

## ТЕОРИЯ ЭЛЕМЕНТАРНОГО АКТА ХИМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ В ГАЗЕ

Уманский С.Я.

*Институт Химической Физики РАН, Москва*  
*uman@center.chph.ras.ru*

### Аннотация

Рассматривается качественное представление теории элементарного акта химического превращения в газе. Основное внимание уделено следующим вопросам:

- природа поверхностей потенциальной энергии, в поле которых происходит химическое превращение;
- физические основы метода переходного состояния, его возможности и ограничения;
- статистическая теория бимолекулярных реакций;
- роль колебательной энергии в химическом превращении в газе.

Каждая глава завершается задачами с решениями, в которых предлагается либо вывести приведенные в основном тексте результаты, либо провести конкретные, доведенные до числа расчеты, иллюстрирующие материал, изложенный в главе.

В приложениях обсуждаются все использованные единицы физических величин, описываются различные принятые в химической литературе классификации газофазных реакций, даны основные представления теории атома, а также приведены основные соотношения химической термодинамики и формулы статистической термодинамики газов.

The qualitative notions of the theory of elementary chemical reactions in gases are considered. The main attention is devoted to the following topics:

- nature of potential energy surfaces at which chemical transformation takes place;
- physical foundations, possibilities and restrictions of the transition state theory;
- statistical theory of bimolecular reactions;
- role of vibrational energy in gas phase chemical reactions.

Each chapter is completed by problems with solutions. The problems are devoted either to derivation of the results presented in the main text or to performing numerical calculations illustrating the contents of the chapter.

The following topics are considered in the attachments: units of measurement, classification of gas phase reactions, atomic structure, chemical and statistical thermodynamics of gases.

### Предисловие

За последние годы в связи с доступностью мощных ЭВМ теория элементарных процессов в газе все больше становится областью прикладной математики. При этом все более теряются ясные физические принципы, лежащие в основе этой теории, создание которой связано с такими именами, как Е.Вигнер, Г.Эйринг, М.Поляни, а из российских ученых – Л.Д.Ландау, Е.Е.Никитин. В то же время кинетика химических реакций в конденсированной фазе и на границах раздела фаз, которой посвящена львиная доля современных исследований, еще далека от детального проникновения в природу химического превращения как такового. В такой ситуации представляется целесообразным вернуться немного назад и изложить основные качественные представления теории элементарного акта химического превращения в газе. Подобная информация будет полезной и тем, кто предполагает работать с конденсированными средами, поскольку многие качественные особенности самого акта химического превращения в газе и в конденсированной среде одинаковы, однако в первом случае они выступают в чистом виде, не осложненные проблемой взаимодействия реакционного центра со средой.

Еще одной причиной является то, что в настоящее время практически отсутствует широко доступная литература на русском языке, специально посвященная теории элементарного акта химического превращения. Последняя известная автору книга [1] вышла в 1990 г. крошечным тиражом и по своей сложности доступна только физикам-теоретикам. Изложение в настоящей публикации близко по духу к изложению соответствующих вопросов в книгах [2–5]. Для более глубокого ознакомления с предметом можно рекомендовать также книгу Е.Е.Никитина [6] и особенно принадлежащие создателям теории элементарного химического превращения классические книги [7, 8]. Некоторые вопросы рассмотрены в книге [9].

Используемые здесь представления кинетической теории газов и химической и статистической термодинамики подробно и доступно изложены в классическом учебнике Э.А. Мелвин-Хьюза [10].

Книга организована следующим образом. Каждая глава (кроме вводной первой) завершается задачами с решениями, в которых предлагается либо вывести приведенные в основном тексте результаты, либо провести конкретные, доведенные до числа расчеты, иллюстрирующие материал, изложенный в главе. Формулы нумеруются независимо в каждой главе, а при ссылке на формулу из другой главы указывается сначала номер этой главы, а затем номер формулы.

Как показывает опыт, при изложении вопросов, связанных с химической кинетикой, неудобно (да и практически невозможно) строго придерживаться какой-то одной системы единиц. Поэтому в книге без специальных пояснений используются единицы из различных систем. С целью компенсировать этот недостаток в Приложении I обсуждаются все использованные единицы и даны соотношения между ними. Отметим, что все моменты количества движения (часто для краткости будет использоваться также термин угловой момент) будут измеряться в естественных для молекулярной физики единицах постоянной Планка  $\hbar$  и считаться безразмерными. Для получения правильной размерности в формулы должны входить величины угловых моментов, умноженные на  $\hbar$ .

С целью облегчения чтения основного материала помимо указанного в Приложении II описываются различные принятые в химической литературе классификации газофазных реакций, в приложении III даны основные представления теории атома, а в Приложении IV приведены основные соотношения химической термодинамики и формулы статистической термодинамики газов.

Для понимания содержания предлагаемой книги достаточно знания основ классической и квантовой механики и статистической физики в объеме университетского курса.

Автор хотел бы выразить благодарность сотрудникам Кафедры химической кинетики Химического факультета МГУ за плодотворные обсуждения.

## Глава 1. Почему именно элементарный процесс химического превращения в газе?

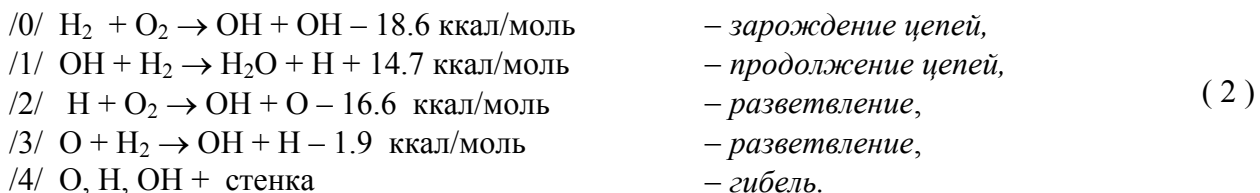
Химическая кинетика – это раздел химии, занимающийся изучением протекания химических реакций во времени. В идеале она должна ответить на вопрос о том, как для смеси некоторых веществ, о которой известно, что в ней в принципе могут образоваться нужные продукты, подобрать такие условия – температуру, давление, состав смеси, внешнее световое воздействие и т.п., чтобы эти продукты получались на самом деле, причем оптимальным образом.

Хорошим примером, иллюстрирующим сложность возникающих проблем, является простейшая реакция – горение водорода. Стехиометрическое уравнение этой реакции выглядит так:



Однако хорошо известно, что это уравнение не имеет практически никакого отношения к тому, как на самом деле протекает химическое превращение. Если смешать водород с кислородом при комнатной температуре в темноте, то не удастся обнаружить никакой реакции. В то же время при повышении температуры или световом воздействии может произойти взрыв. Эта реакция исследовалась кинетиками в течение многих лет, так как она является простейшим примером открытых Н.Н.Семеновым (*Н.Н.Семенов, 1925*) цепных разветвленных реакций, к которым относятся очень многие практически важные процессы горения.

На самом деле в смеси водорода с кислородом происходит большое число так называемых элементарных реакций. В частности установлено, что при достаточно низких давлениях основную роль играют следующие реакции:



Полная схема реакции гораздо сложнее – она включает 24 реакции. Изучение таких сложных реакций, когда наряду с химическими реакциями надо учитывать диффузионные процессы, а также процессы тепло- и массопереноса, составляет предмет макрокинетики. Однако, как правило, определяющую роль в макрокинетическом процессе играют разыгрывающиеся на микроуровне элементарные процессы химического превращения при столкновениях молекул.

Принципиальная важность такого разбиения сложного процесса химического превращения на элементарные стадии была осознана химиками к началу тридцатых годов, в значительной степени благодаря работам Н.Н.Семенова и его учеников. Тогда же началось систематическое экспериментальное исследование элементарного акта химического превращения в газах как такового. Существенным стимулом для подобных исследований послужило то, что как раз к этому времени благодаря созданию и развитию квантовой механики были развиты адекватные теоретические представления о природе химической связи и сил взаимодействия между сталкивающимися молекулами.

К новому всплеску интереса к динамике элементарного акта химического превращения в газе начиная с конца шестидесятых годов привело то, что иногда называют лазерной революцией в химической кинетике. Эта революция с одной стороны радикально изменила экспериментальные возможности химика-кинетика, а с другой поставила перед ним принципиально новые вопросы, на которые раньше (вплоть до конца шестидесятых годов) он даже не представлял как ответить. Эти вопросы связаны с распределением продуктов химических

реакций по определенным квантовым состояниям, а также с ролью различных степеней свободы молекул (электронных, колебательных, вращательных поступательных) в промотировании химических реакций. Ответы на них, как правило, требуют понимания тонких особенностей динамики элементарного акта химического превращения.

В самое последнее время интерес химиков-кинетиков все более смещается в сторону исследования реакций в конденсированной фазе и особенно на границе раздела фаз, где до сих пор имеется огромное число практически важных нерешенных проблем. Газофазная же кинетика, с одной стороны может считаться в значительной степени завершенной наукой, представляющей интерес только с прикладной точки зрения. С другой стороны в свете вышесказанного изучение газофазных реакций продолжает представлять фундаментальный интерес (который, правда, многие кинетики считают чисто академическим), поскольку позволяет все глубже проникать в "интимный" динамический механизм химического превращения.

Дело в том, что, в отличие от конденсированной фазы, в газе условия таковы, что акт химического превращения выделяется в чистом виде. Характерное время  $\tau_{\text{kin}}$  между столкновениями в газе при нормальных условиях (плотность молекул  $n \sim 10^{19}$  молекул/см<sup>3</sup>) имеет величину порядка  $10^{-9}$  с. Время столкновения, а, следовательно, и химической перестройки,  $\tau_{\text{col}} \sim \ell/u$ , где  $\ell \sim 10^{-8}$  см – характерный размер молекул, а  $u \sim 10^5$  см/с – характерная средняя тепловая скорость молекул в газе, так что  $\tau_{\text{col}} \sim 10^{-13}$  с.

Таким образом, как правило, химическая перестройка в каждом столкновении может рассматриваться отдельно от процесса взаимодействия пары сталкивающихся молекул с другими молекулами газа. Есть, конечно, и ситуации, когда  $\tau_{\text{col}}$  аномально велико и значительно превосходит указанную выше оценку. Условия, когда это может происходить, будут обсуждаться особо. Однако оценки показывают, что в газе при давлениях, не превышающих десятков атмосфер, никогда не требуется рассматривать взаимодействие более, чем трех молекул. Дополнительные возможности исключения влияния столкновений реагирующих молекул с молекулами среды обеспечивает то, что в газе можно легко менять плотность молекул (в практической газовой кинетике от  $\sim 10^{12}$  до  $\sim 10^{20}$  молекул/см<sup>3</sup>).

Совсем другая ситуация в конденсированной фазе. Здесь плотность молекул  $n \sim 10^{22} \div 10^{23}$  молекул/см<sup>3</sup> и практически не может быть изменена. Таким плотностям соответствует время между столкновениями  $\tau_{\text{kin}} \sim 10^{-13}$  с, т.е. сравнимое со временем столкновения  $\tau_{\text{col}}$ . Поэтому процесс химической перестройки в конденсированной фазе происходит под аккомпанемент столкновений с молекулами среды и не может быть выделен в чистом виде.

При столкновениях молекул в газе происходят не только химические реакции, но и процессы передачи энергии возбуждения с одних внутренних степеней свободы молекул на другие, а также обмен энергией между внутренними степенями свободы молекул и их поступательными степенями свободы. Поскольку, например, в активной среде лазера обязательно присутствуют всевозможные возбужденные частицы, эти процессы также очень важны. Однако здесь они будут рассмотрены только в одном аспекте - в связи с процессами активации молекул при мономолекулярном распаде.

Преыдущие рассуждения велись так, как будто все процессы в газе происходят при столкновении двух частиц. Но ведь известно, что при рассмотрении газофазных реакций различают мономолекулярные, бимолекулярные и тримолекулярные реакции (подробнее о классификации газофазных химических реакций см. Приложение II).

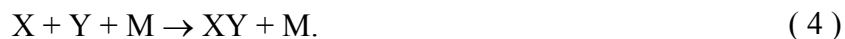
На первый взгляд простейшими являются мономолекулярные реакции, в которых происходит изменение химической природы одной молекулы в одном акте реакции. Это может быть распад или изомеризация. Ниже для определенности всегда будет иметься в виду распад. В рамках формальной кинетики изменение плотности  $n_X$  (числа частиц в 1 см<sup>3</sup>) распадающихся молекул  $X$  во времени описывается простейшим уравнением :

$$\frac{dn_X}{dt} = -k_{uni}n_X. \quad (3)$$

Однако эта простота обманчива поскольку, как показывают эксперименты,  $k_{uni}$  зависит от полного давления  $p$  в системе. При низких давлениях она растет пропорционально  $p$ , а при повышении давления выходит на насыщение. Происхождение этой зависимости будет подробно обсуждаться позднее. Здесь следует отметить только, что, как это было впервые осознано Ф. Линдемманом (*F.A. Lindemann, 1922*), такой характер зависимости  $k_{uni}$  от  $p$  обусловлен тем, что мономолекулярная реакция, являясь элементарной с макроскопической точки зрения, на микроскопическом уровне отвечает совокупности процессов обмена энергией при столкновениях распадающейся молекулы с другими молекулами и процессов химической перестройки в богатой энергией (ее называют активной) молекуле. Процесс распада такой молекулы, имеющей энергию  $E$  на внутренних степенях свободы, превышающую энергию разрыва связи, характеризуется временем жизни  $\tau(E)$  активной молекулы или константой скорости ее распада  $k^*(E) = 1/\tau(E)$ . Связь между  $k^*(E)$  и  $k_{uni}$  получается в результате решения микроскопических уравнений, описывающих связанные процессы передачи энергии и распада.

Самыми сложными должны казаться тримолекулярные реакции, для осуществления которых требуется столкновение трех молекул газа. Однако элементарные тримолекулярные реакции, в которых бы менялось химическое строение всех трех сталкивающихся частиц, встречаются очень редко. Единственной известной автору надежно установленной прямой тримолекулярной реакцией является реакция  $2NO + Cl_2 \rightarrow 2NOCl$ . Поэтому подобные реакции ниже рассматриваться не будут.

Имеется, однако, широкий класс реакций, которые также следует отнести к тримолекулярным. Это реакции рекомбинации и реакции присоединения:



Столкновение с третьей частицей  $M$  (буферной частицей), которая не меняет своей химической природы, необходимо, чтобы она унесла выделяющуюся при образовании связи  $XY$  энергию и, следовательно, стабилизировала эту молекулу. Но ведь процесс (3) просто обратный по отношению к мономолекулярному распаду  $XY$  и поэтому не сложнее его. При этом довольно очевидно, что знания механизма мономолекулярного распада достаточно для понимания механизма обратной ему рекомбинации или присоединения.

Остались бимолекулярные реакции, которые происходят при столкновении двух молекул. Они являются самыми простыми с кинетической точки зрения, так как происходят в процессе одного столкновения пары молекул. В тех случаях, когда время столкновения аномально велико (существует так называемый долгоживущий промежуточный комплекс), бимолекулярные реакции могут описываться через характеристики образования этого комплекса и его мономолекулярного распада. Так что фактически теория бимолекулярных реакций охватывает в газе, по крайней мере с точки зрения динамики элементарного акта химического превращения, практически все вопросы, касающиеся упоминавшихся выше двух других типов реакций. Поэтому далее основное внимание будет уделено бимолекулярным реакциям.

## Глава 2. Характеристики элементарных бимолекулярных реакций

### 2.1. Упругое рассеяние сферически симметричных частиц

В этой главе будут рассмотрены величины, характеризующие эффективность химического превращения при столкновении двух молекул газа. Это дифференциальное и полное сечения реакции и константы скорости реакции. Однако прежде чем переходить к реакциям, кратко рассмотрим простейший процесс, возможный при столкновении двух частиц – их упругое рассеяние, в предположении, что движение частиц подчиняется законам классической механики. Это позволит достаточно наглядно продемонстрировать физический смысл важнейшей характеристики процесса, происходящего при столкновении молекул – сечения этого процесса и ввести ряд других понятий, часто встречающихся в теории молекулярных столкновений.

Пусть две частицы X и Y, имеющие массы  $m_X$  и  $m_Y$ , взаимодействуют друг с другом посредством центрального потенциала  $U(R)$  ( $R$  – расстояние между частицами), обращаясь в нуль при  $R \rightarrow \infty$ . В системе координат, в которой неподвижен центр масс сталкивающихся частиц (системе центра масс), это столкновение соответствует упругому рассеянию частицы X, которой должна быть приписана приведенная масса

$$\mu = \frac{m_X m_Y}{m_X + m_Y} \quad (1)$$

в поле  $U(R)$ , создаваемом частицей Y, жестко закрепленной в начале координат. При движении частицы X в поле центрального потенциала сохраняется ее момент количества движения  $\vec{L}$ . Поэтому движение происходит в одной плоскости (плоскости столкновения), перпендикулярной  $\vec{L}$ , и траектория движения полностью определяется двумя параметрами:

- 1) прицельным параметром  $b$ , равным расстоянию наибольшего сближения частиц X и Y при условии, что потенциал взаимодействия  $U(R) = 0$ ;
- 2) скоростью  $u$  частицы X, когда она находится на бесконечно большом расстоянии от неподвижной частицы Y, или соответствующей кинетической энергии

$$\varepsilon_t = \frac{\mu u^2}{2} \quad (2)$$

( $u$  – относительной скорость частиц X и Y в не связанной с ними лабораторной системе координат, а  $\varepsilon_t$  – кинетическая энергия их относительного движения). При этом

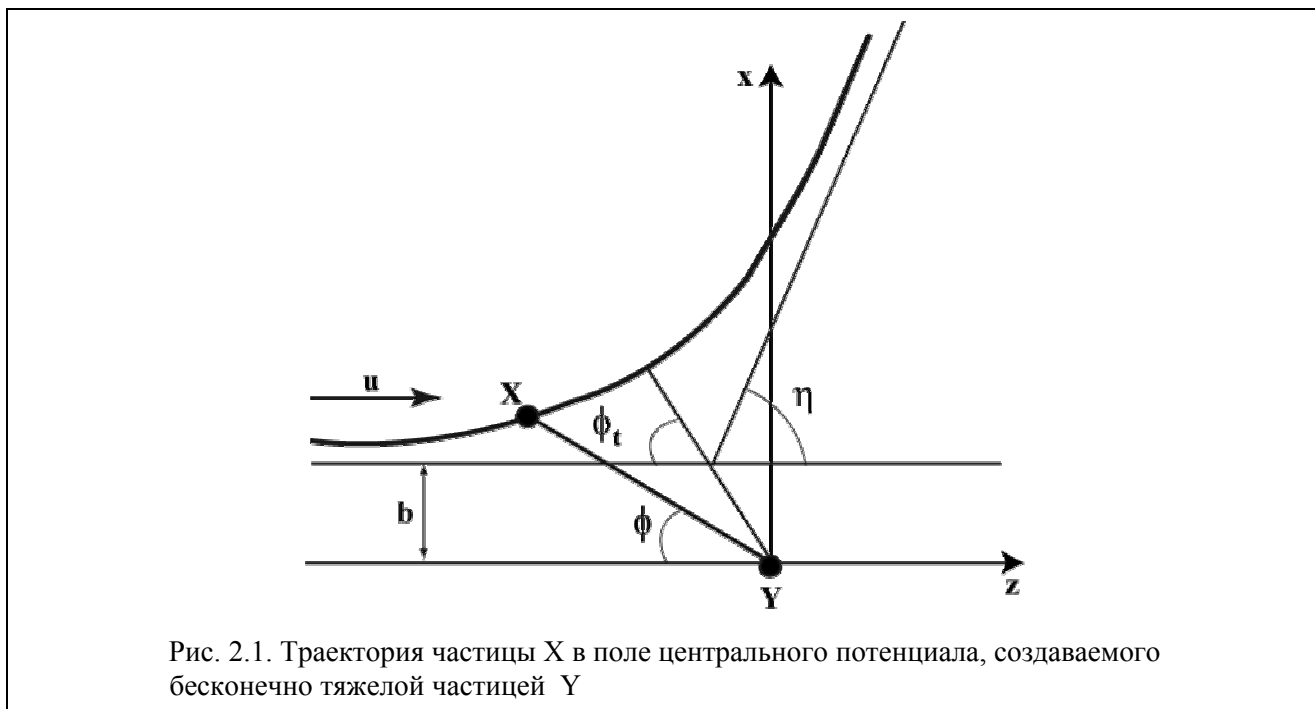
$$\hbar L = \mu u b. \quad (3)$$

Выбирая в плоскости столкновения ось  $z$  параллельной  $\vec{u}$  (при этом прицельный параметр отсчитывается вдоль оси  $x$ ) и вводя полярные координаты  $R$  и  $\phi$ , (см. рис. 2.1) легко показать, что радиальное и угловое движения разделяются. При этом радиальное движение описывается как обычное одномерное движение, но в поле эффективного потенциала

$$U_{\text{eff}}(R) = U(R) + U_{\text{cf}}(R), \quad (4)$$

включающего центробежный потенциал.

$$U_{\text{cf}}(R) = \frac{\hbar^2 L^2}{2\mu R^2} = \frac{b^2 \varepsilon_t}{R^2}. \quad (5)$$



Очевидно, что кинетическая энергия  $\epsilon_t$  относительного движения молекул при  $R \rightarrow \infty$  равна полной энергии системы. Поэтому из закона сохранения энергии следует, что радиальная скорость  $dR/dt$  дается уравнением

$$\frac{dR}{dt} = \pm \sqrt{\frac{2}{\mu} [\epsilon_t - U_{\text{eff}}(R)]}. \quad (6)$$

Здесь знак минус отвечает сближению частицы с центром сил до точки поворота  $R_t$ , отвечающей наибольшему сближению частицы с силовым центром, которая определяется из условия

$$U_{\text{eff}}(R) = \epsilon_t, \quad (7)$$

а знак плюс – удалению рассеянной частицы от точки поворота на бесконечность.

Эффект рассеяния характеризуется углом отклонения  $\eta$  траектории движения частицы от первоначального направления (иногда эту величину называют функцией отклонения). Траектория движения частицы в центральном поле симметрична по отношению к прямой, проведенной в ближайшую к центру сил точку траектории, которой в радиальном движении очевидно отвечает точка поворота  $R_t$ . Поэтому, как видно из рис. 2.1,

$$\eta = \pi - 2\phi_t, \quad (8)$$

где  $\phi_t$  – угол поворота траектории в процессе сближения частицы с центром сил до точки поворота. Учитывая, что сохраняющийся в процессе движения момент количества движения равен

$$\hbar \mathcal{L} = \mu u b = \mu R^2 \frac{d\phi}{dt}, \quad (9)$$

принимая за начало отсчета времени  $t$  момент наибольшего сближения частицы с центром сил (начало процесса рассеяния отвечает большим отрицательным значениям  $t$ , а конец – его

большим положительным значениям) и используя (7), получим следующее выражение для  $\phi_t$  как функции  $b$  и  $\varepsilon_t$  :

$$\phi_t(b, \varepsilon_t) = \int_{R_t}^{\infty} \frac{bdR}{R^2 \sqrt{1 - \frac{b^2}{R^2} - \frac{U(R)}{\varepsilon_t}}} \quad (10)$$

Отметим, что для отталкивательных потенциалов угол отклонения положителен и варьирует в интервале от 0 до  $\pi$ , а для притягивающих – отрицателен и может принимать сколь угодно большие отрицательные значения. Для немонотонных потенциалов, имеющих области и притяжения и отталкивания, угол отклонения как функция прицельного параметра может менять знак.

Соотношения (8) и (10) полностью определяют рассеяние одной частицы. Однако в экспериментах обычно приходится иметь дело не с отклонением одной частицы с фиксированной энергией и прицельным параметром, а с рассеянием пучка одинаковых частиц, па-

дающих на силовой центр с одинаковой скоростью  $\vec{u}$  (см. рис.2.2). Различные частицы в пучке обладают различными прицельными параметрами и поэтому отклоняются на различные углы. Введем систему координат с началом в точке расположения центра сил и осью  $z$ , направленной по  $\vec{u}$ . Наблюдаются частицы, попадающие в телесный угол  $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$ , лежащий вблизи направления с полярным углом  $\theta$  (в рассматриваемом случае его называют углом рассеяния) и азимутальным углом  $\varphi$  в выбранной системе координат. Число  $dN$  таких частиц в единицу времени неудобно для характеристики процесса рассеяния, так как оно очевидно пропорционально  $d\Omega$  и плотности потока  $n_x u$  частиц в падающем пучке, где  $n_x$  – плотность частиц в падающем пучке. Поэтому вводится величина

$$q = \frac{1}{n_x u} \frac{dN}{d\Omega} \quad (11)$$

Эта величина имеет размерность площади и называется дифференциальным сечением рассеяния. Оно полностью определяется потенциалом взаимодействия частиц  $X$  и  $Y$ .

Для получения явного выражения для  $q$  учтем два обстоятельства. Во-первых, картина рассеяния пучка частиц сферически симметричным потенциалом инвариантна относительно вращения вокруг оси  $z$  выбранной нами системы координат. Во-вторых, поскольку угол рассеяния  $\theta$  может изменяться от 0 до  $\pi$ , а угол отклонения  $\eta$ , как отмечалось выше, от  $-\infty$  до  $\pi$ , то на угол  $\theta$  рассеиваются частицы с углом отклонения

$$\eta = \pm\theta - 2\pi m, \quad (12)$$

где  $m$  – целое положительное число или нуль. Значение  $m$  и знак перед  $\theta$  выбираются таким образом, чтобы равенство (12) выполнялось для  $0 \leq \theta \leq \pi$ .

Если потенциал взаимодействия между частицами является монотонной функцией  $R$ , то  $|\eta|$  монотонно убывает с ростом  $b$ . При этом связь между  $\eta$  и  $b$  взаимно однозначна и уравнение (12) удовлетворяется только при одном значении знака – плюса для отталкивательного потенциала и минуса – для притягивающего. В таком случае в заданный телесный угол  $d\Omega$  вследствие отмеченной выше цилиндрической симметрии картины рассеяния рассеиваются лишь те частицы, которые летят с прицельным параметром в определенном интервале между  $b(\theta)$  и  $b(\theta) + db(\theta)$  и азимутальным углом от  $\varphi$  до  $\varphi + d\varphi$ . Вид функции  $b(\theta)$  определяется видом функции  $b(\eta)$  и соотношением (12). Число таких частиц в единицу вре-



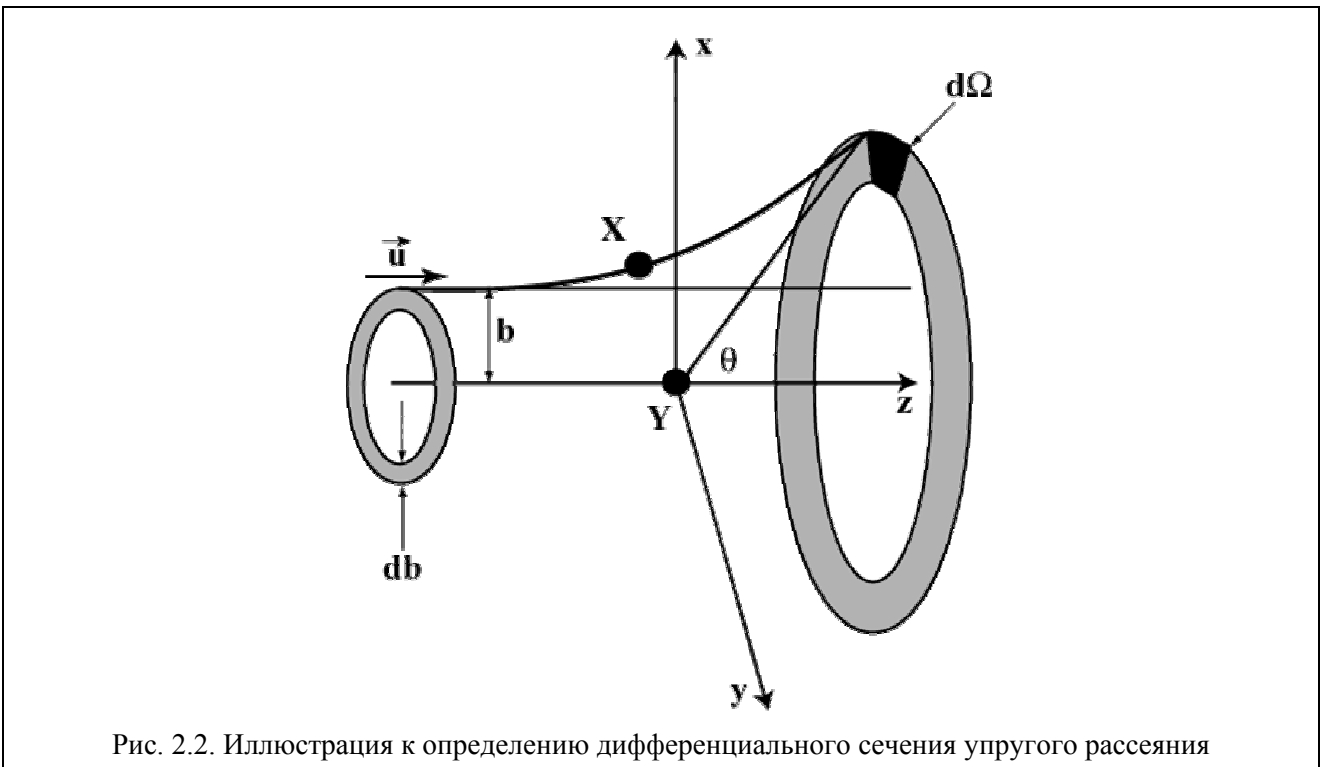
мени равно произведению плотности потока частиц  $n\chi u$  на площадь сегмента кольца между окружностями с радиусами  $b$  и  $b+db$  и углом раствора  $d\varphi$  (см. рис.2.2). Поэтому, учитывая определение (11), имеем:

$$q \sin\theta \, d\theta = b \, db. \tag{13}$$

Принимая во внимание, что  $db = \left| \frac{db}{d\theta} \right| d\theta$  (абсолютное значение производной берется потому, что она может быть отрицательной), приходим к следующему выражению для дифференциального сечения:

$$q(\theta, \varepsilon_t) = \frac{b(\theta)}{\sin\theta} \left| \frac{db}{d\theta} \right|. \tag{14}$$

В случае немонотонных потенциалов рассмотрение несколько сложнее и мы не будем на нем здесь останавливаться.



