

## ЧАСТЬ 2. ФИЗИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

В этой части работы исследуется вопрос – допустимо ли и достижимо ли сделать прогноз скоростей протекания реакций в сложной химической системе, опираясь лишь на физические представления об элементарных процессах в системе. Без решения этого вопроса невозможно найти адекватный язык описания траекторий химической эволюции. Эмпирические кинетические кривые, получаемые в химическом опыте, не позволяют создать необходимый язык, поскольку они не проясняют фундаментальных причин и механизмов эволюционного развития химической системы. Но если удастся прогнозировать вид таких кривых на основе физических представлений, то расстояние между нашими представлениями о природе первичных движущих сил эволюции и возможностями количественно описывать пути эволюции, такое расстояние может значительно сократиться.

Предполагается дать положительный ответ на этот вопрос. То есть, ищутся такие физические и математические средства, которые могут позволить дать априорную картину химической кинетики без привлечения опытных данных о скоростях отдельных реакций в системе и без составления сложных кинетических уравнений. Предполагается, что на этом пути удастся прояснить все физические факторы, формирующие полную кинетическую картину превращений в химической системе. Тем самым, для конкретных систем будет построена динамическая картина эволюционного развития таких систем. Важно только, чтобы исследуемые системы проявляли те признаки эволюционного развития, которые были выявлены в первой части работы.

Естественно, при решении этой сложной частной задачи невозможно обойтись без химического опыта. Только сравнение физического прогноза с эмпирическими кинетическими данными может подтвердить или опровергнуть правильность постановки такой новой физической задачи.

В химии задача прогнозирования кинетики по необходимости решена, поскольку там эта задача вытекает из практических надобностей индустриальной химии. Деятели этой области нуждаются в средствах управления процессами накопления продуктов работы реактора путем воздействия на различные параметры модели химического реактора. Поиск таких средств немыслим без теоретической проработки деталей модели проходящих в системе процессов путем составления и решения сложных систем

кинетических уравнений. Сложность этой работы состоит в необходимости составлять разветвленные системы дифференциальных уравнений для скоростей реакций и в необходимости опираться на эмпирические константы скоростей реакций. Последнее как раз и составляет проблему, для решения которой в случае реакций второго и более высоких порядков приходится прибегать к громоздким методам хемометрики, причем без гарантии получения необходимой для практики точности решения обратных задач.

В данной работе исследуется возможность найти решение указанной химической проблемы, используя совершенно иной подход к прогнозированию химических процессов в плотных средах. Мы пытаемся отказаться от принятого в химии подхода, основанного на макроскопических представлениях о происходящих процессах. Эти представления находят свое математическое выражение в дифференциальных соотношениях между весовыми количествами реагирующих веществ. Используется следующая схема рассуждений о поведении масс исходных продуктов реакции  $A$ ,  $B$  и массы конечного продукта  $C$ .

Приращение массы продукта реакции  $dC$  в системе определяется количествами реагентов  $B$  и  $C$  и временем наблюдения:

$$dC = k_a A dt + k_b B dt ,$$

где  $dt$  – малый промежуток времени;  $A$ ,  $B$  и  $C$  – текущие массы реагирующих веществ;  $k_a$  и  $k_b$  – эмпирические коэффициенты.

Количества  $B$  и  $C$  измеряются в миллиграммах или тоннах и являются макроскопическими характеристиками протекающего процесса превращения веществ. Но и количество продукта  $dC$ , изображаемое символом дифференциала, на практике является макроскопической величиной, измеряемой долями миллиграмма или тонны. Однако сам процесс химического превращения не дифференциальной природы. Это микроскопический физический процесс, который Природа отслеживает не в граммах, а в числе случившихся элементарных актов химического превращения  $C = A + B$ . Поэтому не следует удивляться, что в каких-то сложных случаях такое неадекватное представление о ходе процесса не позволяет получить правильный прогноз.

В данной работе предлагается проверить возможность прямого следования природной логике микроскопического акта химического превращения, а макроскопические следствия из физических представлений получать статистическими методами.

## Первые результаты

В связи с новизной поставленной задачи физического моделирования химической кинетики мы отступаем от принятого в научной литературе порядка изложения, когда сначала показывают исходные посылки, методы и используемые инструменты, а уж затем предъявляют первые полученные результаты. Мы попытаемся заинтересовать читателя на первых же шагах изложения этой части нашей работы. Поэтому мы начинаем изложение предъявлением первых практических результатов. Это облегчит труд читателю, поскольку при решении задачи нами было задействовано несколько научных дисциплин – химия, физика, моделирование и вычислительная математика. Начинать изложение с подробностей примененных и изобретенных математических приемов было бы лучшим способом потерять любого читателя.

Мы предъявляем для ознакомления результаты трёх компьютерных экспериментов, поставленных с целью прогноза химической кинетики.

Пример 1. Кинетика реакций изотопного обмена в плотном газе водорода

Пример 2. Кинетика накопления комплексов ван дер Ваальса в плотном газе пропилена

Пример 3. Моделирование экстракции с помощью клеточного автомата

Все подробности выбора объекта каждого эксперимента и средств моделирования находятся в нижеследующих разделах этой части работы.

### Пример 1. Кинетика реакций изотопного обмена в плотном газе водорода

Для компьютерного эксперимента была выбрана модель сверхплотного газа водорода. Начальное состояние системы организовано в компьютере с помощью клеточного автомата. Задан кубический объем, состоящий из 8 тысяч кубических ячеек, каждая с ребром в 2 Å. Клеточный автомат в одну ячейку может поместить лишь одну молекулу водорода. Программа случайным образом размещает по ячейкам 400 молекул  $H_2$  и 400 молекул HD. Ожидается появление молекул  $D_2$  в результате изотопных обменов в ходе столкновений молекул. Популяция молекул  $D_2$  вначале равна 0. Температура  $T=300$  К. Программа распределяет молекулы по энергиям в соответствии с законом Больцмана и с заданной температурой. Эти условия в среднем соответствуют такой ситуации, когда клетка, занятая молекулой, окружена объемным слоем пустых клеток. Это соответствует такой плотности газа, которая остается неизменной при переходе охлажденного газа в жидкость без дальнейшего сжатия газа. В жидкости любая пара

соседних молекул будет совершать колебательные движения в потенциальной яме ван дер Ваальса,.

Далее модель поступает на вход нашей оригинальной программы молекулярной динамики, которая не навязывает парам молекул колебательный характер движения, а просто следит за свободными поступательными движениями и соударениями молекул. При встрече двух молекул HD программа с вероятностью 0.25 заменяет эти две молекулы молекулами  $H_2$  и  $D_2$  независимо от скоростей молекул. При встрече молекул  $H_2$  и  $D_2$  программа заменяет их двумя молекулами HD. Скорости и направления движения новых молекул определяются законами сохранения энергии и импульса.

Результаты работы программы показаны на рисунке 1.

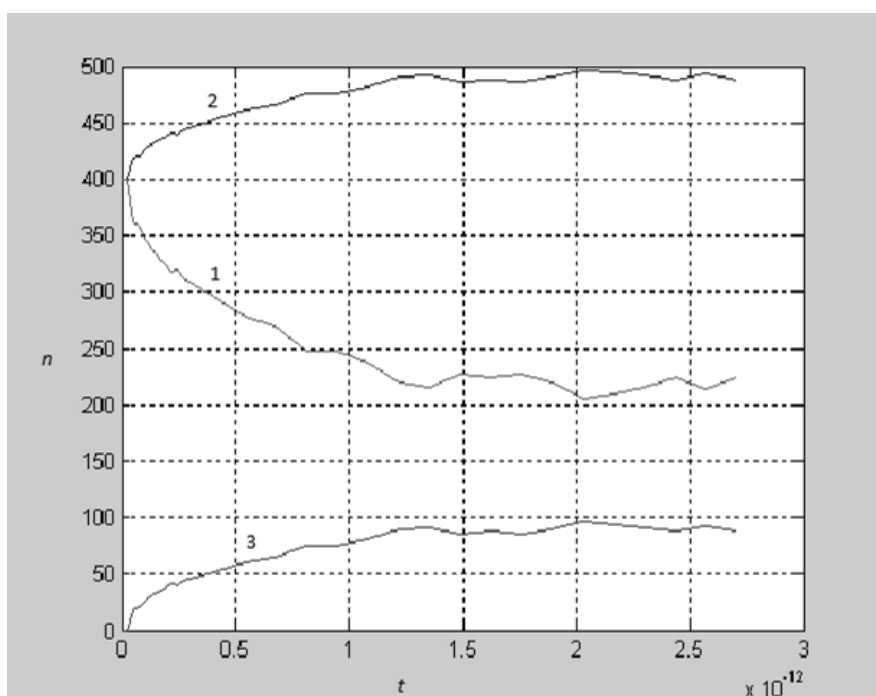


Рис. 1. Кинетика реакций изотопного обмена в сверхплотном газе водорода. По оси абсцисс отложено время процесса в секундах. По оси ординат отложены численности популяций в системе. 1 – популяция HD, 2 – популяция  $H_2$ , 3 – популяция  $D_2$ .

### Выводы по данным результатам

Показана возможность прогнозирования кинетики реакций изотопного обмена на основании чисто физических представлений о динамике хаотического движения молекул и о квантовых законах перестройки молекулярных структур в процессе соударения молекул. При этом не использовались никакие данные о константах скоростей прямых и обратных реакций. Также не составлялись и не решались никакие кинетические уравнения. Вместо таких химических предположений и экспериментальных данных

использовалась только техника составления и решения уравнений свободного движения для каждой молекулы ансамбля совместно с законами обмена скоростями в парных столкновениях. Вероятности элементарных актов изотопного обмена определялись на основе квантовых представлений о прохождении частицы под потенциальным барьером.

Следует обратить внимание на прихотливый характер полученных кривых. Начало процесса имеет явно экспоненциальный характер, что вполне привычно для экспериментатора и легко моделируется решением систем кинетических уравнений. Но затем наступает более длительный период линейного роста продуктов изотопного обмена. Далее следует вполне ожидаемое динамическое равновесие.

Заметны колебания популяции молекул  $D_2$ . Колебания начинаются после достижения динамического равновесия в системе. Можно предположить, что это не флуктуации, хотя бы потому, что амплитуда колебаний больше средней статистической флуктуации, равной 0.9. Предположение связано и с характером всей кривой, не согласующимся с картиной флуктуаций.

