

Раздел 5. Теоретические предпосылки

Содержание

Наши представления о физических факторах, определяющих химическую кинетику, сводятся к следующему.

- 5.1. Фактор необходимых парных столкновений
- 5.2. Фактор благоприятного взаимоположения молекул в реакционном комплексе
- 5.3. Фактор колебательных состояний молекул
- 5.4. Фактор пространственного расхождения продуктов реакции

Наши представления о физических факторах, определяющих химическую кинетику, сводятся к следующему.

1. Вступающие в реакцию молекулы должны найти друг друга в пространстве, перебирая различные сочетания типов молекул в случайных парных столкновениях.
2. В ходе столкновения две подходящие молекулы должны расположиться друг относительно друга удачным для реакции образом. Благоприятны лишь такие расположения молекул в предварительно возникающем комплексе, когда реакция может осуществиться путем минимальных перемещений минимального количества атомов. Тогда возникает реакционный центр во временном комплексе.
3. Колебательные состояния обеих молекул должны обеспечить высокую вероятность структурной перестройки ради получения желаемого продукта.
4. Продукты реакции, если это не единственная молекула, должны иметь возможность разойтись в пространстве, чтобы тут же не произошла обратная перестройка структур в исходные, иначе факт элементарного акта реакции не будет замечен в макроскопических измерениях.

Обсудим эти пункты по порядку, отмечая наличие или отсутствие готовых средств для теоретического анализа и для моделирования этих факторов в компьютерном эксперименте.

5.1. Фактор необходимых парных столкновений

Столкновение молекул-участниц бимолекулярной реакции есть совершенно необходимое условие элементарного акта химического превращения, но это не достаточное условие. Чем чаще происходят такие столкновения, тем выше может быть макроскопическая скорость протекания реакции.

Статистическая физика располагает средствами предсказания частоты столкновений молекул в газе любой плотности. Однако это весьма ограниченные средства. Они хороши для случая ансамбля одинаковых молекул, но не годятся для случая большого разнообразия типов молекул в ансамбле. И едва ли стоит тратить усилия на вывод новых формул статфизики, чтобы учесть разнообразие размеров молекул. Не говоря уже об учете форм молекул, чего статфизика вообще никогда не принимала во внимание. Есть и более общая причина, по которой рецепты статфизики вообще не могут быть с успехом применены к решению задачи о химической кинетике.

Дело в том, что статистическая физика соединяет в себе физические представления о процессах (что безусловно хорошо) с взглядами и методами математической статистики. А это, как мы собираемся показать, вовсе не хорошо для прояснения факторов химической кинетики.

Математическая статистика, опираясь на умозрительные законы распределения случайных величин и на удобные правила вывода следствий из этих законов, выводит для нас интегральные

характеристики случайных процессов. Это средние значения и дисперсии случайных величин, которые можно сравнить с данными, полученными из сравнительно малых выборок, хотя сама возможность такого сравнения опирается на закон больших чисел. При вычислении интегральных характеристик малых выборок используются, конечно, все зарегистрированные в опыте данные, но затем они забываются и теряются, поскольку на практике удобно пользоваться именно интегральными обобщениями. Но когда мы пользуемся такими интегральными обобщениями результатов эксперимента, то мы имеем возможность выводить дальнейшие следствия лишь для интегральных же характеристик процесса. Все подробности протекания процесса при этом для нас теряются.

Однако для анализа факторов химической кинетики такой подход к делу совершенно не годится, поскольку тут важны именно подробности процессов. Строя макроскопическую картину хода реакций в сложной химической системе, мы должны поступать так, как поступает сама Природа, считающая здесь всё на штуки. Нам, как и Природе, здесь важно знать, молекулы каких именно типов столкнулись, с какими энергиями, в каком вращательном и колебательном состоянии. Нам важно знать, какое время может прожить промежуточный реакционный комплекс, не подвергаясь воздействию налетающих на него сторонних молекул. Нам важно знать, что ждет молекулу-продукт реакции в течение короткого промежутка времени после окончания перестройки реакционного комплекса, не будет ли она снова притянута к остальным продуктам реакции. В этом случае акт реакции может быть аннулирован актом обратной реакции. А в случае фотохимической реакции важно знать, нет ли вероятности попадания нового кванта света в такую молекулу, что может драматически повлиять на судьбу продукта.

Нам повезло, что уже пятьдесят лет живет и развивается новая отрасль физической статистики. Это молекулярная динамика. Важнейшая особенность этой статистики состоит в том, что она в процессе слежения за молекулярными процессами не теряет ни одной единицы статистической информации. Она ведет полную статистику для огромного молекулярного ансамбля в течение короткого времени. Сегодня рекордное время правильного интегрирования уравнений движения для тысяч молекул с полным учетом всех взаимодействий между ними и с учетом внутренних молекулярных движений - это одна микросекунда. Этого времени вполне достаточно для накопления всех необходимых сведений о происходящих в ансамбле явлениях. Если же учитывать не все взаимодействия и не все формы взаимодействующих молекул, то время слежения за процессами может быть и более продолжительным при использовании скромных вычислительных средств.

Естественно, мы выбираем молекулярную динамику как средство слежения за подробностями молекулярных процессов, имеющих отношение к химическим реакциям. Нам только важно выбрать такой вариант молекулярной динамики, который был бы предельно прост, но не терял бы существенных особенностей исследуемых процессов. Выбирая такие варианты, мы окунались в полную для нас неизвестность. Поэтому мы выбрали довольно сложный путь первоначального учета многих деталей хаотического движения и механического взаимодействия молекул в столкновениях, имея в виду увидеть в процессе исследования, какие неважные детали мы можем в дальнейшем отбросить.

К сожалению, мы не нашли готового подходящего варианта молекулярной динамики. Мы понимали, что нам будут важны конкретные пространственные формы сталкивающихся молекул, но таких программ мы не нашли. ХемОфис в коллекции программ MM2 содержит такие программы. Но они не позволяют задавать начальные скорости молекул. Ясно, что приходится самим создавать нужные программы, опираясь на мировой опыт молекулярной динамики в плане техники составления и решения уравнений движения.

Выяснилось, что нам целесообразно иметь два связанных варианта программ МД. Программы первого эшелона предназначены для слежения за свободными полетами молекул между столкновениями. Программы второго эшелона предназначены для подробного анализа событий во временном комплексе столкнувшихся молекул. Эти программы получились довольно сложными не только в части структуры их алгоритмов, но и в плане их параметризации, о чем будет сказано в следующем пункте данного раздела.