Полное число  $N$  частиц, рассеянных в единицу времени на все углы получается интегрированием  $dN$  по всем телесным углам и опять пропорционально плотности падающего потока. Коэффициент пропорциональности  $\sigma(\varepsilon_t)$ , который называется полным сечением рассеяния, дается следующей формулой:

$$\sigma(\varepsilon_t) = 2\pi \int_0^\pi q(\theta, \varepsilon_t) \sin\theta \, d\theta. \tag{15}$$

Пусть потенциал взаимодействия строго обращается в нуль при  $R > R_0$ . Тогда частицы с прицельными параметрами, превышающими  $R_0$ , отклоняться рассеивающим центром не будут. Воспользовавшись (14), выражение (15) можно переписать в виде:

$$\sigma(\varepsilon_t) = 2\pi \int_0^{b_{\max}=R_0} b db = \pi R_0^2. \quad (16)$$

Таким образом, в этом случае полное сечение упругого рассеяния равно геометрическому поперечному сечению области, в которой происходит рассеяние, что находится в соответствии с физической интуицией и оправдывает название этой величины.

Для потенциалов взаимодействия, которые не исчезают на конечном расстоянии (т.е. которые, хотя и слабо, но отклоняют частицы с любыми прицельными параметрами) полное сечение упругого рассеяния, рассчитанное в рамках принятой здесь классической механики, всегда равно бесконечности. Эта трудность, обязанная рассеянию на очень малые углы, преодолевается в квантовой теории. Обсуждение этого и многих других вопросов, касающихся упругого рассеяния, можно найти в книгах [4, 5].

## 2.2. Сечения и константы скорости бимолекулярных химических реакций

Наиболее детальная информация о динамике бимолекулярной реакции получается в экспериментах со скрещенными молекулярными пучками, в которых кроме химического состава реагентов и продуктов задаются их квантовые состояния, а также скорости поступательного движения. Ниже квантовые состояния молекул будут обозначаться буквами в скобках после символа молекулы, например  $X(a)$ ,  $Y(b)$ . Эти буквы характеризуют набор всех квантовых чисел (электронных, колебательных, вращательных). Уравнение химической реакции при этом записывается в виде:



Схема эксперимента со скрещенными молекулярными пучками показана на рис.2.3.

Пучки молекул  $X(a)$  и  $Y(b)$ , имеющих массы  $m_X$ ,  $m_Y$ , скорости  $\vec{V}_X$ ,  $\vec{V}_Y$  и плотности (числа частиц в  $1 \text{ см}^3$ )  $n_X(a)$ ,  $n_Y(b)$  соответственно, сталкиваются в некоторой области пространства с объемом  $\Delta V$ . Регистрируются продукты  $Z(c)$  и  $W(d)$ . При этом число  $dNZ(c)$  молекул  $Z(c)$ , поступающих в 1 с на детектор, собирающий частицы из малого телесного угла  $d\Omega = \sin(\theta)d\theta d\varphi$  вблизи направления, задаваемого сферическими углами  $\theta$  и  $\varphi$  в системе координат, ось  $z$  которой параллельна относительной скорости  $\vec{u} = \vec{V}_Y - \vec{V}_X$  пропорциональна  $n_X(a)$ ,  $n_Y(b)$ ,  $\Delta V$ ,  $u = |\vec{u}|$  и  $d\Omega$ :

$$dNZ(c) = q_{ab,cd}(\theta, \varphi, \varepsilon_t) n_X(a) n_Y(b) \Delta V u d\Omega, \quad (18)$$

где так же, как и в случае упругого рассеяния

$$\varepsilon_t = \frac{\mu u^2}{2} \quad (19)$$

– кинетическая энергия относительного движения молекул, а

$$\mu = \frac{m_X m_Y}{(m_X + m_Y)} \quad (20)$$

-- приведенная масса молекул реагентов  $X$  и  $Y$ . Входящий в (18) коэффициент пропорциональности  $q_{ab,cd}(\theta, \varphi, \varepsilon_t)$  имеет размерность площади и называется дифференциальным сечением реакции.

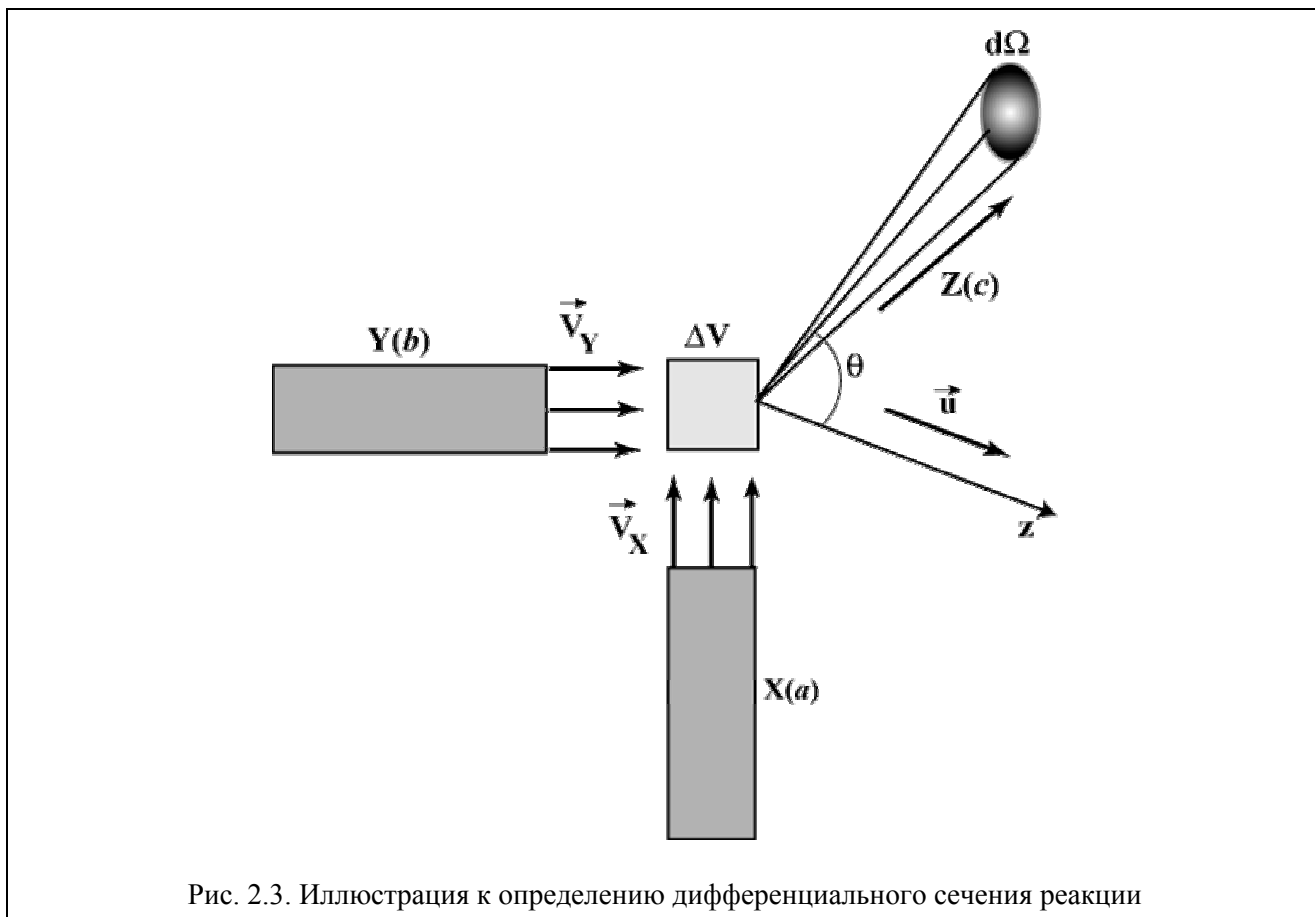


Рис. 2.3. Иллюстрация к определению дифференциального сечения реакции

Полное число  $N_{Z(c)}$  молекул  $Z(c)$ , образующихся в объеме  $\Delta V$  в единицу времени получается интегрированием  $dN_{Z(c)}$  по всем углам наблюдения:

$$N_{Z(c)} = \sigma_{ab,cd}(\epsilon_i) n_X(a) n_Y(b) \Delta V u, \tag{21}$$

где

$$\sigma_{ab,cd}(\epsilon_i) = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} d\theta \sin(\theta) q_{ab,cd}(\theta, \varphi, \epsilon_i) \tag{22}$$

– полное сечение реакции. Эта величина имеет смысл площади, в которую при столкновении с относительной скоростью  $u$  должны попасть реагенты  $X(a)$  и  $Y(b)$ , чтобы образовались продукты  $Z(c)$  и  $W(d)$ .

Это все еще слишком детализированная характеристика, в первую очередь потому, что обычно среди состояний  $a, b, c, d$  имеются группы с одинаковой энергией. Уровни энергии молекул  $X, Y, Z$  и  $W$  будут обозначаться  $\epsilon_i, \epsilon_j, \epsilon_l$  и  $\epsilon_m$  соответственно. О состояниях, принадлежащих таким группам, говорят, что они вырождены, а число  $g$  этих состояний в группе называют статистическим весом или степенью вырождения энергетического уровня. Наиболее часто встречающимся примером группы вырожденных состояний является набор состояний молекулы, отвечающих определенному значению квадрата ее момента количества движения и отличающихся значениями проекции этого момента количества движения на некоторое выделенное в пространстве направление. В настоящее время существуют весьма изощренные экспериментальные методы, позволяющие регистрировать различные вырожденные состояния, принадлежащие одному энергетическому уровню. Однако в обычных кинетических

экспериментах (даже в молекулярных пучках) этого сделать не удастся. Поэтому в химической кинетике обычно имеют дело не с молекулами в определенных квантовых состояниях, принадлежащих некоторой группе вырожденных состояний, а с молекулами, имеющими определенную энергию, соответствующую этой группе. При этом предполагается, что вероятности обнаружить молекулу реагента X или Y в каком либо из вырожденных состояний с энергией  $\varepsilon_i$  или  $\varepsilon_j$  равны  $1/g_i$  и  $1/g_j$  соответственно. При этом реакцию (17) записывают в виде



и характеризуют ее величиной  $\sigma_{ij,lm}(\varepsilon_t)$  – сечением, усредненным по всем вырожденным начальным состояниям  $a_i$  с энергией  $\varepsilon_i$  и  $b_j$  с энергией  $\varepsilon_j$  и просуммированным по всем вырожденным конечным состояниям  $c_l$  и  $d_m$  с энергиями  $\varepsilon_l$  и  $\varepsilon_m$ :

$$\sigma_{ij,lm}(\varepsilon_t) = \frac{1}{g_i g_j} \sum_{a_i} \sum_{b_j} \sum_{c_l} \sum_{d_m} \sigma_{a_i b_j \cdot c_l d_m}(\varepsilon_t). \quad (24)$$

Одной из важнейших характеристик элементарного процесса химического превращения являются его энергетический  $\varepsilon_{th}$  и эффективный  $\varepsilon_{th,eff}$  пороги.

Под энергетическим порогом понимается минимальная энергия относительного движения сталкивающихся молекул, при которой элементарный процесс химического превращения оказывается разрешенным в силу закона сохранения энергии. Для экзотермических процессов, в которых внутренняя энергия реагентов  $\varepsilon_i + \varepsilon_j$  превышает внутреннюю энергию продуктов  $\varepsilon_l + \varepsilon_m$  энергетический порог  $\varepsilon_{th} = 0$ . Для эндотермических процессов, где  $\varepsilon_l + \varepsilon_m > \varepsilon_i + \varepsilon_j$ , энергетический порог  $\varepsilon_{th} = \varepsilon_l + \varepsilon_m - \varepsilon_i - \varepsilon_j$ .

Под эффективным порогом понимается такая величина  $\varepsilon_t$ , при которой сечение достигает некоторого наперед заданного значения. Хотя в соответствии с таким определением эффективный порог зависит от выбора этого наперед заданного значения сечения, в практических ситуациях неоднозначность невелика. Обычно эффективный порог можно более или менее однозначно ассоциировать с той величиной  $\varepsilon_t$ , при которой сечение начинает резко возрастать. В отличие от  $\varepsilon_{th}$  величина  $\varepsilon_{th,eff}$  определяется в каждом конкретном случае динамикой процесса. При этом следует отметить, что при изучении химических реакций, как правило, практический интерес представляет именно эффективный порог. В частности именно такой смысл имеет фундаментальная в химической кинетике величина энергии активации химической реакции (см. ниже формулу (57)), физическая природа которой подробно обсуждается в Разделе 4.2.

Для скорости  $dn_{Z(l)}/dt$  образования  $Z(l)$  в области пересечения пучков можно очевидно написать:

$$\frac{N_{Z(l)}}{\Delta V} \cong \frac{dn_{Z(l)}}{dt} = \sigma_{ij,lm}(\varepsilon_t) n_X(i) n_Y(j) u. \quad (25)$$

Представим теперь газ в замкнутом объеме  $V$ , в котором происходит та же реакция (23), причем плотности молекул  $X(i)$ ,  $Y(j)$  есть  $n_X(i)$ ,  $n_Y(j)$ . Объем  $V$  можно разбить на бесконечно малые элементы объема  $dV$ , в которых происходят столкновения скрещивающихся пучков молекул. Если при этом учесть, что молекулы распределены по скоростям с функциями распределения  $f_X(\vec{V}_X)$  и  $f_Y(\vec{V}_Y)$ , то, учитывая (25), получим следующее выражение для количества молекул  $Z(l)$ , образующихся в единице объема газа в 1с:

$$\frac{dn_{Z(l)}}{dt} = k_{ij,lm} n_{X(i)} n_{Y(j)}, \quad (26)$$

где имеющая размерность см<sup>3</sup>/с константа скорости процесса

$$k_{ij,lm} = \int d^3 \vec{V}_X \int d^3 \vec{V}_Y f_X(\vec{V}_X) f_Y(\vec{V}_Y) |\vec{V}_X - \vec{V}_Y| \sigma_{ij,lm}(\varepsilon_t). \quad (27)$$

Распределение молекул газа по скоростям в подавляющем числе практически интересных случаев можно считать максвелловским, отвечающим некоторой (ее часто называют поступательной) температуре T. Надо, правда, иметь в виду, что встречаются весьма интересные исключения, например фронт сильной ударной волны, газы в поле сильного лазерного излучения. В ряде случаев сами химические реакции приводят к заметным отклонениям от максвелловского распределения по скоростям. В этой книге, посвященной элементарному акту химического превращения подобные ситуации, требующие детального анализа процессов релаксации поступательной энергии молекул (решения кинетического уравнения Больцмана) рассматриваться не будут.

Максвелловское распределение  $f^{(0)}(\vec{V})$  молекул с массой m по скоростям имеет вид:

$$f^{(0)}(\vec{V}) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mV^2}{2k_B T}\right). \quad (28)$$

Подставляя в (25) максвелловские функции распределения (28) молекул X и Y по скоростям получим (см. **Задачу 2.2**) следующее выражение для так называемой микроскопической константы скорости реакции  $k_{ij,lm}(T)$ :

$$k_{ij,lm}(T) = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi\mu}} \int_0^\infty \frac{\varepsilon_t d\varepsilon_t}{(k_B T)^2} \sigma_{ij,lm}(\varepsilon_t) \exp\left(-\frac{\varepsilon_t}{k_B T}\right). \quad (29)$$

Отметим, что  $\sqrt{\frac{8k_B T}{\pi\mu}}$  есть не что иное, как средняя относительная скорость  $\langle u \rangle$  молекул X и Y при поступательной температуре газа T.

Помимо наиболее детальной микроскопической константы скорости реакции  $k_{ij,lm}(T)$  в зависимости от условий эксперимента приходится вводить всевозможные менее детализированные константы скорости. Простейшие варианты отвечают следующим ситуациям:

- 1) Каким-то образом, например, с помощью лазерного возбуждения, создаются молекулы реагентов в определенных квантовых состояниях, но квантовые состояния продуктов не фиксируются. При этом измеряются

$$k(ij;T) = \sum_{lm} k_{ij,lm}(T). \quad (30)$$

- 2) Реагенты имеют больцмановские функции распределения

$$f_X^B(i) = \frac{g_i}{F_{int,X}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}\right), \quad f_Y^B(j) = \frac{g_j}{F_{int,Y}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_j}{k_B T}\right) \quad (31)$$

по внутренним квантовым состояниям ( $F_{int,X}$   $F_{int,Y}$  – внутренние электронно-колебательно-вращательные статистические суммы молекул X и Y, см. Приложение III), но фиксируются, например методом ЭПР или резонансной лазерной флуоресценции, молекулы продуктов в определенных квантовых состояниях l и m. В таком эксперименте измеряют

$$k(T; lm) = \sum_{ij} f_X^B(i) f_Y^B(j) k_{ij,lm}(T). \quad (32)$$

- 3) Имеет место какая-то частичная фиксация состояний реагентов и продуктов.  
 4) Квантовые состояния продуктов не фиксируются, а реагенты имеют больцмановские распределения по внутренним квантовым состояниям.

В этом случае измеряется так называемая равновесная (иногда ее называют термической) константа скорости реакции

$$k(T) = \sum_{ij} \sum_{lm} f_X^B(i) f_Y^B(j) k_{ij,lm}(T). \quad (33)$$

Знание именно равновесных констант скорости реакций было достаточно для нужд газофазной химической кинетики вплоть до середины шестидесятых годов. Конечно, эти константы остаются необходимыми и сейчас для описания многих макроскопических химических процессов (например, процессов горения). Кроме того, оказывается, что высокая степень усреднения динамических характеристик молекулярного столкновения, сопровождающегося химической перестройкой, приводит, как будет показано в Главах 5–7, к существенным упрощениям при теоретических оценках равновесной константы скорости.

Из (33) можно получить для  $k(T)$  более компактное похожее на (29) выражение, если ввести полную энергию реагентов

$$E = \varepsilon_i + \varepsilon_j \quad (34)$$

и среднее при заданной полной энергии сечение реакции

$$\langle \sigma(E) \rangle = \frac{1}{\langle \mathcal{E}(E) \rangle} \sum_{ij} \sum_{lm} g_i g_j (E - \varepsilon_i - \varepsilon_j) \sigma_{ij,lm}(E - \varepsilon_i - \varepsilon_j), \quad (35)$$

где

$$\langle \mathcal{E}(E) \rangle = \sum_{ij} g_i g_j (E - \varepsilon_i - \varepsilon_j) \Theta(E - \varepsilon_i - \varepsilon_j), \quad (36)$$

а  $\Theta(x)$  – ступенчатая функция –

$$\Theta(x) = \begin{cases} 1 & \text{если } x \geq 0 \\ 0 & \text{если } x < 0. \end{cases} \quad (37)$$

Это выражение имеет вид (вывод см. в **Задаче 2.3**):

$$k(T) = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} \frac{1}{F_{int,X} F_{int,Y}} \int_0^\infty \langle \sigma(E) \rangle \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \frac{\langle \mathcal{E}(E) \rangle dE}{(k_B T)^2}. \quad (38)$$

До сих пор мы рассматривали характеристики реакций (17) или (23), в которых реагентами являются молекулы X(i) и Y(j), а продуктами молекулы Z(l) и W(m). Но, очевидно,

возможна и обратная реакция, в которой реагенты – молекулы  $Z(l)$  и  $W(m)$  с массами  $m_Z$  и  $m_W$ , а продукты – молекулы  $X(i)$  и  $Y(j)$ :



Эта реакция характеризуется сечениями  $\sigma_{lm,ij}(\varepsilon'_t)$  ( $\varepsilon'_t$  – кинетическая энергия относительного движения  $Z(l)$  и  $W(m)$ ), микроскопическими константами скорости  $k_{lm,ij}(T)$  и равновесной константой скорости  $k_{ZW}(T)$ . Довольно очевидно, что между этими величинами и введенными ранее характеристиками прямой реакции должна существовать связь.

Проще всего получить связь между равновесными константами скорости  $k(T)$  и  $k_{ZW}(T)$ . Предположим, что в смеси, где присутствуют только молекулы  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  и  $W$  и возможны только реакции (23) и (39), установилось термодинамическое равновесие. Тогда концентрации всех четырех молекул постоянны и равны термодинамически равновесным концентрациям  $^{eq}n_X$ ,  $^{eq}n_Y$ ,  $^{eq}n_Z$  и  $^{eq}n_W$ . С другой стороны, очевидно, что при принятых предположениях можно написать:

$$\frac{d^{eq}n_X}{dt} = -k(T) ^{eq}n_X ^{eq}n_Y + k_{ZW}(T) ^{eq}n_Z ^{eq}n_W = 0. \quad (40)$$

Поэтому

$$\frac{k}{k_{ZW}} = \frac{^{eq}n_Z ^{eq}n_W}{^{eq}n_X ^{eq}n_Y} = \mathcal{K}(T), \quad (41)$$

Входящая в (41) константа равновесия (см. Приложение III)

$$\mathcal{K}(T) = \left(\frac{\mu_{Z-W}}{\mu}\right)^{3/2} \frac{F_{int,Z} F_{int,W}}{F_{int,X} F_{int,Y}} \exp\left(-\frac{\Delta U_0}{k_B T}\right). \quad (42)$$

Здесь  $\mu_{Z-W} = \frac{m_Z m_W}{m_Z + m_W}$  – приведенная масса молекул  $Z$  и  $W$ ,  $F_{int,Z}$ ,  $F_{int,W}$  – их внутренние электронно-колебательно-вращательные статистические суммы, а разность энергий основных состояний продуктов и реагентов

$$\Delta U_0 = \varepsilon_{0,Z} + \varepsilon_{0,W} - \varepsilon_{0,X} - \varepsilon_{0,Y}, \quad (43)$$

где  $\varepsilon_{0,Z}$ ,  $\varepsilon_{0,W}$ ,  $\varepsilon_{0,X}$ ,  $\varepsilon_{0,Y}$  – энергии основных состояний соответствующих молекул, отсчитанные от некоторого общего нулевого уровня. Соотношение (42) называют принципом детального равновесия для равновесных констант скорости.

Строгий вывод принципа детального равновесия основывается на инвариантности уравнений квантовой механики относительно обращения времени. Эта инвариантность приводит к равенству должным образом нормированных вероятностей прямых и обратных процессов. В частности, для сечений реакций двух молекул при заданной полной энергии  $E$  принцип детального равновесия имеет вид:

$$\begin{aligned} &g_i g_j \mu (E - \varepsilon_i - \varepsilon_j) \sigma_{ij,lm}(E - \varepsilon_i - \varepsilon_j) \Theta(E - \varepsilon_i - \varepsilon_j) = \\ &= g_l g_m \mu_{ZW} (E - \varepsilon_l - \varepsilon_m) \sigma_{lm,ij}(E - \varepsilon_l - \varepsilon_m) \Theta(E - \varepsilon_l - \varepsilon_m). \end{aligned} \quad (44)$$

В (44) уровни энергии реагентов и продуктов отсчитываются от общего нулевого уровня, за который удобно принять уровень энергии основного состояния реагентов.

Из (44) может быть получен (см. **Задачу 2.4**) принцип детального равновесия для микроскопических констант скорости реакции, который имеет вид:

$$\frac{k_{ij,lm}(T)}{k_{lm,ij}(T)} = \left(\frac{\mu_{Z-W}}{\mu}\right)^{3/2} \frac{g_l g_m}{g_i g_j} \exp\left(-\frac{\varepsilon_l + \varepsilon_m - \varepsilon_i - \varepsilon_j}{k_B T}\right). \quad (45)$$

В свою очередь из (45) получается принцип детального равновесия (40) для равновесных констант скорости.

### 2.3. Модель поглощающей сферы

Для того чтобы получить качественное представление о том, что такое сечение и константа скорости реакции, рассмотрим следующую модель бимолекулярной химической реакции, которая фактически использовалась химиками-кинетиками вплоть до середины тридцатых годов XX столетия под названием теории столкновений. Эта модель основана на следующих предположениях:

1. Молекулы X и Y являются бесструктурными частицами, которые взаимодействуют друг с другом посредством некоторого сферически симметричного потенциала  $U(R)$ , где  $R$  – расстояние между молекулами.
2. При пролете молекул X и Y друг относительно друга по траектории, определяемой (см. *Раздел 2.1*) прицельным параметром  $b$  и кинетической энергией относительного движения  $\varepsilon_t$  с некоторой вероятностью  $P_r(b, \varepsilon_t)$  происходит превращение этих молекул в молекулы продуктов Z и W, которые также являются сферически симметричными бесструктурными частицами.

Рассмотрим теперь пучок частиц X с плотностью  $n_X$ , падающих вдоль оси  $z$  со скоростью  $u$  на находящуюся в начале координат неподвижную частицу Y (см. Рис. 2.2). Тогда в силу аксиальной относительно оси  $z$  симметрии системы и того, что вероятность реакции полностью определяется прицельным параметром и относительной скоростью, количество  $dN_Z$  частиц Z, образующихся в 1 с из частиц X, пролетающих в кольце с прицельными параметрами от  $b$  до  $b+db$  (площадью  $2\pi b db$ ) дается выражением :

$$dN_Z = 2\pi b db P_r(b, \varepsilon_t) u n_X . \quad (46)$$

Из (46) следует, что полное сечение реакции

$$\sigma_r(\varepsilon_t) = 2\pi \int_0^{\infty} P_r(b, \varepsilon_t) b db . \quad (47)$$

Пока что мы получили чисто формальное выражение для сечения реакции, удобное для дальнейшей конкретизации модели. Эта конкретизация должна касаться вида  $U(R)$  и предположений о том, как определять  $P_r(b, \varepsilon_t)$ . Поскольку в начале XX столетия было очень мало известно о характере взаимодействия между молекулами, кроме того, что они притягиваются на больших расстояниях (ван-дер-ваальсовы силы) и отталкиваются на расстояниях порядка их размера, то относительно  $P_r(b, \varepsilon_t)$  было сделано простейшее предположение. Оно состоит в том, что если молекулы при столкновении достигают некоторого расстояния  $R^*$ , которое меньше характерного размера молекул, то с вероятностью единица происходит химическая реакция (отсюда и название – модель поглощающей сферы). Таким образом,  $P_r(b, \varepsilon_t)$  есть вероятность достижения расстояния  $R^*$  при движении в поле потенциала  $U(R)$ .

Естественно рассмотреть два типа потенциалов  $U(R)$  (см. рис.2.4, 2.5):

- а) потенциалы с барьером, достигающим максимума  $E_0$  на расстоянии  $R_0$ , которое превышает  $R^*$  (модель с таким потенциалом идентична часто встречающейся в литературе модели реагирующих жестких сфер – rigid spheres);
- б) потенциалы, отвечающие притяжению по закону  $\sim C/R^6$  (ван-дер-ваальсово притяжение) вплоть до  $R^*$  (модель, отвечающую такому потенциалу, называют моделью закручивания – orbiting).

Модель поглощающей сферы с потенциалом типа а) может претендовать на описание реакций с заметной энергией активации, а модель типа б) – безактивационных реакций. От-



метим, что модель закручивания была впервые использована (*P. Langevin, 1905*) для описания реакций молекулярных ионов с нейтральными молекулами (взаимодействие между ионом и нейтральной молекулой описывается потенциалом  $-C_4/R^4$ ).

Как следует из рис. 2.4, 2.5, для потенциалов обоих типов расстояние  $R^*$  при фиксированной кинетической энергии  $\epsilon_t$  может быть достигнуто при движении по траекториям с прицельными параметрами, для которых высота  $U_{\text{eff},m}(b)$  барьера эффективного потенциала меньше  $\epsilon_t$ .