Также хорошо видно, что колебания популяций молекул  $HD$  и  $H_2$  строго согласованы с колебаниями популяции молекул  $D_2$ . Этого, впрочем, следовало ожидать, поскольку в замкнутой системе полное число частиц должно оставаться неизменным.

Напрашивается содержательная аналогия с поведением популяций в экологической системе Хищники-Жертвы-Ресурсы. Такая система описывается дифференциальными уравнениями Лоттки-Вольтерра. В простейшем случае, когда в системе имеется один тип хищников и один тип жертв, решения уравнений носят либо стационарный, либо регулярный колебательный характер. У нас же колебания получились не совсем регулярными, что вполне согласуется со случайностями каждого парного столкновения частиц в нашей системе и с вероятностным характером акта изотопного обмена в столкновении.

Ясно, что невозможно составить и решить такую систему уравнений кинетики реакций второго порядка, которая предсказывала бы нерегулярный колебательный характер популяций после достижения динамического равновесия в системе. Дело в том, что дифференциальные уравнения составляются для макроскопических приращений популяций, а наша программа молекулярной динамики, дополненная условиями прохождения обменных реакций, оказывается ближе к описанию реальных событий в химической системе.

В следующей части данной работы, посвященной уже биологической эволюции, мы вернёмся к дифференциальным уравнениям Лоттки-Вольтерра. Мы составим систему уравнений для экологической системы, где присутствуют несколько типов хищников и жертв, дополним систему уравнений возможностью описывать случайные события типа эпидемий и других катастроф, и только тогда сумеем предсказать адекватную картину развития системы. Эта картина описывает нерегулярные колебания популяций в системе, что соответствует наблюдениям за реальными экологическими системами. Тогда станет более ясно, что в примере кинетики изотопного обмена картина нерегулярных колебаний не может быть списана на неточности компьютерной имитации этого процесса.

## **Пример 2. Кинетика накопления комплексов ван дер Ваальса в плотном газе пропилена**

Мы полагаем, что химическая кинетика определяется на микроскопическом уровне следующими факторами.

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.

Была поставлена конкретная задача отделить первые два фактора и выявить их роль в общей кинетической картине.

Предполагалось смоделировать газ, состоящий из одинаковых молекул, которые при столкновениях способны образовывать реакционный комплекс. Но решено для физической ясности при благоприятных столкновениях, когда две молекулы находятся в подходящих взаимных положениях, образовывать не готовый реакционный комплекс, а

некий пред-комплекс, когда молекулы просто держатся друг друга в потенциальной яме ван дер Ваальса.

Выбрана модель комплекса Пропилен-Пропилен. Такие промежуточные комплексы ведут к цепочке последовательных реакций, на выходе которой получаются олигомеры, заготовки полипропилена. Механизмы всех промежуточных реакций описаны в монографии [9].

В данном упрощенном компьютерном эксперименте выполнена имитация самого первого этапа процесса полимеризации. Упрощение картины состоит в том, что комплексы ван дер Ваальса до конца эксперимента не распадаются и не переходят к акту химической реакции. Такое упрощение оправдано тем, что комплексу ван дер Ваальса требуется некоторое время, в течение которого две частицы совершают сложные колебания друг относительно друга, приспособляясь наилучшим способом к конфигурации реакционного промежуточного комплекса. Характер таких колебаний будет нами проанализирован в соответствующем разделе этой части работы.

В кубическом объеме с идеально отражающими стенками случайно разместили 720 молекул пропилена, придали им случайные скорости, распределённые по закону Больцмана при температуре 400 К, и поручили их программе молекулярной динамики. В результате была получена картина накопления во времени комплексов Пропилен-Пропилен, показанная на рисунке 2.

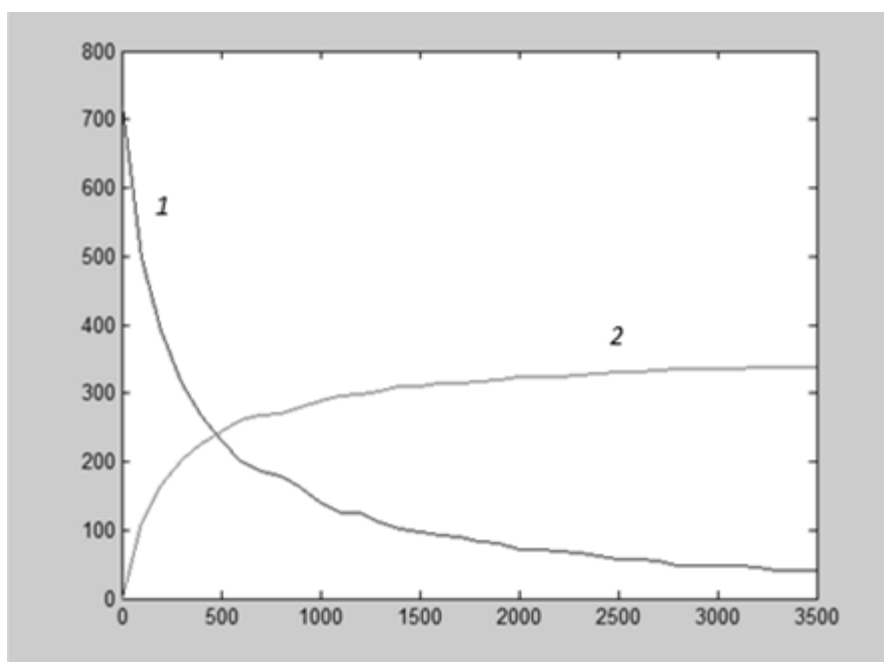


Рис. 2. Убывание популяции мономеров пропилена 1 и накопление временных комплексов типа ван дер Ваальса из двух молекул пропилена 2. По оси абсцисс отложено время, выраженное в количестве вычислительных шагов программы. Шагом считается такой промежуток времени, на котором состоялось одно продуктивное столкновение двух молекул пропилена, столкновение, приведшее к образованию комплекса. Программа анализирует условия столкновения и решает, состоится комплекс или нет.

Картина вполне ожидаемая, известная. Это экспоненциальный рост продукта и такое же убывание исходного вещества. В данном имитационном эксперименте мы убедились, что для формирования такой кинетической зависимости было достаточно учета двух первых физических факторов. Учет третьего фактора привел бы только к изменению параметров экспонент.

### **Выводы по данным частным результатам**

В простой физической ситуации, когда при столкновении молекул образуются комплексы ван дер Ваальса, но не случаются химические реакции, принятая методика моделирования дала качественно верные результаты. При этом мы не привлекали в имитационный эксперимент никакой химической информации, кроме сведений о возможности образования подобного комплекса в процессе олигомеризации пропилена. Мы также не составляли никаких кинетических уравнений.

### **Краткие сведения о методике проведения эксперимента, общей для всех описываемых здесь имитаций**

Для вычисления характеристики конфигурации благоприятного столкновения построена модель комплекса, показанная на рисунке 3. При регистрации факта парного столкновения молекул пропилена программа молекулярной динамики проверяет соответствие конфигураций возникающего случайно и заданного стандартного комплекса.



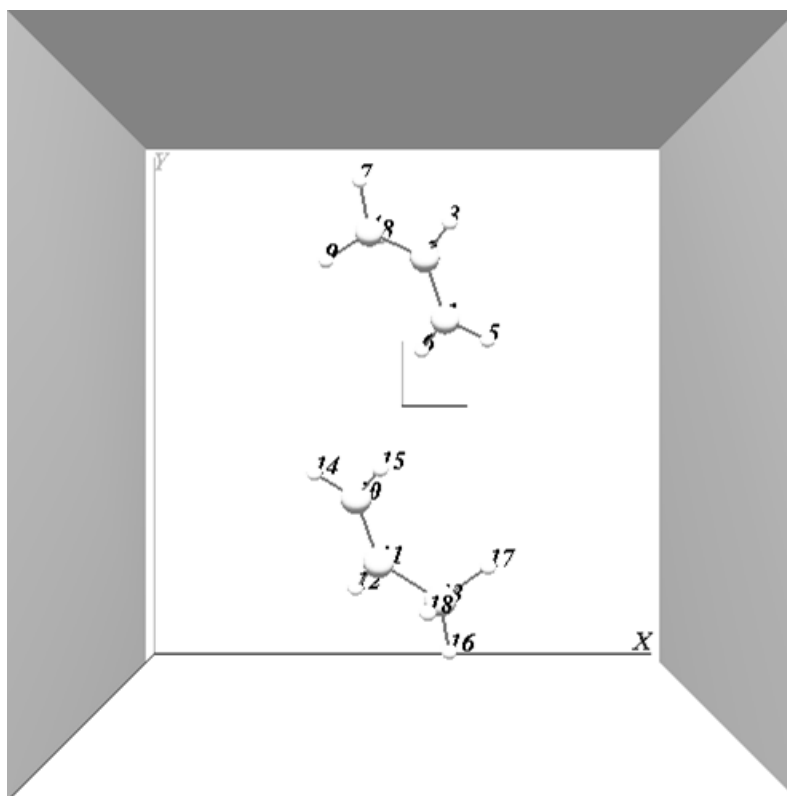


Рис. 3. Предполагается, в соответствии с [9], что при сближении показанных молекул к общему центру масс винильные группировки сблизятся до нужного расстояния, и возникнет четырехчленный цикл, который дает начало дальнейшему процессу олигомеризации пропилена.

### ***Возможное использование полученных теоретических кинетических кривых***

Можно вписать в эти кривые аналитические зависимости, пользуясь методом наименьших квадратов. Продифференцировать аналитические кривые и получить скорость реакции Пропилен+ Пропилен  $\rightarrow$  комплекс. Тогда можно проверить, укладывается ли полученная константа «реакции» в представления химиков о кинетических уравнениях и их природе.

### **Пример 3. Моделирование экстракции с помощью клеточного автомата**

Это короткое исследование потребовало самой простой вычислительной техники – программы клеточного автомата. В данном исследовании проверялась возможность моделирования процесса экстракции чисто физическими средствами. Поэтому здесь использована весьма абстрактная модель. Тем не менее результаты этой работы могут представлять определенный методический интерес.

