двойной связи на один шаг и затруднён такой перенос сразу на большое расстояние. Этот вывод иллюстрируется на рис. 21 на примере структурной изомеризации бутена. Перенос связи $C=C$ в область ближайшей одиночной связи на четыре порядка более вероятен, чем перенос её в область удалённой $C-C$ связи.

Исследования показывают, что свойства реакционных центров слабо меняются при усложнении структуры молекулы. Например, вероятность переноса двойной связи в олефинах из крайнего левого положения на соседний элемент слабо зависит от длины цепи (см. рис. 21).

Теория показывает, также, что в полифункциональных соединениях реакции в разных центрах не могут происходить в одно и то же время. Все реакционные центры «срабатывают» независимо в произвольном порядке, так что реакция в следующем центре может происходить только после окончания реакции в предыдущем.

§ 5. Механизмы химических реакций

Выше уже говорилось о том, что любые химические реакции происходят в результате возбуждения колебаний атомов большой амплитуды, при которых отдельные атомы переходят от областей, при которых существуют химические связи, в другие положения, когда исходные связи практически исчезают и возникают новые.

При этом, как правило, выполняется правило сохранения валентностей. Очень часто в этом процессе главную роль играет перенос атомов водорода. При этом, однако, принципиально, что этот перенос становится возможным потому, что атом водорода вовлекается в колебательные движения, отвечающие деформациям скелетных структур соединений. Такие колебания имеют низкие частоты, поэтому даже возбуждение высоких обертонов не требует высоких энергий.

Наглядное представление о ходе реакции можно получить, наблюдая анимационные изображения нормальных колебаний молекул. Ниже на рис. 22-35 приводятся соответствующие примеры.

Первый относится к изомеризации метилацетилен-аллен. Видно, что необходимый перенос атома водорода совершается в значительной степени за счёт «излома» скелетной структуры молекулы.

Понятие реакционного центра и характеристики переходного состояния

S_V – интеграл перекрывания
 ω – частота квантовых биений

Локальность реакционного центра:

Структурная изомеризация олефинов	S_V , отн. ед.	ω , отн. ед.
$H_2C=CH-CH_2-CH_3 \rightarrow H_3C-CH=CH-CH_3$	1	1
$H_2C=CH-(CH_2)_3-CH_3 \rightarrow H_3C-CH=CH-(CH_2)_2-CH_3$	10^{-2}	10^{-2}
$H_2C=CH-(CH_2)_5-CH_3 \rightarrow H_3C-CH=CH-(CH_2)_4-CH_3$	10^{-3}	10^{-3}
$H_2C=CH-(CH_2)_7-CH_3 \rightarrow H_3C-CH=CH-(CH_2)_6-CH_3$	10^{-3}	10^{-3}

Близкая и дальняя перестройки:

Структурная изомеризация бутена	S_V , отн. ед.	ω , отн. ед.
$H_2C=CH-CH_2-CH_3 \rightarrow H_3C-CH=CH-CH_3$	1	1
$H_2C=CH-CH_2-CH_3 \rightarrow H_3C-CH_2-CH=CH_2$	10^{-4}	10^{-4}

Сопоставление с экспериментом:

Расчет:

$\omega_{расчет} \sim 10^9 \text{ с}^{-1}$ (бутен1 → бутен2)
 $\omega_{расчет} \sim 10^9 \text{ с}^{-1}$ (аллен → метилацетилен)

Эксперимент:
 $\omega_{эксперимент} \sim 10^9 \text{ с}^{-1}$

(P.M.Felker, A.H.Zewail
 Chem.Phys.Lett., 102 (1983) 113;
 Phys.Rev.Lett, 53(1984) 501)

Рис. 21.

Такой характер колебаний сохраняется и в более сложных структурах (см. рис. 23), что и позволяет с одной и той же точки зрения объяснить закономерности изомеризации в сложных углеводородных цепях и предложить процесс изомер-изомерных превращений в виде определённой последовательности (см. рис. 24).

На рис. 25 и 26 показан механизм изомеризации, в результате которой происходит образование Т-структур. В этом случае за счёт внутренних вращений создаётся возможность сближения реакционных участков, в результате чего и происходит внутримолекулярная перестройка. Промежуточной стадией является образование напряженных кольцевых структур, довольно легко разрывающихся.

Ацетилен-алленовая перестройка

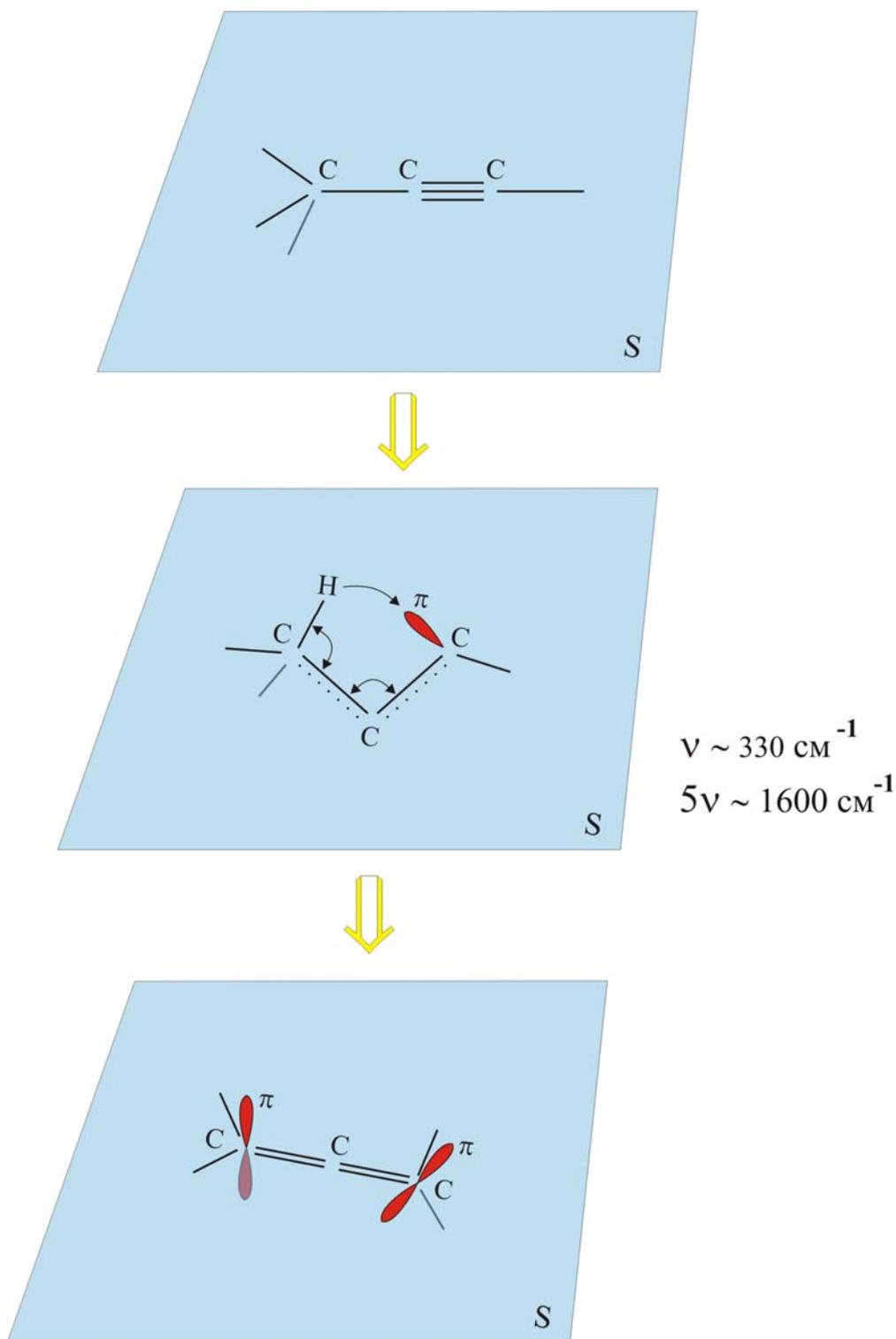
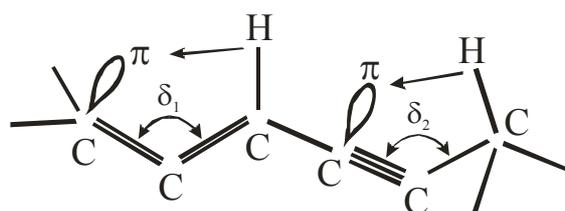


Рис. 22.

Высоковозбуждённые обертоновые деформационные колебания линейных элементов $C=C=C$ и $C\equiv C-C$ молекулы гексадиен-1,2-ин-4 и направления переносов протонов, приводящие к изомерным превращениям исходной системы в молекулы диметилдиацетилена и гексатетраена-1,2,4,5.