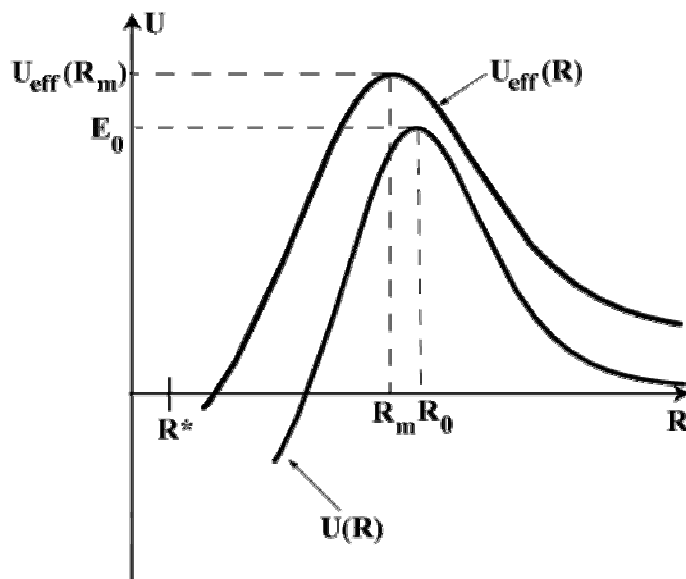


Рис. 2.4. Модель поглощающей сферы для реакций с потенциальным барьером

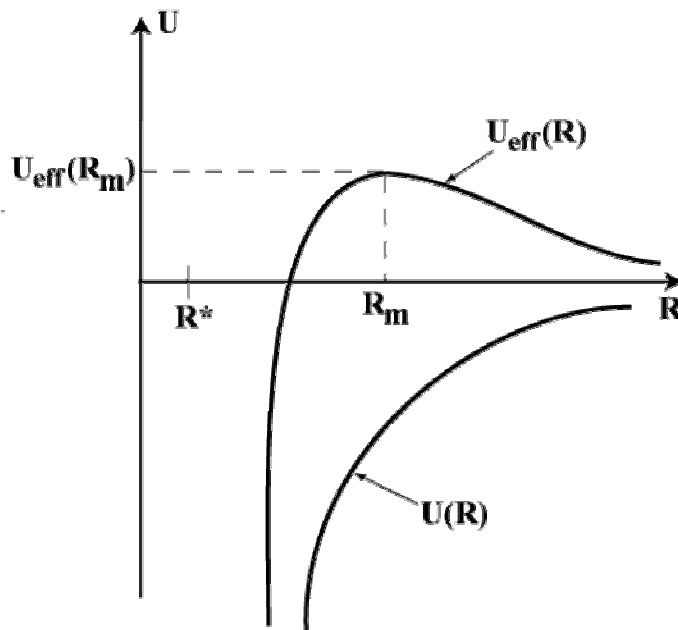


Рис. 2.5. Модель поглощающей сферы для реакций без потенциального барьера

Отметим, что в случае потенциала типа б) появление потенциального барьера обязано отталкивательному центробежному потенциалу. Поскольку (см. (4), (5))  $U_{\text{eff}}(R)$  растет с ростом  $b$  при фиксированном  $R$ , траектория достигает  $R^*$  при всех  $b \leq b_c$ , где  $b_c$  таково, что

$U_{\text{eff,m}}(b_c) = \varepsilon_t$ . Таким образом, критическое прицельное расстояние  $b_c$  определяется следующими двумя уравнениями ( $U'(R) = \frac{dU(R)}{dR}$ ):

$$U(R_m) + \frac{b_c^2 \varepsilon_t}{2 R_m} = \varepsilon_t; \quad U'(R_m) - \frac{2b_c^2 \varepsilon_t}{3 R_m} = 0. \quad (48)$$

Из (48) получим, что

$$b_c^2 = \frac{U'(R_m) R_m^3}{2 \varepsilon_t}, \quad (49)$$

где  $R_m$  является корнем уравнения

$$U(R_m) + \frac{R_m U'(R_m)}{2} = \varepsilon_t. \quad (50)$$

Из вышесказанного следует, что

$$P_r(b, \varepsilon_t) = \Theta(b_c - b), \quad (51)$$

где  $\Theta$ -функция определяется формулой (37), а

$$\sigma_r(\varepsilon_t) = \pi b_c^2. \quad (52)$$

Подробный вывод выражений для сечений и констант скорости реакций для обоих описанных выше типов потенциалов дан в **Задачах 2.5, 2.6**. Эти выражения имеют вид: потенциал типа а)

$$\sigma_{r,rs}(\varepsilon_t) = \pi R_0^2 \frac{\varepsilon_t - E_0}{\varepsilon_t} \Theta(\varepsilon_t - E_0), \quad (53)$$

$$k_{rs}(T) = B_{rs}(T) \exp\left(-\frac{E_0}{k_B T}\right), \quad (54)$$

$$B_{rs}(T) = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} \pi R_0^2. \quad (55)$$

потенциал типа б)

$$\sigma_{r,orb}(\varepsilon_t) = \frac{3\pi}{2^{2/3}} \left(\frac{C}{\varepsilon_t}\right)^{1/3}, \quad (56)$$

$$k_{orb}(T) = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} \Gamma(5/3) \frac{3\pi}{2^{2/3}} \left(\frac{C}{k_B T}\right)^{1/3} = 8.553 \left(\frac{C^2 k_B T}{\mu^3}\right)^{1/6}. \quad (57)$$

В (57)  $\Gamma$  – гамма-функция.

Отметим, что  $\sigma_{r,rs}(\varepsilon_t)$  обращается в нуль при  $\varepsilon_t < E_0$ . Величина же  $E_0$  не коррелирует непосредственно с величиной энергетического порога реакции  $\varepsilon_{th}$ . Так что высота потенциального барьера  $E_0$  в модели поглощающей сферы с потенциалом типа а) является простейшим примером введенного в предыдущем разделе эффективного порога реакции  $\varepsilon_{th,eff}$ .

#### 2.4. Экспериментальные данные по равновесным константам скорости и модель поглощающей сферы

Практически 100% экспериментальных данных по равновесным константам скорости  $k(T)$  представляются с помощью так называемых аррениусовских параметров – предэкспонента  $A$  и аррениусовской энергии активации  $E_A$  (*S. Arrhenius, 1889*):

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right). \quad (58)$$

Обычно в справочниках  $E_A$  приводится в ккал/моль, реже в кДж/моль. В формулу (58) следует подставлять  $E_A$  в эргах. Соотношения между этими единицами приведены в Приложении I.

Для термонейтральных и большинства экзотермических реакций, в которых хотя бы одна из молекул находится в состоянии с замкнутой электронной оболочкой,  $E_A$  варьирует в очень широких пределах от единиц до десятков ккал/моль. Для реакций такого типа, как следует из (54),  $E_A$  характеризует высоту потенциального барьера, который следует преодолеть для осуществления реакции. Подробнее этот вопрос обсуждается в Главе 4. Здесь отметим только, что прямые экспериментальные данные в газах при не слишком высоких температурах удается получить, если  $E_A$  не превышает 20 ккал/моль. Все данные о реакциях с более высокими энергиями активации получены в результате анализа кинетических схем сложных процессов и поэтому не могут считаться достаточно надежными.

По поводу экспериментальных  $E_A$  отметим следующее. Во всех известных случаях их величины существенно (часто более чем на порядок) меньше энергий связей, которые требуется разорвать, чтобы произошла химическая реакция. Объяснение этого факта удалось получить только в рамках квантовой теории межмолекулярных взаимодействий, которая будет обсуждаться в последующих главах.

В случае термонейтральных и экзотермических реакций с участием двух радикалов аррениусовская энергия активации, как правило, близка к нулю и даже может быть отрицательной. В такой ситуации  $E_A$  не имеет ясного физического смысла и может рассматриваться только как эмпирический параметр.

Предэкспоненциальный множитель  $A$  приводится обычно либо в единицах  $\text{см}^3/\text{с}$  (эти единицы используются здесь далее), либо в  $\text{см}^3/(\text{моль} \times \text{с})$  (если концентрация измеряется в единицах  $\text{моль}/\text{см}^3$ ). Соотношения между этими единицами приведены в Приложении I. Обычно  $A$  не превышает константы скорости газокинетических столкновений и варьируется в интервале  $10^{-10} \div 10^{-13} \text{ см}^3/\text{с}$ .

В связи с сопоставлением представляемых в виде формулы Аррениуса экспериментальных результатов с теорией возникает одна проблема. Теория никогда не приводит к формуле Аррениуса с независимыми от температуры предэкспоненциальным множителем и энергией активации. Это видно уже из формулы (54). Обычно для реакций с потенциальным барьером теория дает константу скорости в виде

$$k(T) = V(T) \exp\left(-\frac{E_0}{k_B T}\right), \quad (59)$$

где  $V(T)$  зависит от температуры гораздо слабее, чем экспонента.

При сопоставлении (59) и (58) используется то обстоятельство, что эксперименты обычно проводятся в некотором конечном и, как правило, не очень широком интервале температур от  $T_1$  до  $T_2$ . Поэтому берется некоторая средняя температура  $\bar{T}$ , обычно  $\bar{T} = \sqrt{T_1 T_2}$  и выражение (59) аппроксимируется формулой Аррениуса с постоянными  $A_{th}$  и  $E_{A,t}$  вблизи

$\bar{T}$ . Для этого при  $T = \bar{T}$  приравниваются теоретическое и аррениусовское выражения для константы скорости и ее логарифмической производной ( $B'(T) = \frac{dB(T)}{dT}$ ):

$$B(\bar{T}) \exp\left(-\frac{E_0}{k_B \bar{T}}\right) = A_{th} \exp\left(-\frac{E_{A,th}}{k_B \bar{T}}\right), \quad (60)$$

$$\frac{B'(\bar{T})}{B(\bar{T})} + \frac{E_0}{k_B \bar{T}^2} = \frac{E_{A,th}}{k_B \bar{T}^2}. \quad (61)$$

Из (60), (61) следует, что

$$E_{A,th} = k_B \bar{T}^2 \frac{d \ln k(T)}{dT} \Big|_{T=\bar{T}} = \frac{k_B \bar{T}^2 B'(\bar{T})}{B(\bar{T})} + E_0, \quad (62)$$

$$A_{th} = B(\bar{T}) \exp\left(\frac{\bar{T} B'(\bar{T})}{B(\bar{T})}\right). \quad (63)$$

В частности для наиболее часто встречающегося случая, когда  $B(T) = V_0 T^\gamma$ ,

$$E_{A,th} = E_0 + \gamma k_B \bar{T}, \quad (64)$$

$$A_{th} = V_0 \bar{T}^\gamma \exp(\gamma). \quad (65)$$

Описанная аппроксимация теоретического выражения для константы скорости оказывается хорошей при  $E_0/k_B \bar{T} \gg 1$  (обычно достаточно, чтобы  $E_0/k_B \bar{T}$  было не меньше трех).

Посмотрим теперь, как результаты оценок предэкспоненциальных множителей в рамках модели поглощающей сферы согласуются с экспериментальными данными. Обсудим сначала реакции радикала с валентно насыщенной молекулой, обладающие заметной энергией активации. Реакциям такого типа соответствует модель реагирующих жестких сфер, для которой (см.(54), (55), (65)):

$$A_{th,rs} = \exp(0.5) \times \sqrt{\frac{8k_B \bar{T}}{\pi \mu}} \pi R_0^2. \quad (66)$$

Это выражение можно представить в удобной для оценок форме, рассчитав его величину для характерных значений входящих в него параметров:

$$A_{th,rs} = 3.715 \times 10^{-10} \sqrt{\frac{\bar{T}}{300}} \sqrt{\frac{10}{\mu}} \left(\frac{R_0}{3}\right)^2 \frac{\text{см}^3}{\text{с}}, \quad (67)$$

где абсолютная температура  $\bar{T}$  должна браться в К (градусах Кельвина), приведенная масса  $\mu$  – в а.е.м., а  $R_0$  – в Å.

Для простейшей эталонной реакции



где  $D$  – атом дейтерия, эксперимент, проведенный в интервале температур  $450 \div 750$  К [11] дал  $A_{\text{exp}} = 7.1 \times 10^{-11}$  см<sup>3</sup>/с. В (67) входит параметр  $R_0$ , который естественно отождествить с газокинетическим радиусом столкновения  $D$  с  $H_2$  при такой температуре  $T^*$ , что  $k_B T^* \cong E_{A,\text{exp}}$ . В рассматриваемом случае  $T^* \cong 3500$  К, чему соответствует газокинетический радиус столкновения равный примерно  $2 \text{ \AA}$ . Подстановка этого значения  $R_0$  в (67) при  $\bar{T} = 600$  К дает  $A_{\text{th,rs}} = 7.4 \times 10^{-10}$  см<sup>3</sup>/с. Таким образом  $A_{\text{th,rs}}$  превышает  $A_{\text{exp}}$  примерно на порядок. Для согласования  $A_{\text{th,rs}}$  с экспериментом пришлось бы предположить нереалистичное с физической точки зрения значение  $R_0 < 1 \text{ \AA}$ .

Ситуация усугубляется для реакций с участием многоатомных молекул. Например, для реакции



эксперимент в интервале температур  $623 \div 798$  К [11] дал  $A_{\text{exp}} = 4.8 \times 10^{-13}$  см<sup>3</sup>/с при энергии активации  $E_{A,\text{exp}} = 14.2$  ккал/моль. Этой энергии активации соответствует  $T^* = 7100$  К и газокинетический радиус столкновения примерно равный  $3 \text{ \AA}$ . Подстановка этой величины в качестве  $R_0$  и  $\bar{T} = 700$  К в (67) дает  $A_{\text{th,rs}} = 7.7 \times 10^{-10}$  см<sup>3</sup>/с. Здесь  $A_{\text{th,rs}}$  превышает  $A_{\text{exp}}$  уже более чем в тысячу раз.

Перейдем теперь к экзотермическим реакциям радикалов, которые протекают без энергии активации. В этом случае в модели поглощающей сферы следует использовать потенциал типа б), для которого константа скорости реакции дается выражением (57). Параметром, характеризующим межмолекулярное взаимодействие в этом случае является постоянная  $C$  ван-дер-ваальсова взаимодействия. Эту величину довольно легко оценить, воспользовавшись формулой Лондона (см., например, [5]):

$$C \cong \frac{3}{2} \frac{\alpha_X \alpha_Y I_X I_Y}{I_X + I_Y}, \quad (70)$$

где  $\alpha_X$ ,  $\alpha_Y$  – поляризуемости молекул  $X$  и  $Y$ , а  $I_X$ ,  $I_Y$  – их потенциалы ионизации. В данном случае параметрам формулы Аррениуса, хотя она и используется для представления экспериментальных результатов, нельзя приписать какого-то ясного физического смысла. Поэтому с экспериментом следует сравнивать полную константу скорости  $k_{\text{th,orb}}$  (orb – от "orbiting") которую для оценок удобно представить в виде, аналогичном (67):

$$k_{\text{th,orb}} = 6.705 \times 10^{-10} \sqrt{\frac{10}{\mu}} \left(\frac{T}{300}\right)^{1/6} \left(\frac{C}{100}\right)^{1/3} \frac{\text{см}^3}{\text{с}}, \quad (71)$$

где абсолютная температура  $T$  должна браться в К (градусах Кельвина),  $\mu$  – в а.е.м. (см. Приложение I), а  $C$  – в эВ $\times$ Å<sup>6</sup>.

Рассмотрим, например, реакцию, изученную в [12]:



Экспериментальная константа скорости этой экзотермической реакции двух радикалов имеет очень слабую положительную температурную зависимость, что указывает на отсутствие потенциального барьера. При 300 К эта константа скорости равна примерно  $4 \times 10^{-11}$  см<sup>3</sup>/с. Для получения оценки в рамках модели закручивания надо учесть, прежде всего, что радикалы  $H$

и  $\text{NF}_2$  имеют спин  $1/2$  (четыре электронных состояния пары радикалов), а сильное взаимное притяжение двух радикалов, как будет показано в Главе 4, отвечает полному спину пары, равному нулю (одно электронное состояние пары). Поэтому вероятность того, что при столкновении система двух радикалов попадет в состояние с сильным притяжением, равна  $1/4$ . На эту величину надо умножить рассчитанную по формуле (71)  $k_{\text{th,orb}}(T)$  при сравнении с экспериментом. Оценка по формуле (70) с учетом того, что поляризуемость молекулы примерно равна сумме поляризуемостей входящих в нее атомов, дает, что  $C \cong 14 \text{ эВ} \times \text{Å}^6$ . В результате получаем, что  $0.25 k_{\text{th,orb}}(300) \cong 2.8 \times 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$ .

Таким образом, и в случае безбарьерной реакции модель поглощающей сферы приводит к завышению константы скорости. Причина этого в случае реакции (72) подробно обсуждается ниже в *Разделе 10.3*. В целом же здесь, как показывают многочисленные расчеты, это завышение обычно не превышает порядка и, в отличие от реакций с потенциальным барьером, довольно слабо зависит от сложности реагирующих молекул.

Из проведенных оценок следует, что модель поглощающей сферы дает только грубое качественное представление о порядке величины и температурной зависимости равновесной константы скорости реакции. При этом она практически всегда приводит к существенному завышению предэкспоненциального множителя в случае реакций с заметной энергией активации или самой константы скорости в случае безбарьерных реакций двух радикалов. Это обстоятельство было замечено химиками очень давно и учитывалось ими путем умножения рассчитанной в рамках модели поглощающей сферы константы скорости на так называемый стерический множитель  $P_{\text{ster}} < 1$ . С самого начала появление этого множителя получило качественно правильную интерпретацию – реакция происходит только в довольно узкой области взаимных ориентаций сталкивающихся молекул и  $P_{\text{ster}}$  характеризует вероятность такой ориентации. Очевидно, что такая анизотропия реакционной способности молекул должна быть обязана анизотропии потенциала взаимодействия между ними.

Итак, проблема со стерическим множителем вместе с отмеченной выше трудностью интерпретации величин энергии активации показывает, что для количественного определения констант скорости требуется, прежде всего, понять природу межмолекулярного взаимодействия. Этому вопросу и будут посвящены следующие две главы.

### **Задачи.**

**Задача 2.1.** Рассчитать дифференциальное и полное сечения упругого рассеяния частицы с массой  $\mu$  и скоростью  $u$  неподвижной жесткой сферой радиуса  $R_0$  (этому соответствует потенциал взаимодействия  $U(R)$ , такой, что  $U(R)=0$  при  $R>R_0$  и  $U(R)=\infty$  при  $R<R_0$ ).

**Решение.** Поскольку вне сферы частица движется свободно, а в область  $R<R_0$  проникнуть не может, то ее траектория состоит (см. рис.2.6) из двух прямых, расположенных симметрично относительно точки порога траектории. В рассматриваемом случае потенциала отталкивания из (12) следует, что угол отклонения  $\eta$  равен углу рассеяния  $\theta$ . Поэтому на основании рис.2.6 можно написать, что

$$b(\theta) = R_0 \sin\phi_t = R_0 \sin\left(\frac{\pi-\theta}{2}\right) = R_0 \cos\left(\frac{\theta}{2}\right).$$

Подставляя это выражение в формулу (14) получим, что

$$q(\theta) = \frac{1}{4} R_0^2.$$

Это означает, что рассеяние на жесткой сфере изотропно. Подставляя полученное выражение для  $q(\theta)$  в (15) получим, что как должно быть полное сечение упругого рассеяния на жесткой сфере равно  $\pi R_0^2$ .

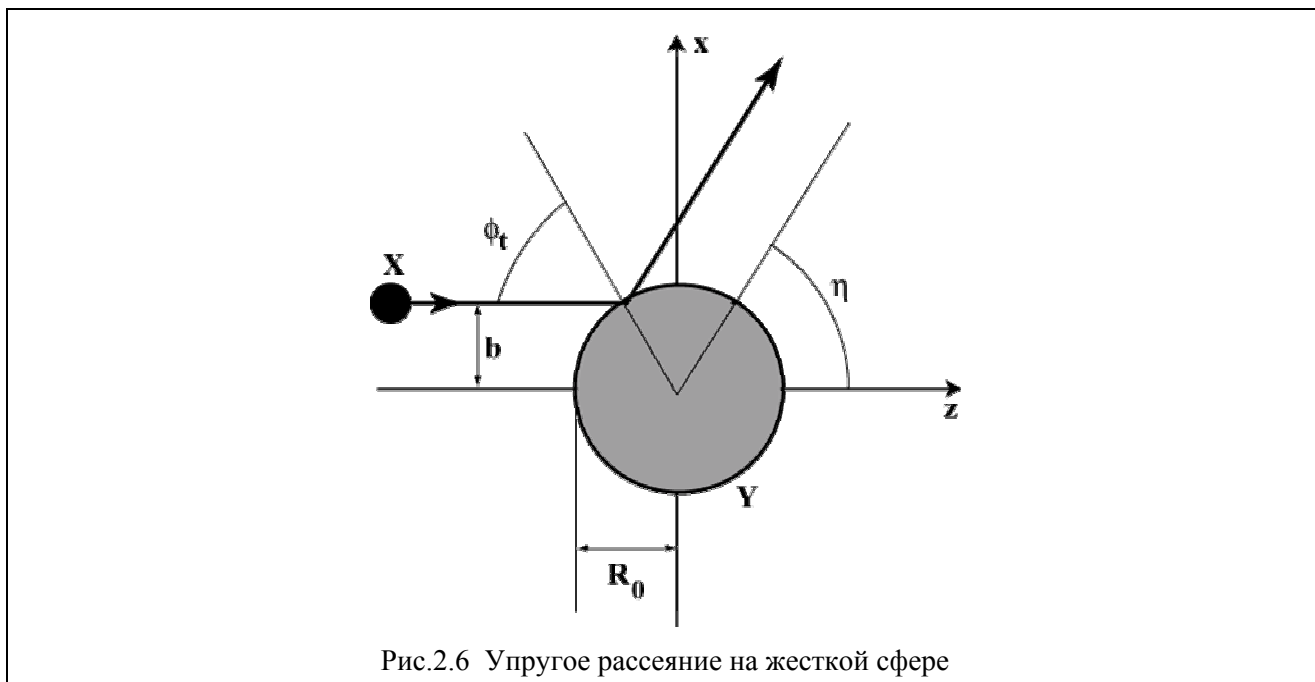


Рис.2.6 Упругое рассеяние на жесткой сфере

**Задача 2.2.** Получить выражение (29) для микроскопической константы скорости из общей формулы (27) при максвелловском распределении молекул по скоростям (28).

**Решение.** Введем в интеграле (27) вместо скоростей молекул  $\vec{V}_X, \vec{V}_Y$  скорость  $\vec{V}_c = \frac{m_X \vec{V}_X + m_Y \vec{V}_Y}{m_X + m_Y}$  центра масс молекул X и Y и их относительную скорость  $\vec{u} = \vec{V}_X - \vec{V}_Y$ . Якобиан этой замены переменных равен единице. Подставляя в интеграл (27) распределения по скоростям  $f^{(0)}_X(\vec{V}_X)$  и  $f^{(0)}_Y(\vec{V}_Y)$  вида (28) и производя указанную замену переменных приходим к следующему выражению для  $k_{ij;lm}(T)$ :

$$k_{ij;lm}(T) = \left\{ \left( \frac{m_X + m_Y}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_0^\infty \exp \left[ - \frac{(m_X + m_Y) V_c^2}{2k_B T} \right] d^3 \vec{V}_c \right\} \times \\ \times \left\{ \left( \frac{\mu}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_0^\infty \exp \left( - \frac{\mu u^2}{2k_B T} \right) u \sigma_{ij;lm}(\varepsilon_t) d^3 \vec{u} \right\}.$$

Первый множитель в фигурных скобках вследствие нормированности максвелловского распределения на единицу равен единице. Переходя в интеграле во втором множителе к сферическим координатам в пространстве скоростей, интегрируя по угловым переменным и переходя после этого от оставшегося интегрирования по  $du$  к интегрированию по  $d\varepsilon_t$  с учетом того, что  $\varepsilon_t = \mu u^2 / 2$ , приходим к выражению (29).

**Задача 2.3.** Вывести выражение (38) для равновесной константы скорости реакции.

**Решение.** Подставим в исходное выражение (33) для равновесной константы скорости  $k(T)$  больцмановские распределения реагентов по внутренним состояниям (31) и выражение для микроскопической константы скорости реакции (29). В получившемся выражении введем

вместо кинетической энергии относительного движения  $\epsilon_t$  новую переменную интегрирования – полную энергию

$$E = \epsilon_t + \epsilon_i + \epsilon_j$$

и поменяем местами суммирование и интегрирование. При этом  $E$  изменяется от 0 до  $\infty$  (за нуль отсчета энергии принято основное состояние реагентов), а при заданном  $E$  суммирование должно производиться по тем внутренним состояниям, энергия которых не превосходит  $E$ . Имея это в виду и деля и умножая подынтегральное выражение на

$$\langle \mathcal{E}(E) \rangle = \sum_{ij} g_i g_j (E - \epsilon_i - \epsilon_j) \Theta (E - \epsilon_i - \epsilon_j),$$

приходим к выражению (38) для равновесной константы скорости.

**Задача 2.4.** Вывести соотношение (41) между термическими константами скорости прямой и обратной реакций из соотношения (44) между сечениями прямой и обратной реакций.

**Решение.** Микроскопическая константа скорости обратной реакции дается выражением

$$k_{lm,ij}(T) = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} \int_0^{\infty} \frac{\epsilon'_t d\epsilon'_t}{(k_B T)^2} \sigma_{lm,ij}(\epsilon'_t) \exp\left(-\frac{\epsilon'_t}{k_B T}\right).$$

Введем в этом интеграле в качестве переменной интегрирования полную энергию

$$E = \epsilon'_t + \epsilon_l + \epsilon_m,$$

которая входит в соотношение (44). Тогда

$$k_{lm,ij}(T) = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu_{ZW}}} \int_{\epsilon_l + \epsilon_m}^{\infty} \frac{(E - \epsilon_l - \epsilon_m) dE}{(k_B T)^2} \sigma_{lm,ij}(E - \epsilon_l - \epsilon_m) \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{\epsilon_l + \epsilon_m}{k_B T}\right).$$

Выразим теперь  $\sigma_{lm,ij}(E - \epsilon_l - \epsilon_m)$  через  $\sigma_{ij,lm}(E - \epsilon_i - \epsilon_j)$  по формуле (44), подставим это выражение в последний интеграл и введем в этом интеграле в качестве переменной интегрирования  $\epsilon_t = E - \epsilon_i - \epsilon_j$  – кинетическую энергию относительного движения молекул X и Y. В результате учитывая, что по определению  $\epsilon_t \geq 0$  и, в силу закона сохранения энергии,  $\sigma_{ij,lm}(\epsilon_t) = 0$  при  $\epsilon_t < \epsilon_l + \epsilon_m - \epsilon_i - \epsilon_j$ , получившееся выражение для  $k_{lm,ij}(T)$  можно переписать в виде:

$$k_{lm,ij}(T) = \left(\frac{\mu}{\mu_{ZW}}\right)^{3/2} \frac{g_i g_j}{g_l g_m} \exp\left(\frac{\epsilon_l + \epsilon_m - \epsilon_i - \epsilon_j}{k_B T}\right) \times \\ \times \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} \int_0^{\infty} \frac{\epsilon_t d\epsilon_t}{(k_B T)^2} \sigma_{ij,lm}(\epsilon_t) \exp\left(-\frac{\epsilon_t}{k_B T}\right).$$

Это не что иное, как соотношение (45) между микроскопическими константами скорости прямой и обратной реакций. Чтобы получить из принципа детального равновесия для микроскопических констант скорости соотношение (41) между равновесными константами скорости надо в выражение (33) для равновесной константы скорости прямой реакции подставить выражение микроскопической константы скорости этой реакции через микроскопическую константу скорости обратной реакции в соответствии с (45). При этом нужно учесть, что при расчете статистических сумм уровни энергии отсчитываются от основных состояний соответствующих молекул, а входящие в (45) уровни энергии реагентов и продуктов отсчитываются от одного начала отсчета, за которое принимается уровень энергии основного состояния реагентов.



**Задача 2.5.** Получить в рамках модели поглощающей сферы выражения (53) и (54) для сечения и константы скорости реакции с ненулевой энергией активации.

**Решение.** Будем считать, что  $E_0 \gg k_B T$ . При этом условием основной вклад в константу скорости вносят кинетические энергии  $\varepsilon_t$ , такие, что  $\varepsilon_t - E_0 \leq k_B T$ , а прицельный параметр  $b_c$  определяется поведением потенциальной энергии в области вблизи вершины барьера (см. рис.2.6). В этой области

$$U(R) \cong E_0 - \frac{K_R(R-R_0)^2}{2}.$$

При изменении  $R$  на величину порядка  $R_0$  потенциальная энергия меняется на величину по крайней мере не меньшую, чем  $E_0$ . Поэтому выполняется неравенство

$$K_R R_0^2 \gg k_B T.$$

Полагая в уравнениях (48)  $R_m = R_0(1+\delta)$ , и исключая из них  $b_c$ , получим для  $\delta$  следующее квадратное уравнение:

$$\delta^2 + \frac{1}{2} \delta + \frac{\varepsilon_t - E_0}{2 K_R R_0} = 0.$$

В соответствии с вышесказанным физический смысл имеет то решение этого уравнения, которое по модулю много меньше единицы. Ограничиваясь линейным по малому параметру  $\frac{\varepsilon_t - E_0}{2 K_R R_0}$  приближением, получим, что

$$\delta = -2 \frac{\varepsilon_t - E_0}{K_R R_0}.$$

Тогда из (49) и (52) следует, что

$$\sigma_t(\varepsilon_t) = \pi b_c^2 = \pi R_0^2 \left(1 - \frac{E_0}{\varepsilon_t}\right) \Theta(\varepsilon_t - E_0).$$

Функция  $\Theta(\varepsilon_t - E_0)$  включена в это выражение, чтобы явно учесть тот факт, что при  $\varepsilon_t < E_0$  преодоление потенциального барьера невозможно ни при каких прицельных параметрах. Математически это выражается в том, что при  $\varepsilon_t < E_0$  сечение становится отрицательным. В рассматриваемой модели молекулы реагентов и продуктов считаются бесструктурными частицами. С точки зрения квантовой механики это означает, что у них имеется единственное, оно же и основное, квантовое состояние. Поэтому для входящих в формулу (38) величин  $E$ ,  $\langle \mathcal{E}(E) \rangle$ ,  $\langle \sigma(E) \rangle$ ,  $F_{X,int}$ ,  $F_{Y,int}$  имеем:

$$E = \varepsilon_t, \langle \mathcal{E}(E) \rangle = \varepsilon_t, \langle \sigma(E) \rangle = \sigma_t(\varepsilon_t), F_{X,int} = F_{Y,int} = 1.$$

Получающийся интеграл берется тривиально и дает выражение (54) для константы скорости  $k_{rs}(T)$ .

**Задача 2.6.** Получить в рамках модели поглощающей сферы выражение выражения (56) и (57) для сечения и константы скорости реакции без энергии активации.

**Решение.** В рассматриваемом случае потенциал взаимодействия молекул реагентов имеет вид  $-C/R^6$  и поэтому уравнения (49), (50) имеют вид:

$$b_c^2 = R_m^2 \frac{3C}{R_m^6 \varepsilon_t},$$

$$\frac{2C}{R_m^6} = \varepsilon_t.$$

Отсюда следует, что

$$\sigma_r(\varepsilon_t) = \pi b_c^2 = \frac{3\pi}{2^{2/3}} \left(\frac{C}{\varepsilon_t}\right)^{1/3}.$$

Подставляя аналогично тому, как это было сделано в предыдущей задаче, это выражение для сечения в (38), получим:

$$k_{orb}(T) = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi\mu}} \frac{3\pi}{2^{2/3}} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_t d\varepsilon_t}{(k_B T)^2} \left(\frac{C}{\varepsilon_t}\right)^{1/3} \exp\left(-\frac{\varepsilon_t}{k_B T}\right) = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi\mu}} \Gamma(5/3) \frac{3\pi}{2^{2/3}} \left(\frac{C}{k_B T}\right)^{1/3},$$

где  $\Gamma$  – гамма-функция ( $\Gamma(5/3) = 0.90275$ ). Подставляя значения всех численных постоянных, выражение для  $k_{orb}$  можно представить в виде:

$$k_{orb}(T) = 8.553 \left(\frac{C^2 k_B T}{\mu^3}\right)^{1/6}.$$

Сравнивая полученное выражение для сечения реакции с выражением для константы скорости, видим, что последняя практически равна произведению среднеквадратичной скорости на сечение реакции при тепловой энергии  $k_B T$ .