Программы первого эшелона могут быть достаточно просты, как показали предварительные исследования. Дело в том, что даже для моделей очень плотного газа можно не учитывать силы притяжения между молекулами, включая их затем только в момент непосредственного соприкосновения сфер ван дер Ваальса. А это уже прерогатива программ второго эшелона. Остается в первых программах пошагово следить за свободными полетами молекул между столкновениями, что чрезвычайно просто. А распознав парное столкновение, программа МД должна передать столкнувшуюся пару молекул подпрограмме химического процессора. Последний должен определить, подходящие ли это типы молекул для реакции заданного типа. Если нет, то пара возвращается в ансамбль, обменявшись скоростями по законам столкновения абсолютно упругих шаров. Если да, то химический процессор проверяет достаточность условий для структурного превращения и заменяет пару продуктами реакции.

Мы убедились в ряде компьютерных экспериментов, что первые программы строго сохраняют полную энергию системы в течение времени в несколько наносекунд. Вторые программы сохраняют энергию и момент импульса пары молекул в случае длительного движения пары молекул в общей потенциальной яме ван дер Ваальса. При выполнении структурной перестройки с изменением числа молекул (реакции слияния или разложения) энергия участников реакции меняется. Тогда программа первого эшелона восстанавливает температуру новых молекул до средней, имитируя действие термостата.

Мы также убедились, что в ходе работы программ первого эшелона в ансамбле сохраняется заданное вначале распределение Больцмана по энергиям всех молекул, в том числе и появившихся в результате реакций. Более того, был поставлен специальный эксперимент, когда всем молекулам придавали одну и ту же энергию поступательного движения, соответствующую заданной температуре. Через короткое время обнаруживалось, что в результате случайных столкновений гистограммы распределения молекул всех типов по энергиям становятся очень похожими на ожидаемые по закону Больцмана.

Таким образом, мы убедились, что сконструированные нами программы МД вполне правильно воспроизводят привычную картину хаотического теплового движения молекул в газе любой плотности. Эти программы мы принимаем за теоретическую базу, обеспечивающую адекватную имитацию действия первого фактора из приведенного выше перечня.

5.2. Фактор благоприятного взаимоположения молекул в реакционном комплексе

Этот фактор совершенно невозможно прояснить теоретическими построениями в случае молекул сложной пространственной формы. Поэтому мы пошли по пути прямого моделирования механического поведения пары молекул в процессе их столкновения.

Готовых программ для такого моделирования и анализа нет. Есть продвинутые программы для анализа так называемого докинга крупных молекул, но они не приспособлены для задания начальных скоростей в парном столкновении. Сконструированы собственные программы, которые в **5.1** названы программами второго эшелона. При попытке воспользоваться готовыми

выражениями потенциала в яме ван дер Ваальса и готовой параметризацией таких потенциалов мы столкнулись с рядом трудностей. Поэтому был сконструирован новый аналитический вид такого потенциала, который оказался нам удобен в расчетах и прост в плане управления параметрами. Форма потенциала дает возможность легко связывать его параметры с физическими условиями столкновений молекул.

Приведем примеры поведения простейших молекул в парных столкновениях. Эти примеры позволили сделать обоснованные упрощения при построении программ первого эшелона.

Пример 5.2.1.

Он относится к модели близко расположенных молекул водорода. Расположим их так.

H – H

H – H

Эта картинка изображена в системе центра масс. Верхняя молекула либо удаляется от нижней, либо приближается. Заданы начальные скорости движения молекул навстречу друг другу. Эти скорости, 2 см в секунду, совершенно ничтожны по сравнению с тепловыми скоростями молекул в тепловом движении при нормальной температуре. Введем обобщенную координату d как изменение расстояния между центрами масс молекул по сравнению с равновесным расстоянием $d_0 = 1 \text{ \AA}$. Теперь имеется четыре пары взаимодействующих по закону вДВ атомов. Не будем выписывать формул, а приведем график потенциальной энергии системы в зависимости от координаты d . График совершенно количественный, его параметризацию опишем в соответствующем разделе. Энергия дана в эргах, расстояния в см.