Указаны частоты нормальных колебаний и амплитуды изменений углов в 10^{-1} рад.



$$\nu_1 = 271 \text{ см}^{-1}$$

$$\delta_1 = 0.18$$

$$\delta_2 = -0.37$$

$$6\nu_1 \approx 1600 \text{ см}^{-1}$$

$$\delta_2 = -1.3$$

$$\nu_2 = 345 \text{ см}^{-1}$$

$$\delta_1 = 0.40$$

$$\delta_2 = 0.32$$

$$6\nu_2 \approx 2000 \text{ см}^{-1}$$

$$\delta_2 = 1.4$$

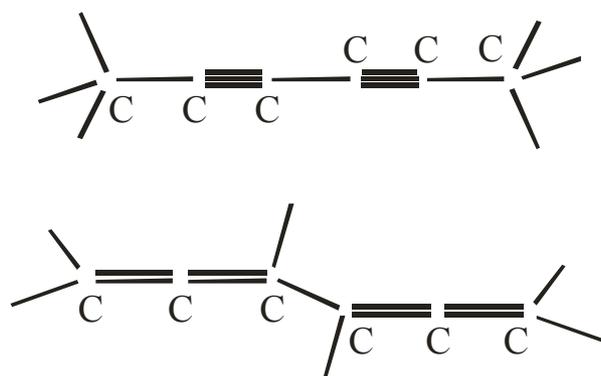
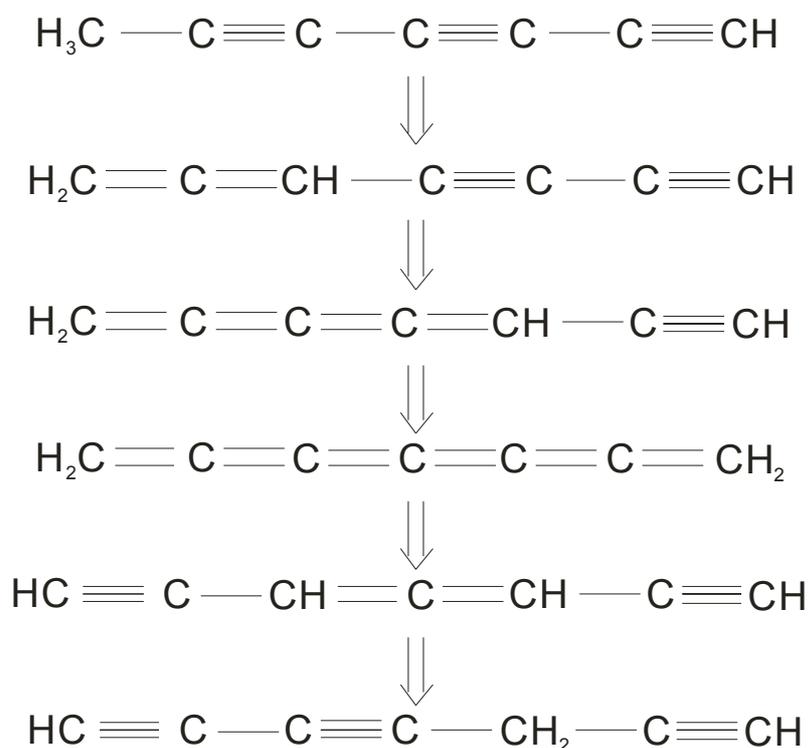


Рис. 23.

**Наиболее вероятная цепочка
последовательных изомер-изомерных
превращений системы C_7H_4**



Примечание: переход четвёртого изомера в пятый с преобразованием сразу двух структурных элементов на концах изомера возможен за счёт синхронных локальных колебаний линейных ССС участков.

Рис. 24.

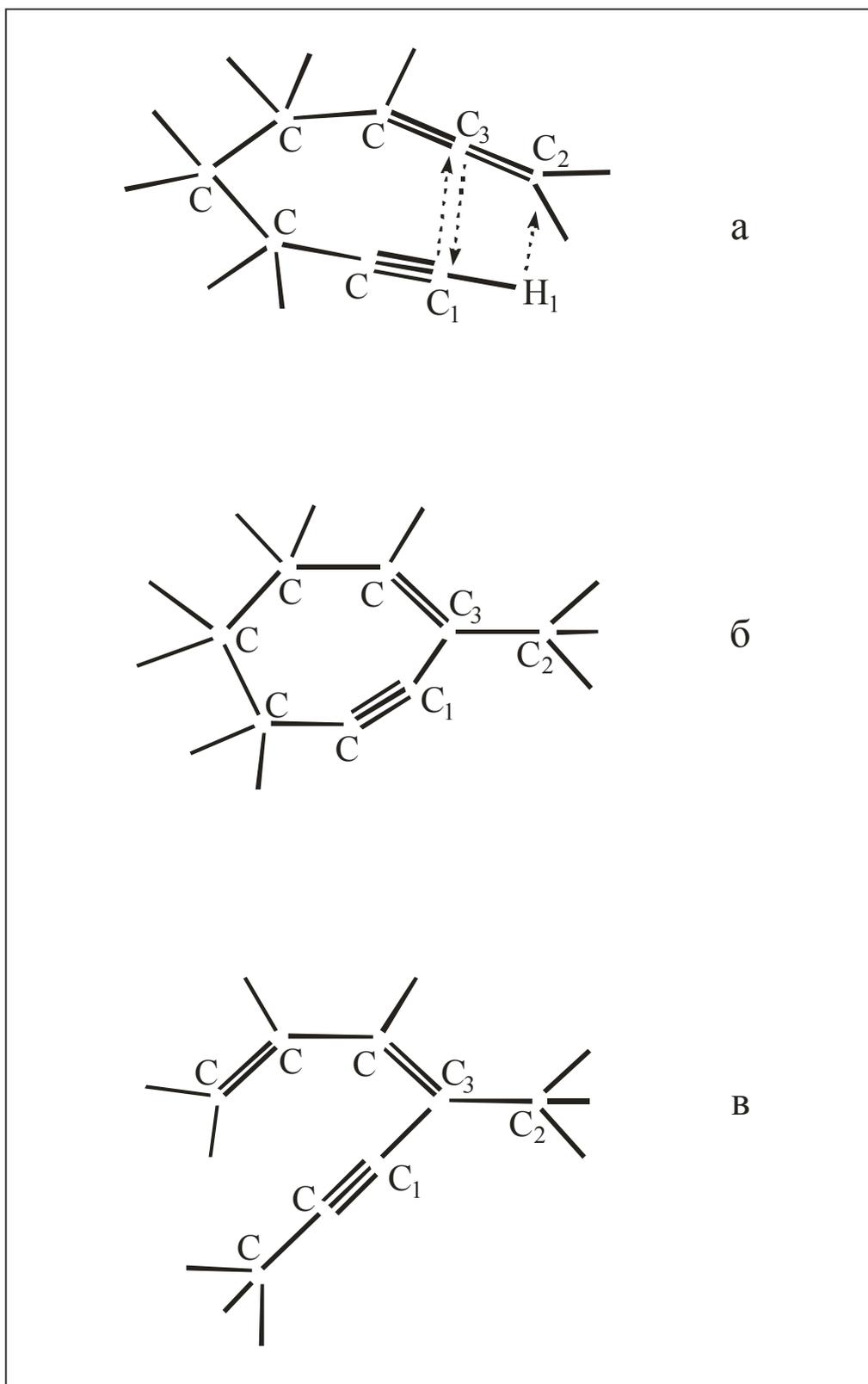


Рис. 25.

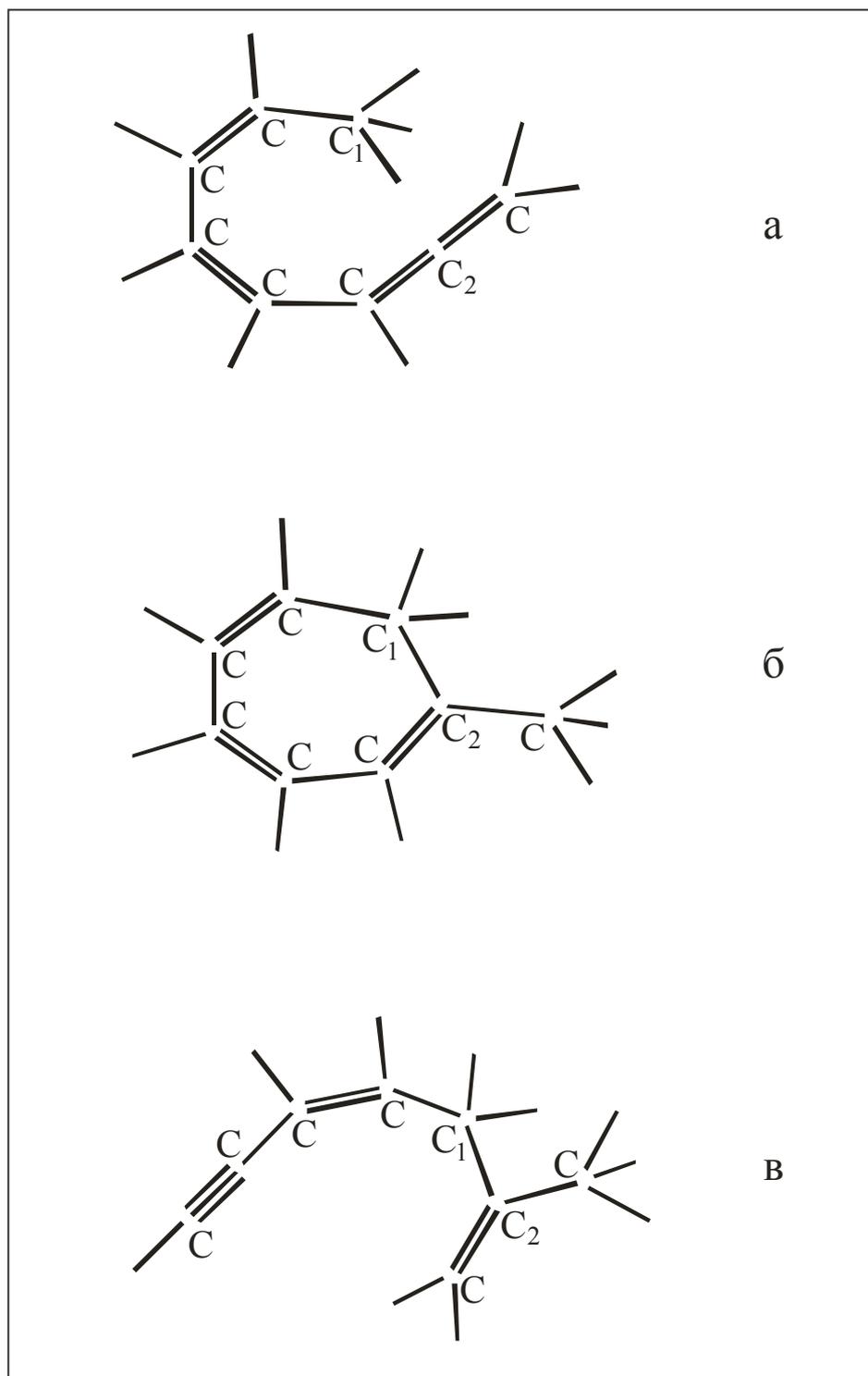


Рис. 26.