### Глава 3. Электронно-адиабатическое приближение и квантовые состояния двухатомной молекулы

#### 3.1. Исключение электронных степеней свободы – электронно-адиабатическое приближение

До сих пор обсуждение велось таким образом, будто атомы входят в молекулы как некие бесструктурные частицы. На самом деле атомы – довольно рыхлые образования, состоящие из ядра и электронов. Почему же, по крайней мере, при качественном обсуждении химической реакции, удастся обойтись без упоминания об электронах? Ответ на этот вопрос представляет, вероятно, самое большое достижение квантовой механики с точки зрения химии – строгое определение понятия потенциала, в поле которого движутся ядра. Более того, последовательное применение квантовой механики к задаче о взаимодействии атомов и молекул позволило осознать ограниченность этого понятия и сформулировать условия, при которых представление о химической реакции как о движении системы ядер в поле некоторого потенциала из области реагентов в область продуктов оказывается неприменимым.

Строгая постановка проблемы определения потенциальной энергии взаимодействия ядер в молекулярных системах восходит к М. Борну и Р. Оппенгеймеру (*M. Born, R. Oppenheimer, 1927*). Они заметили, что задачу о нахождении уровней энергии можно существенно упростить, если учесть, что

$$m_e/m_{\text{nuc}} \ll 1 (\sim 10^{-4}), \quad (1)$$

где  $m_e$  – масса электрона, а  $m_{\text{nuc}}$  – характерная масса атомного ядра. Поэтому за период одного колебания ядер около своего равновесного положения электроны успевают совершить очень большое число оборотов по своим орбитам вокруг ядер. Таким образом, можно надеяться, что движение ядер можно рассматривать как движение в потенциальном поле, определяемом их кулоновским взаимодействием друг с другом и усредненным по быстрому электронному движению кулоновским взаимодействием с электронами, которые успевают подстраиваться под движение ядер.

Математически эти качественные соображения формулируются следующим образом. Известно, что в квантовой механике, как уровни энергии связанных молекулярных систем, так и процессы рассеяния молекул (в том числе и химические реакции) описываются уравнением Шредингера:

$$\mathcal{H} \Psi = \mathcal{E} \Psi, \quad (2)$$

где  $\mathcal{H}$  – полный оператор Гамильтона (гамильтониан) молекулярной системы,  $\Psi$  ее волновая функция и  $\mathcal{E}$  – возможное значение полной энергии. Гамильтониан можно представить в виде:

$$\mathcal{H} = T_n + T_e + V_{\text{coul}}^{\text{en}} + V_{\text{rel}}. \quad (3)$$

Здесь

$$T_n = -\hbar^2 \sum_{\beta=1}^{\mathcal{N}} \frac{1}{2m_{\beta}} \nabla_{\beta}^2, \quad (4)$$

$$T_e = -\hbar^2 \sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{2m_e} \nabla_i^2, \quad (5)$$

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (6)$$

– операторы кинетической энергии  $\mathcal{N}$  ядер с массами  $m_\beta$  и  $N_e$  электронов с массой  $m_e$ ,

$$V_{\text{coul}}^{\text{en}} = \sum_{\beta < \gamma}^{\mathcal{N}} Z_\gamma Z_\beta e^2 / R_{\beta\gamma} + \sum_{i < j}^{N_e} e^2 / r_{ij} - \sum_{\beta=1}^{\mathcal{N}} \sum_{i=1}^{N_e} Z_\beta e^2 / r_{i\beta} \quad (7)$$

– кулоновское взаимодействие системы ядер с зарядами  $Z_\alpha$  с электронами ( $R_{\beta\gamma}$  – расстояние между ядрами  $\beta$  и  $\gamma$ ;  $r_{ij}$  – расстояние между электронами  $i$  и  $j$ ;  $r_{i\beta}$  – расстояние между электроном  $i$  и ядром  $\beta$ );  $V_{\text{rel}}$  – магнитное взаимодействие токов, обязанных движению электронов по своим орбитам, со спиновыми магнитными моментами электронов (это взаимодействие называют спин-орбитальным). В дальнейшем совокупность  $3\mathcal{N}$  переменных, характеризующих пространственное расположение  $\mathcal{N}$  ядер, будет обозначаться одним символом  $\mathbf{q}$ .

→ →  
 приведенных уравнениях это набор декартовых координат ядер  $R_1 \dots R_{\mathcal{N}}$  в некоторой неподвижной в пространстве системе координат. Часто, однако, бывает удобно использовать для задания расположения ядер другие координаты, например, сферические. Соответствующие наборы координат будут обозначаться тем же символом  $\mathbf{q}$ . При этом надо иметь в виду, что форма оператора  $T_n$  кинетической энергии ядер различна в различных системах координат.

Спин-орбитальное взаимодействие обычно мало по сравнению с кулоновским, поскольку (см. **Задачу 3.1**)

$$|V_{\text{rel}} / V_{\text{coul}}^{\text{en}}| \sim (\bar{v}_e / c)^2 \sim (\bar{Z}\alpha)^2, \quad (8)$$

где  $\bar{v}_e$  – характерная скорость электронов в молекуле;  $c$  – скорость света;  $\bar{Z}$  – характерный заряд ядра в молекуле и  $\alpha = 1/137$  – постоянная тонкой структуры. Поэтому  $V_{\text{rel}}$  обычно не принимают во внимание при рассмотрении химических реакций, особенно если в этих реакциях не участвуют тяжелые атомы. Но на самом деле оно может оказаться очень существенным даже в том случае, когда присутствуют только легкие атомы, поскольку это единственное взаимодействие, одновременно зависящее и от пространственных и от спиновых координат электронов и поэтому может снимать некоторые правила запрета на химические реакции.

Для последовательного упрощения электронно-ядерной задачи с использованием медленности движения ядер по сравнению с движением электронов полная электронно-ядерная волновая функция ищется в виде

$$\Psi = \sum_p \phi_p^{(n)}(\mathbf{q}) \Phi_p^{(e)}(\vec{r}_1 \sigma_1 \dots \vec{r}_{N_e} \sigma_{N_e}; \mathbf{q}). \quad (9)$$

Электронная волновая функция  $\Phi_p^{(e)}(\vec{r}_1 \sigma_1 \dots \vec{r}_{N_e} \sigma_{N_e}; \mathbf{q})$ , где  $\vec{r}_1 \dots \vec{r}_{N_e}$  – пространственные, а  $\sigma_1 \dots \sigma_{N_e}$  – спиновые координаты электронов, зависит от совокупности  $\mathbf{q}$  координат ядер как от параметров и удовлетворяет уравнению:

$$\mathbf{H}_{\text{el}} \Phi_p^{(e)}(\vec{r}_1 \sigma_1 \dots \vec{r}_{N_e} \sigma_{N_e}; \mathbf{q}) = U_p(\mathbf{q}) \Phi_p^{(e)}(\vec{r}_1 \sigma_1 \dots \vec{r}_{N_e} \sigma_{N_e}; \mathbf{q}), \quad (10)$$

где

$$\mathbf{H}_{\text{el}} = T_{\text{el}} + V_{\text{coul}}^{\text{en}}. \quad (11)$$

При таком выборе  $\Phi_p^{(e)}(\vec{r}_1 \sigma_1 \dots \vec{r}_{N_e} \sigma_{N_e}; \mathbf{q})$  воспользовавшись их нормированностью и взаимной ортогональностью как функций электронных пространственных и спиновых переменных и полным электронно-ядерным уравнением Шредингера (2), получим следующую систему связанных уравнений для ядерных волновых функций  $\varphi_p^{(n)}(\mathbf{q})$ :

$$\begin{aligned} & \{ T_n + U_p(\mathbf{q}) + C_{pp}(\mathbf{q}) + \langle p | V_{rel} | p \rangle - \mathcal{E} \} \varphi_p^{(n)}(\mathbf{q}) = \\ & = \sum_{p \neq p'} \{ -C_{pp'}(\mathbf{q}) - \langle p | V_{rel} | p' \rangle \} \varphi_{p'}^{(n)}(\mathbf{q}). \end{aligned} \quad (12)$$

В (12)  $\langle p | V_{rel} | p' \rangle$  – матричные элементы спин-орбитального взаимодействия  $V_{rel}$  между электронными волновыми функциями

$$\Phi_p^{(e)}(\vec{r}_1 \sigma_1 \dots \vec{r}_{N_e} \sigma_{N_e}; \mathbf{q}) \text{ и } \Phi_{p'}^{(e)}(\vec{r}_1 \sigma_1 \dots \vec{r}_{N_e} \sigma_{N_e}; \mathbf{q}),$$

полученные путем интегрирования по всем пространственным электронным переменным и суммированием по их спиновым переменным. Очевидно, что  $\langle p | V_{rel} | p' \rangle$  являются функциями  $\mathbf{q}$ . Величины  $C_{pp'}(\mathbf{q})$  (их называют матричными элементами неадиабатической связи) своим появлением в уравнениях (12) обязаны оператору  $T_n$  кинетической энергии ядер и зависимости  $\Phi_p^{(e)}$  от ядерных координат как от параметров. Поэтому

$$C_{pp'}(\mathbf{q}) \sim \frac{1}{m_{nucl}}. \quad (13)$$

Явные выражения для  $C_{pp'}(\mathbf{q})$  здесь приводиться не будут (см. **Задачи 3.2, 3.3**). Отметим только, что вследствие (13)  $C_{pp}(\mathbf{q})$  пренебрежимо малы по сравнению с  $U_p(\mathbf{q})$ . Кроме того в типичной ситуации при  $p \neq p'$ , когда

$$|U_p(\mathbf{q}) - U_{p'}(\mathbf{q})| \sim \varepsilon_e, \quad (14)$$

где  $\varepsilon_e \sim 1 \div 10$  эв – характерное расщепление между электронными уровнями энергии в молекуле,

$$|C_{pp'}(\mathbf{q})| \ll |U_p(\mathbf{q}) - U_{p'}(\mathbf{q})| \quad (15)$$

и можно пренебречь неадиабатической связью (выкинуть  $C_{pp'}(\mathbf{q})$ ) в правой части уравнений (12).

Что касается спин-орбитального взаимодействия, то если в системе отсутствуют тяжелые атомы, им, как правило, можно пренебречь, если не идет речь о реакциях с изменением полного электронного спина. Если тяжелые атомы присутствуют, то это взаимодействие можно включить наряду с  $V_{coul}^{en}$  в уравнение, определяющее электронные волновые функции  $\Phi_p^{(e)}(\vec{r}_1 \sigma_1 \dots \vec{r}_{N_e} \sigma_{N_e}; \mathbf{q})$ . Ниже при рассмотрении химически реагирующих систем спин-орбитальное взаимодействие для простоты учитываться не будет.

С учетом приведенных соображений о малости неадиабатической связи (и возможности пренебречь спин-орбитальным взаимодействием) система связанных уравнений (12) расщепляется на совокупность бесконечного числа несвязанных уравнений. Этот результат можно интерпретировать в том смысле, что в каждом электронном состоянии  $p$  движение ядер в молекуле определяется уравнением Шредингера

$$\{ T_n + U_p(\mathbf{q}) \} \varphi_p^{(n)}(\mathbf{q}) = \mathcal{E} \varphi_p^{(n)}(\mathbf{q}). \quad (16)$$

Описанное приближение и называют электронно-адиабатическим приближением или приближением Борна – Оппенгеймера.

Теперь становится вполне определенной роль легких электронов в динамике тяжелых ядер, определяющей химическое превращение. Во-первых, собственные значения  $U_p(\mathbf{q})$  уравнения Шредингера (10) для движения электронов в поле неподвижных ядер играют роль поверхностей потенциальной энергии для движения ядер. Во-вторых, таких потенциальных поверхностей бесконечно много и вопрос о взаимодействии молекул как систем ядер имеет смысл только после того, как указано, в каких электронных состояниях находятся реагенты. Более того, из одного электронного энергетического уровня реагентов может возникнуть несколько поверхностей потенциальной энергии, если этот уровень вырожден.

Наконец, представление о движении ядер в поле одного потенциала - всего лишь приближение. В принципе между различными потенциальными поверхностями возможны переходы, обусловленные отброшенными матричным элементам неадиабатической связи  $S_{pp'}(\mathbf{q})$  (и спин-орбитального взаимодействия). Особенно эффективны такие (их называют неадиабатическими) переходы, если различные потенциальные поверхности пересекаются или сближаются настолько сильно, что нарушается неравенство (14). Процессы, обусловленные такими неадиабатическими переходами, особенно часто встречаются в случае обмена энергией при столкновениях. В частности, все процессы тушения электронного возбуждения молекул являются неадиабатическими по определению. Неадиабатическими часто являются и химические реакции с участием электронно-возбужденных частиц. Простой пример неадиабатического перехода будет рассмотрен в следующем разделе.

Однако большинство химических реакций с участием молекул в основных электронных состояниях являются адиабатическими, т.е. протекают на одной потенциальной поверхности. Только такие реакции и будут рассматриваться в этом курсе.

Простейшей системой, для понимания структуры которой необходимо использование приближения Борна – Оппенгеймера, является двухатомная молекула. В то же время для того, чтобы при столкновении двух частиц произошла химическая реакция необходимо, чтобы одна из этих частиц была по крайней мере двухатомной молекулой. Кроме того, на примере двухатомной молекулы можно довольно просто проиллюстрировать приближенный характер того представления, что движение ядер происходит в поле какого-то одного потенциала. Поэтому прежде, чем переходить к обсуждению потенциальных поверхностей, на которых протекают химические реакции, обсудим подробнее электронную структуру двухатомной молекулы.

### 3.2. Потенциальные кривые двухатомной молекулы.

#### *Представление о неадиабатических переходах*

В случае двухатомной системы адиабатические электронные уровни энергии  $U_p$  зависят от единственного параметра – расстояния  $R$  между ядрами. Очевидно, что от ориентации межъядерной оси в пространстве и от положения центра масс ядер электронные уровни энергии зависеть не могут.

Итак, адиабатические электронные уровни энергии  $U_p(R)$  (их еще называют потенциальными кривыми и электронными термами) играют роль потенциалов взаимодействия двух атомов в электронном состоянии  $p$ . Для гомеоплярных двухатомных систем при не слишком высоких уровнях электронного возбуждения потенциальные кривые бывают двух типов – притягивающие и отталкивательные (см. рис. 3.1).

На расстояниях, заметно превышающих характерные молекулярные размеры порядка нескольких  $\text{Å}$ , и отталкивательные и притягивающие потенциальные кривые отвечают притяжению между атомами, причем

$$U_p(R) \cong -\frac{C}{R^6}. \quad (17)$$

Это уже упоминавшееся в предыдущей главе дисперсионное или ван-дер-ваальсово взаимодействие обязано своим происхождением взаимодействию дипольных моментов, которые сближающиеся атомы взаимно наводят друг на друга. Положительная постоянная  $C$  дисперсионного взаимодействия пропорциональна произведению поляризуемостей атомов (см. (2.69)), а, следовательно, их объемов. В отталкивательных электронных состояниях дисперсионное взаимодействие всегда приводит к появлению неглубокой потенциальной ямы с энергией связи  $10 \div 1000$  К.

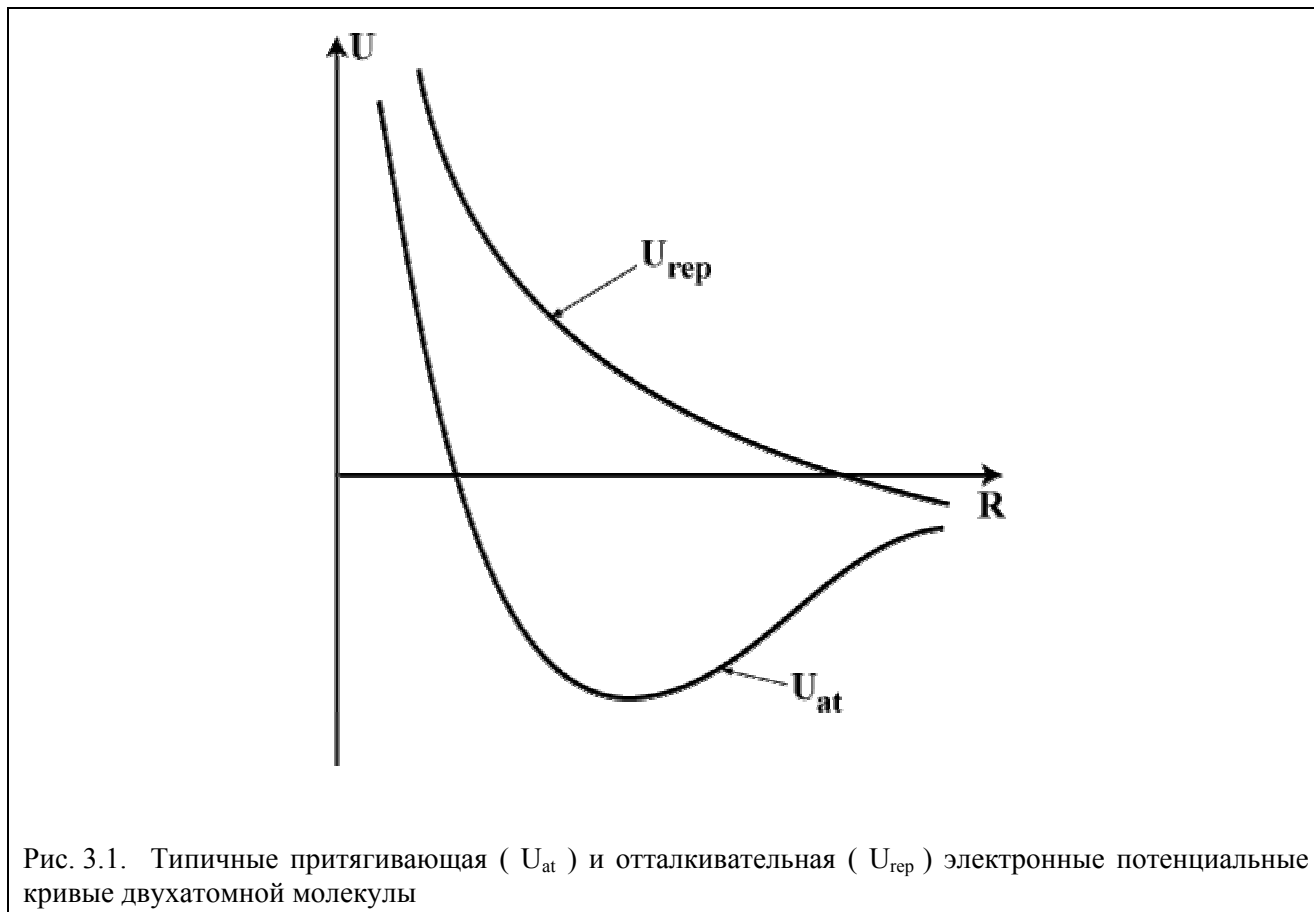


Рис. 3.1. Типичные притягивающая ( $U_{at}$ ) и отталкивательная ( $U_{rep}$ ) электронные потенциальные кривые двухатомной молекулы

На расстояниях, меньших характерных длин химической связи и отталкивательные и притягивающие потенциальные кривые отвечают отталкиванию между атомами, причем здесь

$$U_p(R) \cong A \exp(-\alpha R). \quad (18)$$

Это отталкивание обязано не кулоновскому отталкиванию ядер. При достаточно малых расстояниях между ядрами начинают перекрываться внутренние полностью заполненные электронные оболочки атомов. В этих оболочках спины всех электронов спарены и поэтому с большой вероятностью в области их перекрытия в каждой точке пространства должны бы оказаться два электрона с параллельными спинами. Но это запрещено принципом Паули (*W. Pauli, 1925*), что проявляется в резком росте электронной энергии по мере уменьшения  $R$ .

В случае гетерополярных двухатомных систем, например  $KCl$ , на достаточно больших расстояниях между ядрами имеет место кулоновское притяжение между  $K^+$  и  $Cl^-$ . Здесь, однако, все не так просто. Дело в том, что (см. рис. 3.2) в рассматриваемом случае необходимо учитывать два электронных состояния системы – ионное (дающее при диссоциации  $K^+$  и  $Cl^-$ ) и ковалентное (дающее при диссоциации  $K$  и  $Cl$ ).

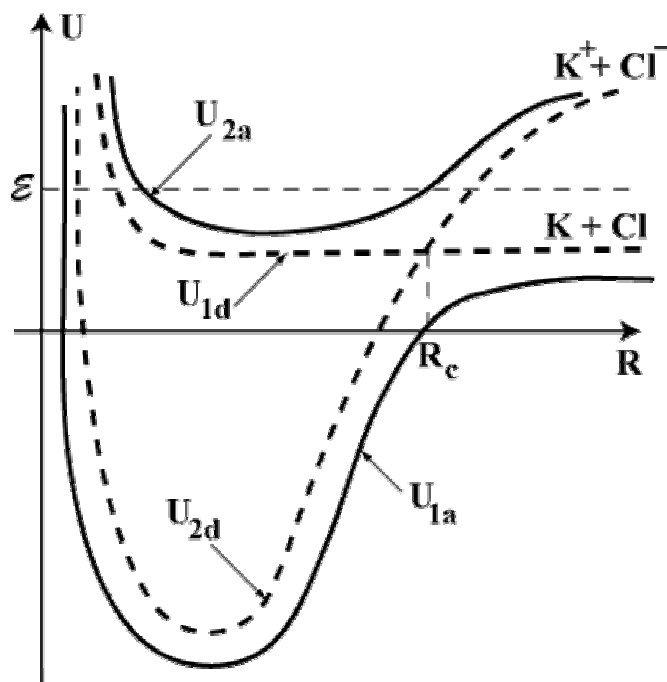


Рис. 3.2. Потенциальные кривые системы KCl: диабатические ковалентная  $U_{1d}(R)$  и ионная  $U_{2d}(R)$  (пунктир) и адиабатические  $U_{1a}(R)$  и  $U_{2a}(R)$  (сплошные кривые). Квазипересечение адиабатических потенциальных кривых, обусловленное обязанным переносом заряда взаимодействием  $H_{12}$ , показано не в масштабе

При  $R \rightarrow \infty$  ионное состояние лежит выше ковалентного на 0,72 эВ [13]. В широком интервале расстояний ионная потенциальная кривая отвечает кулоновскому притяжению  $-U_{2d}(R) = -e^2/R$ . Ковалентная же потенциальная кривая практически плоская.

Поэтому ковалентная  $U_{1d}(R)$  и ионная  $U_{2d}(R)$  потенциальные кривые пересекаются при  $R = R_c \approx 20 \text{ \AA}$ . Однако при таком подходе не учитывается то, что не равен нулю матричный элемент  $H_{12}(R)$  электронного гамильтониана  $H_{el}$  (см.(11)) между электронными волновыми функциями  $\Phi_{1d}$  и  $\Phi_{2d}$ , отвечающими ковалентному и ионному состояниям. Матричный элемент  $H_{12}(R)$  называют взаимодействием, обязанным переносу заряда.

Ситуации, когда рассчитанные в каком-то приближении потенциальные кривые  $U_{1d}(R)$  и  $U_{2d}(R)$  пересекаются в точке  $R_c$ , но в этом приближении не учитывается то, что матричный элемент  $H_{12}(R)$  электронного гамильтониана  $H_{el}$  между отвечающими пересекающимся кривым электронными волновыми функциями  $\Phi_{1d}$  и  $\Phi_{2d}$  не равен нулю, встречается довольно часто. Здесь требуется более аккуратное рассмотрение (*J. von Neumann, E.P. Wigner, 1929*).

В окрестности точки  $R_c$  из всего бесконечного числа электронных состояний можно оставить только два, которым отвечают функции  $\Phi_{1d}$  и  $\Phi_{2d}$ . Однако в этой окрестности, где расщепление так называемых диабатических термов  $U_{1d}(R)$  и  $U_{2d}(R)$  мало по сравнению с  $H_{12}(R)$ , необходимо учесть, что матрица электронного гамильтониана  $H_{el}$  в базисе функций  $\Phi_{1d}$  и  $\Phi_{2d}$  недиагональна. Поэтому правильные адиабатические волновые функции  $\Phi_{1a}$  и  $\Phi_{2a}$  и соответствующие им адиабатические электронные термы  $U_{1a}(R)$  и  $U_{2a}(R)$  в этой окрестности получаются путем решения стандартной квантовомеханической задачи на собственные значения матрицы  $2 \times 2$  электронного гамильтониана  $H_{el}$  в базисе электронных функций  $\Phi_{1d}$  и  $\Phi_{2d}$ . Эта задача состоит в следующем. Адиабатическая электронная волновая функция  $\Phi_a$  ищется в виде линейной комбинации функций  $\Phi_{1d}$  и  $\Phi_{2d}$ :

$$\Phi_a = a_1 \Phi_{1d} + a_2 \Phi_{2d}, \quad (19)$$



которая должна удовлетворять уравнению

$$\mathbf{H}_{el} \Phi_a = U_a \Phi_a. \quad (20)$$

Подставляя в (20)  $\Phi_a$  в виде (19), умножая слева попеременно на  $\Phi_{1d}^*$  и  $\Phi_{2d}^*$ , интегрируя по всем электронным пространственным переменным и суммируя по все электронным спиновым переменным, учитывая ортонормированность функций  $\Phi_{1d}$  и  $\Phi_{2d}$  –

$$\langle 1d|1d \rangle = 1, \langle 2d|2d \rangle = 1, \langle 1d|2d \rangle = 0, \quad (21)$$

а также то, что

$$\begin{aligned} \langle 1d|\mathbf{H}_{el}|1d \rangle &= U_{1d}, \langle 2d|\mathbf{H}_{el}|2d \rangle = U_{2d}, \\ \langle 1d|\mathbf{H}_{el}|2d \rangle &= \langle 2d|\mathbf{H}_{el}|1d \rangle^* = H_{12}, \end{aligned} \quad (22)$$

получим следующую систему однородных линейных уравнений:

$$\begin{aligned} (U_{1d} - U_a) a_1 + H_{12} a_2 &= 0; \\ H_{12}^* a_1 + (U_{2d} - U_a) a_2 &= 0. \end{aligned} \quad (23)$$

В (21)–(23) как и ранее  $\langle \dots | \dots | \dots \rangle$  означают интегрирование по всем электронным пространственным переменным и суммирование по все электронным спиновым переменным, а (\*) – комплексное сопряжение. Известно, что такая система имеет решение, если

$$\text{Det} \begin{pmatrix} U_{1d} - U_a & H_{12} \\ H_{12}^* & U_{2d} - U_a \end{pmatrix} = 0. \quad (24)$$

Решения квадратного уравнения (24) имеют вид:

$$U_{1,2a} = \frac{1}{2} (U_{1d} + U_{2d}) \pm \frac{1}{2} \sqrt{(U_{1d} - U_{2d})^2 + 4|H_{12}|^2}. \quad (25)$$

Из (25) следует, что если  $H_{12} \neq 0$ , то адиабатические термы не пересекаются. Если  $|H_{12}|$  сравним с  $|U_{1d} - U_{2d}|$  только в узкой области  $\delta R$  вблизи точки пересечения  $R_c$  диабатических термов, то поведение последних имеет характерный вид так называемого квазипересечения, когда адиабатические термы очень сильно сближаются, а затем резко расходятся (см. рис.3.2).

Что касается адиабатических электронных волновых функций  $\Phi_{1a}$  и  $\Phi_{2a}$ , соответствующих адиабатическим электронным термам  $U_{1a}$  и  $U_{2a}$ , то выражение для них имеет особенно простой вид, если матричный элемент  $H_{12}$ , как это практически всегда и бывает при расчетах электронной структуры двухатомной молекулы, действителен. В этом случае и коэффициенты  $a_1$  и  $a_2$  в (19) можно считать действительными. Тогда  $\Phi_{1a}$  и  $\Phi_{2a}$  можно представить в виде следующих линейных комбинаций функций  $\Phi_{1d}$  и  $\Phi_{2d}$ :

$$\begin{aligned} \Phi_{1a} &= \Phi_{1d} \cos \nu + \Phi_{2d} \sin \nu, \\ \Phi_{2a} &= -\Phi_{1d} \sin \nu + \Phi_{2d} \cos \nu. \end{aligned} \quad (26)$$

Такое представление автоматически обеспечивает ортогональность и нормированность волновых функций  $\Phi_{1a}$  и  $\Phi_{2a}$  при условии, что функции  $\Phi_{1d}$  и  $\Phi_{2d}$  удовлетворяют соотношениям (21):

$$\langle 1a|1a \rangle = 1, \langle 2a|2a \rangle = 1, \langle 1a|2a \rangle = 0. \quad (27)$$

При этом угол смешивания  $\nu$  определяется из условия, что адиабатические функции являются собственными функциями  $\mathbf{H}_{el}$ :

$$\begin{aligned} \langle 1a|\mathbf{H}_{el}|2a \rangle &= -U_{1d} \cos \nu \sin \nu + U_{2d} \cos \nu \sin \nu + H_{12} [(\cos \nu)^2 - (\sin \nu)^2] = \\ &= \langle 1a|2a \rangle U_{2a} = 0. \end{aligned} \quad (28)$$

Из (28) следует, что

$$\operatorname{tg} 2\nu = \frac{2 H_{12}}{U_{1d} - U_{2d}} \quad (29)$$

Обсудим теперь, как с точки зрения только что проведенного анализа следовало бы трактовать поведение системы КС1, если бы строго выполнялось адиабатическое приближение. При этом учтем, что как показывают квантовохимические расчеты [14] в этом случае

$$\begin{aligned} H_{12} < 0, \\ |H_{12}| \geq |U_{1d} - U_{2d}| \quad \text{при } R_c + \delta R > R > R_c - \delta R, \\ |H_{12}| \ll |U_{1d} - U_{2d}| \quad \text{при } \begin{cases} R > R_c + \delta R \\ R < R_c - \delta R \end{cases}, \end{aligned} \quad (30)$$

где  $\delta R \ll 1 \text{ \AA}$ . Тогда, как следует из (26), (29) и (30),

$$\begin{aligned} \nu &\cong 0 \quad \text{при } R > R_c + \delta R, \\ \nu &= \frac{\pi}{4} \quad \text{при } R = R_c, \\ \nu &\cong \frac{\pi}{2} \quad \text{при } R < R_c - \delta R. \end{aligned} \quad (31)$$

Соответственно

$$\begin{aligned} \Phi_{1a} &\cong \Phi_{1d}, \quad \Phi_{2a} \cong \Phi_{2d} \quad \text{при } R > R_c + \delta R, \\ \Phi_{1a} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_{1d} + \Phi_{1d}), \quad \Phi_{2a} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_{1d} - \Phi_{2d}) \quad \text{при } R = R_c, \\ \Phi_{1a} &\cong \Phi_{2d}, \quad \Phi_{2a} \cong -\Phi_{1d} \quad \text{при } R < R_c - \delta R. \end{aligned} \quad (32)$$

Таким образом, вдали от точки пересечения как со стороны больших, так и со стороны малых  $R$  адиабатические волновые функции совпадают с диабатическими – состояние является либо практически чисто ионным, либо практически чисто ковалентным. Однако при прохождении области квазипересечения вблизи  $R_c$  (см. рис.3.2) адиабатические электронные функции меняют свой характер – ковалентная функция переходит в ионную и наоборот.