Задаем в программе клеточного автомата фазовое пространство из  $n_{\text{Cells}}$  ячеек. Задаем число частиц первого типа  $n_A$ . Задаем число частиц второго типа  $n_B$ . Организуем бесконечный цикл. В цикле распределяем случайно все частицы по ячейкам. Накладываем ограничение: в ячейку может попасть не больше 2 частиц.

На каждом шаге цикла проверяем факты попадания в одну и ту же фазовую ячейку двух частиц разного сорта. Такие две частицы имеют химическую возможность вступить в реакцию, образовать новое соединение такого типа, что сама химическая система удалит новое соединение вовне. Это и будет моделировать экстракцию.

Построим график зависимости популяций частиц от числа шагов. Это и будет конечным результатом работы программы.

Выясняется, что при малом числе частиц кинетические кривые получаются ступенчатыми. При увеличении числа частиц ступеньки исчезают, но проявляются флуктуации. При достаточно большом числе частиц кривые получаются совершенно гладкими. И при этом расчет занимает мало машинного времени.

Приведем результаты для системы со сравнительно большим числом частиц.  $n_{\text{Cells}} = 100000$ ;  $n_A = 5000$ ;  $n_B = 1000$ .

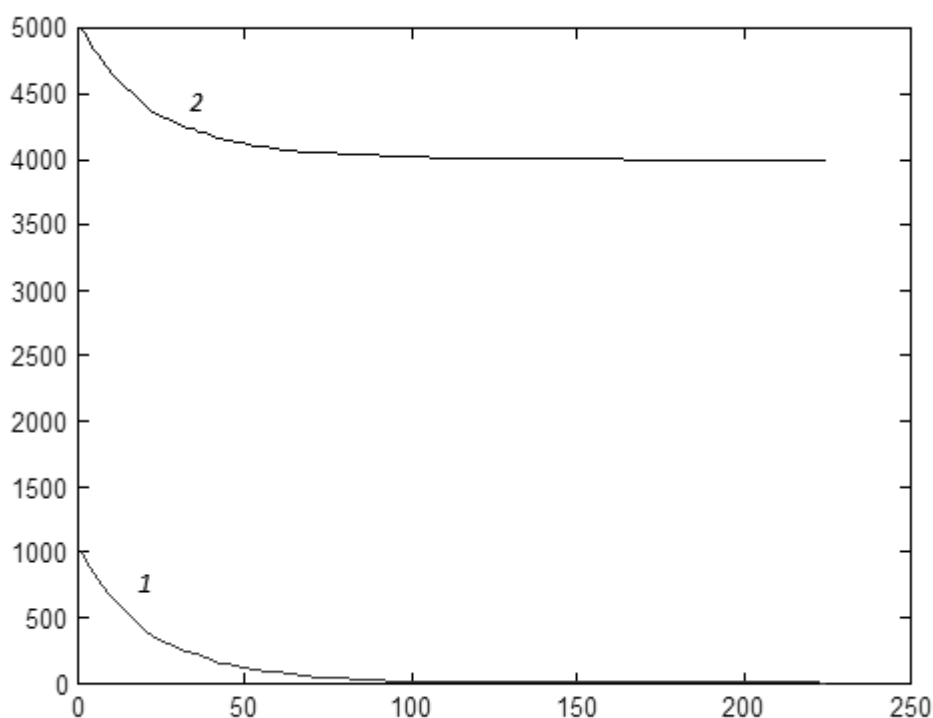


Рис. 4. Популяции молекул экстрагируемого вещества 1 и экстрагента 2. В имитации экстракции задано очень большое число ячеек по сравнению с числом

отслеживаемых частиц. Это соответствует возможному присутствию в жидкости каких-то нейтральных частиц, не имеющих отношения к экстракции.

Получается почти гладкая картина, показанная на рисунке 4. И ясно, что огибающая графика уменьшения популяции каждого компонента системы это падающая экспонента. Но экспонента в качестве аппроксимации не очень хороша, поскольку она отвечает теоретическому предположению, что объекты  $nA$  и  $nB$  имеют дифференциальную природу. То есть, могут изменяться на бесконечно малую величину. Теоретическая экспонента  $nB(t)$  тянется в бесконечность и никогда не падает до нуля.

Клеточный автомат преодолевает это сильное предположение о природе объектов. И находим в имитационном эксперименте, что при очень малом числе частиц несколько десятков шагов теплового движения приводят к полной экстракции частиц  $B$ . А когда частиц стало больше, то понадобилось 230 шагов для полного удаления частиц  $B$  из системы.

Мы видим, что клеточные автоматы не только успешно решают конкретные прикладные задачи. Они еще могут плавно заполнять непреодолимый для математики пробел между дискретной и непрерывной моделью подобного процесса, где сама Природа считает на штуки. С помощью клеточного автомата мы можем посчитать на штуки элементарные акты реакций, а потом так увеличить статистику, чтобы кривые стали гладкими. Для таких гладких кривых можно подобрать эмпирические формулы, а затем получить из них дифференциальные уравнения. И, в отличие от нормы, когда коэффициенты уравнений приходится брать из опыта, клеточный автомат позволяет прямо связать коэффициенты дифференциальных уравнений с характеристиками элементарных процессов.

## **Возможные приложения полученных результатов**

### **Выход в химическую теорию промежуточного комплекса реакции**

В приведенных выше примерах отражены многие особенности мышления физиков. Физикам свойственно разделять экспериментально и мысленно природные процессы на отдельные этапы и изучать влияние простых факторов на течение сложных процессов. Упрощать модели до предела и тогда хорошо понимать происходящее в рамках таких моделей. Физики - мастера упрощений, держащие, однако, упрощения под жестким контролем.

Химики имеют дело с принципиально сложными объектами и процессами, в которых факторы разделять не получается. Химическая реакция даже в специально поставленном эксперименте протекает в сосуде, в жидкости, в газе. Вынуть оттуда промежуточный реакционный комплекс и изучить его жизнь под микроскопом невозможно. Поэтому химик в эксперименте или в промышленности следит за интегральным результатом – с какой скоростью в пробирке или в реакторе накапливаются микрограммы или тонны интересных нам продуктов реакции или целой цепочки связанных реакций. Химик не может следить за движениями отдельных молекул, за их парными столкновениями. Он следит за температурой и давлением в реакторе.

Мы же способны в мысленном, а теперь в компьютерном эксперименте проследить за отдельными факторами. В частности, средствами молекулярного моделирования мы достаточно реалистично имитируем картину хаотического движения молекул в газе или жидкости и отслеживаем благоприятные в геометрическом смысле случаи парных столкновений молекул. Тем самым проясняется роль факторов, подготавливающих появление промежуточного комплекса. Это снимает с химика необходимость думать о таких не очень хорошо определенных понятиях статистической физики, как частота столкновения разнородных молекул или длины их свободных пробегов. Все эти параметры процесса можно получить из компьютерной программы молекулярной динамики со степенью точности и детализации, недоступной самой статистической физике. Дело в том, что статистическая физика стремится выдать интегральные характеристики хаотического молекулярного движения. А при этом теряются все детали такого движения. В частности, статистическая физика не способна оперировать такими понятиями, как поверхность молекулы. А именно на ней основан химический принцип Фишера «ключ-замок».

Наглядный итог эксперимента по отделению указанных факторов приведен в Примере 2 раздела **Первые результаты**. Там мы выяснили, что экспоненциальный характер кинетических кривых в случае реакций первого порядка определяется полностью первыми факторами случайных столкновений молекул и фактом убыли исходных материалов в ходе кинетики. Причем имитационный эксперимент на компьютере позволяет легко получить все параметры наблюдаемых экспонент. А это дает возможность получить нулевое приближение для значений коэффициентов в кинетических уравнениях для их последующего уточнения по данным реального химического эксперимента с помощью метода наименьших квадратов.

## Выявление условий для многократного прямого и обратного превращений во временном комплексе ван дер Ваальса на материале реакций изотопного обмена

Обратимся к примеру 1 из раздела **Первые результаты**. Там ради краткости изложения ничего не сказано, откуда взялось значение вероятности изотопного обмена. Для определения этого значения было проведено предварительное исследование, в котором была подробно проанализирована вся динамика поведения двух сталкивающихся молекул водорода при не очень больших начальных скоростях. Полученная динамическая картина показала, что при этом образуется комплекс ван дер Ваальса. Две молекулы, находясь в потенциальной яме взаимного притяжения-отталкивания, совершают колебательные относительные движения, соударяясь и снова расходясь. Эти колебания имеют сложный непериодический характер из-за вращений молекул. В результате, в непосредственное столкновение приходят различные пары атомов водорода, между которыми и может происходить то прямой, то обратный обмен изотопами. Следовательно, за время жизни комплекса ван дер Ваальса в паре молекул совершаются многократные изотопные обмены. Это и приводит к определенному значению вероятности итогового события, регистрируемого в эксперименте – произошел обмен или нет.

Важно, что указанные изотопные обмены происходят в условиях, близких к термодинамическому равновесию. Действительно, обмен есть результат прохождения микрочастиц под потенциальным барьером. Это не требует активации или расхода энергии. Время жизни комплекса невелико по сравнению со средним временем свободного пробега окружающих молекул в газе при нормальных условиях. Поэтому комплекс находится почти в изоляции от окружения.

Можно задать вопрос – нет ли здесь аналогии с условиями ферментативных реакций? Такой вопрос возникает в связи с представлениями Э.М. Галимова [11], который на материале изотопного фракционирования обнаружил важные особенности ферментативных реакций. Он проинтерпретировал эти особенности как признаки выполнения двух условий, представляющихся весьма необычными:

1. Ферментативные реакции проходят в условиях, близких к термодинамическому равновесию.
2. В процессе ферментативной реакции продукт и субстрат проходят многократный цикл прямых и обратных взаимных превращений.

Первое условие на первый взгляд противоречит термодинамике открытых неравновесных систем, где и случаются необратимые превращения вещества, подобные биохимическим реакциям в живом организме. Второе условие резко расходится с устоявшимися химическими представлениями о реакции как о перевале промежуточного комплекса через седловую точку на потенциальной поверхности комплекса.