На рис. 27 показана последовательность превращения молекулы бензола в линейную структуру. Прямой переход такого рода практически невозможен, но существуют такие нормальные колебания, за счёт которых и можно перевести одну структуру в другую с наибольшей вероятностью.

Интересно, что такая же изомеризация молекулы C_6F_6 запрещена, т.к. тяжелые концевые атомы F совершенно меняют формы колебаний, затрудняя, в частности образование призматической структуры (см. рис. 28).

Интересный случай наблюдается при миграции атома В. Его масса также больше массы углерода и достаточно велика длина связи С-В. В результате становится возможным сдвиг группы C_1-C_2 под практически неподвижный атом В (см. рис. 29).

Рис. 30 объясняет известный факт сравнительно легкой циклизации четырехфтористого этилена и запрета аналогичной реакции для обычного этилена (см. рис. 30). Как видим, характер колебаний совершенно меняет ход процесса. Нечто похожее – встречное «выпячивание» двойных связей $C=C$ молекул с появлением условий наложения π -АО – объясняет и механизм образования молекулы $(H_2C)_2C_4F_4$ (см. рис. 31).

Рис. 32-35 иллюстрируют ряд реакций, в частности, разложения и синтеза. Стрелками показаны смещения атомов при колебаниях, инициирующих реакций.

Приведённые примеры показывают, что наблюдение анимационных картин нормальных колебаний позволяют сделать вполне естественные качественные заключения о механизмах реакций.

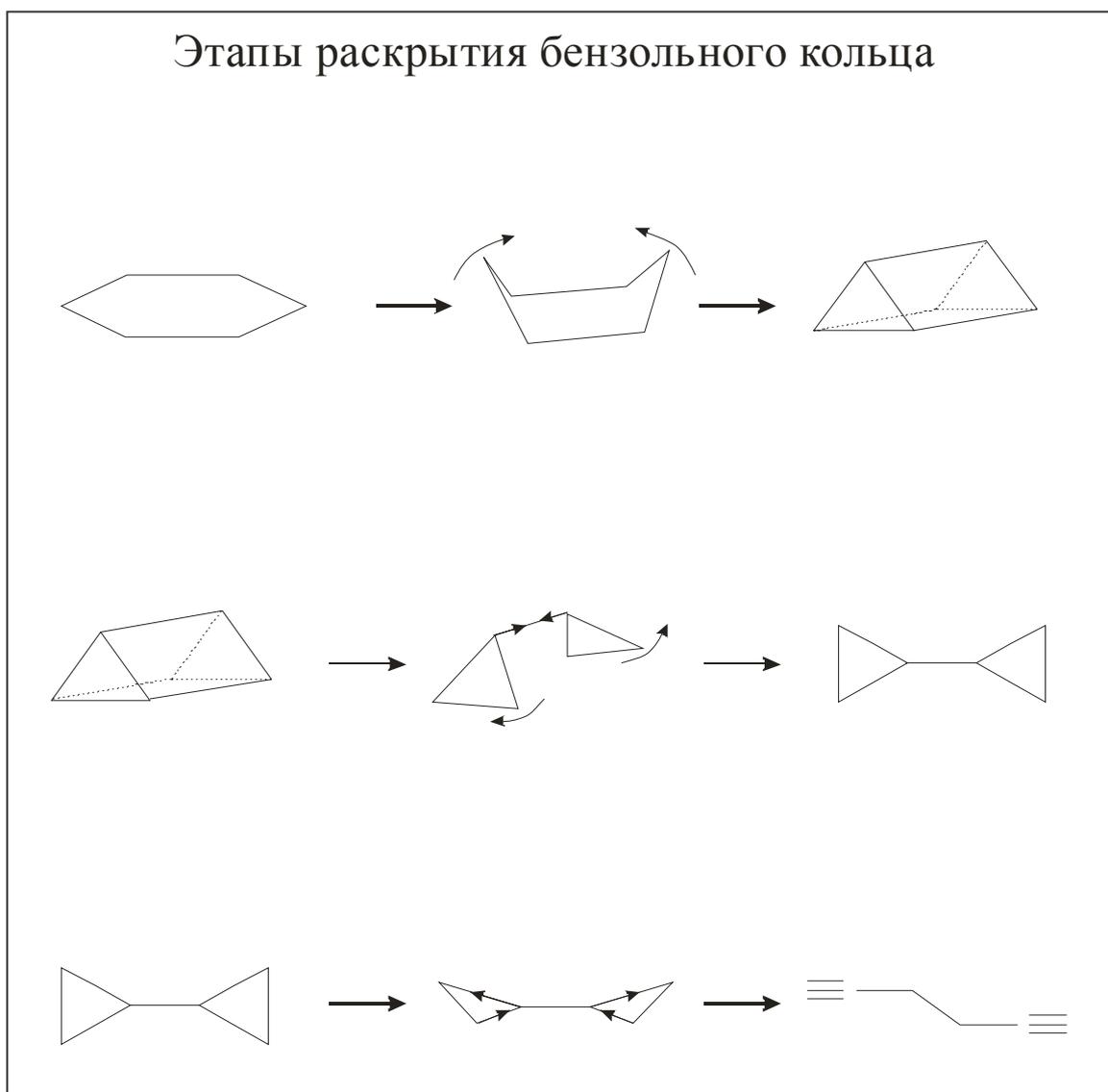
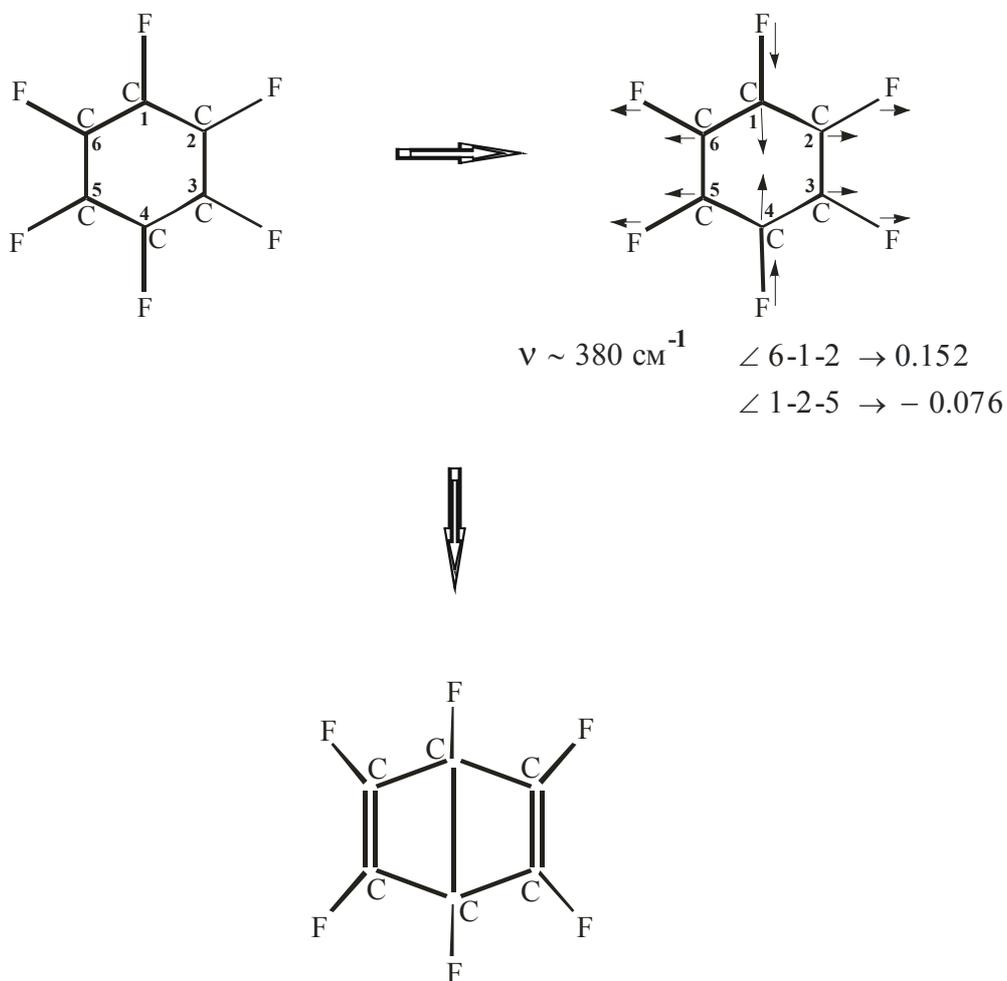


Рис. 27.