Пусть теперь находящуюся в основном адиабатическом электронном состоянии  $\Phi_{1a}$  молекулу КС1 возбудили на уровень с полной энергией  $\mathcal{E}$ , превышающей энергию невзаимодействующих нейтральных атомов К и С1 (см. рис. 3.2). Тогда, очевидно, если строго выполняется адиабатическое приближение, т.е. движение ядер происходит по одной адиабатической электронной кривой, то молекула должна распасться с образованием нейтральных атомов К и С1. Однако опыт не подтверждает такое предсказание. Распад хлористого калия практически всегда дает положительный и отрицательный ионы. В чем же здесь дело?

Ответ на этот вопрос состоит в том, что обязанное переносу заряда взаимодействие  $H_{12}(R)$  экспоненциально спадает с расстоянием и очень мало при  $R = R_c \cong 20 \text{ \AA}$ . Квантовохимические расчеты дают, что  $H_{12}(R_c) = V_c \cong 3 \times 10^{-6} \text{ эВ}$  [14]. Соответственно очень мало равно, как следует из (25),  $2|H_{12}(R_c)|$ , минимальное расщепление между адиабатическими термами, и поэтому нарушается неравенство (15), обеспечивающее применимость адиабатического приближения. Количественный анализ описанного нарушения проведен в Приложении IV. Там показано, что действительно в этих условиях происходит сильное нарушение адиабатического приближения – вероятность остаться в исходном адиабатическом состоянии составляет примерно  $10^{-6} - 10^{-7}$ . Это означает, что в соответствии с опытом при диссоциации КС1 в основном образуются ионы, а не нейтральные атомы.

На основании рассмотренного примера можно сделать общий вывод: если рассчитанные каким-то приближенным методом поверхности потенциальной энергии пересекаются либо резко сближаются, то при исследовании движения ядер необходимо, прежде всего, решить вопрос о том, существенны ли неадиабатические переходы. Это можно сделать, воспользовавшись описанной в Приложении IV моделью Ландау – Зинера. При этом в случае пересекающихся термов надо убедиться, все ли взаимодействия учтены при построении потенциальных кривых. Подробное изложение теории неадиабатических переходов можно найти в книгах [2, 5, 6]. В дальнейшем изложении будут рассматриваться только электронно-адиабатические процессы.

Если потенциальная кривая отталкивательная (и если отвлечься от эффектов, связанных с неглубокой ван-дер-ваальсовой потенциальной ямкой), то на ней может происходить только упругое рассеяние атомов (см. предыдущую Главу). Это важный процесс, определяющий многие физико-химические свойства газовых систем. Однако он не связан непосредственно с обсуждаемым в этих лекциях элементарным актом химического превращения.

Гораздо больший интерес с точки зрения понимания механизма химического превращения представляют адиабатические электронные состояния двухатомных систем, которым отвечают притягивающие потенциальные кривые. Глубина потенциальной ямы на таких кривых (энергия химической связи) варьирует в весьма широких пределах – от десятка ккал/моль до более 200 ккал/моль для основных электронных состояний молекулы  $N_2$  и некоторых молекулярных ионов. Именно электронным состояниям с притягивающими потенциальными кривыми отвечают стабильные двухатомные молекулы, которые являются реагентами в простейшем и в то же время весьма репрезентативном процессе химического превращения, происходящем при столкновении такой молекулы АВ с атомом С:  $AB + C \rightarrow A + BC$ . Поэтому в следующем разделе мы рассмотрим стабильные двухатомные молекулы вблизи равновесного межъядерного расстояния подробнее.

### 3.3. Квантовые числа, характеризующие состояние стабильных двухатомных молекул

В области межъядерных расстояний  $R$  вблизи равновесного расстояния  $R_e$  стабильной двухатомной молекулы АВ ее электронные квантовые числа вводятся аналогично тому, как это делается для атома (см. Приложение II). В нулевом приближении предполагается, что каждый электрон движется независимо от других электронов в поле потенциала  $V_{mol}(\vec{r})$  ( $\vec{r}$  – координаты электрона), создаваемом ядрами и другими электронами. Это приближение называют приближением молекулярных орбиталей или приближением независимых электронов. Имеются, однако, два существенных отличия от случая атома. Во-первых, потенциал  $V_{mol}(\vec{r})$  не сферически, а аксиально симметричен – инвариантен относительно вращений координат электрона вокруг межъядерной оси (оси молекулы). Во-вторых, он зависит от межъядерного расстояния  $R$  как от параметра.

Одноэлектронные волновые функции (молекулярные орбитали, МО) и соответствующие одноэлектронные уровни энергии являются решениями уравнения Шредингера для движения электрона в поле потенциала  $V_{mol}(\vec{r})$ . Вследствие его аксиальной симметрии они характеризуются квантовым числом  $\lambda$  – модулем проекции орбитального углового момента электрона на ось молекулы и числом  $n$  – номером уровня с заданным  $\lambda$ . Молекулярные орбитали обозначаются  $\psi_{n\lambda}(\vec{r})$ , а соответствующие уровни энергии –  $\varepsilon_{n\lambda}$ . Уровни энергии с  $\lambda \neq 0$  двукратно вырождены. Это отражает тот факт, что направление вращения электрона вокруг оси молекулы не влияет на его энергию. По историческим причинам уровни энергии с  $\lambda = 0$  называются  $\sigma$ -уровнями, с  $\lambda=1$  –  $\pi$ -уровнями, с  $\lambda=2$  –  $\delta$ -уровнями. Очевидно, что и  $\psi_{n\lambda}(\vec{r})$ , и  $\varepsilon_{n\lambda}$  зависят от  $R$  как от параметра.

Аналогично случаю атома в приближении центрального поля (см. Приложение II) состояние  $N_e$  молекулярных электронов в приближении молекулярных орбиталей задается рас-

пределением этих электронов по уровням с энергиями  $\varepsilon_{n\lambda}$  – конфигурацией  $(n_1\lambda_1)^{N_1} (n_2\lambda_2)^{N_2} \dots (n_k\lambda_k)^{N_k}$  с  $N_1 + N_2 + \dots + N_k = N_e$ . При этом вследствие требований принципа Паули  $N_i$  не может превышать 4 при  $\lambda_i > 0$  и 2 при  $\lambda_i = 0$ . Соответствующая электронная энергия

$$\mathcal{E}[(n_1\lambda_1)^{N_1} (n_2\lambda_2)^{N_2} \dots (n_k\lambda_k)^{N_k}] = N_1\varepsilon_{n_1\lambda_1} + N_2\varepsilon_{n_2\lambda_2} + \dots + N_k\varepsilon_{n_k\lambda_k}. \quad (33)$$

Как и в случае атома, уровень энергии, отвечающий заданной конфигурации, сильно вырожден. Это вырождение частично снимается при учете влияния электростатической корреляции на движение электронов. Возникают термы, характеризуемые квантовыми числами  $\Lambda$  – модулем проекции полного орбитального углового момента электронов на ось молекулы, и  $S$  – полного электронного спина. Возможные для заданной конфигурации значения  $\Lambda$  и  $S$  определяются квантовомеханическими правилами сложения угловых моментов и принципом Паули. Как и в случае одного электрона термы с  $\Lambda \neq 0$  двукратно вырождены. Термы с  $\Lambda = 0$  –  $\Sigma$ -термы, с  $\Lambda = 1$  –  $\Pi$ -термы, с  $\Lambda = 2$  –  $\Delta$ -термы. Мультиплетность термина  $2S+1$  указывается в виде левого верхнего индекса, например терм  ${}^3\Delta$ .

В случае гомоядерных двухатомных молекул появляется дополнительный элемент симметрии электронной системы – инвариантность относительно инверсии пространственных координат электронов в точке, лежащей посередине между атомами. Поскольку двукратное применение инверсии возвращает систему в исходное состояние, то и одноэлектронные МО и многоэлектронные волновые функции, отвечающие термам, могут либо менять знак под действием операции инверсии – нечетные функции (функции  $u$ -типа), либо оставаться неизменными – четные функции (функции  $g$ -типа). Характер термина по отношению к инверсии указывается в качестве правого нижнего индекса в обозначении термина – например термы  ${}^3\Delta_g, {}^1\Pi_u$ .

В случае, если из заданной конфигурации возникает несколько термов, то их взаимное расположение определяется теми же правилами Гунда что и в случае атома (см. Приложение III) – самую низкую энергию имеет терм с максимальной мультиплетностью (спином), а среди термов с одинаковой мультиплетностью наименьшую энергию имеет терм с максимальным значением  $\Lambda$ . Пример определения взаимного расположения термов в многоэлектронной двухатомной молекуле дан в **Задаче 3.4** к этой главе.

Наконец термы, у которых одновременно и  $\Lambda$  и  $S$  не равны нулю, расщепляются спин-орбитальным взаимодействием на уровни тонкой структуры, характеризуемые определенным значением  $\Omega$  – модуля проекции полного углового момента (спинового + орбитального) электронов на ось молекулы. Порядок величины расщепления между уровнями тонкой структуры, возникшими из одного молекулярного термина, такой же, как и в случае атома (см. Приложение III)

Перейдем теперь к обсуждению волновых функций и уровней энергии ядер, движущихся в поле заданного притягивающего адиабатического электронного потенциала  $U(R)$  (для простоты будем считать, что этот потенциал отвечает электронному  $\Sigma$ -состоянию).

Еще в конце 20-х годов было замечено (*Ph. Morse, 1929*), что потенциальная кривая связывающего электронного состояния двухатомной молекулы неплохо качественно (а во многих случаях и количественно) описывается так называемой функцией Морзе:

$$U_M(R) = D_e ( e^{-2\beta(R-R_e)} - 2e^{-\beta(R-R_e)} ). \quad (34)$$

В (34)  $D_e$  – энергия диссоциации, а  $R_e$  – равновесное межъядерное расстояние в рассматриваемом электронном состоянии. Характеризующий протяженность действия потенциала параметр  $\beta$  для нижних электронных состояний молекул, с которыми обычно прихо-

дится иметь дело в химической кинетике, варьирует в интервале  $1.5 \div 2.5 \text{ \AA}^{-1}$ . Качество аппроксимации функцией Морзе экспериментальной потенциальной кривой двухатомной молекулы проиллюстрировано на рис.3.3 на примере основного электронного состояния молекулы  $I_2$ . Весь последующий анализ ядерного движения в связывающем состоянии двухатомной молекулы будет проводиться с использованием аппроксимации адиабатического электронного потенциала функцией Морзе.



Уровни энергии ядер в поле потенциала  $U_M(R)$  определяются как собственные значения уравнения Шредингера ( $\mu$  – приведенная масса ядер)

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + U_M(R) \right] \varphi(\vec{R}) = \mathcal{E} \varphi(\vec{R}). \tag{35}$$

Поскольку потенциал  $U_M(R)$  – сферически симметричный, то сохраняется момент количества движения ядер и хорошим квантовым числом является вращательное квантовое число  $K$ , которое в случае гетероядерных молекул может принимать значения  $0, 1, 2, \dots$ . При заданном  $K$  квадрат углового момента ядер равен  $K(K+1)$ . Имея в виду сохранение момента количества движения ядер волновую функцию  $\varphi(\vec{R})$  ищут в виде

$$\varphi(\vec{R}) = \frac{1}{R} \chi_K(R) Y_{K,m}(\vartheta, \phi), \tag{36}$$

где  $\vartheta, \phi$  – полярный и азимутальный углы молекулярной оси в выбранной системе координат;  $m$  – квантовое число проекции углового момента ядер на ось  $z$  этой системы координат;  $Y_{K,m}(\vartheta, \phi)$  – сферическая функция.

В случае гомоядерных молекул классификация вращательных состояний усложняется вследствие того, что необходимо учесть тождественность ядер. Этот вопрос подробно разбирается, например, в [16]. Проиллюстрируем влияние тождественности ядер на классификацию вращательных уровней на примере основного  $^1\Sigma_g^+$  электронного состояния молекулы  $H_2$ . В этом случае тождественные ядра - протоны, имеют спин  $I_p=1/2$ . В молекуле  $H_2$  спины протонов могут быть параллельны, давая полный спин  $I=1$ , и антипараллельны, давая пол-

ный спин  $I = 0$ . Молекулы с  $I = 1$  называют орто-водородом ( $o\text{-H}_2$ ), а с  $I = 0$  – пара-водородом ( $p\text{-H}_2$ ). Полные координатно-спиновые функции двух протонов со спином  $1/2$ , которые имеют вид произведений спиновых волновых функций на координатные, должны менять знак при перестановке протонов. Спиновые функции, отвечающие  $I = 1$ , не меняют знака, а  $I = 0$  – меняют (подробнее по этому поводу см. ниже *Раздел 4.1*, где рассматривается аналогичная задача для двух электронов). Соответственно координатные волновые функции  $o\text{-H}_2$  должны менять знак, а  $p\text{-H}_2$  оставаться неизменными при перестановке пространственных координат протонов. Очевидно, что такая перестановка приводит к тому, что вектор  $\vec{R}$  переходит в  $-\vec{R}$ . В сферических координатах инверсии  $\vec{R} \rightarrow -\vec{R}$  отвечают замены  $R \rightarrow R$ ,  $\vartheta \rightarrow \pi - \vartheta$ ,  $\phi \rightarrow \phi + \pi$ . Поскольку (см., например, [16])  $Y_{K,m}(\pi - \vartheta, \phi + \pi) = (-1)^K Y_{K,m}(\vartheta, \phi)$ , то для  $o\text{-H}_2$  в природе реализуются только вращательные состояния с нечетными  $K$ , а для  $p\text{-H}_2$  – с четными  $K$ .

Радиальная волновая функция ядер  $\chi_K(R)$  удовлетворяет уравнению

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{\hbar^2 K(K+1)}{2\mu R^2} + U_M(R) \right] \chi_K(R) = \mathcal{E}_K \chi_K(R), \quad (37)$$

которое для дискретных уровней энергии должно решаться с граничными условиями:

$$\chi_K(R)|_{R \rightarrow 0} \rightarrow 0, \quad \chi_K(R)|_{R \rightarrow \infty} \rightarrow 0 \quad (38)$$

В общем случае это уравнение точно не решается. Хорошее приближение для не очень высоких значений  $K$  и уровней энергии получается, если

- 1) заменить  $R$  на  $R_e$  в центробежном потенциале

$$U_{cf}(R) = \frac{\hbar^2 K(K+1)}{2\mu R^2}; \quad (39)$$

- 2) считать, что  $R$  меняется не от  $0$  до  $\infty$ , а от  $-\infty$  до  $+\infty$ , и, заменить граничное условие в  $0$  на аналогичное граничное условие на  $-\infty$ .

Возможность введения упрощения 1) связана с тем, что потенциал Морзе гораздо более резко меняется с изменением  $R$ , чем центробежный потенциал. Упрощение 2) обязано тому, что равновесное расстояние  $R_e$  всегда достаточно велико, чтобы  $R=0$  отвечало классически недостижимой области движения, в которой волновая функция  $\chi_K(R)$  очень мала. Оценки, касающиеся упрощения 1) см. в **Задаче 3.6** к настоящей главе.

Описанная модель называется моделью осциллятор Морзе – жесткий ротатор. В этой модели колебательно вращательные уровни энергии ядер

$$\mathcal{E}_{vK} = \varepsilon_K + \varepsilon_v. \quad (40)$$

Здесь

$$\varepsilon_K = B_e K(K+1), \quad (41)$$

– вращательная энергия ядер, где

$$B_e = \frac{\hbar^2}{2\mu R_e^2} \quad (42)$$

– так называемая вращательная постоянная, а  $\varepsilon_v$  – колебательная энергии ядер. Колебательные уровни энергии находятся как собственные значения уравнения

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + U_M(R) \right] \chi_v(R) = \varepsilon_v \chi_v(R) \quad (43)$$

с граничными условиями

$$\chi_v(R)|_{R \rightarrow \infty} \rightarrow 0. \quad (44)$$

Рассмотрим сначала ситуацию, когда отклонения от положения равновесия малы, и можно ограничиться разложением  $U_M(R)$  вблизи  $R_e$  по степеням  $R-R_e$  вплоть до членов  $\sim (R-R_e)^2$ :

$$\begin{aligned} U_M(R) &\approx U_{\text{harm}}(R) = -D_e + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2 U_M}{dR^2} \right|_{R=R_e} (R-R_e)^2 = \\ &= -D_e + \frac{\mu \omega_e^2}{2} (R-R_e)^2. \end{aligned} \quad (45)$$

Очевидно, что в этом приближении (его часто называют гармоническим) радиальное относительное движение ядер является гармоническим колебанием около положения равновесия с частотой

$$\omega_e = \sqrt{\frac{2\beta^2 D_e}{\mu}}. \quad (46)$$

Гармоническое приближение оказывается вполне удовлетворительным при описании слабо возбужденных колебательных состояний двухатомной молекулы, а модель, использующая это приближение вместе с введенным выше разделением колебательного и вращательного движений, называют моделью "гармонический осциллятор-жесткий ротатор".

Колебательные уровни энергии в модели гармонического осциллятора даются формулой

$$\varepsilon_{v,\text{harm}} = -D_e + \hbar \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right), \quad (47)$$

где колебательное квантовое число  $v$  принимает целые значения от 0 до  $\infty$ .

Выражение (46) для частоты колебаний через параметры потенциала Морзе позволяет провести оценку ее порядка величины. В самом деле, типичная энергия диссоциации  $D_e$  двухатомной молекулы имеет величину порядка 100 ккал/моль, характерный параметр протяженности межатомного потенциала  $\beta \sim 2 \text{ \AA}^{-1}$ , а типичная величина приведенной массы двух атомов  $\sim 10$ . Подставляя эти величины в (46) получаем, что  $\omega_e \sim 10^3 \text{ см}^{-1}$  (см. по этому поводу также **Задачу 3.2**)

В свою очередь, принимая во внимание, что характерное значение  $R_e \sim 1 \text{ \AA}$ , легко получить, что вращательная постоянная  $B_e \sim 1 \text{ см}^{-1}$ . Следует отметить, что именно такое большое различие между характерными частотами колебаний и вращений молекулы приводит к вполне удовлетворительной точности приближения жесткого ротатора. Оценка порядка величины поправок к этому приближению дана в **Задаче 3.6**.

Вернемся теперь к исходному потенциалу Морзе. Уравнение (43) с граничными условиями (44) решается точно и соответствующие уровни энергии имеют вид:

$$\varepsilon_v = -D_e + \hbar \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - \hbar \omega_e x_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2. \quad (48)$$

Входящая в (48) частота колебаний  $\omega_e$  дается формулой (46). Величина же  $x_e$  называется постоянной ангармонизма и следующим образом выражается через параметры потенциала Морзе:

$$x_e = \frac{\hbar \omega_e}{4D_e}. \quad (49)$$

Для принятых выше характерных параметров двухатомной молекулы  $x_e \sim 10^{-2}$ . Таким образом, ангармонизм молекулярных колебаний сравнительно слабо сказывается на величине колебательных уровней энергии при небольших  $v$ . Однако даже при малых  $v$  он приводит к одному очень важному физическому эффекту. Дело в том, что именно ангармонизмом колебаний обусловлено эффективное увеличение размера молекулы при увеличении ее энергии. Известно, что в гармоническом приближении коэффициент теплового расширения твердых тел оказывается равным нулю, что находится в полном противоречии с данными опыта.

По мере роста колебательного квантового числа  $v$  роль ангармонизма становится все более важной. Во-первых, частота переходов между соседними колебательными уровнями

$$\Omega_{v+1;v} = \frac{1}{\hbar} (\varepsilon_{v+1} - \varepsilon_v) = \omega_e [1 - 2x_e (v+1)] \quad (50)$$

уменьшается с ростом  $v$ , что, собственно, и соответствует термину "ангармонические колебания". Во-вторых, число связанных колебательных уровней в потенциале Морзе, в отличие от гармонического потенциала, конечно и равно примерно  $(2x_e)^{-1}$ , т.е. в соответствии с проведенными выше оценками порядка 100.

Итак, электронно-колебательно-вращательные состояния двухатомной молекулы вблизи положения равновесия довольно хорошо описываются набором имеющих ясный физический смысл квантовых чисел: электронных – конфигурация, терм; колебательных –  $v$ ; вращательных –  $K$ . Существенно, что для конкретных расчетов энергетических характеристик требуется знать потенциальную кривую  $U_p(R)$  молекулы в узкой области изменения  $R$  вблизи  $R_e$ . С точки зрения описания химической реакции подобная информация необходима для задания квантовых состояний реагентов и продуктов. Для описания же самой реакции необходимо знать поведение потенциальной поверхности в очень широкой области изменения координат ядер.

При этом оказывается, что модель движущихся независимо друг от друга в некотором эффективном потенциале электронов обычно оказывается совершенно не пригодной. Дело в том, что, например, в случае двухатомной молекулы эта модель, как правило, предсказывает совершенно не соответствующие действительности пределы диссоциации для рассматриваемых притягивающих потенциальных кривых. Аналогичные проблемы возникают и в случае многоатомных систем. Физическая причина этого дефекта модели молекулярных орбиталей для двухатомной системы состоит в следующем. Если электроны движутся независимо друг от друга, то существенную роль играют так называемые ионные конфигурации, отвечающие эффективному положительному заряду вблизи одного ядра и отрицательному вблизи другого. При больших  $R$  такие конфигурации вследствие межэлектронного отталкивания энергетически невыгодны, что приводит к существенному завышению электронной энергии и неправильным пределам диссоциации.

Однако очевидно, что правильное поведение поверхности потенциальной энергии при больших расстояниях между молекулами совершенно необходимо для хотя бы качественно правильного описания процесса химической перестройки при столкновении. Этому требованию удовлетворяет приближенный подход, с самого начала исключаяющий возможность появления нежелательных ионных конфигураций. Это метод Гайтлера – Лондона, в рамках которого на примере молекулы водорода удалось впервые правильно объяснить происхождение химической связи (*W.Heitler, F.London, 1927*). Несмотря на гигантский прогресс теории химической связи за прошедшие со времени выхода работы У. Гайтлера и Ф. Лондона 70 лет, следующие из нее качественные представления о природе взаимодействия атомов и молекул сохраняют свою актуальность, особенно при переходе к системам с химическими реакциями. Поэтому в следующей главе этот метод будет положен в основу обсуждения поверхностей потенциальной энергии систем, в которых возможна химическая реакция.



**Задачи.**

**Задача 3.1.** Оценить порядок величины спин-орбитального взаимодействия для электрона, движущегося в поле ядра с зарядом  $Ze$ .

**Решение.** Пусть среднее расстояние электрона от ядра равно  $r_0$ , а средняя скорость -  $v_0$ . Тогда в соответствии с соотношением неопределенностей

$$r_0 m_e v_0 \sim \hbar.$$

С другой стороны для кулоновского поля в силу теоремы вириала (см., например [10]) средняя кинетическая энергия  $\langle T \rangle$  равна средней потенциальной энергии  $\langle V_{\text{coul}}^{\text{en}} \rangle$  с обратным знаком. Поэтому

$$\frac{m_e v_0^2}{2} \sim \frac{Ze^2}{r_0}.$$

Из этих двух соотношений следует, что

$$v_0 \sim \frac{Ze^2}{\hbar}, \quad r_0 \sim \frac{\hbar^2}{m_e Ze^2}.$$

При движении частицы со скоростью  $v_0$  в постоянном электрическом поле электрическом поле  $E_0 \sim \frac{Ze}{r_0^2}$  на нее действует магнитное поле

$$H_0 \sim \frac{v_0}{c} E_0 \sim \frac{Ze}{r_0^2} \frac{v_0}{c}.$$

Среднее спин-орбитальное взаимодействие  $\langle V_{\text{rel}} \rangle$  есть взаимодействие собственного магнитного момента электрона, равного по модулю магнетону Бора  $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e c}$  с магнитным полем  $H_0$  -

$$|\langle V_{\text{rel}} \rangle| \sim H_0 \mu_B.$$

Учитывая приведенные выше выражения для  $H_0$  и  $\mu_B$ , а также соотношение между  $r_0$  и  $v_0$  оценку для  $\langle V_{\text{rel}} \rangle$  можно представить в виде:

$$|\langle V_{\text{rel}} \rangle| \sim |\langle V_{\text{coul}}^{\text{en}} \rangle| \frac{v_0^2}{c^2} \sim |\langle V_{\text{coul}}^{\text{en}} \rangle| (Z\alpha)^2,$$

аналогичном формуле (8).

**Задача 3.2.** Оценить относительный порядок величины электронной, колебательной и вращательной энергий двухатомной молекулы.

**Решение.** Пусть  $a$  – величина порядка линейных размеров молекулы (порядка  $1\text{Å}$ ). Тогда из соотношения неопределенности между импульсом и координатой следует, что импульс  $p_{\text{el}}$  валентного электрона, занимающего, весь объем молекулы, по порядку величины равен  $\hbar/a$ . Поэтому кинетическая, а, следовательно, и полная энергия валентного электрона

$$\mathcal{E}_{\text{el}} \sim \frac{\hbar^2}{m_e a^2}.$$

Для оценки колебательной энергии будем считать молекулу гармоническим осциллятором с коэффициентом упругости  $K$ . Порядок величины  $K$  можно оценить, заметив, что изменение энергии при колебании с амплитудой, близкой к  $a$ , будет порядка электронной энергии  $\mathcal{E}_{\text{el}}$ , так как при таком большом смещении ядер существенно искажается электронная волновая функция. Таким образом, поскольку  $K$  есть вторая производная от электронной энергии по расстоянию между ядрами, то

$$K \sim \frac{\mathcal{E}_{\text{el}}}{a^2}.$$

Имея в виду, что частота колебаний  $\omega = \sqrt{K/\mu}$ , где  $\mu$  – приведенная масса ядер, получим для энергии  $\mathcal{E}_{\text{vib}}$  слабо возбужденного колебания:

$$\mathcal{E}_{\text{vib}} \sim \hbar\omega \sim \frac{\hbar^2}{a^2\sqrt{m_e\mu}} \sim \sqrt{\frac{m_e}{\mu}} \mathcal{E}_{\text{el}}.$$

Наконец для оценки вращательной энергии заметим, что момент инерции молекулы по порядку величины равен  $\mu a^2$ . Поэтому при небольших вращательных возбуждениях, когда угловой момент молекулы  $\sim \hbar$ , вращательная энергия

$$\mathcal{E}_{\text{rot}} \sim \frac{\hbar^2}{\mu a^2} \sim \frac{m_e}{\mu} \mathcal{E}_{\text{el}}.$$

**Задача 3.3.** Оценить порядок величины неадиабатической связи в двухатомной молекуле.

В системе центра масс, связанных с ядрами, оператор кинетической энергии ядер  $T_n$  в уравнении Шредингера (4) имеет вид

$$T_n = -\frac{1}{2\mu} \vec{\nabla}^2,$$

где  $\vec{\nabla}$  – оператор градиента по координатам  $\vec{R}$ . Так что в этом случае совокупность ядерных

координат  $\mathbf{q} = \vec{R}$ . Система уравнений (12) для ядерных волновых функций  $\varphi_{pn}(\vec{R})$  выводится путем подстановки в уравнение Шредингера (4) функции вида (9) с последующим умножением слева на функции  $\Phi_{pe}^*$ , являющиеся решениями уравнений (10), и интегрированием по всем пространственным переменным электронов и суммированием по всем их спиновым

переменным. При этом для определяющих неадиабатическую связь величин  $C_{pp'}(\vec{R})$  получается следующее выражение:

$$C_{pp'}(\vec{R}) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left\{ \langle p | \vec{\nabla}^2 | p' \rangle + 2 \langle p | \vec{\nabla} | p' \rangle \cdot \vec{\nabla} \right\}.$$

По порядку величины

$$\langle p | \vec{\nabla} | p' \rangle \sim \frac{1}{a}, \quad \vec{\nabla}_\beta \varphi_{pn}(\vec{R}) \sim \frac{1}{\lambda_n} \varphi_{pn}(\vec{R}),$$

где  $a$  – введенный в предыдущей задаче характерный размер молекулы, а  $\lambda_n$  – длина волны относительного движения ядер. По порядку величины

$$\lambda_n \sim \frac{\hbar}{\sqrt{2\mu\mathcal{E}_{\text{vib}}}},$$

где  $\mathcal{E}_{\text{vib}}$  – оцененная в предыдущей задаче характерная колебательная энергия двухатомной молекулы. Используя эту оценку получаем, что

$$\frac{\lambda_n}{a} \sim \left(\frac{m_e}{\mu}\right)^{1/4} \ll 1.$$

Фактически именно величина  $\left(\frac{m_e}{\mu}\right)^{1/4}$  и является тем малым параметром, по которому

М.Борн и Р.Оппенгеймер производили разложение для получения адиабатического приближения. Из последней оценки следует, что основной вклад в неадиабатическую связь вносит

второе член в фигурных скобках в выражении для  $C_{pp'}(\vec{R})$ . При этом, имея в виду проведенные в этой и предыдущей задачах оценки получим, что

$$|C_{pp'}(\vec{R})\varphi_{p'n}(\vec{R})| \sim \frac{\hbar^2}{m_e a^2} \times \frac{m_e}{\mu} \times \frac{a}{\lambda_n} |\varphi_{p'n}(\vec{R})| \sim \mathcal{E}_{\text{el}} \left(\frac{m_e}{\mu}\right)^{3/4} |\varphi_{p'n}(\vec{R})|.$$

**Задача 3.4.** Наиболее низко лежащим термам молекулы кислорода отвечает конфигурация  $(1\sigma_g)^2 (1\sigma_u)^2 (2\sigma_g)^2 (2\sigma_u)^2 (1\pi_u)^4 (3\sigma_g)^2 (1\pi_g)^2$ . Определить, какие термы возникают из этой конфигурации и их относительное расположение.