Наши результаты исследования столкновений молекул водорода убедительно показывают, что реакции изотопного обмена легко проходят именно в таких условиях. Значит ли это, что итоговые характеристики изотопного фракционирования для реакций в полости фермента и в газе должны быть похожими? Вовсе нет. И даже наоборот. Дело в том, что фермент в своем активном центре стандартизует взаимные положения всех участников реакции. Следовательно, многократные прямые и обратные превращения происходят каждый раз по одному и тому же механическому сценарию. Это и дает замеченные Э.М. Галимовым особенности изотопного фракционирования в продуктах ферментативных реакций. А в изученном нами комплексе ван дер Ваальса две молекулы испытывают многократные соударения по сценарию, близкому к хаотическому. То есть, второе условие Галимова в двух типах реакций реализуется совершенно по-разному.

### **Соображения о достоверности результатов моделирования столкновений молекул в плотных средах**

Приведенные выше результаты получены с использованием оригинальных программ молекулярной динамики, основанных не на общепринятых выражениях для сил, действующих между несвязанными молекулами. Поэтому может возникать вопрос о причинах выбора новых представлений о взаимодействиях молекул и новых алгоритмов расчета траекторий молекул в свободных полётах и в столкновениях. Отметим следующие причины, побуждающие нас искать новые пути описание молекулярной динамики.

1. Несмотря на то, что молекулярная динамика, отметившая недавно пятидесятилетний юбилей, достигла впечатляющих высот, мы не нашли готовых программ МД, учитывающих реальную форму летающей в пространстве молекулы, чтобы подробно описать процесс ее столкновения с другой молекулой. Имеется одно исключение, ХемОфис, где можно задать реальные структуры близко расположенных молекул и затем увидеть, как они разлетаются под действием сил отталкивания ван дер Ваальса. Но задать начальные скорости сближения молекул там нельзя. Нам пришлось написать собственные программы молекулярной динамики. Эти программы позволяют получать анимационные картины сложных колебательно-вращательных движения молекул в процессе их столкновения и

понять, что такой характер движения позволяет молекулам наиболее эффективно реализовать свои потенциальные реакционные возможности.

2. Мы категорически не хотим пользоваться чисто классическими представлениями химиков-теоретиков о процессе перестройки молекулярных структур в промежуточном комплексе путем перевала комплекса через седловую точку потенциальной поверхности. Хотя бы потому, что совершенно уверены в неадекватности этих воззрений квантовой природе молекулы и промежуточного реакционного комплекса. Кроме того, коммерческие квантово-химические программы, позволяющие найти эту седловую точку, никак не связывают перевал комплекса со временем. А химическая кинетика, которую мы хотим воспроизвести в компьютерной имитации, есть описание процесса во времени. Мы опираемся на квантовую теорию [9] такого процесса.

Что же касается общих для физики и химии представлений о взаимодействии хаотически движущихся молекул, то мы пользуемся надежно установленным законом ван дер Ваальса, который на макроскопическом уровне адекватно описывает изотермы вблизи критической точки вещества, который на микроскопическом уровне интерпретируется как проявление универсальных сил притяжения молекул на больших расстояниях и отталкивания на малых. Это и приводит к модели комплекса ван дер Ваальса для столкнувшихся молекул. Однако мы и здесь отступаем от принятых форм представления потенциала ван дер Ваальса, но уже не по физическим соображениям, а по техническим причинам.

Дело в том, что имеющиеся аналитические формы потенциалов, способных адекватно описать потенциальную яму ван дер Ваальса, содержат такие параметры, которыми трудно управлять, связывая их с заданными физическими условиями для газа или жидкости. Эти потенциалы также не всегда удобны для вычислений. Мы ввели новую аналитическую форму потенциала, которая будет обоснована ниже. На ней основаны самые существенные результаты моделирования столкновений молекул.

При проведении компьютерных экспериментов по анализу столкновений молекул мы неожиданно обнаружили, что не одиноки в своих поисках. В одной из работ, написанную на латыни, Михайло Васильевич Ломоносов предъявил миру вполне адекватную умозрительную картину устройства материи. По Ломоносову, материя складывается из летающих в пространстве и сталкивающихся частиц, похожих на шестеренки. Частицы в столкновениях зацепляются, прокатываются друг по другу, теряя или приобретая скорости (теперь мы сказали бы – энергии). К сожалению, у Ломоносова

не было тогда средств для вывода из этой концепции следствий, сравнимых с результатами макроскопического эксперимента, физического или химического.

Судя по проведенным в данной работе результатам, у нас такие средства теперь есть.

Теперь мы предвосхищаем два очень серьезных вопроса от наших потенциальных оппонентов:

1. Почему вы ввели новое выражение для атом-атомного потенциала взаимодействия несвязанных атомов и насколько обоснованы параметры этого потенциала.
2. Какое право вы имеете пользоваться классической механикой для анализа поведения принципиально микроскопического ансамбля из двух сталкивающихся молекул.

Попытаемся дать ответы на эти непростые вопросы.

### **Потенциал взаимодействия атомов сталкивающихся молекул GG (Гук + Гаусс)**

Имеется в виду, что взаимодействуют атомы, принадлежащие двум различным молекулам, входящим в столкновение. Взаимодействие будем считать ван дер Ваальсовым. На сравнительно больших дистанциях между атомами по сравнению с химическими расстояниями любые два атома притягиваются друг к другу. На малых расстояниях – отталкиваются. Вместе с отдельными парами атомов притягиваются или отталкиваются обе молекулы как твердые тела.

Ради упрощения модели будем считать, что атом любого типа окружен сферой ван дер Ваальса (вдВ) радиуса  $0.5 \text{ \AA}$ . Если два атома лишь соприкасаются своими сферами вдВ, то энергию взаимодействия будем полагать равной нулю. Сила взаимодействия также равна нулю. Следовательно, дистанция между атомами в  $1 \text{ \AA}$  считается равновесной. Эта дистанция  $d_0 = 1 \text{ \AA}$  является параметром потенциала.

Выражение для потенциальной энергии  $U$  будем конструировать как кусочное.

На дистанциях  $d \leq d_0$  энергия отталкивания  $U_r = \frac{1}{2} u_q (d - d_0)^2$ .

Силовая постоянная  $u_q$  является единственным параметром потенциала отталкивания. В плане построения гибких моделей это очень удобно. Силовой постоянной легко придавать ясный физический смысл. При необходимости ее величину можно изменить, не затрагивая других параметров полной потенциальной энергии. Заодно



отмечаем, что удобной обобщенной координатой является выражение  $q = (d - d_0)$ . Таким образом, эта часть потенциала тесно связана с теорией колебаний молекул. Поэтому значение силовой  $u_q$  для конкретной системы постоянной можно найти из ИК спектра этой системы методами решения обратных спектральных задач.

Потенциал притяжения  $U_a$  должен быть по форме похож на потенциал Морза в его соответствующей части. Но аналитический вид потенциала Морза неудобен для сопряжения с параболическим потенциалом отталкивания. Воспользуемся половиной перевернутой кривой Гаусса. Получим

$$U_a = a(1 - \exp(-(d - d_0)^2/2s^2)).$$

У этой части потенциала два параметра, имеющие привычный математический смысл. Им легко придать прозрачный физический смысл. Параметр  $a$  есть высота потенциального барьера. Это величина кинетической энергии атома, необходимая для его выхода из потенциальной ямы. Параметр  $s$  определяет ширину области притяжения. Если  $(d - d_0) > 4s$ , то потенциал становится равным высоте потенциального барьера и постоянным, а сила притяжения равной нулю.

Никаких затруднений со сшивкой двух частей потенциала не возникает. Они сшиваются автоматически и по значению энергии, и по первой производной. Вторая производная испытывает разрыв при  $q = (d - d_0) = 0$ . Но при интегрировании уравнений движения эта производная не нужна.

Полный вид потенциала показан на рисунке 5. Здесь пока параметры произвольны. Это качественный вид потенциала. Но он легко параметризуется, как указано, на основе независимых от кинетики данных об ИК спектрах и об энергиях диссоциации молекул.

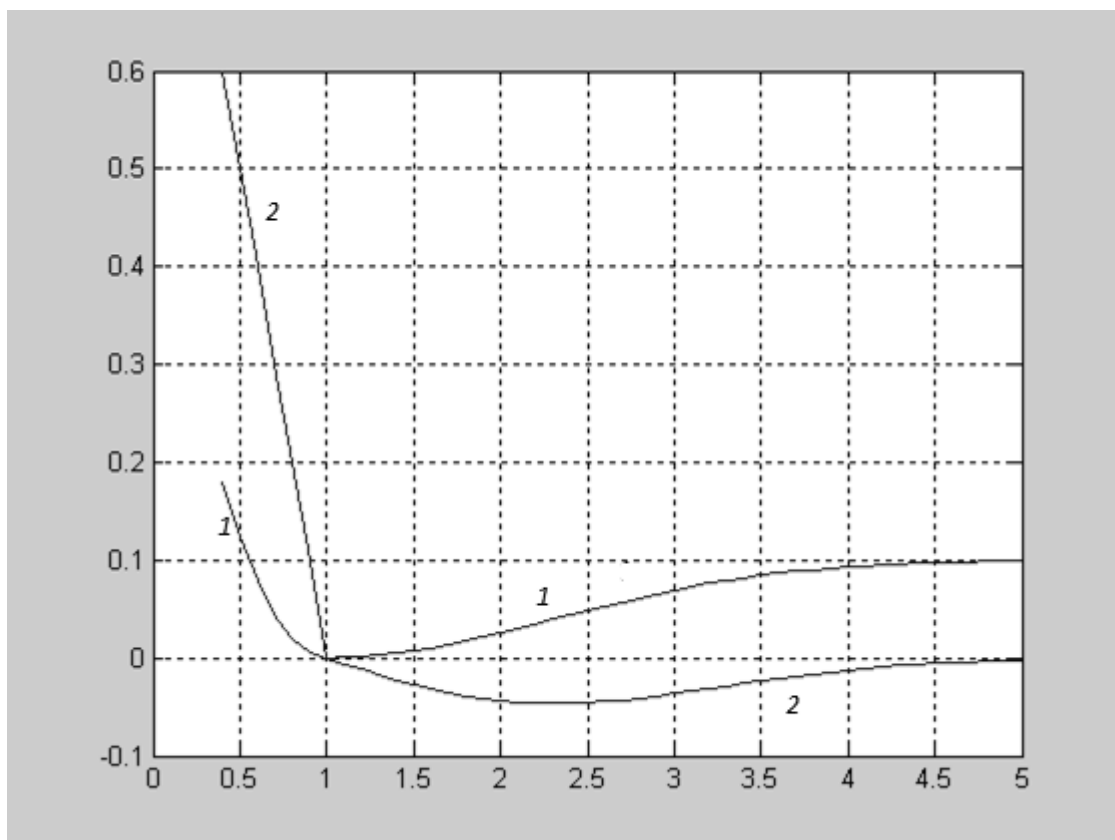


Рис. 5. Потенциальная энергия 1 и сила взаимодействия двух несвязанных атомов 2. По оси абсцисс отложено расстояние между атомами, Å.