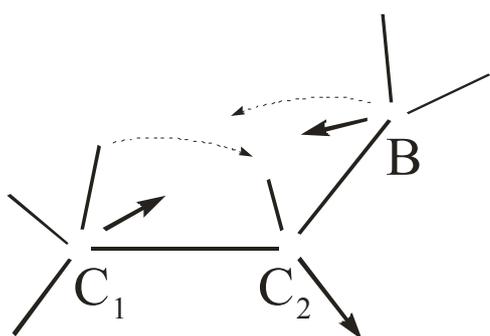
Изомеризация в системе C_6F_6



Стрелками показаны смещения атомов
 в "плоском" колебании с частотой $\nu \sim 380 \text{ cm}^{-1}$

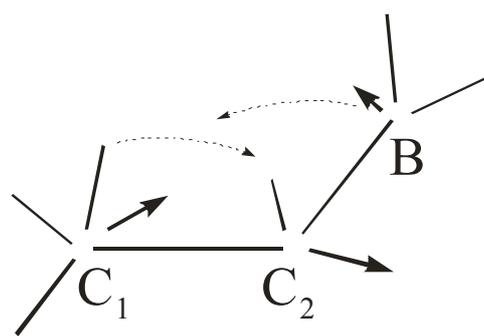
Рис. 28.

Механизм изомер-изомерного преобразования в алкилборанах



($\nu \sim 400 \text{ см}^{-1}$)

Атом В
переносится
к атому C_1



($\nu \sim 450 \text{ см}^{-1}$)

Группа $C_1 - C_2$
сдвигается под
атом В

Нагревание до 150 - 200°C

Рис. 29.

Особенности неплоских колебаний молекул этилена и четырёхфтористого этилена и возможность реакции циклизации

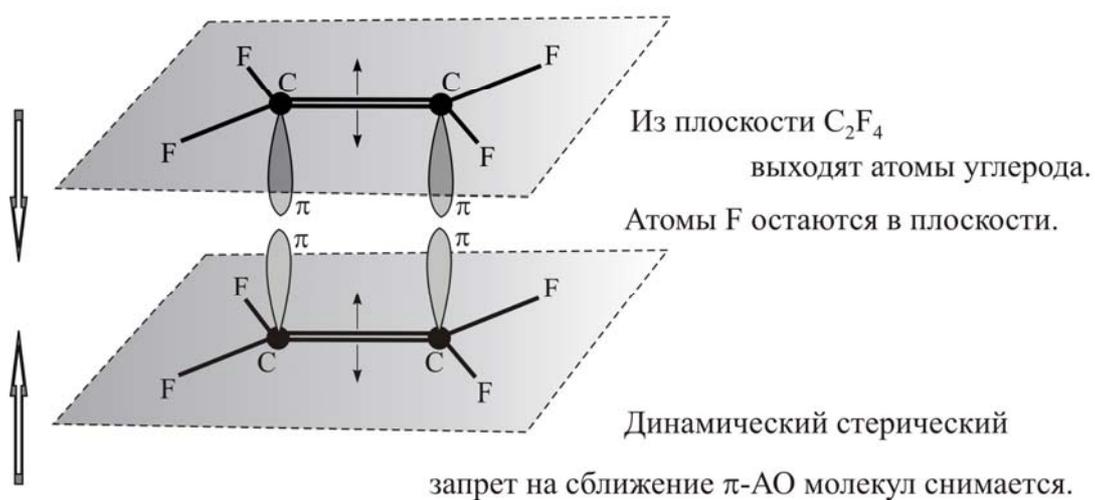
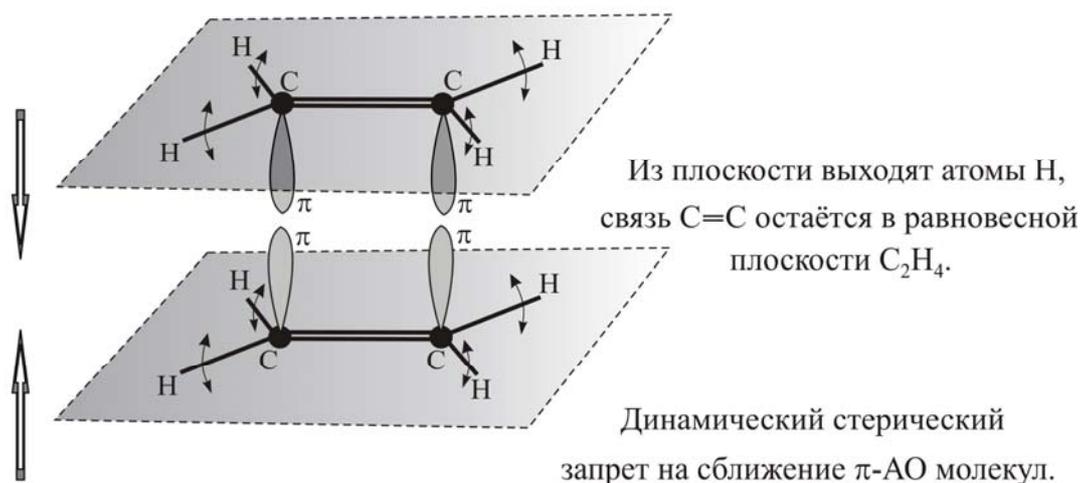


Рис. 30.

Образование четырёхчленного цикла $(\text{H}_2\text{C})_2\text{C}_2\text{F}_4$

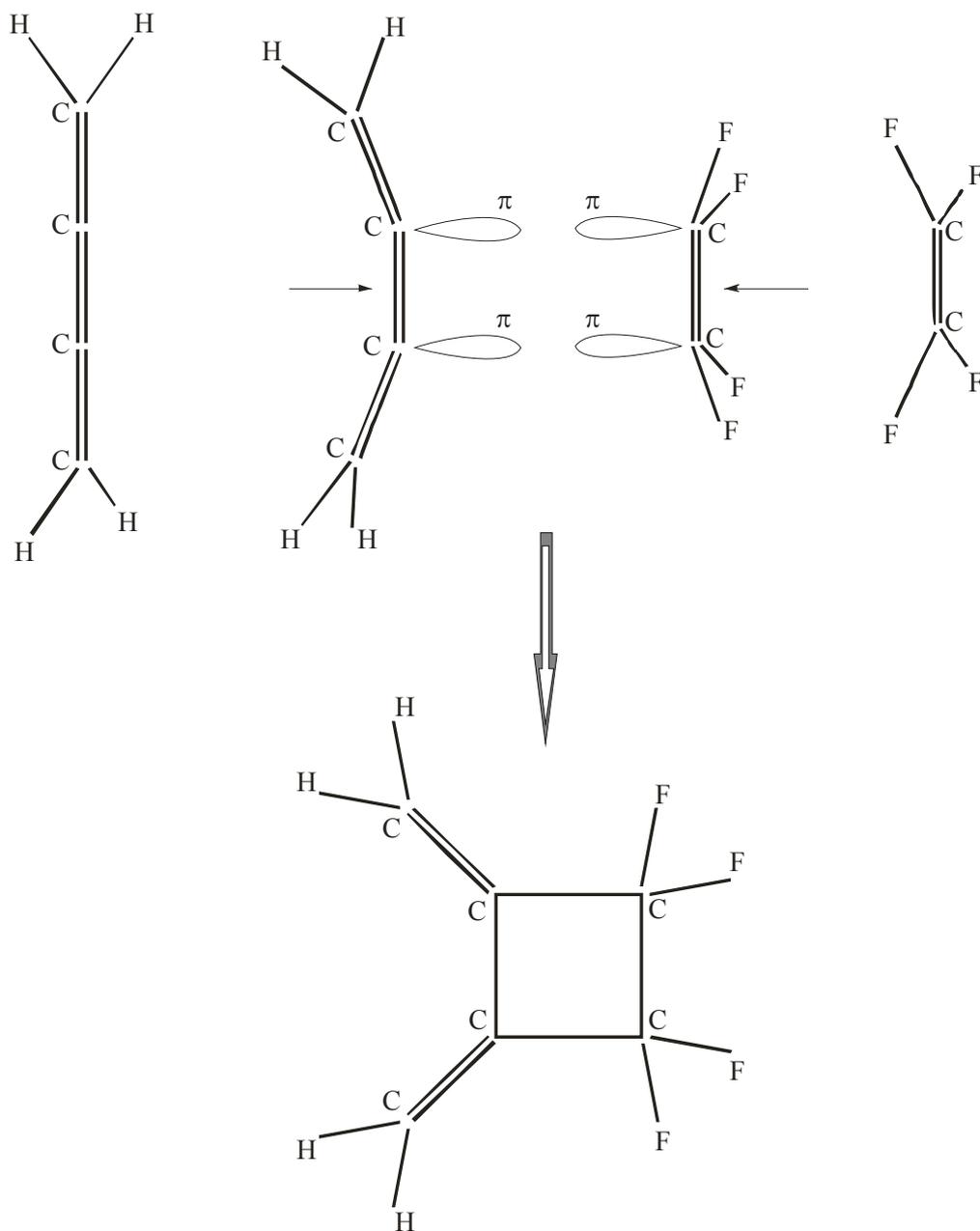
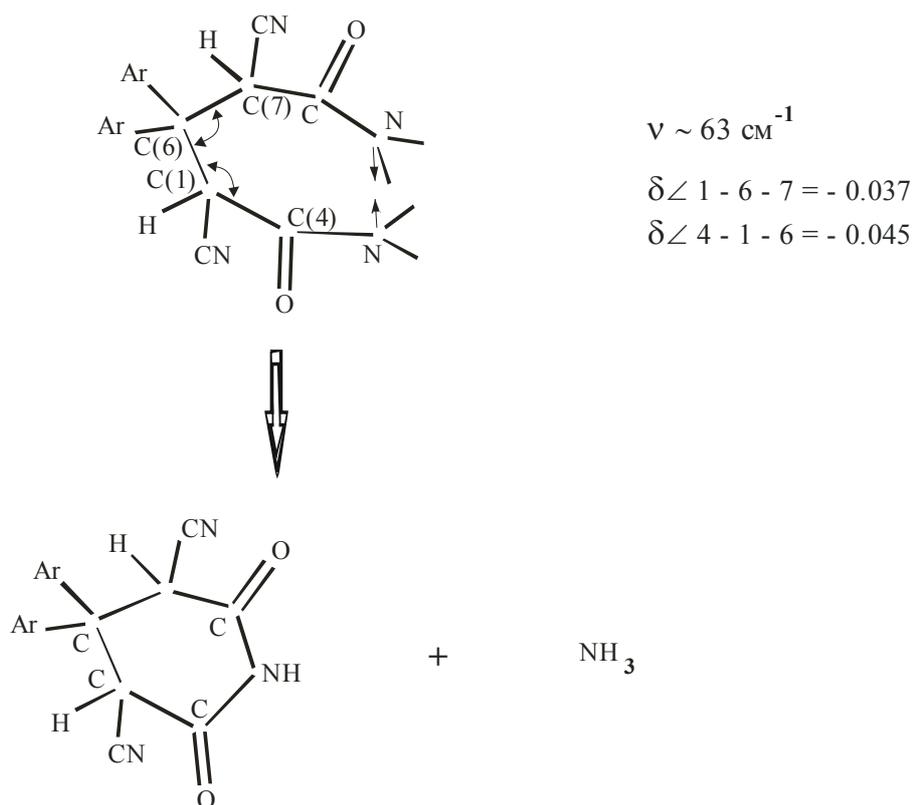