**Решение.** Все оболочки, кроме  $1\pi_g$ , в указанной конфигурации заполнены. Поэтому полные спин и проекция орбитального углового момента на ось молекулы, отвечающие этим оболочкам, равны нулю. Для  $\sigma$ -оболочек это очевидно. Для двукратно вырожденного одноэлектронного уровня  $1\pi_u$  это вытекает из следующих соображений. Всего на этом уровне находятся 4 электрона. При этом в силу принципа Паули в одноэлектронном состоянии, отвечающем определенному направлению вращения электрона вокруг оси находятся два электрона с противоположными спинами (суммарный спин пары – нуль). В то же время и состояние с противоположным направлением вращения электрона вокруг оси молекулы заполнено двумя электронами. В результате орбитальные угловые моменты электронов компенсируют друг друга, и полная проекция орбитального углового момента этих четырех электронов на ось молекулы оказывается равной нулю. Поскольку на всех оболочках, отвечающих и четным и нечетным МО, имеется четное число электронов, то полная многоэлектронная волновая функция четна. Осталось определить допустимые значения  $S$  и  $\Lambda$  для двух электронов на двукратно вырожденном уровне  $1\pi_g$ . Здесь возможны следующие варианты:

1. Два электрона с противоположными спинами находятся в состоянии с проекцией орбитального углового момента на ось молекулы либо  $+1$  либо  $-1$ . Суммарные проекции орбитального углового момента на ось для соответствующих вырожденных состояний равны  $+2$  и  $-2$ . Очевидно, этот вариант заполнения одноэлектронных состояний соответствует терму  ${}^1\Delta_g$ .

2. Два электрона с противоположными спинами находятся в состояниях с противоположными направлениями проекций орбитального углового момента на ось. Этот вариант соответствует терму  ${}^1\Sigma_g$ .

3. Два электрона с параллельными спинами находятся в состояниях с противоположными направлениями проекций орбитального углового момента на ось. Этот вариант соответствует терму  ${}^3\Sigma_g$ .

В соответствии с правилами Гунда наименьшую энергию имеет терм  ${}^3\Sigma_g$ . Следующим идет терм  ${}^1\Delta_g$ , а наибольшую энергию имеет терм  ${}^1\Sigma_g$ . Обязанные электронной корреляции расщепления между термами имеют величину порядка 1 эВ. Следует отметить, что не требующее никаких явных расчетов предсказание триплетного основного состояния молекулы кислорода явилось одним из первых ярких успехов применения квантовой механики в химии (*J. Lennard – Jones, 1929*).

**Задача 3.5.** Частота колебаний  $\omega_e(\text{H}_2)$  молекулы  $\text{H}_2$  в основном электронном состоянии равна  $4401 \text{ см}^{-1}$ . Найти частоту колебаний  $\omega_e(\text{HD})$  молекулы  $\text{HD}$  ( $\text{D}$  – атом дейтерия).

**Решение.** Частота колебаний двухатомной молекулы

$$\omega_e = \sqrt{\frac{K}{\mu}},$$

где силовая постоянная  $K$  определяется только свойствами электронного состояния и не зависит от изотопного состава молекулы. В частности для потенциала Морзе  $K = 2\beta^2 D_e$ . Поэтому

$$\omega_e(\text{HD}) = \sqrt{\frac{\mu(\text{H}_2)}{\mu(\text{HD})}} \omega_e(\text{H}_2) = \sqrt{\frac{3}{4}} \omega_e(\text{H}_2) = 3811,4 \text{ см}^{-1}.$$

**Задача 3.6.** Оценить поправку к колебательно-вращательным уровням энергии двухатомной молекулы, обязанную отклонению от приближения жесткого ротатора. Колебания считать гармоническими.

**Решение.** Поправка к приближению жесткого ротатора обязана зависимости центробежного потенциала  $U_{cf}(R)$  (24) от  $R$ . При выполняющемся для слабо возбужденных колебательных состояний неравенстве

$$\frac{|R-R_e|}{R_e} \ll 1$$

можно разложить  $U_{cf}(R)$  по степеням  $\frac{R-R_e}{R_e}$ , ограничившись тремя первыми членами:

$$U_{cf}(R) \cong \frac{\hbar^2 K(K+1)}{2\mu R_e^2} \left\{ 1 - 2 \frac{R-R_e}{R_e} + 3 \frac{(R-R_e)^2}{R_e^2} \right\}.$$

В заданном колебательном состоянии  $|v\rangle$  вращательная энергия равна  $U_{cf}(R)$ , усредненному по этому состоянию:

$$\mathcal{E}_{rot} = \langle v | U_{cf}(R) | v \rangle = \varepsilon_K \left\{ 1 + 3 \frac{\langle v | (R-R_e)^2 | v \rangle}{R_e^2} \right\}.$$

При получении последней формулы было учтено, что среднее значение координаты  $(R - R_e)$  молекулярного гармонического осциллятора в любом квантовом состоянии  $|v\rangle$  равно нулю. Первый член в фигурных скобках соответствует вращательной энергии жесткого ротатора. Поправка  $\delta\varepsilon_{vK}$  на нежесткость ротатора описывается вторым членом. Принимая во внимание, что для гармонического осциллятора средний квадрат его координаты дается выражением:

$$\langle v | (R-R_e)^2 | v \rangle = \frac{\hbar}{\mu\omega_e} \left( v + \frac{1}{2} \right),$$

получим, что

$$\delta\varepsilon_{vK} = 6K(K+1) \left( v + \frac{1}{2} \right) B_e \eta_e,$$

где

$$\eta_e = \frac{\hbar}{2\mu\omega_e R_e^2}$$

есть отношение квадрата амплитуды колебаний молекулы в основном колебательном состоянии (нулевых колебаний) к квадрату равновесного расстояния. Для типичных молекул  $\eta_e \sim 10^{-2}$ .

## Глава 4. Поверхности потенциальной энергии для систем, в которых имеет место химическая реакция

### 4.1. Приближение Гайтлера – Лондона

В своем рассмотрении химической связи в молекуле  $H_2$  У. Гайтлер и Ф. Лондон исходили из предположения, что распределение электронной плотности атомов мало меняется при переходе от изолированных атомов к молекуле. Конкретно это предположение означает, что если сближаются два атома водорода в основных  $1s$ -состояниях (см. Приложение II), то в качестве волновой функции системы двух атомов при всех межъядерных расстояниях  $R$  можно взять две различные антисимметричные относительно перестановок пространственных и спиновых координат электронов волновые функции

$${}^3\Phi_{HL}(\vec{r}_1, \vec{\sigma}_1, \vec{r}_2, \vec{\sigma}_2) = N_3 \left[ \psi_{1sA}(\vec{r}_1) \psi_{1sB}(\vec{r}_2) - \psi_{1sB}(\vec{r}_1) \psi_{1sA}(\vec{r}_2) \right] \times \quad (1)$$

$${}^1\Phi_{HL}(\vec{r}_1, \vec{\sigma}_1, \vec{r}_2, \vec{\sigma}_2) = N_1 \left[ \psi_{1sA}(\vec{r}_1) \psi_{1sB}(\vec{r}_2) + \psi_{1sB}(\vec{r}_1) \psi_{1sA}(\vec{r}_2) \right] \times \quad (2)$$

$$\times \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_{1/2}(\sigma_1) \chi_{-1/2}(\sigma_2) - \chi_{1/2}(\sigma_2) \chi_{-1/2}(\sigma_1)].$$

Здесь  $\vec{r}_1, \vec{r}_2$  – координаты электронов  $e_1$  и  $e_2$  в системе координат, начало которой расположено посередине между ядрами атомов – протонами  $p_A$  и  $p_B$ , ось  $z$  направлена по оси молекулы (см. рис.4.1),

$$\psi_{1sA}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{1}{a_0} r_A\right), \quad (3)$$

$$\psi_{1sB}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{1}{a_0} r_B\right), \quad (4)$$

–  $1s$ -орбитали атома  $H$  (см. Приложение II), локализованные на  $p_A$  и  $p_B$  соответственно,  $a_0 = 0.529 \text{ \AA}$  – боровский радиус (см. Приложение I),

$$\vec{r}_A = \vec{r} + \frac{\vec{R}}{2}, \quad (5)$$

$$\vec{r}_B = \vec{r} - \frac{\vec{R}}{2}, \quad (6)$$

$\chi_{1/2}(\sigma), \chi_{-1/2}(\sigma)$  – спиновые волновые функции, отвечающие значениям проекции электронного спинового углового момента на ось  $z$ , равным  $1/2$  и  $-1/2$  соответственно;  $N_3, N_1$  – нормировочные коэффициенты. Для последних можно получить, учитывая, что спиновые части функций  ${}^3\Phi_{HL}$  и  ${}^1\Phi_{HL}$  нормированы, следующие выражения:

$$N_3 = \frac{1}{\sqrt{2(1 - S_{AB}^2)}}, \quad (7a)$$

$$N_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S_{AB}^2)}}, \tag{76}$$

где

$$S_{AB} = \int d^3r \psi_{1sA}(\vec{r})\psi_{1sB}(\vec{r}) = \exp\left(-\frac{R}{a_0}\right) \left[1 + \frac{R}{a_0} + \frac{1}{3}\left(\frac{R}{a_0}\right)^2\right] \tag{8}$$

– так называемый интеграл перекрытия.

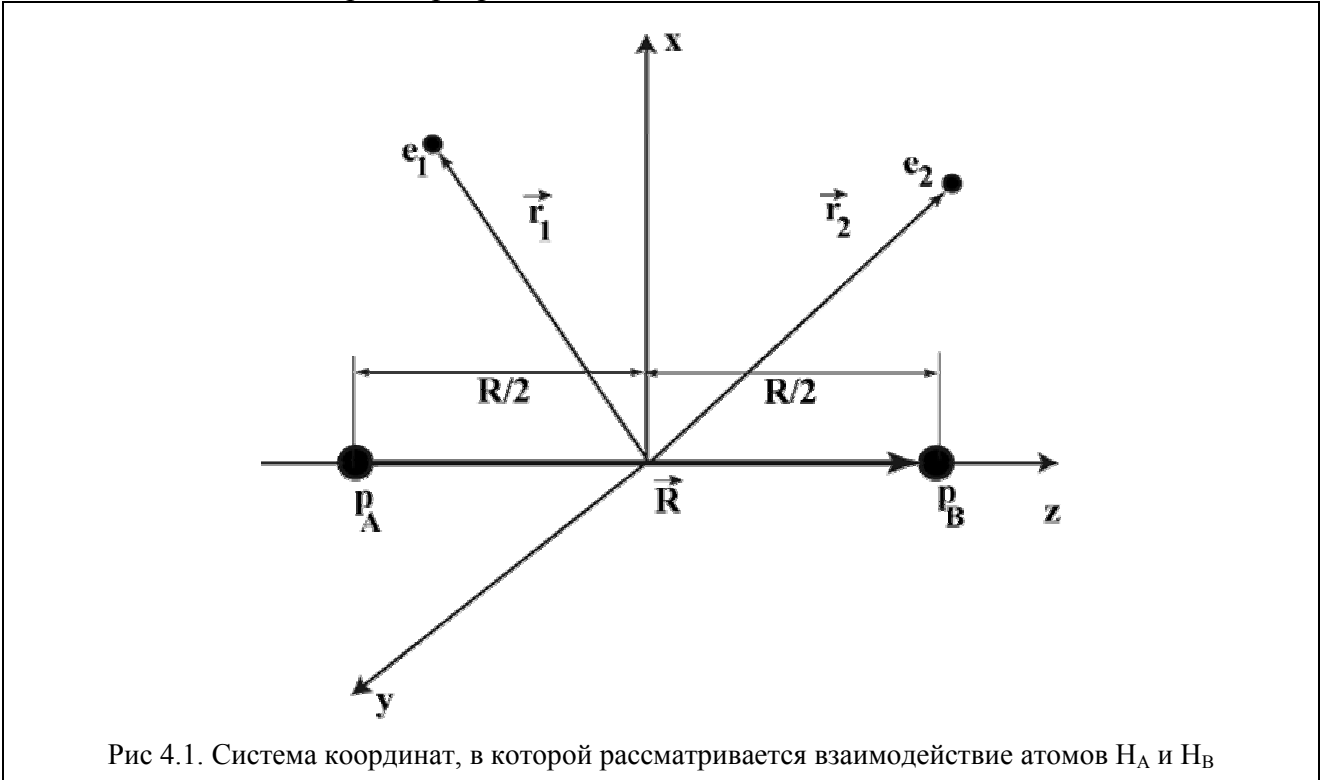


Рис 4.1. Система координат, в которой рассматривается взаимодействие атомов  $H_A$  и  $H_B$

Волновая функция  ${}^3\Phi_{HL}$  отвечает полному спину  $S=1$  (мультиплетности, равной 3), а  ${}^1\Phi_{HL}$  – полному спину  $S=0$  (мультиплетности, равной 1). При этом в  ${}^3\Phi_{HL}$  координатная часть антисимметрична относительно перестановки пространственных координат электронов, а спиновая симметрична относительно перестановки их спиновых координат. В функции  ${}^1\Phi_{HL}$  все наоборот – пространственная часть симметрична, а спиновая антисимметрична. Отметим, что равному единице спину помимо приведенной функции, соответствующей равной  $\hbar$  проекции спина на ось  $z$ , отвечают еще две функции, соответствующие проекциям 0 и  $-\hbar$ . Пространственные части у этих функций те же, что и у функции (1). Поэтому, поскольку электронный гамильтониан не зависит от спиновых переменных электронов, эти функции отвечают тем же значениям полной электронной энергии, что и функция (1).

В соответствии с правилами квантовой механики электронные энергии  ${}^1U_{HL}(R)$  и  ${}^3U_{HL}(R)$  в синглетном и триплетном состояниях получаются как средние значения электронного гамильтониана  $H_{el}$  по соответствующим гайтлер-лондоновским функциям (1) и (2). Представим  $H_{el}$  в виде

$$H_{el} = H_{elA} + H_{elB} + V_{AB}, \tag{9}$$

где

$$H_{elA} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{e^2}{r_{1A}}, \quad H_{elB} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 - \frac{e^2}{r_{2B}} \tag{10}$$

– гамильтонианы водородных атомов  $H_A$  и  $H_B$ , которым принадлежат электроны  $e_1$  и  $e_2$  соответственно, а

$$V_{AB} = e^2 \left( \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{1B}} - \frac{1}{r_{2A}} + \frac{1}{R} \right) \quad (11)$$

– кулоновское взаимодействие между этими атомами водорода ( $r_{12}$  – расстояние между электронами). Тогда

$$\begin{aligned} {}^{2S+1}U_{HL}(R) = \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \int \int d^3 r_1 d^3 r_2 {}^{2S+1}\Phi_{HL}(\vec{r}_1 \sigma_1, \vec{r}_2 \sigma_2) * [H_{e1A} + H_{e1B} + \\ + V_{AB}] {}^{2S+1}\Phi_{HL}(\vec{r}_1 \sigma_1, \vec{r}_2 \sigma_2) = 2 \varepsilon_{1s} + \frac{Q_{AB}(R) + (-1)^S J_{AB}(R)}{1 + (-1)^S S_{AB}^2}. \end{aligned} \quad (12)$$

Здесь  $\varepsilon_{1s}$  – электронная энергия атома H в основном состоянии,

$$Q_{AB}(R) = \int \int d^3 r_1 d^3 r_2 \psi_{1sA}^2(\vec{r}_1) V_{AB} \psi_{1sB}^2(\vec{r}_2) \quad (13)$$

– так называемый кулоновский интеграл,

$$J_{AB}(R) = \int \int d^3 r_1 d^3 r_2 \psi_{1sA}(\vec{r}_1) \psi_{1sB}(\vec{r}_2) V_{AB} \psi_{1sA}(\vec{r}_2) \psi_{1sB}(\vec{r}_1) \quad (14)$$

– так называемый обменный интеграл. При получении выражения (12) было использовано то обстоятельство, что

$$H_{e1A} \psi_{1sA}(\vec{r}_1) = \varepsilon_{1s} \psi_{1sA}(\vec{r}_1); \quad H_{e1B} \psi_{1sB}(\vec{r}_2) = \varepsilon_{1s} \psi_{1sB}(\vec{r}_2). \quad (15)$$

Кулоновский интеграл  $Q_{AB}(R)$  описывает классическое кулоновское взаимодействие водородных атомов A и B в основных электронных состояниях. Обменный интеграл  $J_{AB}(R)$  появился в выражении для электронной энергии в результате учета тождественности электронов (антисимметризации электронной волновой функции). Для кулоновского и обменного интегралов можно получить аналитические выражения через известные функции (*Y. Sugiura, 1927*). Эти выражения довольно громоздки и не будут здесь приводиться. Отметим только, что при межъядерных расстояниях  $0.6 < R < 2 \text{ \AA}$  имеют место следующие соотношения:

$$\begin{aligned} Q_{AB}(R) < 0; \quad J_{AB}(R) < 0; \quad J_{AB}(R) \approx (5 \div 6) Q_{AB}(R); \\ Q_{AB}(R), J_{AB}(R) \sim \exp\left(-\frac{2R}{a_0}\right). \end{aligned} \quad (16)$$

Из (12) и (16) следует, что синглетному состоянию  $H_2$  отвечает притягивающая потенциальная кривая, а триплетному – отталкивательная (см. рис. 4.2). Это, как и отмеченное в предыдущей Главе отталкивание между замкнутыми электронными оболочками, является следствием принципа Паули. Дело в том, что для эффективного притяжения между положительными ядрами необходимо, чтобы отрицательные электроны находились в основном между ядрами и "стягивали" их. Для симметричной относительно перестановок электронов координатной части волновой функции  ${}^1\Phi_{HL}(\vec{r}_1 \sigma_1, \vec{r}_2 \sigma_2)$  это действительно так. Для триплетного же состояния, которому отвечает антисимметричная относительно перестановок электронов координатная часть волновой функции, вероятность того, что оба электрона находят-

ся близко друг к другу в области, где  $r_1 \cong r_2 \cong 0$ , близка к нулю. Электроны в этом случае локализованы преимущественно вне ядер и "растягивают" их.

На рис.4.2. приведены рассчитанные в приближении Гайтлера – Лондона потенциальные кривые синглетного и триплетного состояний  $H_2$  вместе с экспериментальной потенциальной кривой основного синглетного состояния этой молекулы. Что касается количественных характеристик, то здесь согласие неважное – эксперимент дает [13], что энергия диссоциации  $D_e=4.751$  эВ, а равновесное межъядерное расстояние  $R_e=0.741\text{Å}$ , а расчет в приближении Гайтлера – Лондона –  $D_e=3.156$  эВ,  $R_e = 0.869\text{Å}$ . Однако приведенный простейший расчет дает качественно правильное описание механизма возникновения ковалентной химической связи. В частности, именно отмеченным выше обязанным принципу Паули свойством спинов – определять характер распределения электронной плотности в области между ядрами, обусловлена корреляция валентных свойств атомов с наличием в них неспаренных спинов.

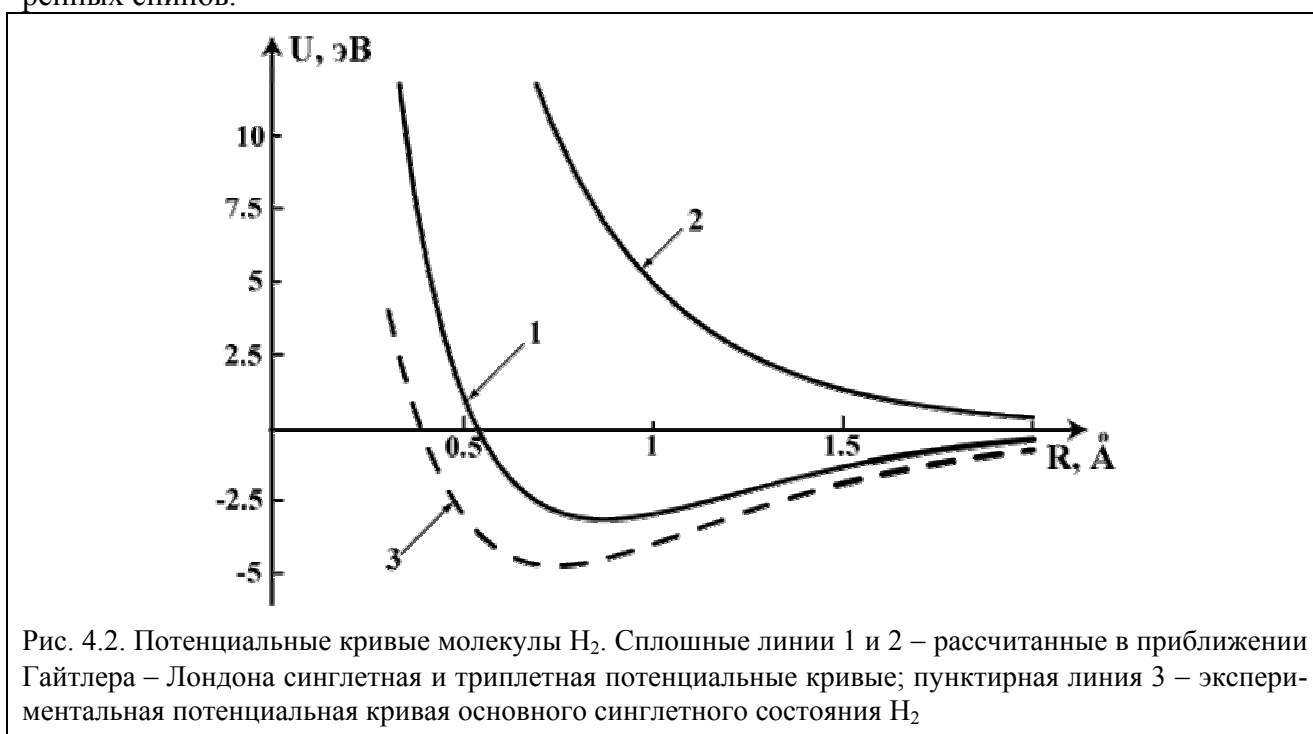


Рис. 4.2. Потенциальные кривые молекулы  $H_2$ . Сплошные линии 1 и 2 – рассчитанные в приближении Гайтлера – Лондона синглетная и триплетная потенциальные кривые; пунктирная линия 3 – экспериментальная потенциальная кривая основного синглетного состояния  $H_2$

Качественно правильные результаты получаются и в более грубом, но зато позволяющем сделать красивое обобщение теории Гайтлера – Лондона, приближении. Оно состоит в пренебрежении интегралами перекрытия в знаменателе формулы (12). В этом приближении термы  $^{2S+1}U_{HLZO}(R)$  (ZO – zero overlap) имеют вид

$$^{2S+1}U_{HLZO}(R) = 2 \epsilon_{1s} + Q_{AB}(R) + (-1)^S J_{AB}(R), \tag{17}$$

т.е. от полного спина зависит только вклад обменного взаимодействия.

Формулу (17) можно трактовать в том смысле, что взаимодействие двух атомов H в основных электронных состояниях зависит не только от расстояния между ними, но и от их спинов, и описывается оператором (его называют спиновым гамильтонианом)

$$\hat{H}_{spAB} = 2 \epsilon_{1s} + Q_{AB}(R) - \frac{1}{2} (1 + 4s_A \vec{s}_B) J_{AB}(R), \tag{18}$$

где  $s_A, s_B$  – операторы спинов атомов  $H_A$  и  $H_B$ . Оператор  $\hat{H}_{spAB}$  – это матрица  $4 \times 4$  в базисе четырех произведений спиновых функций:  $\chi_{1/2}(\sigma_A)\chi_{1/2}(\sigma_B), \chi_{1/2}(\sigma_A)\chi_{-1/2}(\sigma_B), \chi_{-1/2}(\sigma_A)\chi_{1/2}(\sigma_B), \chi_{-1/2}(\sigma_A)\chi_{-1/2}(\sigma_B)$ ,



$\chi_{-1/2}(\sigma_A)\chi_{-1/2}(\sigma_B)$ . Электронные потенциальные кривые являются собственными значениями этой матрицы. Можно показать (см. **Задачу 4.1**), что диагонализация осуществляется переходом к линейным комбинациям приведенных произведений спиновых волновых функций атомов, отвечающим определенным значениям  $-1$  и  $0$ , полного спина  $S$  пары атомов. При этом собственные значения даются формулой (17).

Оказывается, что представление о спиновом гамильтониане можно обобщить и на случай взаимодействия нескольких частиц. Именно, пусть имеются  $N_p$  частиц (атомов или молекул) внешняя валентная орбиталь которых отвечает невырожденному одноэлектронному уровню энергии, причем на внешних оболочках  $N_o$  частиц локализовано по одному электрону, а внешние оболочки  $N_c$  частиц замкнуты (на них находятся по два электрона с нулевым полным спином). Тогда, если принять следующие предположения:

- взаимодействие между частицами слабо искажает их валентные орбитали;
- при нормировке электронных волновых функций можно пренебречь перекрытием орбиталей, локализованных на разных частицах;
- можно пренебречь обменным взаимодействием, отвечающим обмену более чем двумя электронами между частицами;
- можно пренебречь взаимодействиями, в которых принимают участие электроны внутренних оболочек,

то нахождение электронных уровней энергии системы можно свести к задаче диагонализации следующего спинового гамильтониана :

$$\hat{H}_{sp} = \mathcal{E}_0 + \sum_{i < j}^{N_o} [Q_{ij} - \frac{1}{2}(1 + 4 \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j) J_{ij}] + \sum_j^{N_o} \sum_\gamma^{N_c} [2 Q_{j\gamma} - J_{j\gamma}] + \sum_{\gamma < \delta}^{N_c} [4 Q_{\gamma\delta} - 2J_{\gamma\delta}]. \quad (19)$$

Здесь  $\mathcal{E}_0$  – электронная энергия невзаимодействующих системы частиц;  $i, j$  нумеруют частицы с одним электроном на валентной орбитали;  $\gamma, \delta$  – частицы с двумя электронами на валентной орбитали. Двухэлектронные кулоновские  $Q$  и обменные  $J$  интегралы зависят в случае молекул не только от расстояния между ними, но и от их взаимной ориентации. Интересно отметить, что спиновый гамильтониан (19) был предложен В. Гейзенбергом (*W. Heisenberg, 1928*) для описания явления ферромагнетизма и интенсивно исследуется теоретиками вплоть до настоящего времени.

Поскольку обменные интегралы отрицательны и, как отмечалось выше, по модулю превышают кулоновские, то из формулы (19) сразу следует тот отмеченный уже в предыдущей главе факт, что две частицы, хотя бы одна из которых имеет заполненную внешнюю оболочку, отталкиваются. Это правило, как показывают более детальные исследования, справедливо и в более общих случаях, когда валентная орбиталь отвечает вырожденному одноэлектронному уровню энергии. Указанное, следующее из принципа Паули, свойство межмолекулярных взаимодействий имеет большое число следствий, таких, например, как химическая инертность благородных газов, несжимаемость жидкостей. Это же свойство, как будет видно из рассмотрения в следующем разделе, лежит в основе возникновения потенциального барьера для химического превращения.

#### 4.2. Происхождение потенциального барьера – формула Лондона для системы трех атомов водорода

Основные представления атомной физики можно понять уже на примере атома водорода, а молекулярной – на примере молекулы  $H_2$ . Для химической кинетики подобным эталонным служит реакция



Скорость этой реакции можно измерить, воспользовавшись тем, что протоны, как и электроны, имеют спин, равный 1/2, и подчиняются правилу запрета Паули. В Главе 6 об этом будет рассказано подробнее. Так что не удивительно, что именно для реакции (20) была впервые построена реалистичная (хотя и очень приближенная) поверхность потенциальной энергии (F.London, 1929). Это позволило понять физическую природу возникновения потенциального барьера на поверхности потенциальной энергии системы, в которой возможно химическое превращение.

Поверхность потенциальной энергии трехатомной системы А-В-С зависит, очевидно, от трех расстояний R<sub>AB</sub>, R<sub>BC</sub> и R<sub>AC</sub> между ядрами соответствующих атомов. В случае взаимодействия атома водорода H<sub>A</sub> в основном состоянии с молекулой H<sub>B</sub>-H<sub>C</sub> в основном электронном состоянии <sup>1</sup>Σ<sub>g</sub> необходимо при каждом наборе значений R<sub>AB</sub>, R<sub>BC</sub> и R<sub>AC</sub> найти самое низкое собственное значение следующего уравнения Шредингера для системы трех электронов e<sub>1</sub>, e<sub>2</sub>, e<sub>3</sub> в поле трех протонов p<sub>A</sub>, p<sub>B</sub>, p<sub>C</sub> :

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{el} \Phi_n(\vec{r}_1 \sigma_1, \vec{r}_2 \sigma_2, \vec{r}_3 \sigma_3; R_{AB}, R_{BC}, R_{AC}) = \\ = U_n(R_{AB}, R_{BC}, R_{AC}) \Phi_n(\vec{r}_1 \sigma_1, \vec{r}_2 \sigma_2, \vec{r}_3 \sigma_3; R_{AB}, R_{BC}, R_{AC}), \end{aligned} \quad (21)$$

где

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_3^2 + \sum_{i < j}^3 \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^3 \left( \frac{e^2}{r_{iA}} + \frac{e^2}{r_{iB}} + \frac{e^2}{r_{iC}} \right) + \\ + \frac{e^2}{R_{AB}} + \frac{e^2}{R_{BC}} + \frac{e^2}{R_{AC}}, \end{aligned} \quad (22)$$

$$r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|; \quad r_{i\gamma} = |\vec{r}_i - \vec{R}_\gamma|, \quad \gamma = A, B, C. \quad (23)$$

Входящие в это уравнение переменные определены на рис.4.3.