Для построения алгоритмов молекулярной динамики крайне важно, что у нас силы вДВ имеют аналитическое выражение. Это избавляет нас от необходимости вычислять сначала полную потенциальную энергию для всех пар атомов, а затем дифференцировать ее по координатам атомов для нахождения сил, как это делается в ХемОфисе. Мы на каждом шаге интегрирования перебираем все пары атомов сталкивающихся молекул и для каждой пары, для которой дистанция между атомами меньше  $4 \text{ \AA}$ , вычисляем силу и умножаем ее значение на единичный вектор, направленный от первого атома ко второму. Затем все силы векторно складываем для получения равнодействующей. Ее используем для вычисления ускорения центра масс молекулы и для момента силы, определяющего угловое ускорение молекулы.

Для многоатомных молекул картина столкновений должна строиться с суммарным потенциалом. Потенциальная энергия системы из двух молекул есть сумма по энергиям парных взаимодействий атомов, находящихся на подходящих расстояниях друг от друга.

### Проверка работоспособности потенциала

Будем строить картину относительного движения двух молекул водорода в системе их общего центра масс. Обе молекулы лежат в одной плоскости и параллельны друг другу. Начальные условия:

Дистанция между центрами масс молекул –  $4 \text{ \AA}$ .

Скорости центров масс направлены к общему центру масс и имеют каждая ничтожную величину  $2 \text{ см/с}$ .

Результаты приведены на рисунке 6.

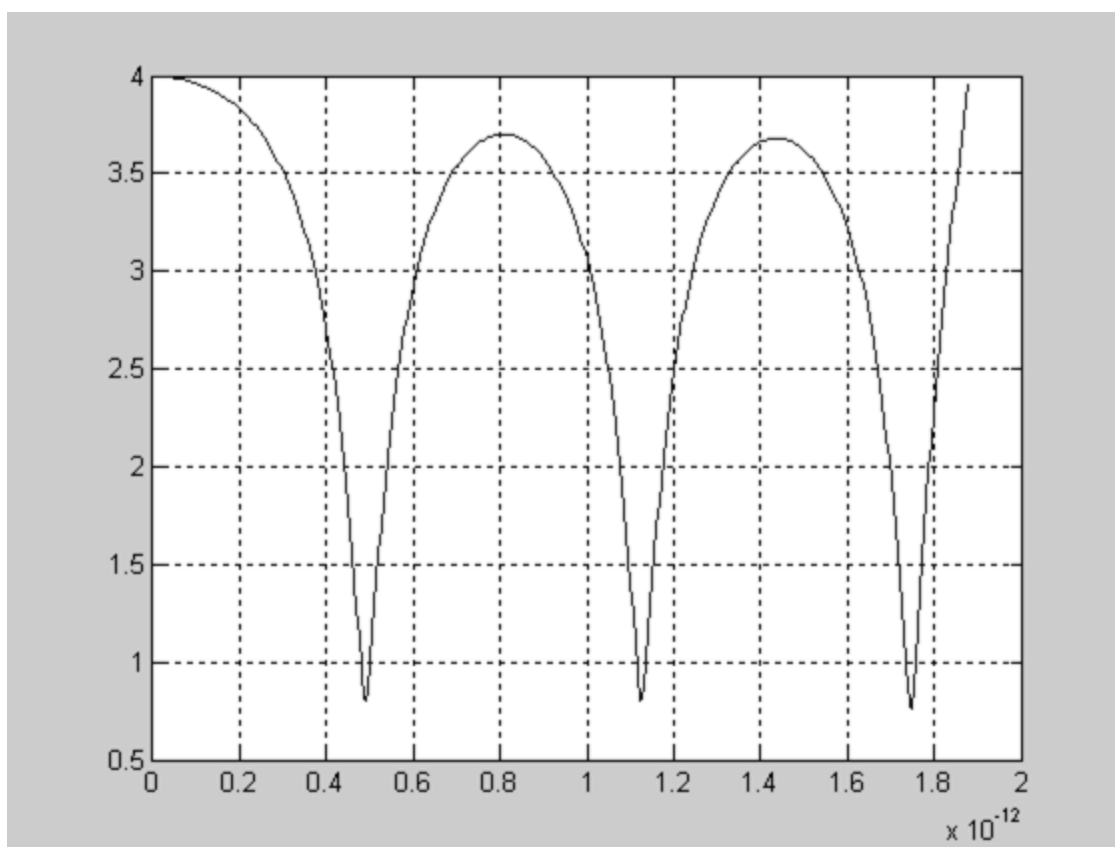


Рис. 6. Картина движения двух молекул водорода в яме ван дер Ваальса. По оси абсцисс отложено время движения в секундах, по оси ординат – дистанция между центрами масс молекул водорода,  $\text{Å}$ .

Хорошо видно, как молекулы почти жестко ударяются друг о друга, а затем плавно удаляются и снова сближаются. Это картина резко ангармоничных колебаний.

Сконструированный потенциал позволил получить физически ожидаемую картину движения холодных молекул в яме вДВ. Следовательно, с этим потенциалом можно работать при исследовании соударений молекул с целью прояснения картины подготовки акта реакции.

Теперь необходимо выяснить, согласуется ли приведенная выше классическая картина столкновения молекул водорода с представлениями квантовой физики. Для этого надо получить решение квантовой задачи о движении частицы с такой же приведенной массой в данной потенциальной яме, учитывающей все атом-атомные взаимодействия. Точное интегрирование уравнения Шредингера вызывает затруднения, поэтому используем приближенный метод решения, аналогичный приёму Н. Бора, который нашел правильную энергию орбитального движения электрона в атоме, учитывая выражение для длины волны де Бройля.

Для отработки способа применим его сначала к параболической потенциальной яме и сравним наши результаты с известными точными.

Зададимся значением потенциальной энергии  $U$ , проведем линию уровня полной энергии  $E$  и отметим на оси абсцисс точки  $x_1$  и  $x_2$ , соответствующие условию  $E = U$ . Расстояние  $l = x_2 - x_1$  есть классическая длина пробега любой частицы в яме при данной энергии. Максимальная скорость  $v$  частицы в яме не зависит от формы ямы и равна

$$v = (2U/m)^{1/2}.$$

Средняя скорость в параболической яме меньше в корень из двух. Будем использовать такую среднюю скорость и в ямах других форм.

$$v = (U/m)^{1/2}.$$

Потребуем, чтобы на длине  $l$  уложилось  $n$  полуволен де Бройля. В выражение волны де Бройля подставим среднюю скорость частицы. Получим

$$l = n\lambda/2 = hn/(2m v) = hn/(2(m U)^{1/2}).$$

Решение полученного уравнения будем искать подбором, опираясь на график и результаты расчетов.

Проверим предложенный способ на примере параболической ямы. В силу симметрии ямы  $l = 2x_0$ . Учтем, что  $U = \frac{1}{2} kx_0^2$ .

$$x_0^2 = \sqrt{2hn} / 4(mk)^{1/2}.$$

Умножив на  $\frac{1}{2} k$ , получим

$$E = U = \frac{1}{2} kx_0^2 = \sqrt{2hn}/8 (k/m)^{1/2} = \sqrt{2hn} \cdot 2\pi v/8 = 1.1hv(n).$$

Зависимость от массы и от крутизны параболы получилась правильной. По величине энергия завышена на 10 %. Не так уж грубо. Но надо учесть, что в глубине ямы, где каждая яма похожа на параболу, наше квантовое число  $n = 1$  надо разделить на 2. Поэтому рабочая процедура для любой несимметричной ямы должна быть такой:

Найти решение уравнения

$$l = hn/(2(m U)^{1/2}).$$

Здесь квантовое число имеет смысл числа полувольт синусоиды, укладываемых на расстоянии между поворотными точками в яме. Разделить полученное значение энергии на 1.1. Разделить на  $n$  и умножить на  $n - 0.5$ . Величину  $n$  определять в ходе построения лесенки уровней энергии, двигаясь вверх от самого нижнего уровня.

Теперь применим такой способ к рассмотренному выше примеру. Получим набор стационарных состояний для движений двух молекул водорода в яме ван дер Ваальса. Приведем характеристики для двух таких состояний, самого нижнего и одного из самых высоких.

Нижнее состояние с числом полувольт 1 на длине пробега  $0.3 \text{ \AA}$  между поворотными точками ямы характеризуется колебательной энергией  $0.691 \cdot 10^{-14}$  эрг.

Состояние с энергией, равной половине глубины потенциальной ямы, характеризуется числом полувольт 14 на длине пробега  $1.5 \text{ \AA}$  между поворотными точками ямы.

В верхней части ямы получается практически непрерывный спектр энергий.

Отсюда видно, что даже на самом низком уровне энергии молекулы водорода совершают относительные движения с размахом  $0.3 \text{ \AA}$ , значительно превышающим привычные нам нулевые смещения атомов в колебаниях молекул. На высоких уровнях размахи становятся значительно большими, чем размеры самих молекул. Это можно считать признаком правильности классического способа описания движений в такой яме, чем мы и пользовались.

Важно также, что молекулы в яме могут потерять очень большой квант энергии, передав начальную энергию отталкивания новых молекул окружающей среде. Потерянная энергия может перейти либо во вращательную энергию, либо в колебательную при очень высоких температурах. И то, и другое способствует инициированию обратной реакции,

либо реакции присоединения. Далее будет показано, какую важную роль играют вращения молекул в создании благоприятных условий для реакций.

Если в сложной реакции будут выброшены не нейтральные молекулы водорода, а ионы, то колебания в яме приведут к появлению обычных колебательных спектров. Однако эти спектры будут сложными и прихотливыми, поскольку расстояния между уровнями нерегулярны.