Рис. 31.

Циклизация азотсодержащих производных дикарбоновых кислот

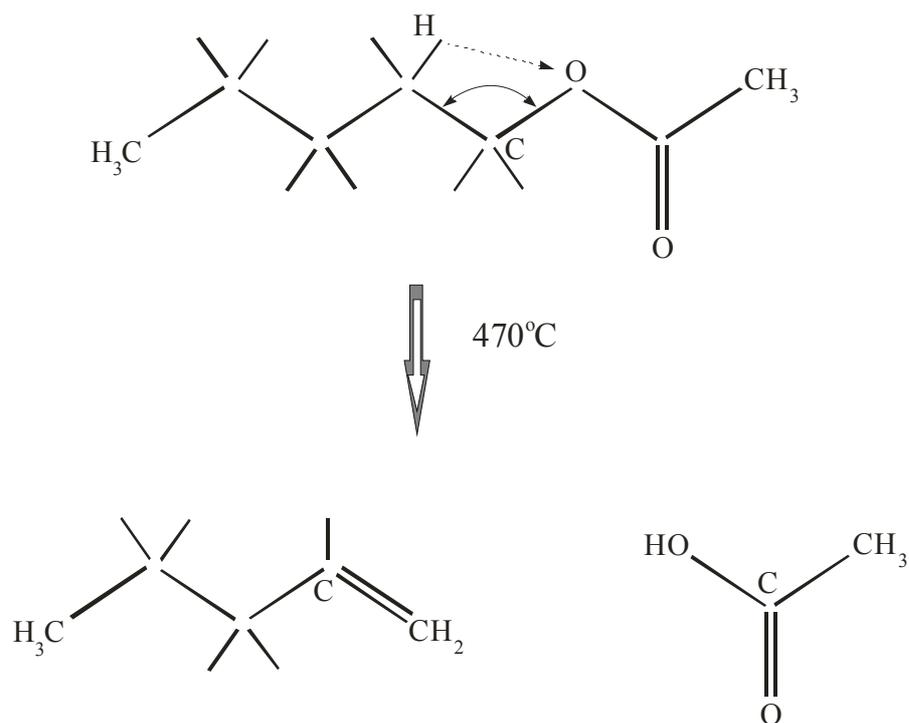


Атомы N при колебании $\nu \sim 63 \text{ cm}^{-1}$ сближаются друг с другом (стрелками показаны смещения атомов). Образуется между связями C=O неустойчивая группировка (N_2H_4).

Рис. 32.

Механизмы некоторых реакций разложения

Пиролиз сложных эфиров



Декарбоксилирование карбоновых кислот

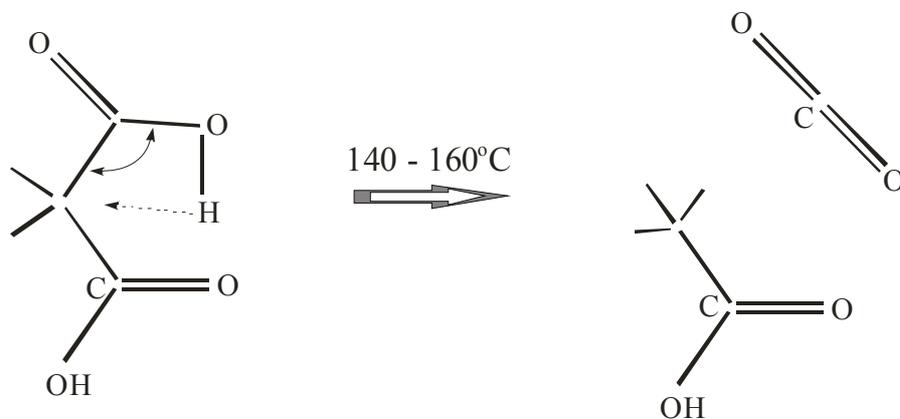
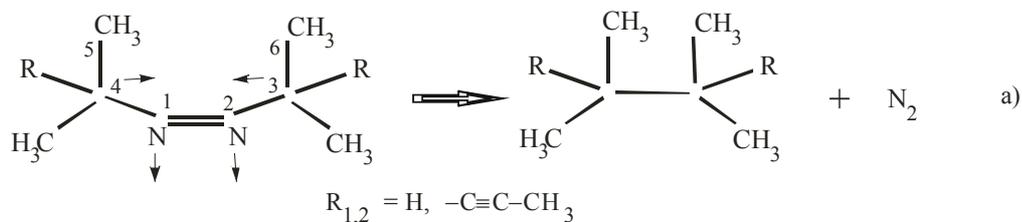


Рис. 33.

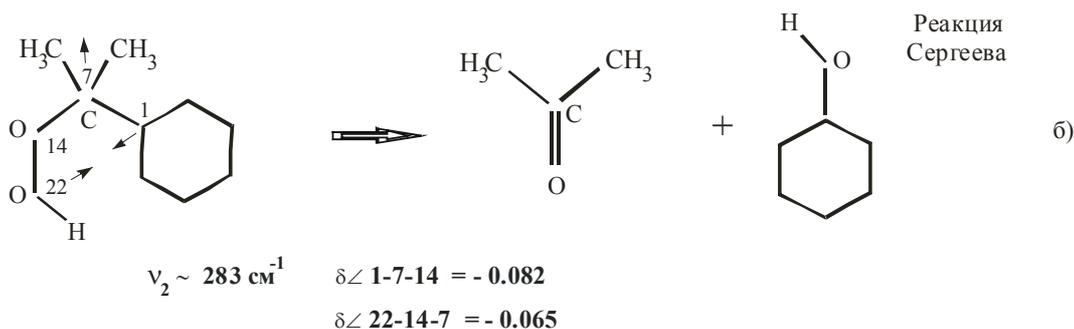
Иллюстрация механизмов некоторых реакций разложения



$$\nu_1 \sim 100 \text{ cm}^{-1}; \nu_2 \sim 65 \text{ cm}^{-1}$$

$$\delta\angle 2-1-4 = -0.08 = \delta\angle 1-2-3$$

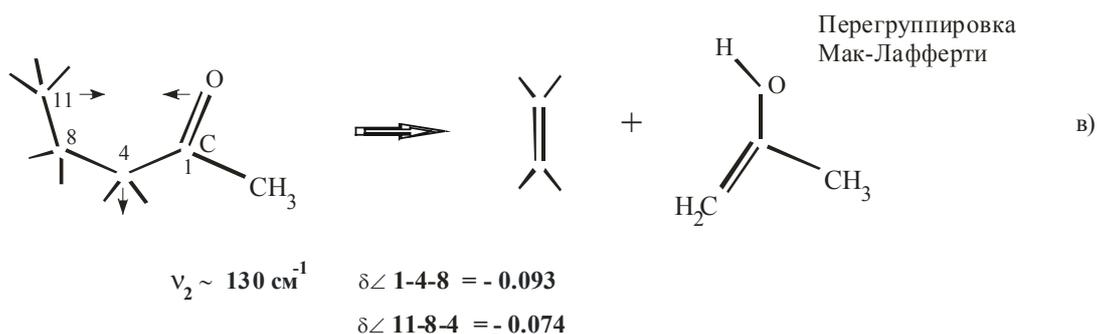
$$\delta\angle 1-4-5 = -0.03 = \delta\angle 2-3-6$$