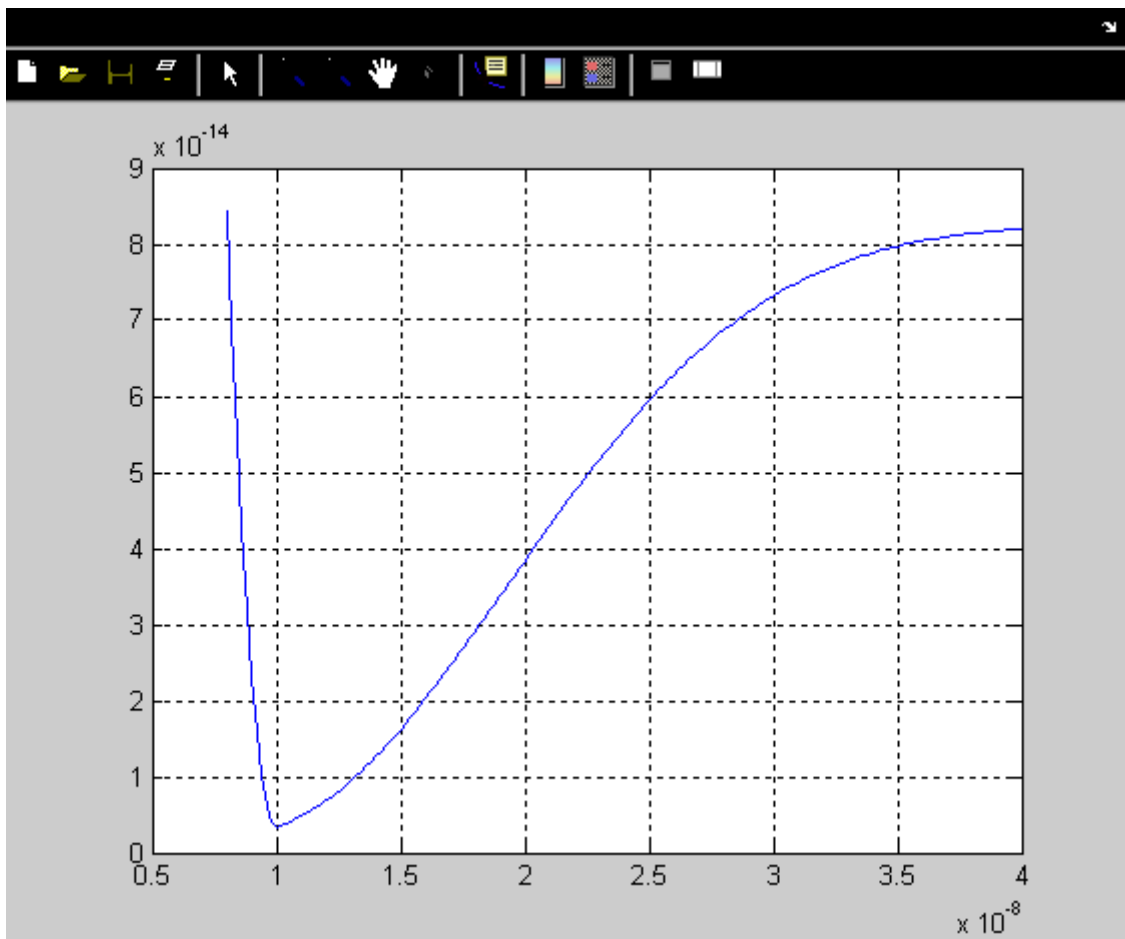


Рис. 5.2.1. Потенциальная энергия двух молекул водорода.

В точке d_0 энергия и ее производная хорошо сопрягаются, но вторая производная испытывает резкий скачок. Поэтому представляется физически обоснованной картина классических ангармонических колебаний в этой системе. Покажем эту картину на следующем рисунке.

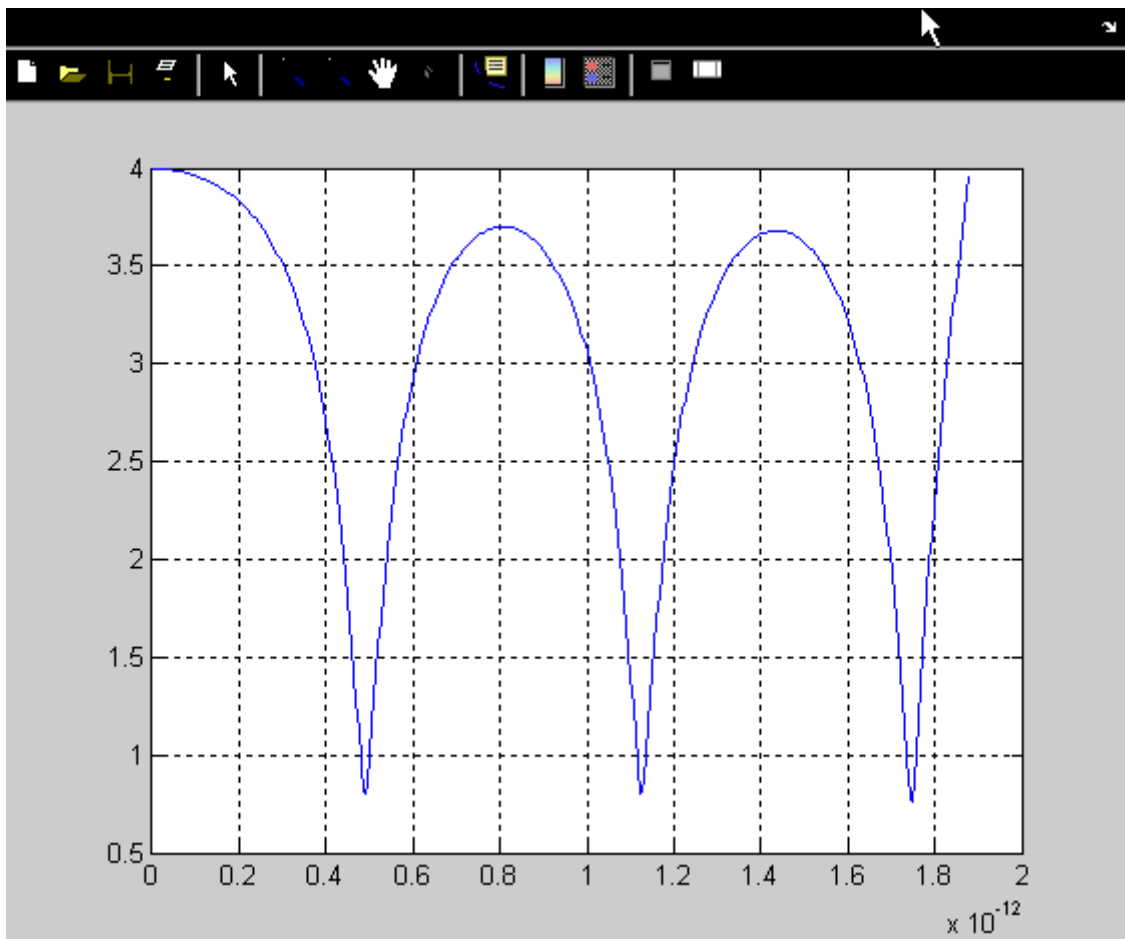


Рис. 5.2.2. По оси абсцисс отложено время жизни комплекса из двух молекул водорода. По оси ординат – расстояние между их центрами масс.

Пример 5.2.2.

Расположим те же две молекулы несколько иначе, сохраняя их векторы начальных скоростей. Пусть нижняя молекула сдвинута вправо на длину самой молекулы. Тогда молекулы при сближении должны удариться только крайними атомами. Программа дает такую картину поведения молекул.