Все эти наблюдения за полученными результатами вселяют уверенность, что классическая картина столкновений молекул с учетом их вращений не противоречит квантовой природе рассматриваемых систем. Следовательно, с помощью построенных программ анализа столкновений мы сможем найти какие-то правила, которым эти столкновения подчиняются. Всё это ради предсказания кинетики сложных разветвленных реакций.

Обратим внимание на использование нами в описанных примерах легчайших молекул водорода. При переходе к анализу более массивных молекул применение классических уравнений движения окажется еще более адекватным природе реакционных комплексов. Тем самым, вопросы достоверности полученных результатов снимаются.

## **Более детальный анализ отдельных физических факторов химической кинетики**

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

### **Фактор необходимых парных столкновений**

Столкновение молекул-участниц бимолекулярной реакции есть совершенно необходимое условие элементарного акта химического превращения, но это не достаточное условие. Однако ясно, что 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.

Воспользуемся тем, что уже пятьдесят лет 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. 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 ММ2 содержит такие программы. Но они не позволяют задавать начальные скорости молекул. Нам приходится создавать нужные программы, опираясь на мировой опыт молекулярной динамики в плане техники составления и решения уравнений движения.

Выяснилось, что 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.

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.

## **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 программы для анализа так называемого докинга крупных молекул, но они не приспособлены для задания начальных скоростей в парном столкновении. Сконструированы собственные программы, которые в предыдущем разделе названы программами второго эшелона. При попытке воспользоваться готовыми выражениями потенциала в яме ван дер Ваальса 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 1.**

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



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. На рисунке 7 приведен график потенциальной энергии системы в зависимости от координаты  $d$ . График этот уже количественный, его параметризация описана в предыдущем разделе. Энергия дана в эргах, расстояния в см.

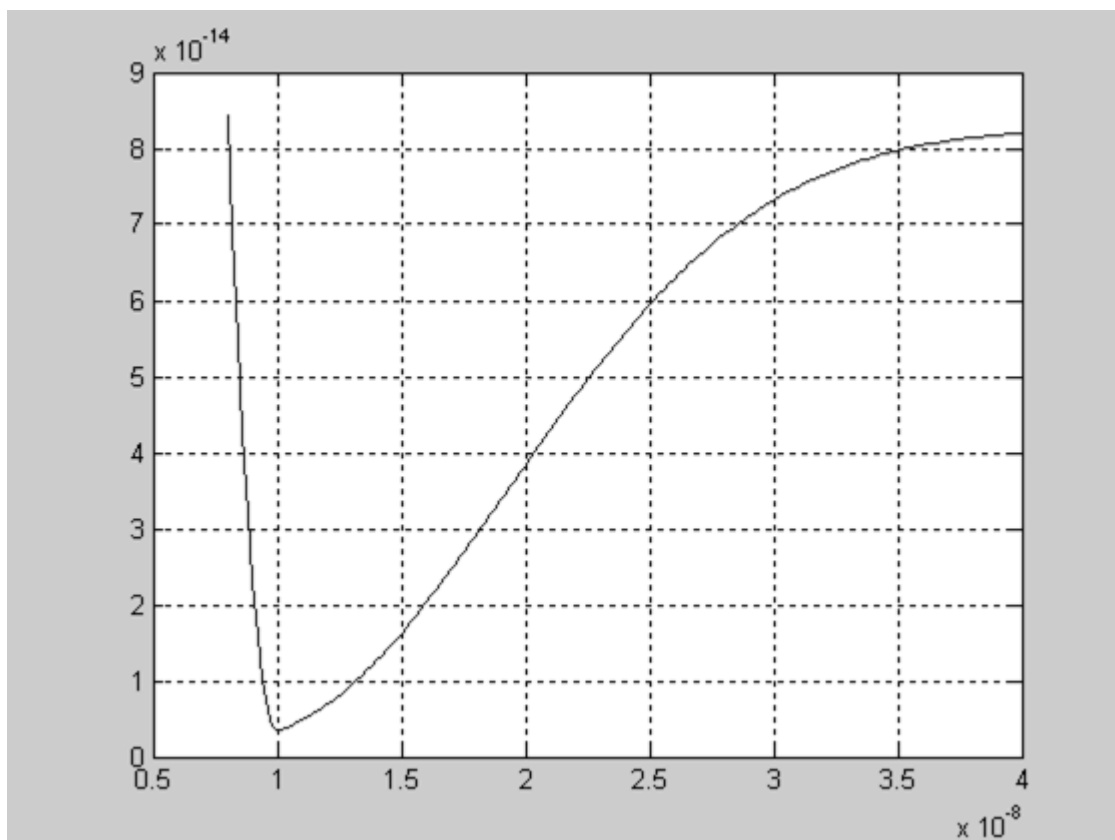


Рис. 7. Потенциальная энергия двух молекул водорода в комплексе типа ван дер Ваальса.

В точке  $d_0 = 1 \text{ \AA}$  энергия и ее производная хорошо сопрягаются. Расстояния между поворотными точками при любых колебательных энергиях сравнительно велики. Поэтому представляется физически обоснованной картина классических ангармонических колебаний в этой системе. Графически эта картина была показана выше на рисунке 6.

### Пример 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 иную картину поведения молекул, показанную на рисунке 8.

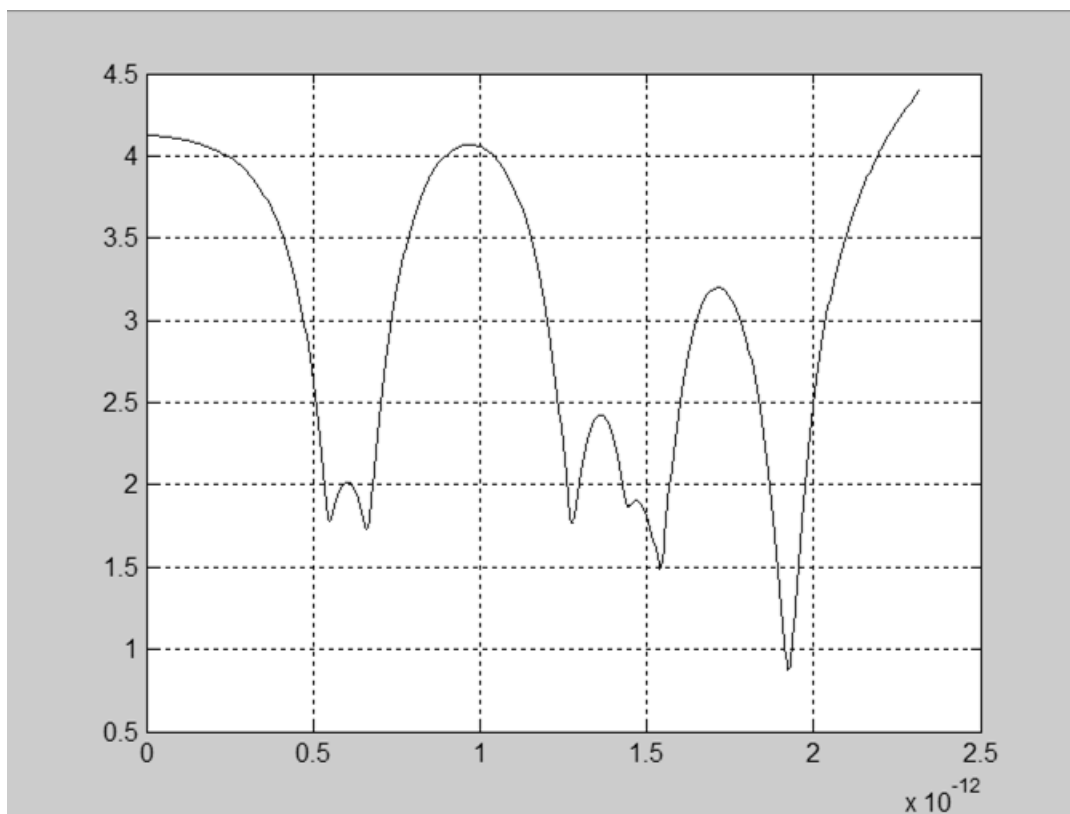


Рис. 8. Изменение дистанции между центрами масс молекул при ином начальном расположении молекул.

### Пример 3

При начальном расположении молекул, как в примере 2, молекулам задавались начальные скорости, соответствующие средней энергии теплового движения. Так, поступательная скорость принималась равной 1.8 километров в секунду. Получился результат, похожий на предыдущий. Отличие состоит в том, 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 6 легко читается. Молекулы движутся параллельно и соударяются одновременно двумя парами атомов. Рисунок же 8 проинтерпретировать не так легко. Написана специальная программа визуализации поведения молекул в столкновениях. Программа позволила внимательно рассмотреть весь процесс и сделать некоторые выводы, имеющие общий характер.

Приведём на рисунках 9-15 некоторые характерные кадры из анимационного фильма, созданного этой программой для случая столкновения двух молекул водорода.