$$\nu_2 \sim 283 \text{ cm}^{-1}$$

$$\delta\angle 1-7-14 = -0.082$$

$$\delta\angle 22-14-7 = -0.065$$



$$\nu_2 \sim 130 \text{ cm}^{-1}$$

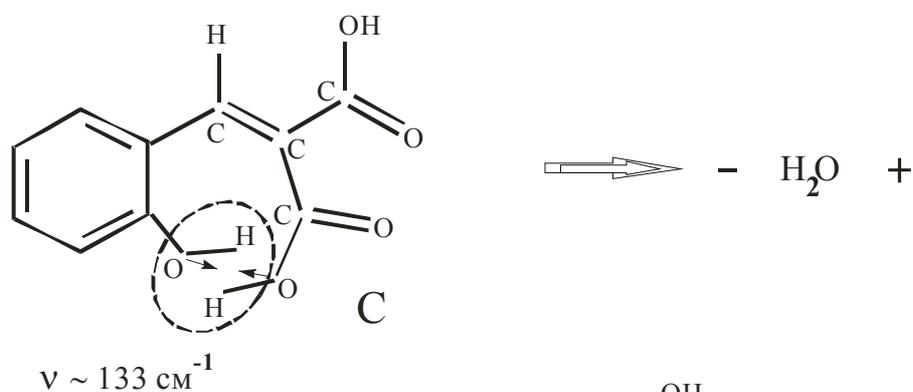
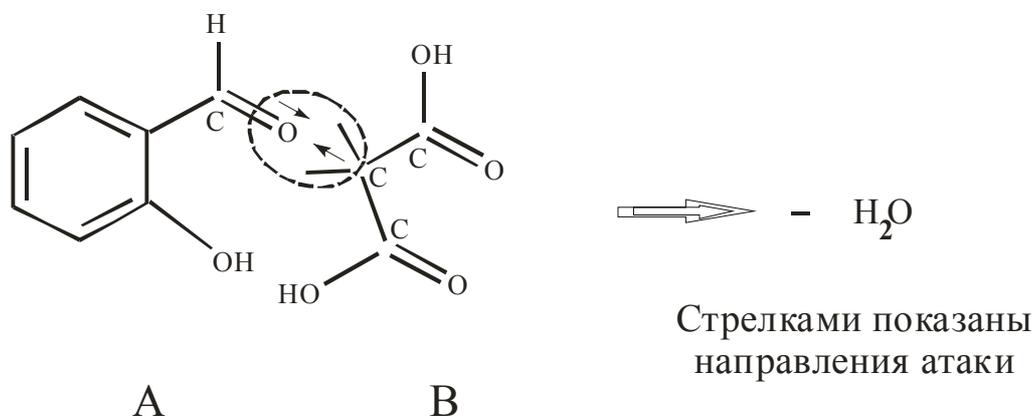
$$\delta\angle 1-4-8 = -0.093$$

$$\delta\angle 11-8-4 = -0.074$$

Стрелками показаны смещения атомов при колебаниях

Рис. 34.

Этапы реакции Кнёвенагеля



$\nu \sim 133 \text{ см}^{-1}$

Стрелками показаны встречные движения атомов О в ОН группах

Рис. 35.

Совершенно определённо проявляется роль форм колебаний, влияние масс атомов и др. Следует ожидать, что реакции в системах с большим числом гетероатомов, особенно со значительными атомными массами будет иметь целый ряд особенностей по сравнению с простейшими, в которых главным фактором является перемещение атома водорода.

§6. Механизм переноса энергии и информации в молекулярном пространстве

Хорошо известным фактом является миграция двойной связи в олефиновых цепях. При такой миграции переносится структурный элемент, а так как сам эффект изомеризации связан с колебаниями большой амплитуды, то возникает и поток энергии. Перемещение структурного элемента из одного крайнего положения в другое означает, также, и перенос информации.

Этот процесс может не только быть понят на качественном уровне, но и количественно изучен на основе излагаемой теории, причём для реальных достаточно сложных объектов (рис. 36). Примеры таких расчётов как спектральных, так и заселённостей показаны на рис. 37 и 38.

Хорошо видно запаздывание сигнала при миграции С=С связи, кинетика накопления изомеров и т.д.

Рис. 38 характеризует обычный случай, когда последний изомер заселяется наименьшим образом. Оказывается, однако, что при сравнительно небольших изменениях отношения вероятностей оптических (внутриизомерных) и безызлучательных межизомерных переходов промежуточные изомерные формы заселяются слабо, так что начальная заселённость исходного изомера с небольшими потерями переходит в заселённость последнего.

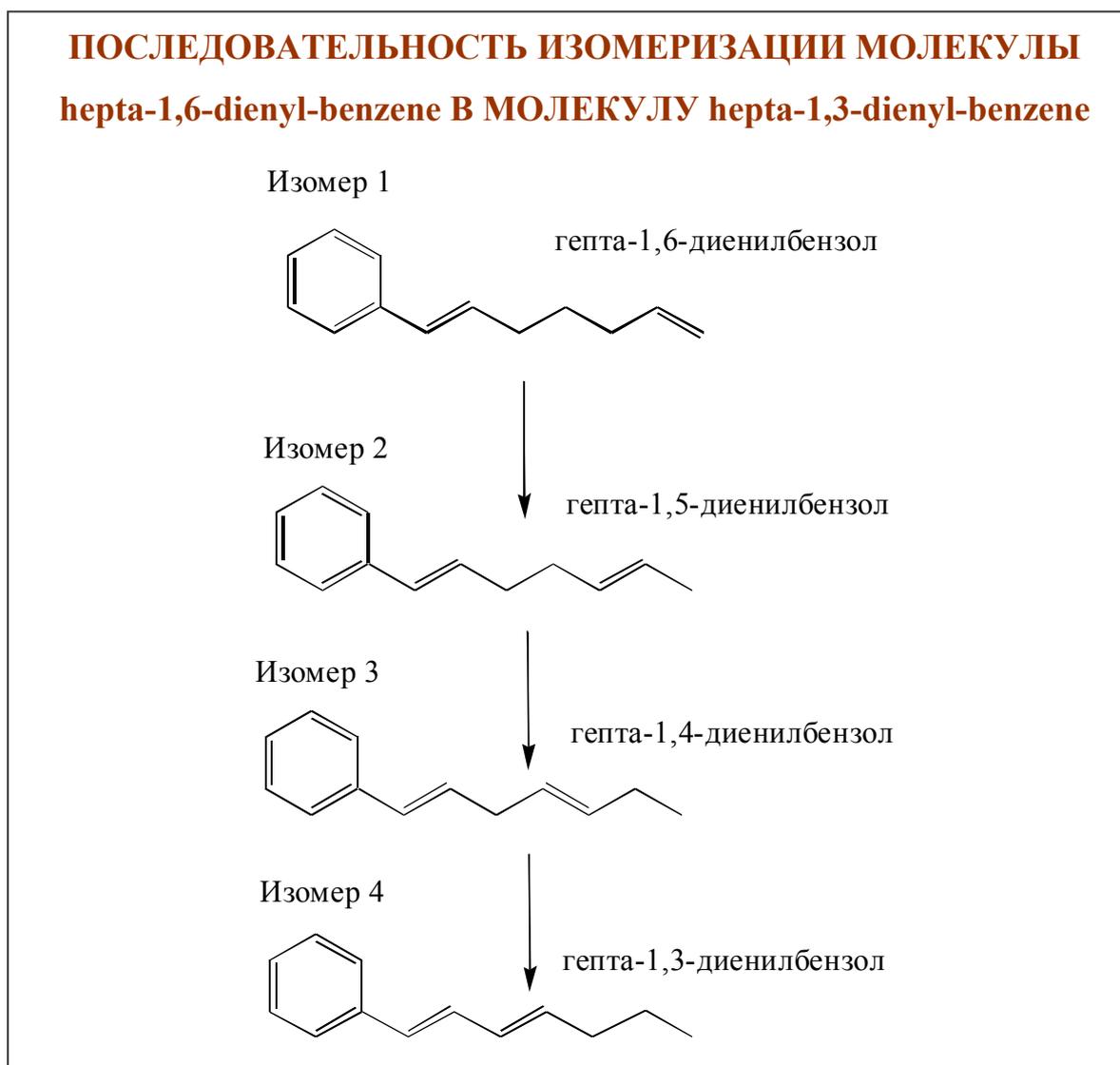


Рис. 36.

**СПЕКТРЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ МОЛЕКУЛ
hepta-1,6-dienyl-benzene (а), hepta-1,5-dienyl-benzene (б),
hepta-1,4-dienyl-benzene (в), hepta-1,3-dienyl-benzene (г)
ПРИ ШИРОКОПОЛОСНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ
МОЛЕКУЛЫ hepta-1,6-dienyl-benzene**

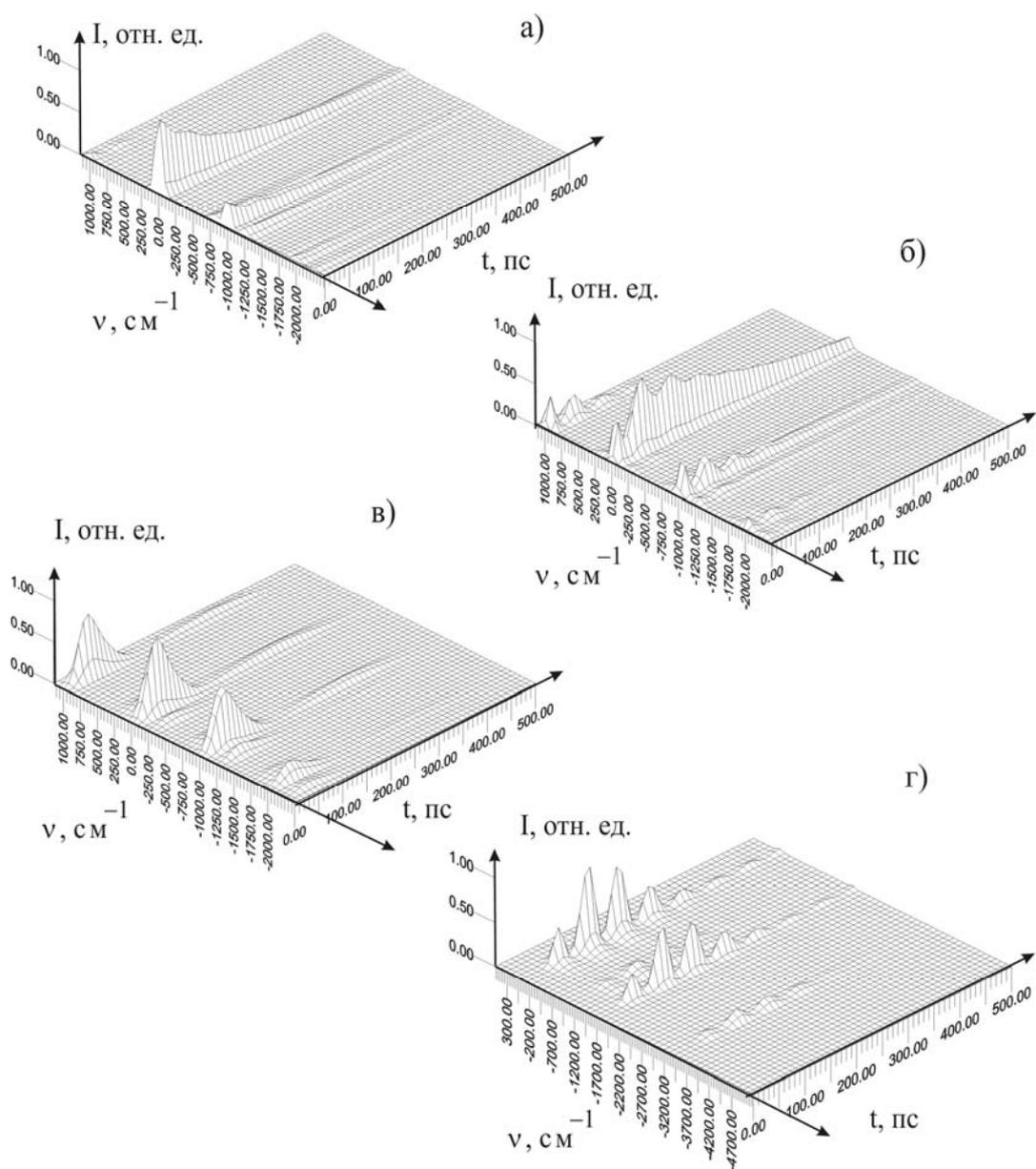


Рис. 37.

**ГРАФИКИ ИЗМЕНЕНИЯ НАСЕЛЁННОСТЕЙ
УРОВНЕЙ ИЗОМЕРОВ hepta-1,6-dienyl-benzene (а),
hepta-1,5-dienyl-benzene (б), hepta-1,4-dienyl-benzene (в),
hepta-1,3-dienyl-benzene (г) ПРИ ШИРОКОПОЛОСНОМ
ВОЗБУЖДЕНИИ МОЛЕКУЛЫ hepta-1,6-dienyl-benzene**

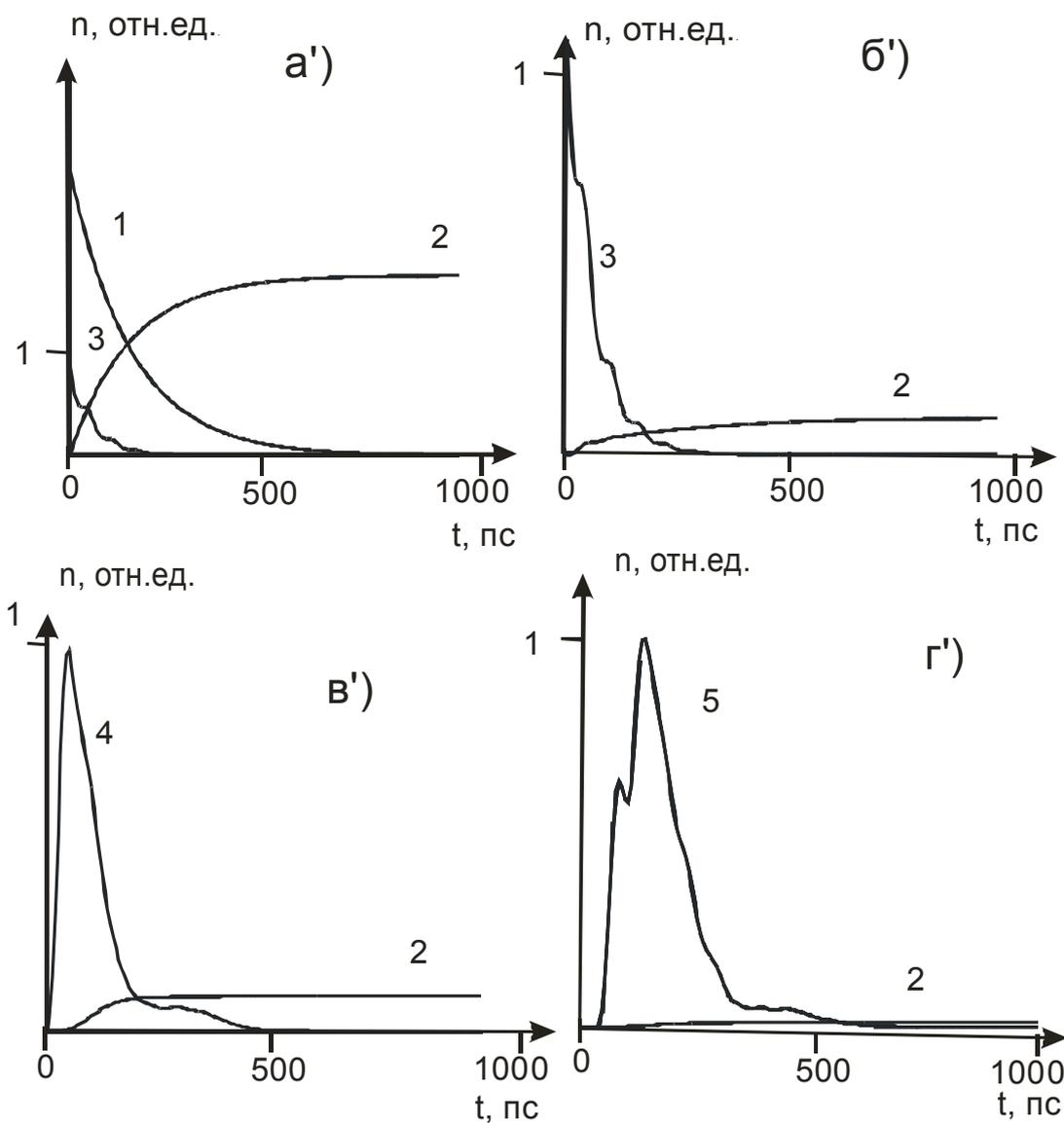


Рис. 38.

КИНЕТИКА НАСЕЛЕННОСТЕЙ УРОВНЕЙ
ОСНОВНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ
ИЗОМЕРОВ МОЛЕКУЛЫ ГЕПТАДИЕНИЛБЕНЗОЛА.