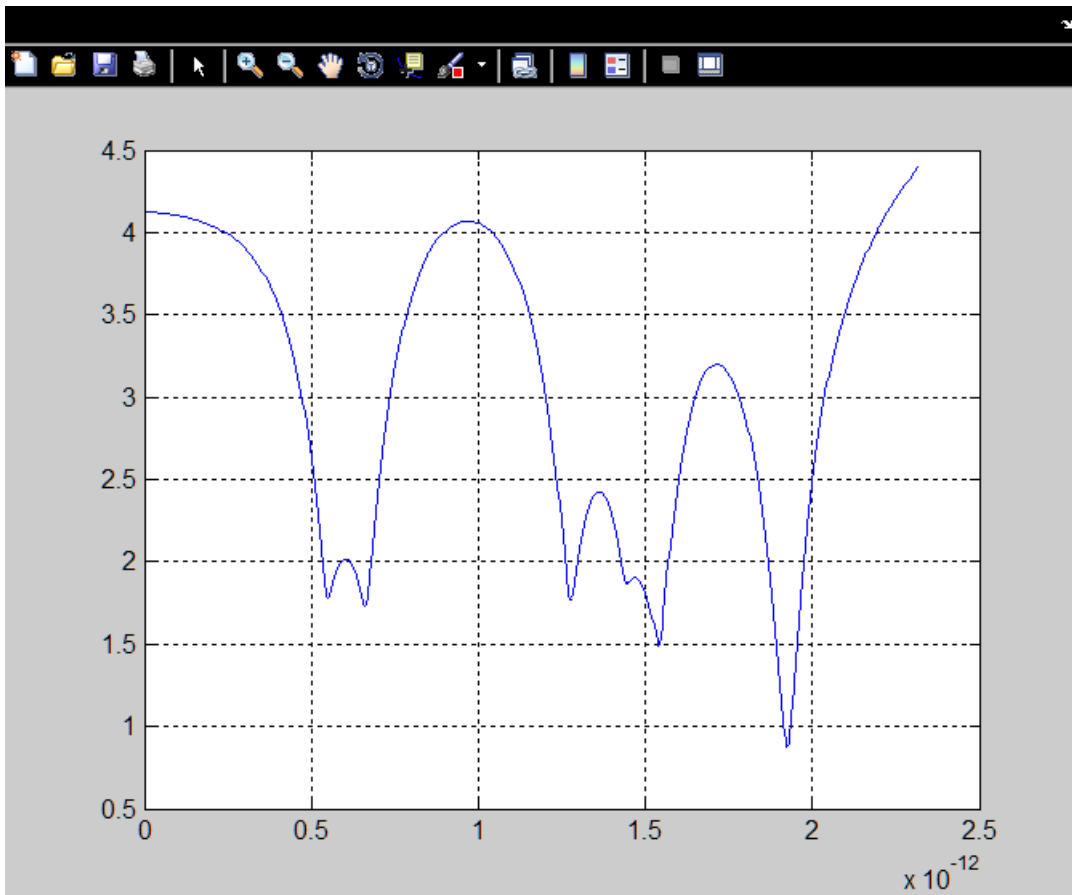


Рис. 5.2.3. Изменение дистанции между центрами масс молекул.

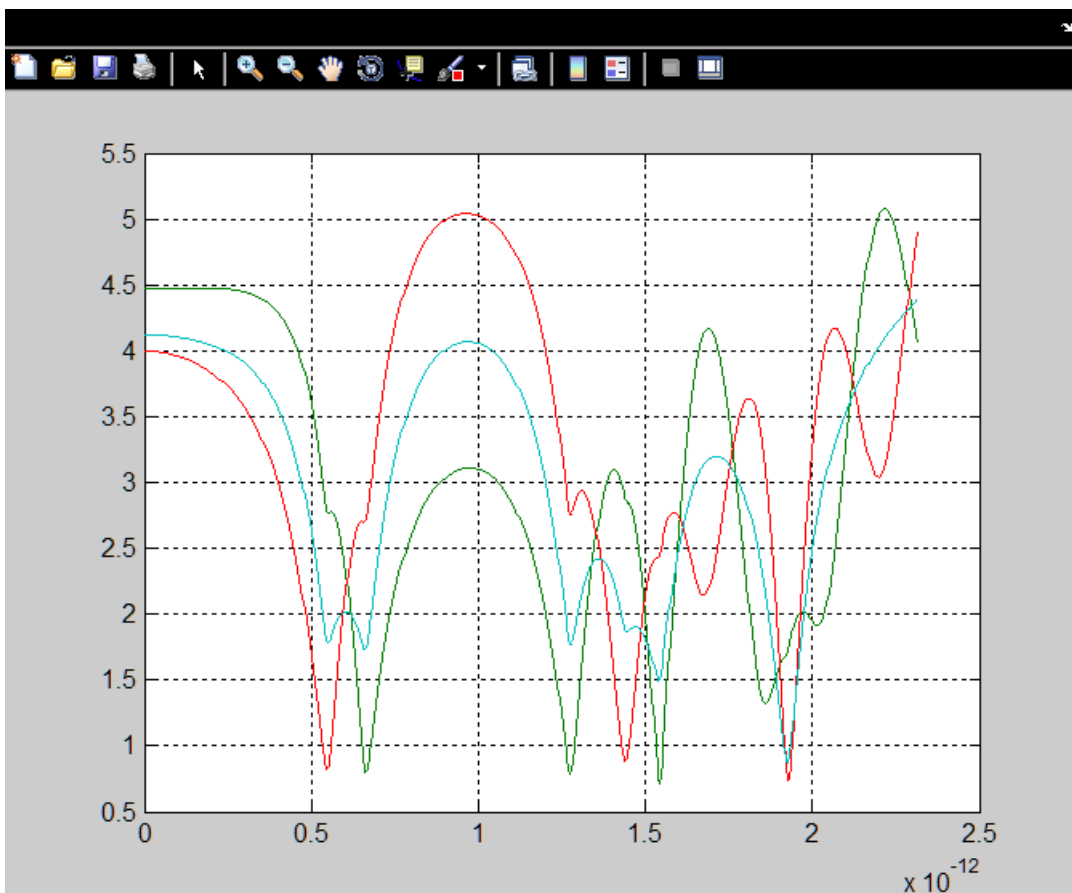


Рис. 5.2.4. Спектр межатомных расстояний.

Пример 5.2.3

При начальном расположении молекул, как в примере 5.2.2, молекулам задавались начальные скорости, соответствующие средней энергии теплового движения. Например, поступательная скорость принималась равной 1.8 километров в секунду. Получился такой результат для спектра межатомных расстояний.