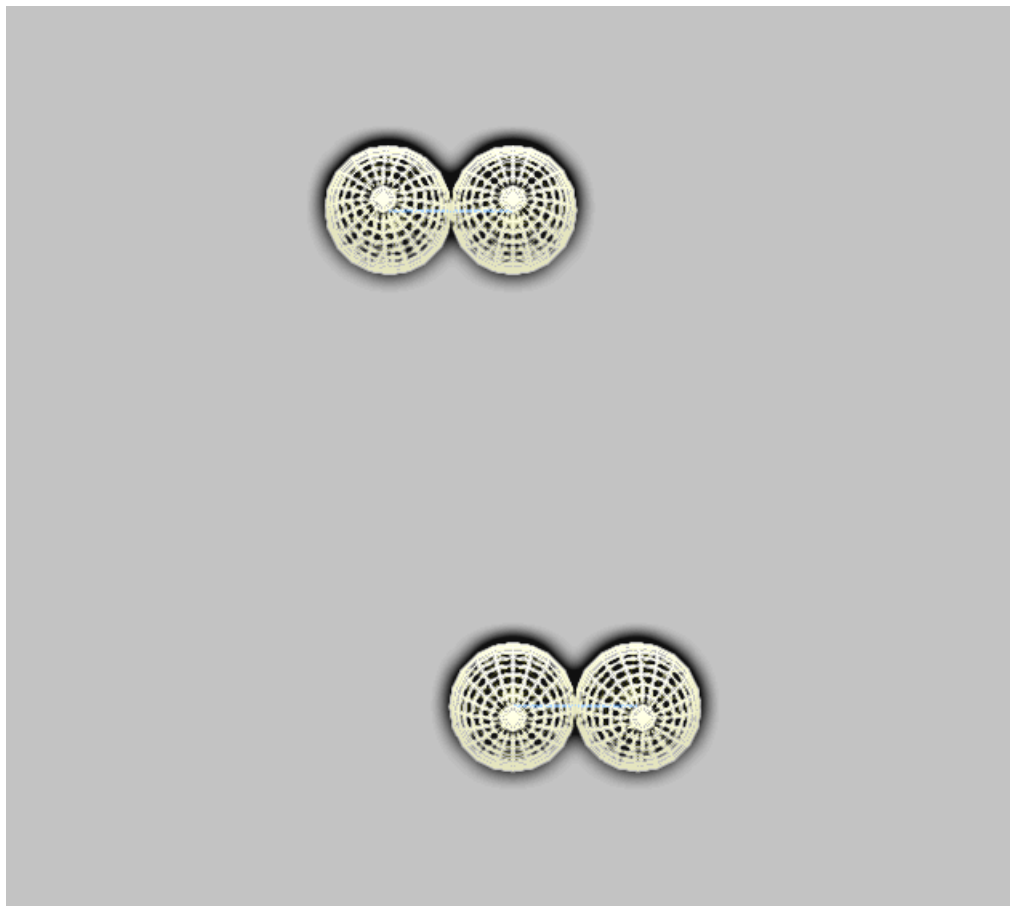


Рис. 9. Кадр 1. Начальное состояние системы;  $t = 0$ . Скорости молекул направлены по вертикали в противоположные стороны. Если бы не было притяжений между несвязанными атомами, то молекулы должны были бы столкнуться центрами крайних атомов.



Рис. 10. Кадр 2. Соударение1;  $t = 5.36 \cdot 10^{-13}$  с.



Рис. 11. Кадр 3. Соударение 2;  $t = 6.565 \cdot 10^{-13}$  с.

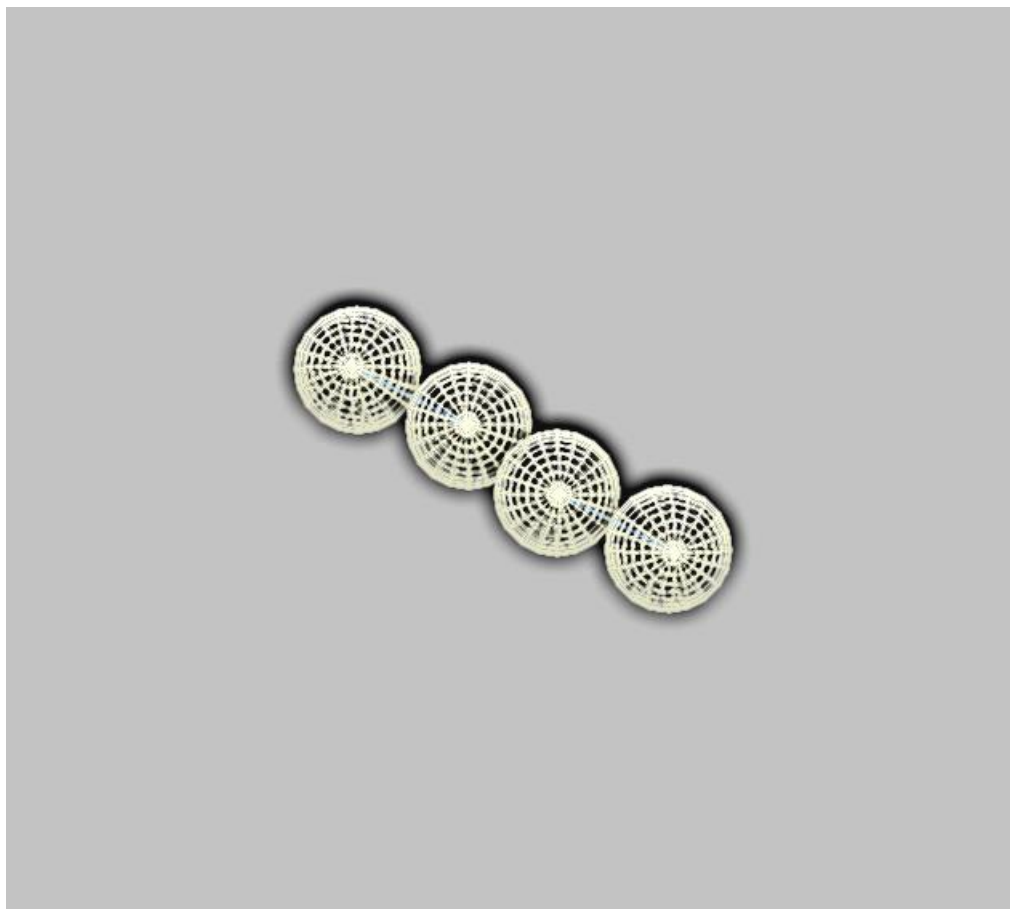


Рис. 12. Кадр 4. Соударение 3;  $t = 1.265 \cdot 10^{-12}$  с.



Рис. 13. Кадр 5. Соударение 5;  $t = 1.55 \cdot 10^{-12}$  с





Рис. 14. Кадр 6. Соударение 6;  $t = 1.92 \cdot 10^{-12}$  с.

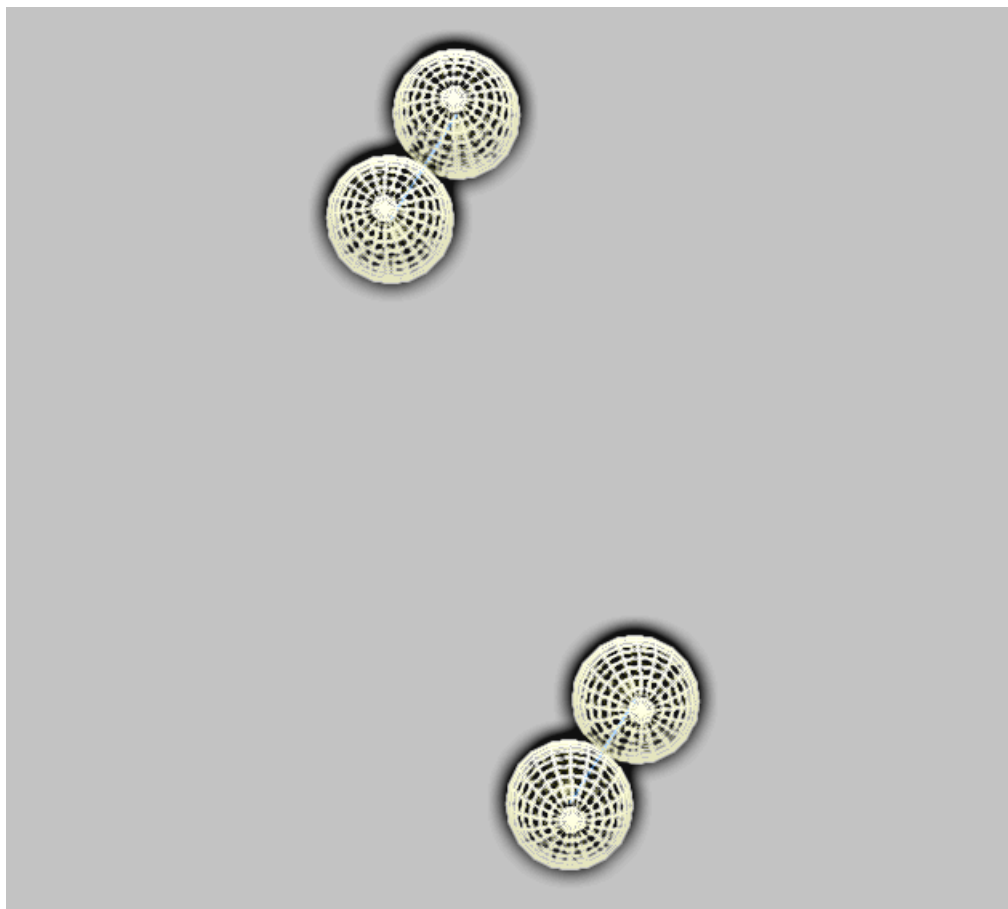


Рис. 15. Кадр 7. После соударения 6 молекулы расходятся навсегда, вращаясь. В промежутках между приведенными кадрами они расходятся и снова сходятся, также вращаясь.

Мы очень подробно рассмотрели все случаи соударений двух простейших молекул во временном комплексе типа вДВ. Несмотря на простоту системы, здесь многое прояснилось.

Теперь менее подробно рассмотрим процессы колебаний и соударений в системе из двух более сложных молекул. Это две молекулы пропилена, образующие при столкновении временный комплекс, приводящий со временем к реакции олигомеризации пропилена. Реакция начинается с взаимодействия двух молекул пропилена и образования промежуточной структуры с четырехчленным циклом. Такой цикл включает в себя те четыре атома углерода, которые образовывали две пары двойных связей в ранее свободных молекулах пропилена. Следовательно, при столкновении две молекулы должны образовать пространственную конфигурацию, показанную на рисунке 16.