Описанная задача очень сложна и получить поверхность потенциальной энергии для реакции с так называемой кинетической точностью (погрешность в высоте потенциального барьера не больше 1 ккал/моль) удалось только в середине семидесятых годов, когда уже имелись достаточно мощные ЭВМ. Однако качественно разумные результаты можно получить в довольно простом приближении. Это приближение вводится следующим образом.

В начале процесса сближения атома H<sub>A</sub> в основном электронном состоянии 1s и молекулы H<sub>B</sub>H<sub>C</sub> в основном электронном состоянии <sup>1</sup>Σ<sub>g</sub> можно считать, что взаимодействие между ними слабо и не искажает электронных волновых функций частиц. Этому соответствует электронная волновая функция трехатомной системы следующего вида:

$$\begin{aligned} \Phi_i(\vec{r}_1 \sigma_1, \vec{r}_2 \sigma_2, \vec{r}_3 \sigma_3; R_{AB}, R_{BC}, R_{AC}) = \\ = N_i \hat{A} \phi_A(\vec{r}_1 \sigma_1) {}^1\Phi_{BC}(\vec{r}_2 \sigma_2, \vec{r}_3 \sigma_3, R_{BC}). \end{aligned} \quad (24)$$

Здесь N<sub>i</sub> – нормировочный коэффициент,

$$\phi_A(\vec{r}_1 \sigma_1) = \psi_{1sA}(\vec{r}_1) \chi(\sigma_1), \quad (25)$$

χ(σ<sub>1</sub>) – спиновая волновая функция электрона e<sub>1</sub>; ψ<sub>1sA</sub>( $\vec{r}_1$ ) – водородная 1s-орбиталь, локализованная на атоме H<sub>A</sub>; <sup>1</sup>Φ<sub>BC</sub>( $\vec{r}_2 \sigma_2, \vec{r}_3 \sigma_3, R_{BC}$ ) – волновая функция молекулы H<sub>B</sub>H<sub>C</sub> в ос-

новном электронном состоянии. Наконец  $\hat{A}$  – оператор антисимметризации, которая необходима, чтобы волновая функция трех электронов удовлетворяла принципу Паули – меняла знак при перестановке пространственных и спиновых координат любых двух электронов.

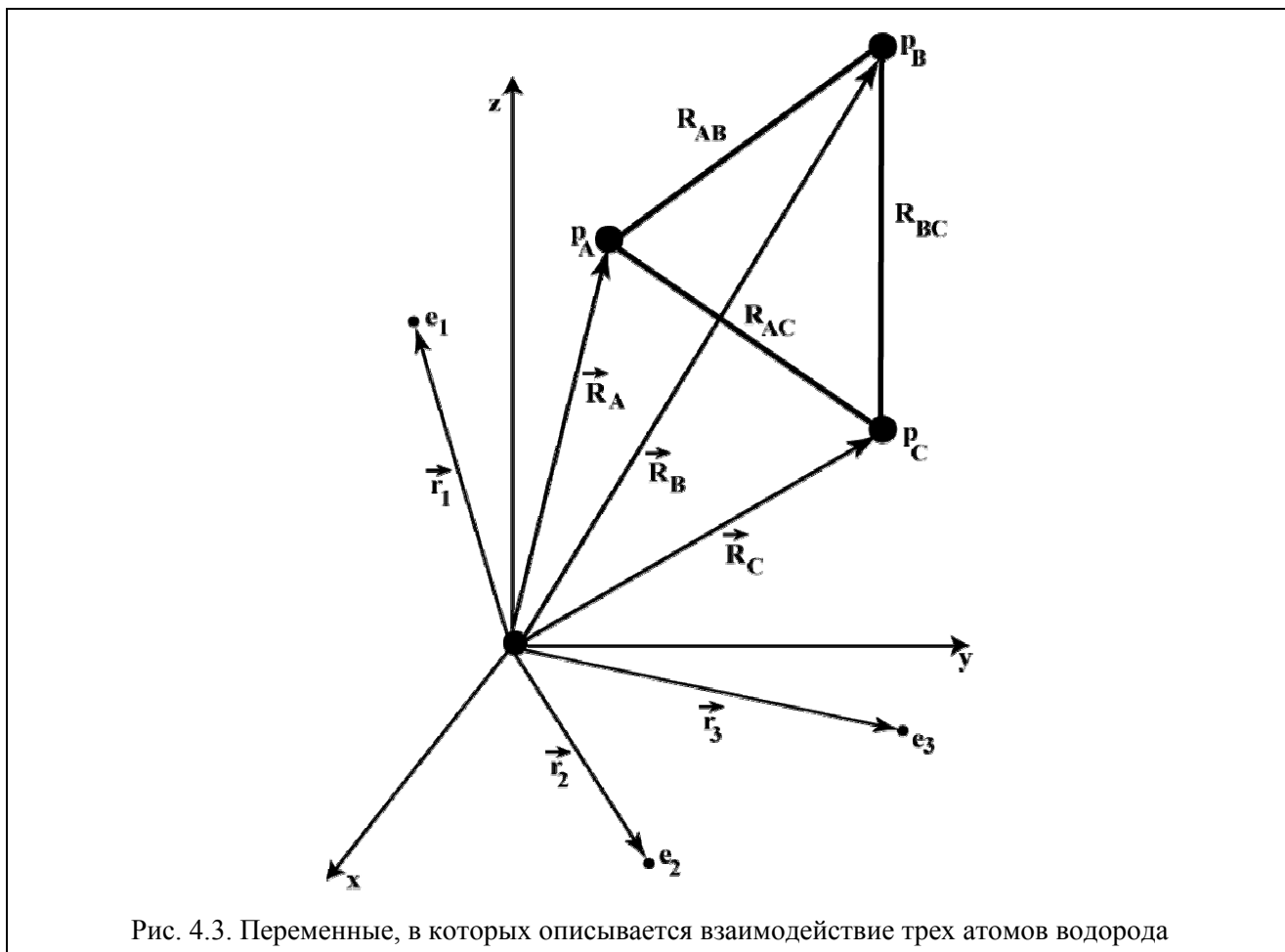


Рис. 4.3. Переменные, в которых описывается взаимодействие трех атомов водорода

В случае двухэлектронной системы – молекулы  $H_B H_C$  оператор  $\hat{A}$  действует следующим образом:

$$\hat{A} \phi_B(\vec{r}_2 \ \sigma_2) \phi_C(\vec{r}_3 \ \sigma_3) = \phi_B(\vec{r}_2 \ \sigma_2) \phi_C(\vec{r}_3 \ \sigma_3) - \phi_B(\vec{r}_3 \ \sigma_3) \phi_C(\vec{r}_2 \ \sigma_2). \quad (26)$$

Совершенно аналогично после реакции, когда продукты – атом  $H_C$  в основном электронном состоянии  $1s$  и молекула  $H_A H_B$  в основном электронном состоянии  $^1\Sigma_g$  разлетелись уже достаточно далеко, их электронную волновую функцию можно представить в виде:

$$\begin{aligned} & \Phi_f(\vec{r}_1 \ \sigma_1, \vec{r}_2 \ \sigma_2, \vec{r}_3 \ \sigma_3; R_{AB}, R_{BC}, R_{AC}) = \\ & = N_f \hat{A} \phi_{AB}(\vec{r}_1 \ \sigma_1, \vec{r}_2 \ \sigma_2, R_{AB}) \phi_C(\vec{r}_3 \ \sigma_3). \end{aligned} \quad (27)$$

Для прояснения физического смысла волновых функций  $\Phi_i$  и  $\Phi_f$  рассмотрим следующую ситуацию. Пусть все три атома находятся на одной прямой и межъядерные расстояния в молекуле-реагенте  $H_{BC}$  и молекуле-продукте  $H_{AB}$  одинаковы и равны  $R_0$  (см. рис.4.4). Электронной волновой функции  $\Phi_i$  начальной конфигурации атомов отвечает электронная энергия

$$U_i(R_{AB}) = \langle \Phi_i | \mathbf{H}_{el} | \Phi_i \rangle. \quad (28a)$$

Здесь  $\langle \Phi_i | \mathbf{H}_{el} | \Phi_i \rangle$  – среднее значение электронной энергии в электронном состоянии, описываемом волновой функцией  $\Phi_i$ . Поскольку основное электронное состояние  $H_2$  имеет замкнутую электронную оболочку, то, как отмечалось выше, принцип Паули приводит к тому, что  $U_i(R_{AB})$  растет по мере уменьшения  $R_{AB}$ . При  $R_{AB} \rightarrow \infty$  функция  $U_i(R_{AB})$  очевидно стремится к электронной энергии невзаимодействующих атома и молекулы. Аналогично при фиксированном  $R_{AB}=R_0$  и достаточно больших  $R_{BC}$  в конечной конфигурации система описывается электронной волновой функцией  $\Phi_f$ , которой отвечает электронная энергия

$$U_f(R_{BC}) = \langle \Phi_f | \mathbf{H}_{el} | \Phi_f \rangle, \tag{286}$$

которая растет по мере уменьшения  $R_{BC}$ .

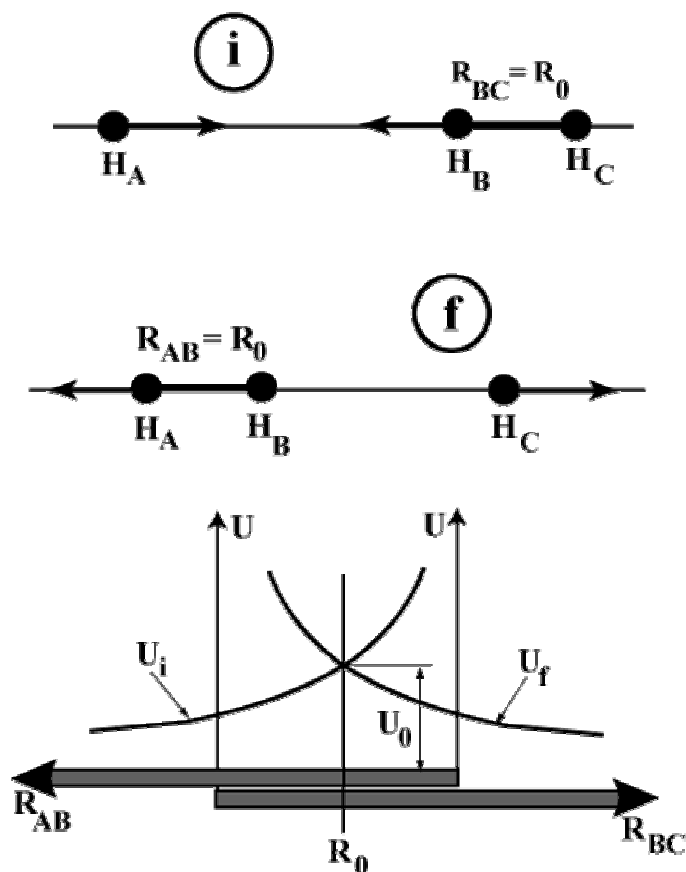


Рис. 4.4. Отталкивание между атомом и молекулой водорода в начальной и конечной конфигурациях атомов

При  $R_{AB} = R_{BC} = R_0$  начальная и конечная конфигурации системы совпадают. Поэтому  $U_i(R_0) = U_f(R_0)$  – потенциальные кривые, отвечающие начальной и конечной конфигурациям, пересекаются. Показанная на рис.4.4 величина  $U_0$  и есть (в некотором приближении) высота потенциального барьера для рассматриваемой химической реакции.

Очевидно, что получившаяся ведущая от реагентов к продуктам потенциальная поверхность с углом очень неточна. Но рассмотренный в *Разделе 3.2* предыдущей главы пример взаимодействия ионного и ковалентного термов галоидов щелочных металлов демонстрирует, что надо делать в случае пересечения потенциальных поверхностей, полученных в каком-то приближении. Для уточнения потенциальных поверхностей и соответствующих электронных волновых функций следует представить уточненную адиабатическую волновую функцию в виде линейной комбинации исходных диабатических волновых функций, рассчитать недиагональный матричный элемент электронного гамильтониана между диаба-

тическими функциями и решить возникающую задачу на собственные значения матрицы  $2 \times 2$  электронного гамильтониана. В рассматриваемом случае уточненная электронная волновая функция  $\Phi_a$  ищется в виде:

$$\Phi_a = a_i \Phi_i + a_f \Phi_f. \tag{29}$$

Эта функция удовлетворяет уравнению Шредингера в базисе функций  $\Phi_i$  и  $\Phi_f$ :

$$\mathbf{H}_{el} \Phi_a = U_a \Phi_a \tag{30}$$

Подставляя в (30) волновую функцию  $\Phi_a$  в виде (29), умножая слева попеременно на  $\Phi_i^*$  и  $\Phi_f^*$ , интегрируя по пространственным электронным переменным и суммируя по их спиновым переменным и требуя разрешимости получающейся системы из двух однородных линейных уравнений (сравни с рассмотрением в *Разделе 3.2*), приходим к следующему квадратному уравнению, определяющему потенциальные поверхности:

$$\text{Det} \begin{pmatrix} U_i - U_a & \langle i | \mathbf{H}_{el} | f \rangle - U_a \langle i | f \rangle \\ \langle i | \mathbf{H}_{el} | f \rangle^* - U_a \langle i | f \rangle^* & U_f - U_a \end{pmatrix} = 0. \tag{31}$$

Уравнение (31) отличается от уравнения (3.24) тем, что вследствие неортогональности диабатических волновых функций  $\Phi_i$  и  $\Phi_f$  в него входит их интеграл перекрытия

$$\langle i | f \rangle = \sum_{\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3} \iiint d^3 r_1 d^3 r_2 d^3 r_3 \Phi_i^* \Phi_f. \tag{32}$$

Для того чтобы получить достаточно простое явное выражение для потенциальных поверхностей рассматриваемой системы даже в определенном выше довольно грубом приближении двух электронных состояний, необходимо сделать дополнительные предположения. Прежде всего, волновые функции  $^1\Phi_{AB}$  и  $^1\Phi_{BC}$  основных состояний молекул  $H_A-H_B$  и  $H_B-H_C$  точно не известны. Однако для получения качественного описания основных особенностей самой нижней поверхности потенциальной энергии достаточно взять эти функции в описанном в предыдущем разделе приближении Гайтлера – Лондона. В этом случае все расчеты можно довести до конца. Соответствующие выкладки можно найти в книгах [3, 4]. Однако, если пренебречь интегралами перекрытия при нормировке электронных волновых функций, а также так называемыми трехцентровыми интегралами вида

$$\iiint d^3 r_1 d^3 r_2 d^3 r_3 \psi_{1sA}(\vec{r}_1) \psi_{1sB}(\vec{r}_2) \psi_{1sC}(\vec{r}_3) \mathbf{H}_{el} \mathbf{H} \psi_{1sA}(\vec{r}_3) \psi_{1sB}(\vec{r}_1) \psi_{1sC}(\vec{r}_2),$$

то задача определения самой низкой потенциальной поверхности системы трех атомов водорода очевидно сводится к задаче определения самой низкой потенциальной поверхности системы, описываемой спин-гамильтонианом (см. формулу (19)), отвечающим трем электронам на трех s-орбиталях:

$$\hat{H}_{sp} = 3 \epsilon_{1s} + Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{AC} - \frac{1}{2} (1 + 4 s_A s_B) J_{AB} - \frac{1}{2} (1 + 4 s_B s_C) J_{BC} - \frac{1}{2} (1 + 4 s_A s_C) J_{AC}. \tag{33}$$

В (33)  $Q_{ij}$ ,  $J_{ij}$  ( $i, j = A, B, C$ ) – определенные формулами (13), (14) кулоновские и обменные интегралы, зависящие от межъядерных расстояний  $R_{ij}$  а  $s_i$  – оператор спина атома  $H_i$ . Как

показано в **Задаче 4.2**, отвечающая спин-гамильтониану (33) самая низкая поверхность потенциальной энергии имеет вид :

$$U_L(R_{AB}, R_{BC}, R_{AC}) = 3\varepsilon_{1s} + Q_{AB}(R_{AB}) + Q_{BC}(R_{BC}) + Q_{AC}(R_{AC}) - \frac{1}{\sqrt{2}} \{ [J_{AB}(R_{AB}) - J_{AC}(R_{AC})]^2 + [J_{BC}(R_{BC}) - J_{AB}(R_{AB})]^2 + [J_{BC}(R_{BC}) - J_{AC}(R_{AC})]^2 \}^{1/2}. \quad (34)$$

Выражение (34) называют формулой Лондона.

Сближающимся реагентам  $H_A + H_B - H_C$  отвечают  $R_{AB}, R_{AC} \gg R_{BC} \approx R_e$ . При этом  $|J_{AB}|, |J_{AC}| \ll |J_{BC}|$  и квадратный корень в (34) можно разложить по степеням  $\frac{J_{AB}}{J_{BC}}$  и  $\frac{J_{AC}}{J_{BC}}$ . Ограничиваясь линейными по указанным отношениям членами получим, что

$$U_L = U_{iHL} = \{2\varepsilon_{1s} + Q_{BC} + J_{BC}\} + \varepsilon_{1s} + Q_{AB} - \frac{1}{2} J_{AB} + Q_{AC} - \frac{1}{2} J_{AC}. \quad (35)$$

Аналогично электронная энергия, отвечающая разлетающимся продуктам  $H_A - H_B + H_C$  при  $R_{BC}, R_{AC} \gg R_{AB} \approx R_e$ , дается выражением:

$$U_L = U_{fHL} = \{2\varepsilon_{1s} + Q_{AB} + J_{AB}\} + \varepsilon_{1s} + Q_{BC} - \frac{1}{2} J_{BC} + Q_{AC} - \frac{1}{2} J_{AC}. \quad (36)$$

Члены в фигурных скобках в (35), (36) равны рассчитанным в приближении Гайтлера – Лондона с пренебрежением перекрыванием электронным энергиям молекул  $H_B - H_C$  и  $H_A - H_B$  в основном состоянии  $^1\Sigma_g$  при равновесном межъядерном расстоянии (см. (12) и **Задачу 4.1**). Поэтому, учитывая то, что при представляющих интерес расстояниях между кулоновскими и обменными интегралами имеют место соотношения (16), поверхности потенциальной энергии (35) и (36) отвечают взаимному отталкиванию сближающихся реагентов и разлетающихся реагентов. Этот результат согласуется с проведенным выше основанным на общих соображениях рассмотрением. Кроме того, в соответствии с рис.4.4  $U_{iHL} = U_{fHL}$  при  $R_{AB} = R_{AC} = R_{BC} = R_e$ .

Одна из основных проблем, с которой столкнулась обсуждавшаяся в *Разделе 2.3* модель реагирующих жестких сфер состояла в неспособности этой модели описать анизотропию химической реакционной способности. Что может сказать по этому поводу формула Лондона? Для ответа на этот вопрос рассмотрим зависимость  $U_L$  от угла  $\theta$  подхода атома  $H_A$  к молекуле  $H_B - H_C$  при фиксированных  $R_{AB}, R_{BC}$  (см. рис.4.5). Если построить показанный на рис. 4.5 четырехугольник, с длинами сторон  $L_{bc} = |J_{AB}|$ ,  $L_{cd} = |J_{BC}|$  и  $L_{da} = |J_{AC}|$ , то

$$L_{ab} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ [J_{AB}(R_{AB}) - J_{AC}(R_{AC})]^2 + [J_{BC}(R_{BC}) - J_{AB}(R_{AB})]^2 + [J_{BC}(R_{BC}) - J_{AC}(R_{AC})]^2 \}^{1/2}. \quad (37)$$

Поскольку при представляющих интерес расстояниях вклад кулоновского взаимодействия несущественен по сравнению с обменным, то  $L_{ab} \approx -U_L$ . При заданных  $R_{AB}$  и  $R_{BC}$  и, следовательно,  $J_{AB}$  и  $J_{BC}$  величина  $L_{ab}$  максимальна, а отрицательная величина  $U_L$  минимальна, при минимальном  $|J_{AC}|$ , т.е. максимальном  $R_{AC}$ . А это, как следует из рис. 4.5 имеет место при линейной конфигурации трех атомов, т.е. при  $\theta=0$ .

Таким образом, минимальная потенциальная энергия системы трех атомов  $H$  реализуется при подходе атома  $H_A$  к молекуле  $H_B - H_C$  по одной линии с ее осью. Такой же конфигурации (ее часто называют коллинеарной) отвечает, следовательно, и минимальная высота потенциального барьера, разделяющего реагенты и продукты. При отклонениях от коллинеарной конфигурации имеет место, как показывают оценки, довольно резкий рост  $U_L$  с увели-

чением  $\theta$ . В этом эффекте – сильной зависимости потенциала взаимодействия реагирующих частиц от их взаимной ориентации при фиксированном расстоянии между ними и состоит объяснение того, что в рамках модели реагирующих жестких сфер, предполагающей сферическую симметрию потенциала взаимодействия, происходит существенное завышение предэкспоненциального множителя константы скорости реакции. Систематический подход к вычислению предэкспоненциального множителя при заданной анизотропной поверхности потенциальной энергии будет рассмотрен в следующей главе.

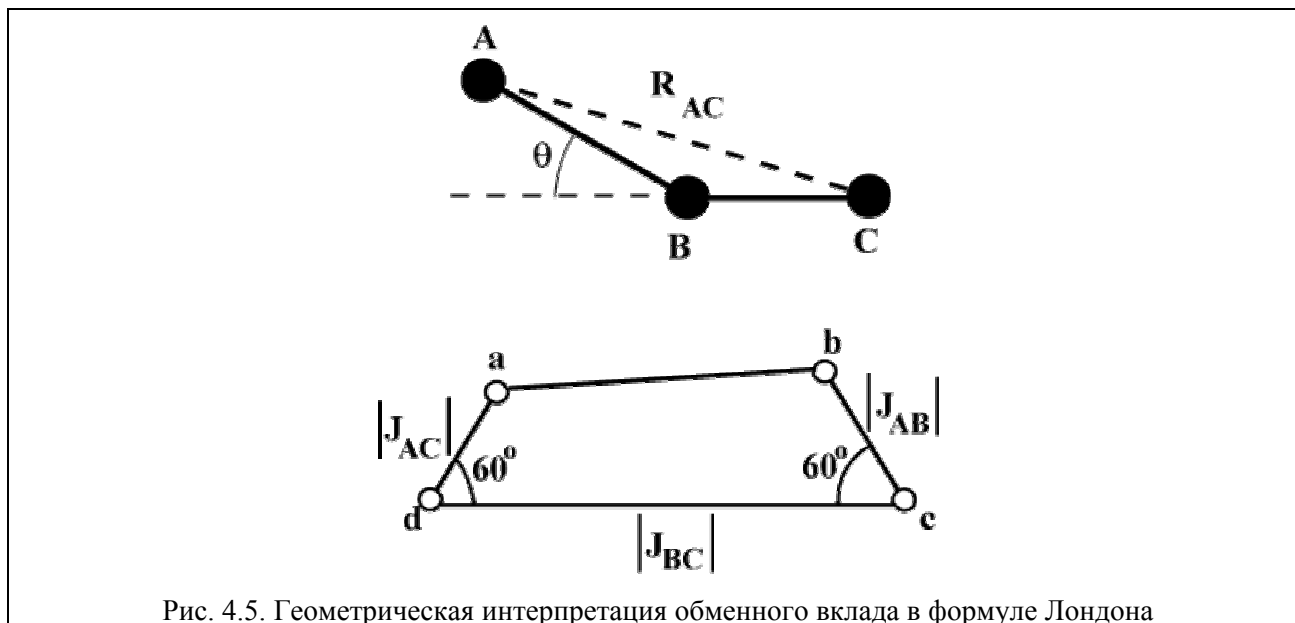


Рис. 4.5. Геометрическая интерпретация обменного вклада в формуле Лондона

Формула Лондона дает принципиальный ответ и на другой волновавший кинетиков до открытия квантовой механики вопрос – почему энергии активации обменных реакций, как правило, существенно меньше энергий связи атомов в молекуле. Как следует из предыдущего рассмотрения, это связано с тем, что в процессе сближения реагентов и продуктов одновременно происходит постепенное разрыхление старой химической связи в реагенте и возникновение новой химической связи в продукте. Этот эффект сглаживания обсуждавшегося в связи с рис. 4.4 угла между отталкивательными потенциальными поверхностями  $U_i$  и  $U_f$  обязан непарному характеру взаимодействия атома с молекулой в процессе химической перестройки. Его невозможно представить в виде суммы парных потенциалов взаимодействия атомов  $U_{ij}(R_{ij})$ , каждый из которых правильно описывает взаимодействие атомов  $i$  и  $j$  в основном электронном состоянии соответствующей молекулы.

Итак, формула Лондона качественно правильно передает основные особенности поверхности потенциальной энергии, на которой происходит реакция атома водорода с молекулой водорода. А какова ситуация с количественной стороной дела. Как уже отмечалось в предыдущем разделе, для кулоновского и обменного интегралов, описывающих взаимодействие двух атомов водорода в основных состояниях, имеются аналитические выражения. Так что можно подставить их в формулу (34) и посмотреть, что получится. Представить графически функцию трех переменных невозможно. Однако здесь возможно существенное упрощение. Как было показано выше, минимальная потенциальная энергия отвечает ситуации, когда все три атома находятся на одной прямой. Так что довольно очевидно, что при невысоких температурах основной вклад в константу скорости реакцию дадут траектории, отвечающие конфигурациям атомов в узкой области вблизи коллинеарной. Поэтому поверхность потенциальной энергии в коллинеарной конфигурации содержит всю основную информацию, необходимую для понимания динамики реакции. Но в коллинеарной configura-

квантовохимических расчетов трехатомных систем. Простейшей потенциальной поверхностью такого типа является поверхность, построенная методом Лондона – Эйринга – Поляни – Сато, обсуждаемым в следующем разделе. Подробное обсуждение различных подходов к построению потенциальных поверхностей трехатомных систем можно найти в [1, 3, 4].

#### 4.3. Метод Лондона – Эйринга – Поляни – Сато и общая характеристика поверхностей потенциальной энергии

Наиболее простым и в тоже время наиболее широко используемым при анализе динамики химической реакции в системе трех атомов



полуэмпирическим обобщением формулы Лондона является поверхность потенциальной энергии, построенная методом Лондона – Эйринга – Поляни – Сато (LEPS). В случае трех различных атомов А, В, и С эта потенциальная поверхность имеет вид

$$U_{LEPS}(R_{AB}, R_{AC}, R_{BC}) = \frac{Q_{AB}(R_{AB})}{1+\kappa_{AB}} + \frac{Q_{BC}(R_{BC})}{1+\kappa_{BC}} + \frac{Q_{AC}(R_{AC})}{1+\kappa_{AC}} - \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \left( \frac{J_{AB}(R_{AB})}{1+\kappa_{AB}} - \frac{J_{BC}(R_{BC})}{1+\kappa_{BC}} \right)^2 + \left( \frac{J_{AB}(R_{AB})}{1+\kappa_{AB}} - \frac{J_{AC}(R_{AC})}{1+\kappa_{AC}} \right)^2 + \left( \frac{J_{AC}(R_{AC})}{1+\kappa_{AC}} - \frac{J_{BC}(R_{BC})}{1+\kappa_{BC}} \right)^2 \right]^{1/2}. \quad (39)$$

Потенциальная поверхность  $U_{LEPS}$  определяется шестью функциями – "кулоновскими"  $Q_{ij}(R_{ij})$  и "обменными"  $J_{ij}(R_{ij})$  интегралами и тремя константами  $\kappa_{ij}$ . Они определяются, в первую очередь, требованием, чтобы при удалении одного из атомов на бесконечность  $U_{LEPS}$  описывала потенциальную кривую основного синглетного состояния двухатомной молекулы, состоящей из остальных двух атомов. Например, при удалении атома А на бесконечность (этому соответствует  $R_{AB}, R_{AC} \rightarrow \infty$ ) должно выполняться соотношение

$$U_{LEPS}(R_{AB} \rightarrow \infty, R_{AC} \rightarrow \infty, R_{BC}) = \frac{Q_{BC}(R_{BC}) + J_{BC}(R_{BC})}{1+\kappa_{BC}} = {}^1U_{BC}(R_{BC}), \quad (40)$$

где  ${}^1U_{BC}(R_{BC})$  – потенциальная кривая основного синглетного состояния молекулы BC. Трех соотношений типа (40) очевидно недостаточно для определения всех необходимых функций. Поэтому в духе формулы (12) для отталкивательных потенциальных кривых  ${}^3U_{ij}(R_{ij})$  нижних триплетных состояний молекул  $ij$  принимается выражение

$${}^3U_{ij}(R_{ij}) = \frac{Q_{ij}(R_{ij}) - J_{ij}(R_{ij})}{1 - \kappa_{ij}}. \quad (41)$$

Получающиеся в результате шесть соотношений позволяют выразить "кулоновские" и "обменные" интегралы через  ${}^1U_{ij}(R_{ij})$ ,  ${}^3U_{ij}(R_{ij})$  и три параметра  $\kappa_{ij}$ . Последние играют роль подгоночных параметров и подбираются из условий наилучшего согласования результатов динамических расчетов с использованием поверхности потенциальной энергии  $U_{LEPS}$  с экспериментом. Кроме того, очень часто приходится сталкиваться с ситуацией, когда имеются неэмпирические квантовохимические расчеты, но для очень небольшого числа конфигураций ядер. Тогда, если  $U_{LEPS}$  используется для интерполяции этих результатов, то  $\kappa_{ij}$  варьируются из условия наилучшего согласования  $U_{LEPS}$  с результатами этих расчетов. Сравнение формулы (40) с формулой (12) показывает, что постоянная  $\kappa_{BC}$  соответствует квадрату интеграла перекрытия. Следует, однако, подчеркнуть, что это соответствие чисто формальное.