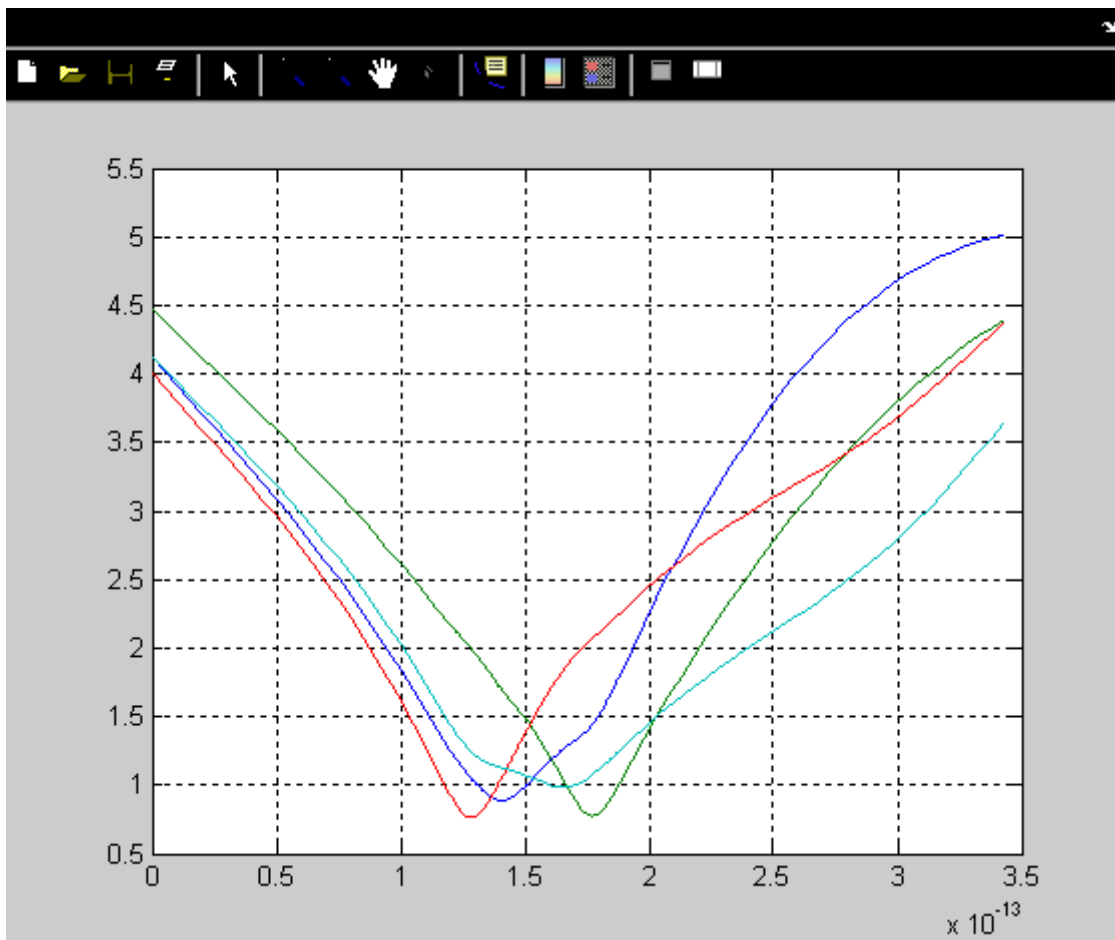


Рис. 5.2.5. Спектр межатомных расстояний при высокой энергии столкновения молекул.

Видно, что при высокой начальной энергии столкновения время жизни комплекса получается сравнительно небольшим. Однако в системе наблюдаются неоднократные соударения атомов, что может обеспечить прохождение реакции изотопного обмена.

Обсудим приведенные примеры.

Рисунок 5.2.2 легко читается. Молекулы движутся параллельно и соударяются одновременно двумя парами атомов. Рисунки же 5.2.3-5 проинтерпретировать не так легко. Написана специальная программа визуализации поведения молекул в столкновениях. Эта программа позволила внимательно рассмотреть весь процесс и сделать некоторые выводы, имеющие общий характер.

В случае не лобового столкновения молекул в системе имеется и сохраняется вращение. При этом скорости вращения молекул изменяются по величине и по знаку, оставляя неизменной общую механическую энергию молекул. В результате характер движения становится нерегулярным. Но самое главное, молекулы при многократных встречах соударяются различными парами атомов, либо несколькими парами атомов. При этом нередко возникают различные весьма тесные взаимные расположения молекул. Молекулы не только крутятся между соударениями, но и

перекатываются друг по другу, создавая возможности нащупать нужную для реакции конфигурацию промежуточного комплекса. При этом не очень важна начальная энергия столкновения молекул. Даже при колебаниях в яме ван дер Ваальса молекулы разгоняются и раскручиваются силами их взаимодействия до скоростей, сравнимых со скоростями теплового движения.

Это наблюдение избавляет нас от необходимости отслеживать в программах первого эшелона факты благоприятных для реакции столкновений. Однако пока требуется для каждого исследуемого типа реакции провести такую предварительную исследовательскую работу и в результате наблюдений найти вероятность реализации благоприятной конфигурации комплекса. Эту вероятность надо затем ввести в программы первого эшелона, которые и дадут всю кинетику накопления промежуточных комплексов. Пример этой части химической кинетики был приведен в разделе 2.2. Возможно, в дальнейшем будет накоплен достаточный объем таких наблюдений, который позволит создать общие правила поведения молекул в столкновениях.

Таким образом, у нас сформирована теоретическая база для прояснения роли первых двух физических факторов в формировании химической кинетики.

5.3. Фактор колебательных состояний молекул

Анализ ли этого фактора облегчается тем, что скорости колебательных движений атомов в молекулах значительно выше скоростей молекул, испытывающих соударения. Поэтому можно забыть о поступательных и вращательных движениях молекул как целого, расположить их так, чтобы образовался реакционный центр (как их располагает иногда сама механика столкновений), а затем подробно проанализировать роль колебаний в образовавшейся системе.

Последовательная квантовая теория химических превращений изложена в книге Л.А. Грибова и В.И. Баранова (Теория молекулярных процессов). Заинтересованный читатель может с ней познакомиться самостоятельно. Но ради полноты изложения поясним кратко теорию квантовых биений, лежащую в основе всех вычислительных схем, используемых нами для априорного определения вероятности элементарного акта реакции.

Теория рассматривает два состояния химического объекта – до превращения (1) и после превращения (2). Оба состояния считаются стационарными. Не обязательно основными. Это могут быть возбужденные состояния. Важно, что в стационарном состоянии с объектом ничего существенного не происходит. Его энергия и полная волновая функция не меняются. Между состояниями 1 и 2 никаких промежуточных состояний не рассматривается. Требуется оценить вероятность перехода $1 \rightarrow 2$ в заданных физических условиях, которые определяются как раз степенями возбуждения электронных и ядерных подсистем данного объекта.