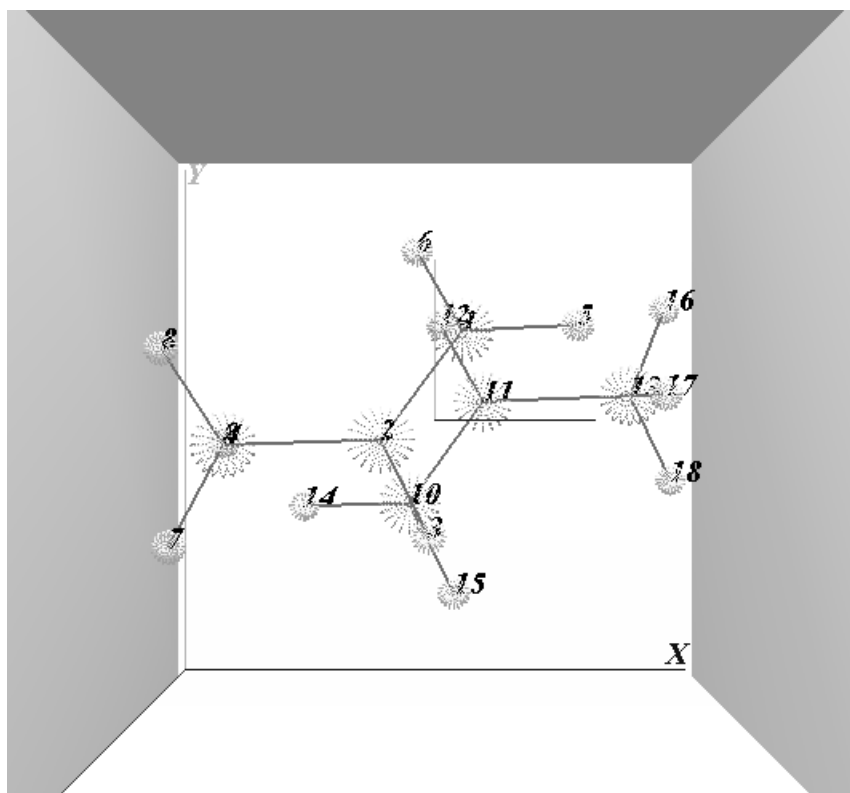


Рис. 16. Конфигурация системы из двух молекул пропилена перед образованием четырехчленного цикла. На рисунке показана единая нумерация атомов пред-комплекса. В результате промежуточной реакции цикл должны образовать атомы 1, 2, 10, 11.

Были изучены анимационные картины столкновений двух молекул пропилена при различных начальных условиях. Оценивалась вероятность образования показанной на рисунке конфигурации.

Прежде всего, было обращено внимание на редкий случай, когда скелеты двух молекул лежат в одной плоскости. Тогда стерические препятствия, создаваемые водородными шубами молекул, не позволяют получить нужную конфигурацию ни при каких начальных условиях столкновения. Похоже, что этот случай не стоит принимать во внимание, поскольку в хаотическом движении молекулы входят в столкновения под различными случайными двугранными углами между плоскостями их скелетов. Вероятность указанного случая практически равна нулю.

Интересен более общий случай, когда скелеты двух молекул пропилена перед столкновением лежат в разных плоскостях. Рассмотрены два варианта начальных условий столкновения.

1. Молекулы попадают в яму вДВ при ничтожно малых скоростях движения навстречу друг другу.

2. Молекулы сталкиваются со сравнительно высокими тепловыми скоростями

**Случай 1**

Начальное расположение молекул показано на рисунке 17, полученном анимационной программой.

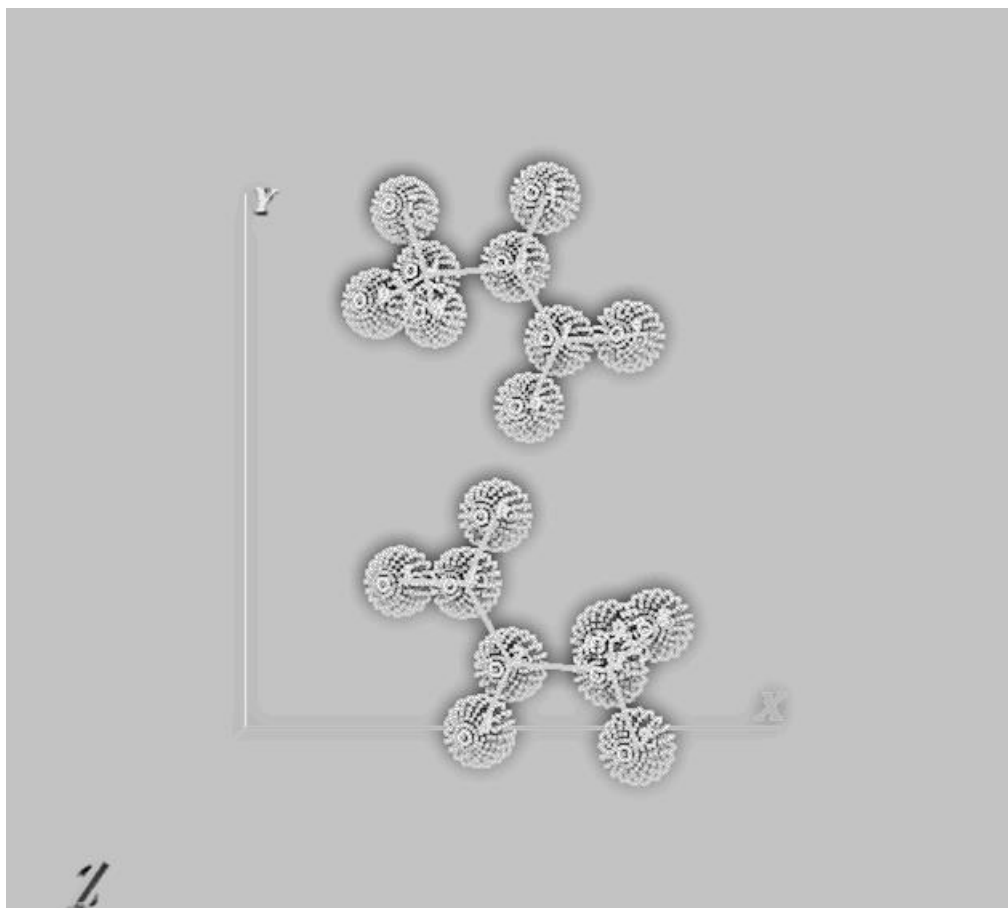


Рис. 17. Кадр 1. Верхняя молекула сдвинута ближе к наблюдателю.

Верхняя молекула движется строго вниз с начальной скоростью 2 м/с. Нижняя с такой же скоростью движется строго вверх. Казалось бы, из-за взаимного притяжения молекул их двойные связи должны быстро оказаться друг над другом. Но это не так. Близлежащие атомы водорода входят в соударение, и молекулы отталкиваются, поворачиваются, и входят в тесный контакт совсем по другому пути. Впрочем, нужная конфигурация возникает очень быстро. Затем молекулы совершают в яме вДВ сложные колебания и при этом многократно воспроизводят нужную нам конфигурацию. Начальной энергии молекул недостаточно для их выхода из ямы. Пред-комплекс, в котором по принятым условиям не происходит химическая реакция, может существовать неопределенно долго. Он может быть разрушен только ударом посторонней молекулы. А пока он существует, он многократно воспроизводит интересующую нас конфигурацию.

Отсюда следует вывод, что начальные повороты молекул относительно друг друга не играют определяющей роли в создании нужной для реакции конфигурации. Если пред-комплекс просуществует достаточно долго, то требуемая конфигурация будет обязательно реализована. Судьба ожидаемой реакции тогда определяется частотой ударов со стороны окружающих молекул.

### **Случай 2**

Начальное расположение молекул такое же, как было показано на рисунке 17. Но теперь молекулы движутся вертикально с начальными скоростями 200000 см/с.

Оказалось, что характер движений молекул во временной яме вДВ мало отличается от рассмотренного выше. Разница только в том, что после нескольких сближений и удалений молекулы, наконец, покидают яму навсегда.

Что же касается вероятности возникновения нужной для реакции конфигурации, то она равна единице, если комплекс за время своего существования не будет потревожен достаточно сильными внешними ударами.

### **Вывод**

Наличие водородной шубы у сложных органических молекул создает некоторые препятствия для образования подходящих для реакций конфигураций при столкновениях молекул. Требуется предварительное исследование динамики столкновений таких молекул. Тем не менее, если есть возможность образования длительно существующего пред-комплекса двух молекул в процессе столкновения, то вероятность нахождения нужного взаимного расположения молекул оказывается достаточно большой.

Таким образом, 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 вращаются 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 анализа этой части химической кинетики был приведен в разделе, посвященном накоплению комплексов пропилена в газе.

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

### **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 [9]. 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. Эти схемы были доведены до состояния компьютерных программ, с помощью которых были проведены соответствующие вычислительные эксперименты по определению физических условий, влияющих на вероятности реакций изомер-изомерных превращений. Далее было показано, что эти же вычислительные схемы пригодны и для анализа вероятностей реакций присоединения и разложения, поскольку два стационарных состояния реакционного комплекса – до превращения (1) и после превращения (2) похожи на стационарные состояния изомеров одного и того же молекулярного организма. С участием автора данной статьи были проведены компьютерные эксперименты, описанные в работах [12-17].

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 --> 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 перекрытия 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. После перехода к координатам  $Q$  возникает возможность вычислить многомерный интеграл  $S$  перекрытия колебательных волновых функций. Вероятность перехода зависит от величины  $S$  и от разности энергий  $\Delta E$  состояний 1 и 2.

Если 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,  $\Psi_1$  или  $\Psi_2$  полностью описывает вероятности нахождения всех частиц в пространстве. Такую ситуацию адекватно описывает волновая функция  $\Psi$ , являющаяся линейной комбинацией функций  $\Psi_1$  и  $\Psi_2$ . 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  $\omega$  – частота, с которой изменяются коэффициенты в линейной комбинации функций  $\Psi_1$  и  $\Psi_2$ .

Следует заметить, что явная зависимость функции  $\Psi$  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  $\Psi$ . 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  $\omega$  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  $\Psi_1$  и  $\Psi_2$ , когда потенциальные ямы сильно перекрыты, частота  $\omega$  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.

Квантовые биения можно увидеть 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 сколь 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. 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 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.



В работе [18] 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.

### **Поиск 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 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 была промоделирована и описана выше в данной работе.

При соударении двух атомов водорода атомы могут обмениваться или не обмениваться своими молекулами-хозяевами. Вероятность обмена равна 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 обмениваться 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 заметен 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 множителей 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. А из всех упомянутых в работе компьютерных экспериментов видна роль, которую играют факторы молекулярных хаотических и колебательных движений в реализации молекулярной эволюции. Ясно, что именно органические молекулы во всех видах своих движений имеют возможность самим создавать физические условия для успешного протекания реакций при высоких скоростях реакций и сравнительно низких температурах. Это и создает необходимые условия для усложнения мира органических молекул.

### ***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.