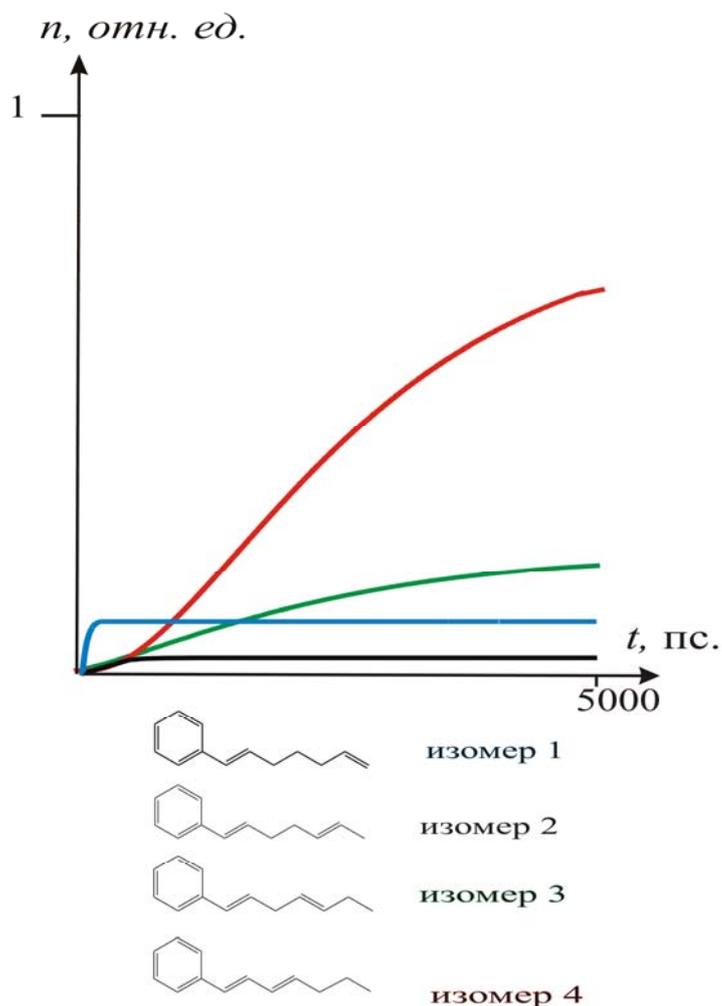


Рис. 39.

Это иллюстрируется рис. 39, где вдоль горизонтальной оси отложены величины, характеризующие отношения вероятностей.

Левая часть рисунка показывает «нормальную» заселённость, а правая, «аномальную». Получается как бы сразу «перенос» из одного крайнего положения в другое. Это возможно, однако, при участии промежуточных структур, т.е. выполнения правила близкодействия.

§ 7. Правила хода химических реакций

В заключение сформулируем некоторые правила хода химических реакций. Напомним, что в мономолекулярных реакциях разложения и бимолекулярных синтеза выделяются этапы, когда все участвующие в реакции атомы образуют одну совокупность такую, что перестановки в этой совокупности отдельных атомов приводят к образованию новых прочных химических связей (синтез), либо к сильному ослаблению существующих (разложение). В этом смысле все реакции объединяются в один тип – реакции изомеризации.

Итак, перечислим некоторые правила.

В области значения энергии хотя бы одной из точек пересечения потенциальных поверхностей (в простейшем случае параболических) реагирующих форм данного элементного состава должны быть близкие или равные по величине электронно-колебательные уровни энергии комбинирующих подсистем.

При наличии в реагентах сохраняющихся элементов симметрии электронные составляющие электронно-колебательных функций должны иметь одинаковую симметрию и электронную конфигурацию.

Колебательные собственные функции резонирующих уровней энергии также должны иметь одинаковую симметрию и отвечать условиям сохраняющейся характеристичности (локальности) в том числе и для обертонов.

Наибольшая вероятность химического преобразования возникает тогда, когда геометрическая фигура одного объекта может быть переведена в фигуру другого преимущественно за счёт встречных движений атомов скелета, отвечающих в каждом случае высшему обертону одного из низкочастотных нормальных колебаний.

Типичными реакциями в органических молекулах должны являться реакции, которые совершаются при переносе атома водорода из одного «связанного» положения в другое. Изменение пространственного расположения атома водорода совершается, главным образом, в результате деформаций скелета и соответствующих деформационных колебаний (возбуждённые состояния низкочастотных нормальных колебаний). При этом выполняется правило сохранения суммы валентностей.

Уровень энергии для смешанного резонансного состояния должен иметь достаточную степень заселённости. Если эта заселенность может быть достигнута за счет соударений, то реакция будет температурой. В противном случае требуется фото или иное возбуждение. Энергии активации отвечает точка, для которой при выполнении условий 1 и 3 значение энергии оказывается наименьшим.

Во всех случаях возможность химической реакции связана с резонансом состояний подструктур. Устойчивый резонанс и реакционный процесс возникают тогда, когда соответствующий интеграл перекрывания $S_{en}^{(1,2)}$ функций комбинирующих состояний отличен от нуля. Малые значения $S_{en}^{(1,2)}$ отвечают медленным реакциям, а достаточно большие - быстрым. Интеграл перекрывания существенно зависит от сдвига нормальных координат для комбинирующих структур.

Литература

Ниже перечислены публикации, материалы которых положены в основу данной работы:

1. *М.В.Волькенштейн, Л.А.Грибов, М.А.Ельяшевич, Б.И.Степанов.* Колебания молекул. Изд. 2, Наука, Главн. Ред. физ.-мат. лит., Москва, 1972, 699 с.
2. *М.Е.Эляшберг, Л.А.Грибов, В.В.Серов.* Молекулярный спектральный анализ и ЭВМ. Наука, Москва, 1980, 307 с.
3. *Л.А.Грибов, В.И.Баранов, Б.К.Новосадов.* Методы расчета электронно-колебательных спектров многоатомных молекул. Наука, Москва, 1984, 325 с.
4. *L.A.Gribov, W.J.Orville-Thomas.* Theory and methods of calculation of molecular spectra. John Wiley and Sons, Chichester, New York, 1988, 636 p.
5. *Л.А.Грибов, В.И.Баранов, Д.Ю.Зеленцов.* Электронно-колебательные спектры многоатомных молекул. Теория и методы расчёта. Наука, М., 1997, 475 с.
6. *Л.А.Грибов, А.И.Павлючко.* Вариационные методы решения ангармонических задач в теории колебательных спектров молекул. Наука, М., 1998, 334 с.
7. *Л.А.Грибов, С.П.Муштакова.* Квантовая химия. Гардарика, М. 1999, 387 с.

8. *Л.А.Грибов*. От теории спектров к теории химических превращений. М.: Эдиториал УРСС, 2001, 368 с.
9. *Л.А.Грибов*. К вопросу о направленной передаче сигналов и энергии в молекулярных системах. Известия Академии Наук, Серия химическая, 2002, № 2, с. 213-219.
10. *Л.А.Грибов*. Теоретические модели для расчёта кинетики спектров люминесценции с учётом эффекта квантовых биений при изомеризации молекул. Журнал прикладной спектроскопии, 2002, т. 69, № 3, с. 312-317.
11. *Л.А.Грибов*. Молекулы как информационные приёмно-преобразующие системы. Вестник РАН, 2002, т. 72, № 7, с. 611-617.
12. *Л.А.Грибов*. Возможный механизм распознавания образов молекулами и проектирование приёмно-преобразующих систем. Известия Академии наук, Серия химическая, 2003, № 4, с. 756-762.
13. *S.A.Astakhov, V.I.Baranov, L.A.Gribov*. Standardless spectrochemical analysis and direct simulations of time-resolved vibronic spectra of polyatomic molecules isomers and mixtures. Journal of Molecular Structure, 2003, v. 655, p. 97-123.
14. *В.И.Баранов, Л.А.Грибов*. Температурная зависимость вероятности структурных межизомерных переходов молекул. Известия Академии наук, Серия химическая, 2003, № 4, с. 763-770.
15. *В.И.Баранов, М.В.Завалий, Л.А.Грибов*. Моделирование и расчёт динамики спектров с учётом изомеризации сложных молекул. Журнал прикладной спектроскопии, 2003, т. 70, № 5, с. 628-634.
16. *В.И.Баранов, Л.А.Грибов*. Вычисление вероятностей переходов молекул при моделировании межизомерных структурных преобразований. Журнал прикладной спектроскопии, 2003, т. 70, № 6, с. 735-743.
17. *S.A.Astakhov, V.I.Baranov, L.A.Gribov*. Advances in the theory and methods of computational vibronic spectroscopy. Physics, abstract physics / 0312147, 2003, p. 1-56.
18. *Л.А.Грибов*. Принципы приёма и переработки информации молекулярными системами. Журнал физической химии, 2004, т. 78, № 1, с. 123-132.
19. *Л.А.Грибов*. Некоторые общие закономерности процессов распознавания образов сложными молекулярными системами. Журнал физической химии, 2004, т. 78, № 2, с. 295-299.
20. *В.И.Баранов, М.В.Завалий, Л.А.Грибов*. Моделирование процессов изомеризации и спектров с временным разрешением сложных молекул. Журнал прикладной спектроскопии, 2004, т. 71, № 3, с. 295-301.
21. *Л.А.Грибов, В.А.Дементьев, М.В.Завалий, В.И.Баранов*. Компьютерное моделирование изомеризации сложных молекул с использованием суперкомпьютера типа МВС 1000. Журнал структурной химии, 2005, т. 46, № 2, с. 303-310.
22. *Л.А.Грибов, В.И.Баранов, М.В.Завалий*. Моделирование кинетики внутримолекулярных превращений и спектров сложных систем с учётом межизомерных переходов. Доклады Академии Наук, 2004, т. 397, № 6, с. 758-761.
23. *В.И.Баранов, Л.А.Грибов*. Моделирование кинетики внутримолекулярных процессов и нестационарных спектров с учётом безызлучательных переходов. Журнал прикладной спектроскопии, 2004, т. 71, № 4, с. 421-428.
24. *S.A.Astakhov, V.I.Baranov, L.A.Gribov*. Advances in the theory and methods of computational vibronic spectroscopy. In "Advances in Laser and Optics Research", ed. Frank Columbus, Nova Science Publishers, 2004, No 4; e-print: arxiv.org/physics/03112147.