В теории выяснено, что электронные состояния 1 и 2 определяют лишь необходимые условия превращения, а достаточные условия определяются характером колебательных волновых функций. Важнейшим параметром здесь является интеграл перекрывания колебательных волновых функций 1 и 2. Для нахождения этого интеграла необходимо решить задачу обо всех колебательных состояниях 1 и 2 в системе Q нормальных координат, единой для 1 и 2. Способ перехода от индивидуальных систем нормальных координат Q_1, Q_2 к единой системе Q разработан авторами теории. После перехода к координатам Q возникает возможность вычислить многомерный интеграл S перекрывания колебательных волновых функций. Вероятность перехода зависит от величины S и от разности энергий ΔE состояний 1 и 2.

Основные вычислительные трудности на этом пути связаны с вычислением многомерного интеграла S . Но опыт показывает, что в органических соединениях основной вклад в S дают только некоторые избранные направления в пространстве Q . Это и позволяет свести вычисления к нахождению интеграла сравнительно низкой мерности (3 - 4).

На рисунке показана схема вычислений для одномерного случая, когда колебания 1 и 2 описываются единственной координатой Q . Устойчивость конфигурации ядер 1 обеспечивается потенциальной ямой 1. Конфигурация ядер объекта в состоянии 2 обеспечивается потенциальной ямой 2. Оказывается, что судьба объекта (состоится превращение 1 \rightarrow 2 или нет) во многом определяется расстоянием b между минимумами ям 1 и 2 вдоль направления Q . Если состояния 1 и 2 отстают далеко друг от друга, то никакое перекрытие между колебательными волновыми функциями двух состояний невозможно, и переход между состояниями также невозможен.

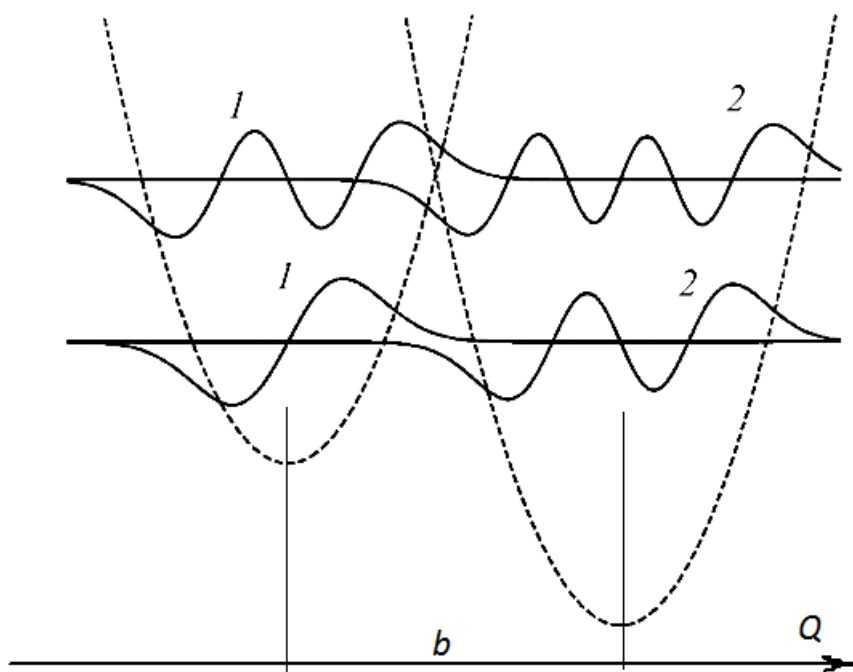


Рис. Электронно-колебательные состояния химического объекта в стационарных состояниях 1 и 2.

Показаны колебательные волновые функции для двух резонансных энергетических уровней системы. На более высоком энергетическом уровне перекрытие волновых функций в области поворотных точек двух ям значительно больше, чем на нижнем уровне. Поэтому вероятность перехода объекта из состояния 1 в 2 больше при возбуждении системы на более высокий уровень. Этот результат согласуется с фундаментальным законом Аррениуса.

На рисунке волновые функции изображены так, как они выглядят в изолированных, независимых моделях 1 и 2. И этой схемой можно пользоваться при вычислении интеграла перекрытия S . Однако такое изображение нельзя считать адекватным происходящим в системе событиям, если рассматриваемый уровень энергии является общим для состояний 1 и 2. Когда квантовая система может находиться в двух состояниях с одинаковой полной энергией, но с различными волновыми функциями, то она находится в состоянии резонанса. Это вырожденное состояние, когда система сама не знает в каждый момент времени, какая из волновых функций, Ψ_1 или Ψ_2 полностью описывает вероятности нахождения всех частиц в пространстве. Такую ситуацию адекватно описывает волновая функция Ψ , являющаяся линейной комбинацией функций Ψ_1 и Ψ_2 . В теории показано, что в такой ситуации возникают квантовые биения. Это означает, что выполняется соотношение

$$\Psi(t)^2 \sim (\Psi_1 \sin^2 \omega t + \Psi_2 \cos^2 \omega t).$$

Здесь ω – частота, с которой изменяются коэффициенты в линейной комбинации функций Ψ_1 и Ψ_2 .

Следует заметить, что явная зависимость функции Ψ от времени не говорит здесь о нестационарности состояния системы. Если на систему ничто не действует извне после ее возбуждения на данный энергетический уровень, то она может находиться в данном стационарном состоянии бесконечно долго, как и полагается квантовой системе. Есть определенная вероятность перехода системы в более низкое энергетическое состояние. Это может быть спонтанный переход, а может быть и вынужденный, если так подействует на систему внешний мир. Однако возникает вопрос – в какой конфигурации окажется система после перехода в более низкое энергетическое состояние? Ответ дает приведенная выше формула для Ψ . Если система перешла на низкий уровень, когда $\sin \omega t = 1$, $\cos \omega t = 0$, то в эксперименте система будет обнаружена в пространственной форме 1. Если же в момент перехода $\sin \omega t = 0$, $\cos \omega t = 1$, то эксперимент обнаружит систему в форме 2. В любой промежуточный момент есть определенная вероятность обнаружить потерявшую энергию систему либо в форме 1, либо в форме 2.

Важно, что частота ω квантовых биений, то есть переходов между формами системы 1 и 2 в ее возбужденном состоянии, прямо зависит от величины интеграла перекрытия S . Чем больше S , тем короче промежутки времени между моментом возбуждения системы в форме 1 и моментом, когда переход в нижнее состояние способен закрепить систему в пространственной форме 2 (превращение осуществилось, химическая реакция в системе произошла). При большом расстоянии b между формами 1 и 2, либо при неудачном сочетании между знаками функций Ψ_1 и Ψ_2 , когда потенциальные ямы сильно перекрыты, частота ω квантовых биений мала. Может потребоваться очень большое время после момента возбуждения системы в форме 1, прежде чем появится заметная вероятность того, что система потеряет энергию и закрепится в форме 2. Скорее внешние причины вынудят систему потерять энергию, когда она находится еще в форме 1 (превращение не осуществилось, химическая реакция в системе не произошла). Тогда в эксперименте можно никак не заметить, что система способна приобрести форму 2.

Можно ли увидеть квантовые биения в специально поставленном эксперименте? Можно, хотя бы в некоторых специально поставленных экспериментах. Известны условия для двух таких экспериментов.

1. В скоростной спектроскопии с временным разрешением ансамбль одинаковых молекул приводят одновременно в возбужденное состояние световой вспышкой. Все возбужденные состояния всех молекул оказываются синхронизованными. Начинаются квантовые биения, если данные молекулы могут иметь иные изомерные формы. Высвечивание возбужденных молекул приводит к появлению спектральных признаков этих иных изомерных форм, а не только признаков исходной формы. Из-за квантовых биений эти признаки также появляются и пропадают синхронно, и периодичность процесса видна явно на фоне общего экспоненциального убывания излучаемого системой света.
2. В спектроскопии изолированной молекулы в поле зрения микроскопа находится молекула исследуемого вещества, и ее непрерывно облучают подходящим лазером. Поглотив квант лазерного света, молекула излучает свет иной частоты, и это видно в поле микроскопа как мерцание на темном фоне. Вдруг мерцание прекращается, хотя возбуждающий лазер продолжает светить. Но молекула перешла в иную изомерную форму, неспособную теперь поглощать свет на частоте лазера. Через какой-то промежуток времени квантовые биения переводят молекулу в первоначальную изомерную форму. Тогда мерцания возобновляются. И эту картину возникающих и исчезающих мерцаний можно наблюдать сколько угодно долго.

Рассмотрим теперь важный вопрос о роли ангармонизма колебаний молекул в теории элементарного акта химической реакции. Выше было сказано, что реакция протекает скорее при возбуждении химической системы до высоких колебательных состояний молекул, когда колебательные волновые функции «изомеров» 1 и 2 достаточно сильно перекрываются в области поворотных точек двух потенциальных ям. Схематически это показано на приведенном выше рисунке. Однако это весьма упрощенная схема случая гармонических колебаний молекул. Известно, что для высоковозбужденных колебательных состояний молекул характерен ангармонизм, и его нельзя не учитывать при вычислении интеграла перекрывания волновых функций.

В ходе протекания химического превращения ангармонизм колебаний молекул проявляется в том, что уровни колебательной энергии снижаются по сравнению с гармоническими энергиями. И это надо считать благоприятным для реакции фактором, поскольку требуется меньшая энергия возбуждения системы для осуществления реакции.

Но не это главное. Ангармонизм проявляется и в том, что на высоком колебательном уровне растяжение валентной связи молекулы происходит с большим размахом, чем сжатие этой же связи. Это связано просто с асимметрией соответствующей потенциальной ямы. То есть, в ангармоническом колебании, при том же расстоянии b между минимумами двух ям, что и в схеме с гармоническими колебаниями, атомы с большей вероятностью оказываются в области «чужой» потенциальной ямы. А значит, перекрывание волновых колебательных функций оказывается более сильным, и частота квантовых биений оказывается выше. Поэтому данный фактор играет наиболее важную роль в деле адекватной оценки вероятности протекания химической реакции.

Неприятность в плане вычислений связана с тем, что гармонические колебания молекул анализировать значительно легче, чем ангармонические. Это связано и с тем, что вид ангармонического потенциала для конкретной молекулы можно лишь предполагать, а не знать наверняка, и с тем, что волновые ангармонические колебательные функции вычисляются с большим трудом даже для определенного несимметричного потенциала.

К настоящему времени мы нашли некоторый выход из указанного затруднения. В работе Грибова и Дементьева «Простая модель описания ангармонических колебаний многоатомных молекул. Журнал структурной химии, 2007, Том 48, № 1, 22-26.» было найдено, что в любой несимметричной одномерной потенциальной яме волновые ангармонические колебательные функции вблизи поворотных точек имеют такую же форму, как и гармонические функции. Важно лишь, чтобы наклоны обеих ветвей потенциала в точках поворота были такими же, как в параболических потенциалах. Это значит, что ангармоническую функцию, соответствующую крутой части потенциала сжатия связи, можно моделировать, позаимствовать участок гармонической волновой функции, соответствующий поворотной точке в крутой параболе при заданной ангармонической колебательной энергии. А ангармоническую функцию, соответствующую пологой части потенциала растяжения связи, можно моделировать, позаимствовать участок гармонической волновой функции, соответствующий поворотной точке в пологой параболе при заданной ангармонической колебательной энергии. При этом в расчете интеграла перекрывания волновых функций нужны только участки, соответствующие растяжениям связей.

Этим наблюдением воспользовались Грибов и Баранов. В книге о теории молекулярных процессов они применяли следующую вычислительную схему, которую можно увидеть, слегка модифицировав приведенный выше рисунок. Надо вместо двух параболических потенциальных ям с реальными для нижних уровней силовыми постоянными взять в расчет ямы с заметно меньшими силовыми постоянными. При том же самом расстоянии b между минимумами двух ям

эти ямы раскроются, станут шире. Уровни энергии снизятся, а хвосты гармонических волновых функций в области расширения обеих связей сильнее перекроются друг с другом. Это и будет моделировать роль ангармонизма колебаний. Важно, что аналитический вид нормированных волновых функций гармонического осциллятора известен, поэтому вычислительных трудностей при численном оценивании интеграла их перекрывания не возникает.

С данной схемой связана единственная неприятность, которая не раз вызывала критику с стороны наших оппонентов. Раз конкретный вид потенциальных функций реальных молекул скорее неизвестен, то неизвестно, насколько надо расширять гармонические потенциалы, определенные из решения обратных задач для нижних колебательных состояний данных молекул.

В.И. Баранов предложил замечательно простой и физичный выход из этого затруднения. Он увидел, что степень уменьшения значения силовой постоянной можно объявить эмпирическим параметром моделирования вероятности химической реакции. Следовательно, этот параметр можно определить на основе экспериментальных данных о скорости конкретной реакции. На основе некоторого количества выполненных расчетов стало ясно, что данный эмпирический параметр является переносимым в ряду родственных реакций, и им можно воспользоваться при прогнозировании хода других аналогичных реакций. Тем самым сама Природа показала всем, что догадка В.И. Баранова была совершенно правильной.

Я не понимаю, почему у наших оппонентов этот полуэмпирический подход вызывает аллергию. Мне он кажется вполне обоснованным физически и стандартным для постановки и решения сложных физических и химических задач. Тем не менее, я решил провести специальное исследование фактора ангармоничности колебаний молекул, выполнив ряд точных и приближенных расчетов для самой ангармоничной молекулы водорода. Это дало мне возможность на количественном уровне доказать правильность схемы, предложенной Барановым. Выяснилось, что в случае одномерного ангармонического осциллятора можно численно найти «точные» значения энергий всех возможных колебательных состояний и «точный» вид соответствующих волновых функций. А способ перехода к многомерным системам был нами с Грибовым ранее разработан в упомянутой выше статье 2007 года.

Таким образом, по просьбе любого из наших оппонентов или благожелательных заказчиков мы теперь имеем возможность пользоваться «точными» колебательными энергиями и волновыми функциями при анализе акта химической реакции, если оппонент или заказчик представляет себе «точный» вид потенциалов для состояний 1 и 2 интересующей его системы.

Такие «точные» расчеты требуют значительного времени и сил. Поэтому я предпринял поиск простых способов получения приближенных ангармонических энергий и волновых функций. Такие инженерные способы были найдены и показали хорошую для наших целей точность. Поэтому можно считать, что в данном исследовании проблема адекватного учета ангармонизма колебаний молекул при анализе химических реакций полностью решена. Полный отчет о проведенных работах с ангармонической молекулой водорода приведен на сайте ГЕОХИ в вики-библиотеке LevML в разделе Ангармонизм колебаний молекул.

Движемся дальше по пути поиска упрощенных методик анализа хода химических реакций.

Возможна упрощенная диагностика возможности или невозможности химических превращений. Предлагаемая упрощенная диагностика сводится к тому, чтобы визуально наблюдать поведение ядер органической молекулы вблизи точек поворота при нормальных колебаниях молекулы. Это дает возможность в расчете оценить параметр b для выяснения возможности химического превращения. А визуальная картина сближения атомов, участвующих в предполагаемой реакции,

дает возможность представить себе степень перекрывания колебательных волновых функций двух форм химической системы. Причем для моделирования нет особой разницы между картинками изомер-изомерных переходов и реакций разложения-присоединения.

Остается пояснить, как можно совершить переход от частоты квантовых биений к вероятности элементарного акта химической реакции. Прежде всего, необходимо выяснить условия, в которых ожидается закрепление одной из форм стационарного состояния промежуточного комплекса. Напоминаем, что вероятность по определению является условной величиной. Далее надо буквально на пальцах сосчитать число возможных сочетаний различных факторов, благоприятствующих реакции и общее число таких сочетаний. Оценка вероятности это отношение первого числа ко второму. А вероятность, по определению, есть предел этого отношения при бесконечном увеличении числа испытаний выпадения всех этих факторов.

Поясним эту схему на примере реакции изотопного обмена. Кинетика таких реакций исследована нами в разделе 2.

При соударении двух атомов водорода атомы могут обменяться или не обменяться своими молекулами-хозяевами. Вероятность обмена равно 0.5. Эта величина подсчитана в условиях, когда при соударении молекул водорода центры их масс сравнительно медленно сходятся, а затем расходятся. Медленно по сравнению с быстрыми колебаниями атомов в каждой из столкнувшихся молекул. Возникает быстрое периодическое чередование локальных сближений и удалений двух столкнувшихся атомов друг от друга. Эта картина аналогична картине квантовых биений, поскольку и в этом механическом процессе два атома совершают туннельные переходы и могут не знать, какой из них к какой из молекул относится. В каждый из периодов колебаний атомы могут либо обменяться хозяевами, либо нет. Отсюда отношение возможных случаев к общему числу случаев встречи двух атомов равно 0.5. Далее, после расхождения молекул в процессе столкновения состояние обмена или не обмена фиксируется. Если сталкиваются две молекулы HD, то обмены могут сочетаться такими способами: DD и HH, либо HD и HD. В первом случае результат не будет замечен в эксперименте. Во втором случае только обмен в одной из пар атомов даст нужный результат. Вероятность такого сочетания случаев тоже равен 0.5. Итоговая вероятность определяется произведением вероятностей рассмотренных этапов этого процесса, поскольку эти этапы являются независимыми. Получаем вероятность, равную 0.25.

По такой же схеме, но с учетом иных конкретных условий процесса, надо находить вероятность закрепления нужного состояния системы в квантовых биениях. Выше уже были рассмотрены условия, связанные со спонтанным высвечиванием возбужденной системы на более низкий энергетический уровень. Здесь всё определяется соотношением полупериода квантовых биений и полупериода распада возбужденного состояния. Если фактором закрепления одного из состояний является удар соседней молекулы о возбужденный промежуточный комплекс, то нужно учитывать частоту ударов и дополнительно выяснить, какая энергия удара может спровоцировать переход системы на более низкий уровень. А молекулярная динамика способна отследить эту энергию внешнего ударника. Если система находится в поле внешнего излучения, то одним из сомножителей в подсчете вероятности должна быть вероятность попадания внешнего кванта света в комплекс. Такие вероятности, а также вероятности спонтанных переходов подсчитываются известными квантовыми методами.

Таким образом, мы располагаем всеми теоретическими посылками и вычислительными средствами для нахождения вероятности элементарного акта реакции в заданных физических условиях.

5.4. Фактор пространственного расхождения продуктов реакции

Технически этот фактор ничем не отличается от первого фактора, и программы МД первого эшелона смогут его с успехом отслеживать. Особенность может проявиться лишь при моделировании кинетики фотохимических реакций, когда продукт реакции будет опять подвергаться облучению. В этом случае описанная здесь вычислительная техника должна быть модифицирована.