Не редки, например, случаи, когда для наилучшей подгонки приходится использовать отрицательные  $\kappa_{ij}$ .

Для реализации описанной выше процедуры необходима информация о триплетных отталкивательных потенциальных кривых молекул, которая очень часто отсутствует. Поэтому в методе LEPS принимаются два дополнительных предположения. Во-первых, предполагается что притягивающую синглетную потенциальную кривую молекулы  $ij$  можно достаточно аккуратно аппроксимировать функцией Морзе (см. (3.46)):

$${}^1U_{ij}(R_{ij}) = D_{e,ij} ( e^{-2\beta_{ij}(R_{ij}-R_{e,ij})} - 2e^{-\beta_{ij}(R_{ij}-R_{e,ij})} ), \quad (42)$$

где  $D_{e,ij}$  и  $R_{e,ij}$  – энергия диссоциации и равновесное межъядерное расстояние молекулы  $ij$ . Второе, гораздо более произвольное предположение, состоит в том, что отталкивательную триплетную потенциальную кривую можно описать функцией "анти-Морзе"

$${}^3U_{ij}(R_{ij}) = 0.5D_{e,ij} ( e^{-2\beta_{ij}(R_{ij}-R_{e,ij})} + 2e^{-\beta_{ij}(R_{ij}-R_{e,ij})} ). \quad (43)$$

Как и в случае формулы Лондона, наиболее энергетически выгодной конфигурацией ядер в случае, когда потенциальная поверхность системы описывается в рамках метода LEPS, является коллинеарная. Это может быть доказано в общем виде, аналогично тому, как это было сделано в случае формулы Лондона (см. рис. 4.5). Поэтому очень многие динамические особенности в этом случае можно (по крайней мере, качественно) понять из анализа движения трех атомов вдоль одной прямой. Для этой же конфигурации, как отмечалось выше, можно изобразить поверхности потенциальной энергии  $U^{(1)}(R_{AB}, R_{BC})$ . В качестве примера на рис. 4.7–4.10 показаны полученные методом LEPS поверхности потенциальной энергии  $U^{(1)}(R_{AB}, R_{BC})$  и соответствующие контурные карты для термонейтральной реакции  $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$  и экзотермической реакции  $F + H_2 \rightarrow FH + H$ .

При построении этих поверхностей энергия отсчитывалась от дна долины реагентов, синглетная и триплетная потенциальные кривые аппроксимировались функциями Морзе и "анти-Морзе" (42), (43), а параметры  $\kappa_{ij}$  подбирались таким образом, чтобы наилучшим образом аппроксимировать результаты неэмпирических квантовохимических расчетов. На рис. 4.11, 4.12 проиллюстрирован характер роста потенциальной энергии этих систем в области седловой точки при отклонениях от коллинеарной конфигурации.

Потенциальные поверхности для этих весьма различных реакций имеют вид долин, отвечающих реагентам и продуктам, соединенных перевалом. Метод LEPS описывает реакции химически активного атома с двухатомной молекулой. Эти реакции принадлежат к широкому классу так называемых трехцентровых реакций между валентно насыщенной молекулой и радикалом, в которых одна старая химическая связь разрывается и одновременно одна новая связь образуется.

Многомерные поверхности потенциальной энергии, отвечающие трехцентровым реакциям с участием многоатомных молекул, имеют ту же характерную структуру – долины реагентов и продуктов, соединенные перевалом. Очевидно, что многомерная поверхность потенциальной энергии содержит очень много информации, большая часть которой оказывается невостребованной при расчете тех или иных характеристик реакции. Поэтому желательно ввести какие-то сравнительно простые характеристики потенциальной поверхности, играющие определяющую роль в динамике химической перестройки.

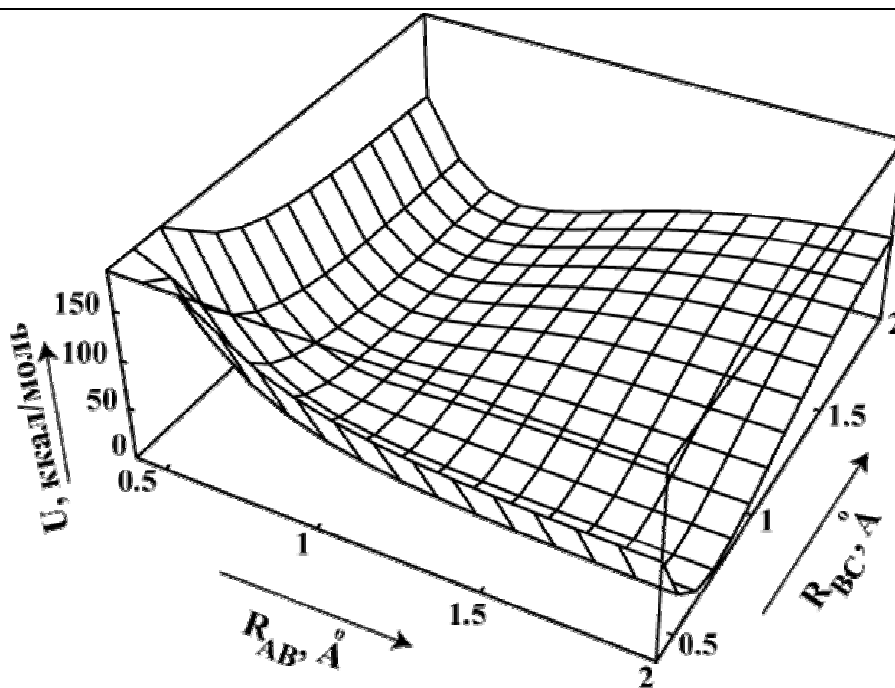


Рис. 4.7. Поверхность потенциальной энергии  $U^{(1)}(R_{AB}, R_{BC})$  системы  $H_3$ , рассчитанная методом LEPS с параметром  $\kappa_{HH} = 0.134$ . Высота потенциального барьера по отношению к минимуму потенциальной энергии реагентов  $E_0 = 9.8$  ккал/моль, расстояния между атомами на вершине барьера  $R_{AB}^\ddagger = R_{BC}^\ddagger = 0.93 \text{ \AA}$

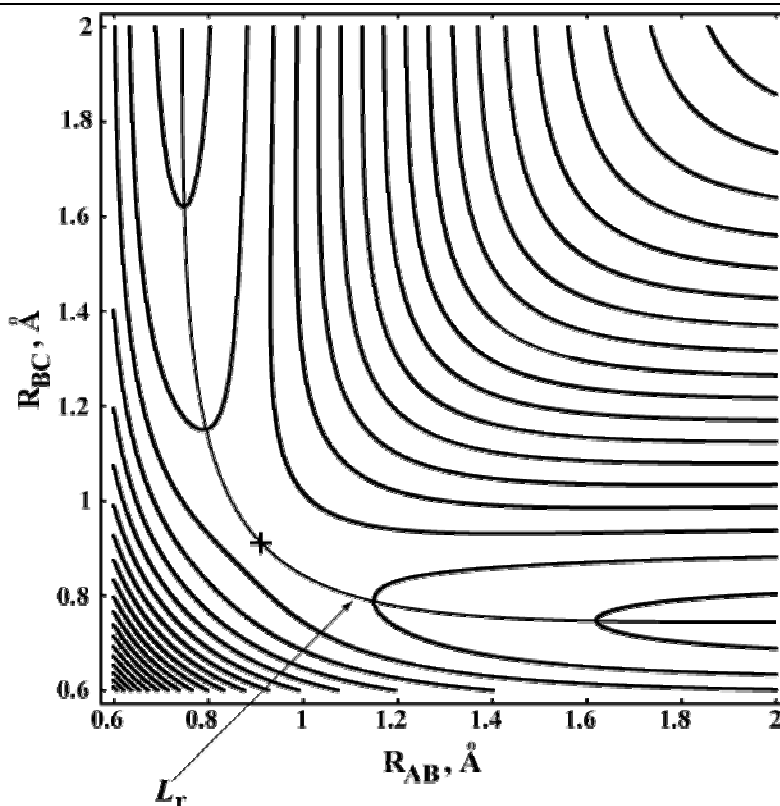


Рис. 4.8. Контурная карта приведенной на рис. 4.7 поверхности потенциальной энергии  $U^{(1)}(R_{AB}, R_{BC})$  системы  $H_3$ . Крестиком показана вершина перевала,  $L_T$  – путь реакции

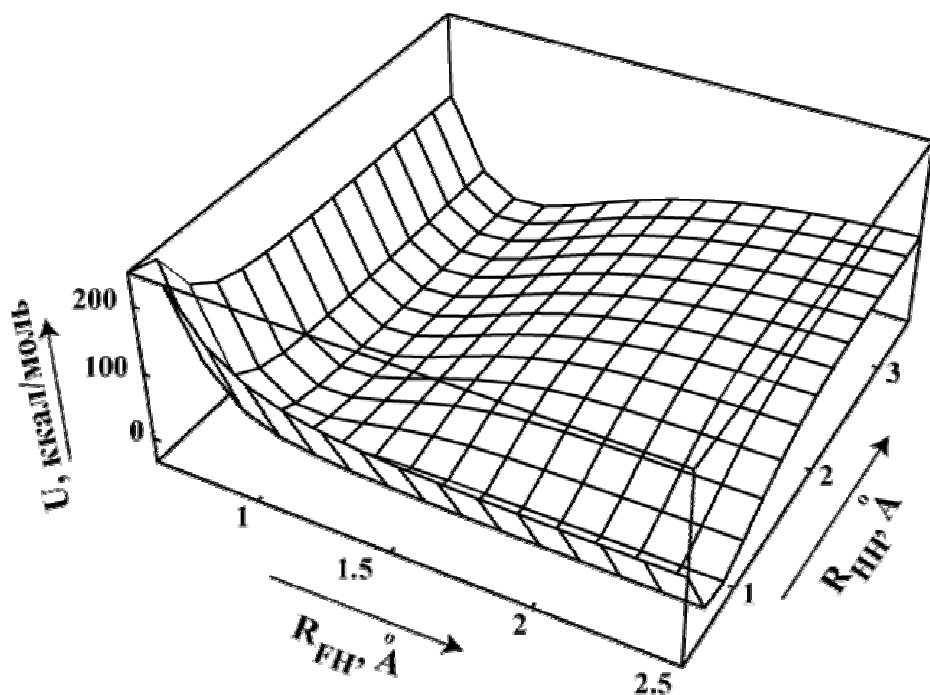


Рис. 4.9. Поверхность потенциальной энергии  $U^{(1)}(R_{AB}, R_{BC})$  системы  $FH_2$ , рассчитанная методом LEPS с параметрами  $\kappa_{HH} = 0.106$ ,  $\kappa_{FH} = 0.167$ . Высота потенциального барьера по отношению к минимуму потенциальной энергии реагентов ( $F + H_2$ )  $E_0 = 1.1$  ккал/моль, расстояния между атомами на вершине барьера:  $R_{FH}^{\ddagger} = 1.54 \text{ \AA}$ ,  $R_{HH}^{\ddagger} = 0.76 \text{ \AA}$

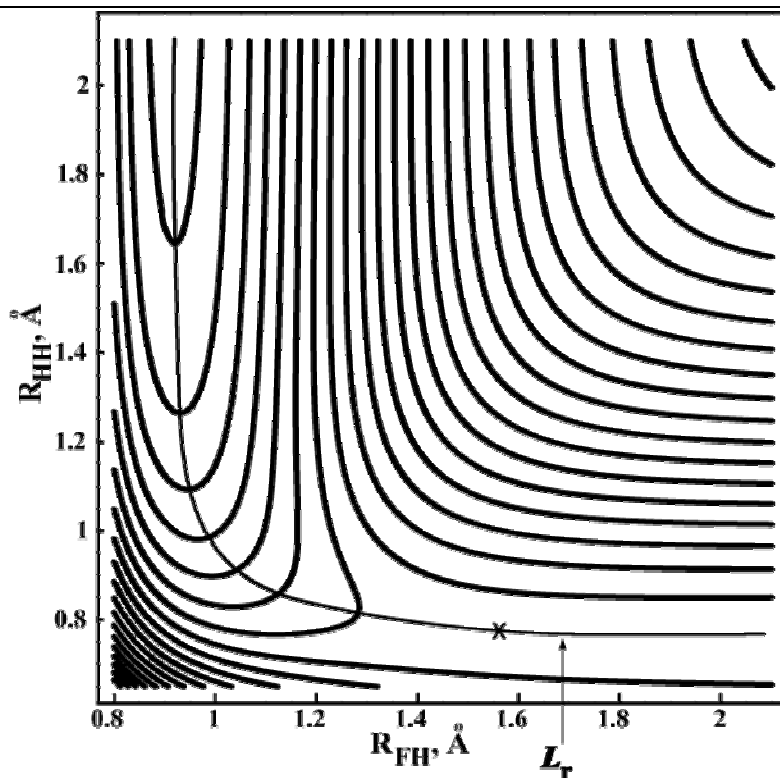
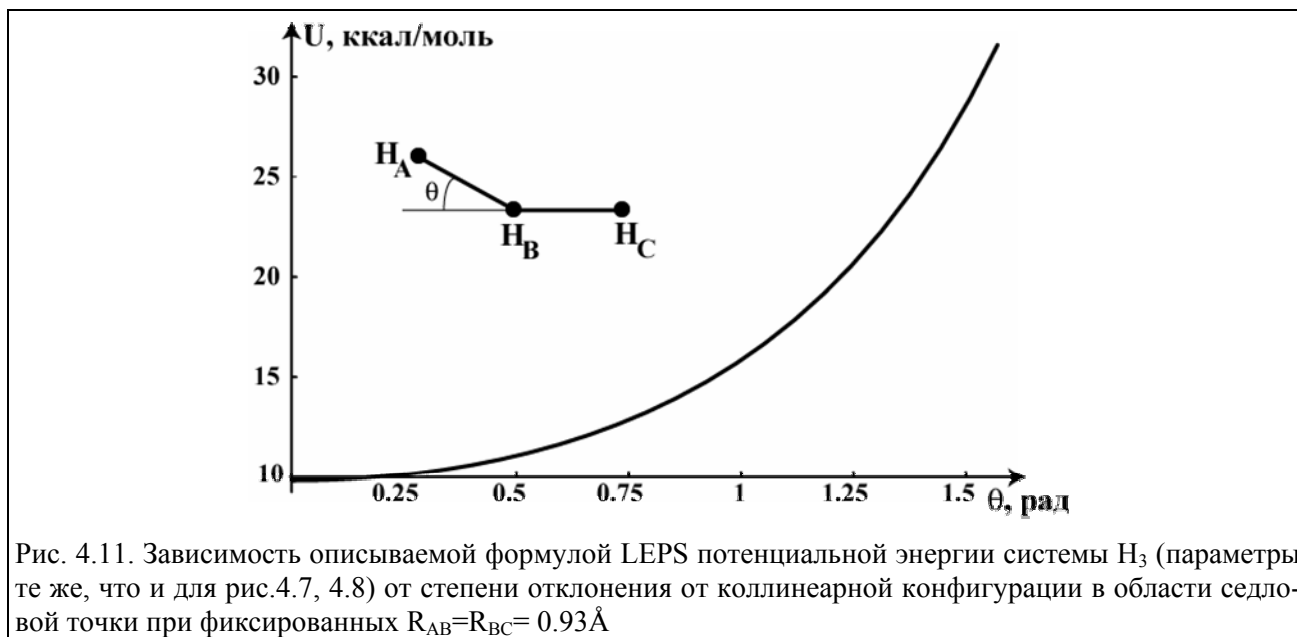


Рис. 4.10. Контурная карта поверхности потенциальной энергии  $FH_2$ , приведенной на рис.4.9. Крестиком показана вершина перевала,  $L_T$  – путь реакции

Важнейшими характеристиками такого типа являются путь реакции и профиль пути реакции. Путь реакции называется кривая  $L_r$  (см. рис. 4.8 и рис. 4.10), соединяющая дно долины реагентов с дном долины продуктов, вдоль которой потенциальная энергия минимальна. Перемещение по пути реакции описывается координатой реакции  $q_r$ , которая обычно отсчитывается от точки перевала потенциальной поверхности. Сечение  $U_{rp}(q_r)$  ("rp" от "reaction path") поверхности потенциальной энергии вдоль пути реакции называется профилем пути реакции. Для поверхностей потенциальной энергии, изображенных на рис. 4.7–4.10 профили пути реакции имеют вид кривой с максимумом (потенциальный барьер высотой  $E_0$  по отношению ко дну долины реагентов) и расстоянием между асимптотами, равным  $|\Delta U_{cl}|$  – изменению потенциальной энергии при переходе от реагентов к продуктам. Величину  $E_0$  часто называют классической энергии активации, а  $\Delta U_{cl}$  – классической теплотой реакции. Определение "классический" здесь добавляется потому, что при корректном расчете термодинамических и кинетических характеристик системы по заданной поверхности потенциальной энергии следует учитывать квантовые эффекты – нулевые колебания реагентов и продуктов, туннелирование в области вершины потенциального барьера и т.п.. Профили пути реакции для потенциальных поверхностей, изображенных на рис. 4.7–4.10, приведены на рис. 4.13, 4.14.



На рис.4.13 приведен также профиль пути реакции  $H+H_2 \rightarrow H_2+H$  для упоминавшейся выше практически точной потенциальной поверхности SLTH [17]. Видно, что потенциальная поверхность LEPS с подогнанной к точному значению высотой потенциального барьера качественно неплохо передает и его форму. Вполне удовлетворительный характер аппроксимации, которую дает потенциальная поверхность LEPS в области перевала, подтверждается и более детальными характеристиками поверхностей LEPS и SLTH, приведенными ниже в Таблице 7.2.

В принципе для динамики реакции весьма важны и другие характеристики поверхности потенциальной энергии помимо пути реакции и профиля пути реакции, такие, например, как ширина перевала, кривизна пути реакции в области перевала. Более подробно о роли этих характеристик будет рассказано в последующих Главах, посвященных собственно динамике химического превращения. Однако путь реакции и профиль пути реакции являются все же важнейшими характеристиками – они определяют механизм реакции в его химическом по-

нимании – направление атаки и геометрическую перегруппировку атомов в процессе реакции, а также определяющую порядок величины термической константы скорости энергию активации.

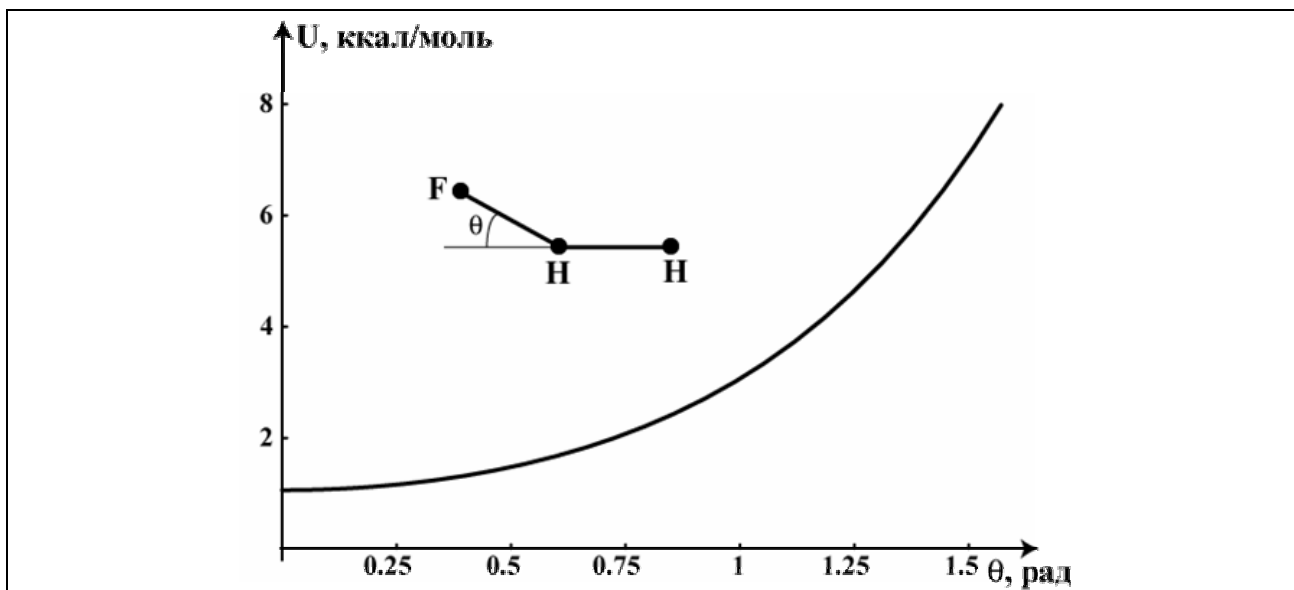


Рис.4.12. Зависимость описываемой формулой LEPS потенциальной энергии системы  $FH_2$  (параметры те же, что и для рис.4.9, 4.10) от степени отклонения от коллинеарной конфигурации в области седловой точки при фиксированных  $R_{FH}=1.54\text{\AA}$ ,  $R_{HH}=0.76\text{\AA}$

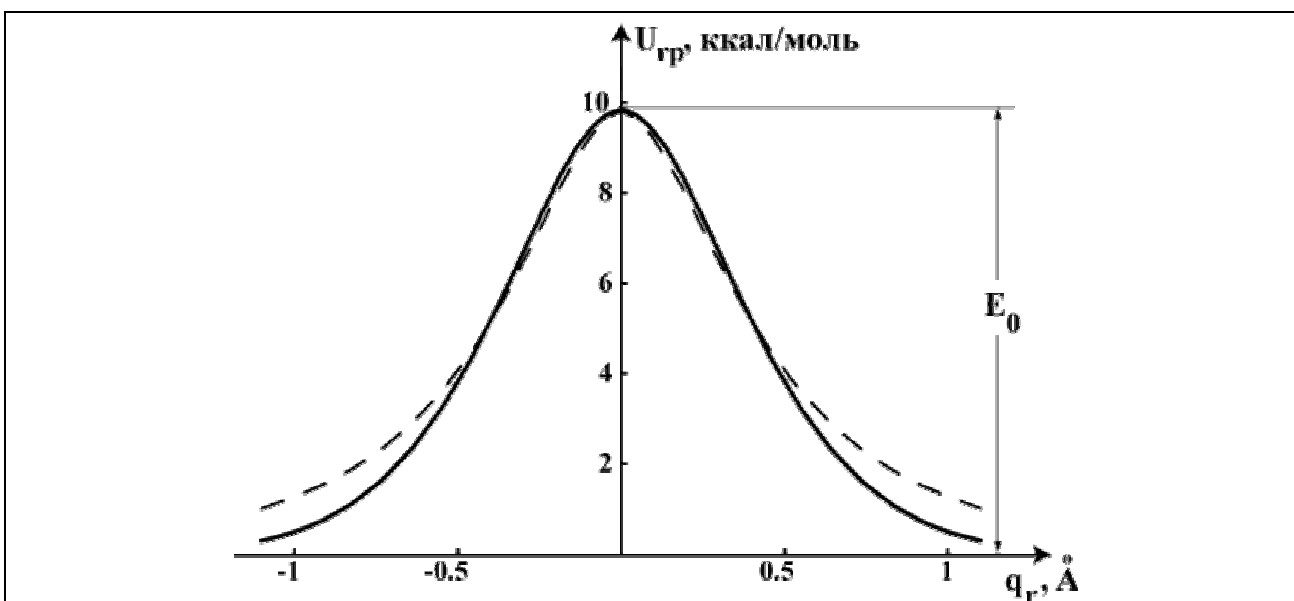


Рис. 4.13. Профиль пути реакции для поверхности потенциальной энергии системы  $N_3$ . Пунктир отвечает потенциальной поверхности LEPS, изображенной на рис.4.7, 4.8, сплошная кривая – потенциальной поверхности SLTH [17]

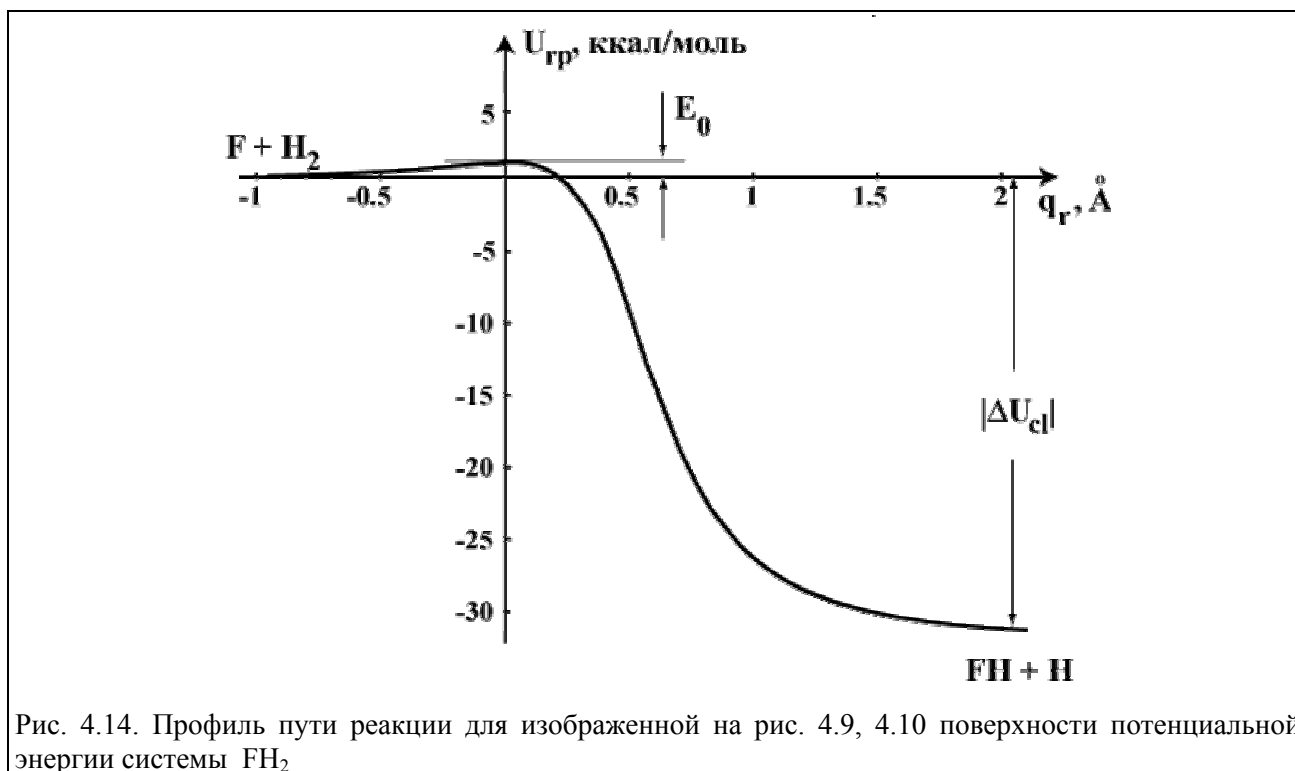


Рис. 4.14. Профиль пути реакции для изображенной на рис. 4.9, 4.10 поверхности потенциальной энергии системы  $\text{FH}_2$

Качественный вид профиля пути реакции  $U_{\text{гр}}(q_{\text{г}})$  часто можно довольно легко определить (если пренебречь слабым дисперсионным притяжением), воспользовавшись следующими из предыдущего рассмотрения простыми правилами:

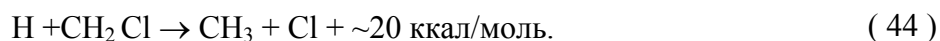
1. Две частицы с неспаренными спинами взаимно притягиваются в основном электронном состоянии.
2. Частица с замкнутой валентной оболочкой отталкивается от любой электрически нейтральной частицы.
3. Разрыв химической связи в реагентах с одновременным образованием новой химической связи в продуктах приводит к появлению потенциального барьера на профиле пути реакции.

Эти правила должны быть дополнены требованием, чтобы рассматриваемая реакция была электронно-адиабатической, т.е. электронное состояние реагентов было достижимо при движении в поле одной электронно-адиабатической поверхности потенциальной энергии. Наиболее часто встречающееся в связи с этим ограничение состоит в том, что при пренебрежении спин-орбитальным взаимодействием (см. обсуждение этого вопроса в *Разделе 3.1*) сохраняется суммарный спин системы электронов взаимодействующих молекул, так что поверхность потенциальной энергии может охарактеризована определенным значением  $S$  суммарного спина. Вспоминая, что полный спин двух невзаимодействующих молекул  $X$  и  $Y$ , имеющих спины  $S_X$  и  $S_Y$  может принимать значения от  $|S_X - S_Y|$  до  $S_X + S_Y$  приходим к следующему так называемому правилу Вигнера (*E. Wigner, 1927*):

4. Среди возможных значений полного электронного спина реагентов  $X$  и  $Y$  ( $|S_X - S_Y| \leq S \leq S_X + S_Y$ ) должны быть значения, совпадающие с возможными значениями полного спина продуктов  $Z$  и  $W$  ( $|S_Z - S_W| \leq S \leq S_Z + S_W$ ).

Рассмотрим два примера применения этих правил, приводящих к профилям пути реакции, принципиально отличающимся от приведенных на рис.4.13, 4.14.

- 1) Экзотермическая реакция двух радикалов с образованием двух новых радикалов



Радикалы-реагенты и радикалы-продукты имеют спины 1/2. Поэтому реакция не запрещена правилом Вигнера. Радикалы-реагенты притягиваются в синглетном состоянии с образованием новой связи С-Н. Радикалы-продукты также притягиваются в синглетном состоянии, и реакция состоит в разрыве связи С-Cl. Перестройки химических связей в промежуточном комплексе  $\text{CH}_3\text{Cl}$  не происходит. Такому ходу реакции отвечает  $U_{\text{rp}}(q_{\text{r}})$ , изображенный на рис. 4.15.

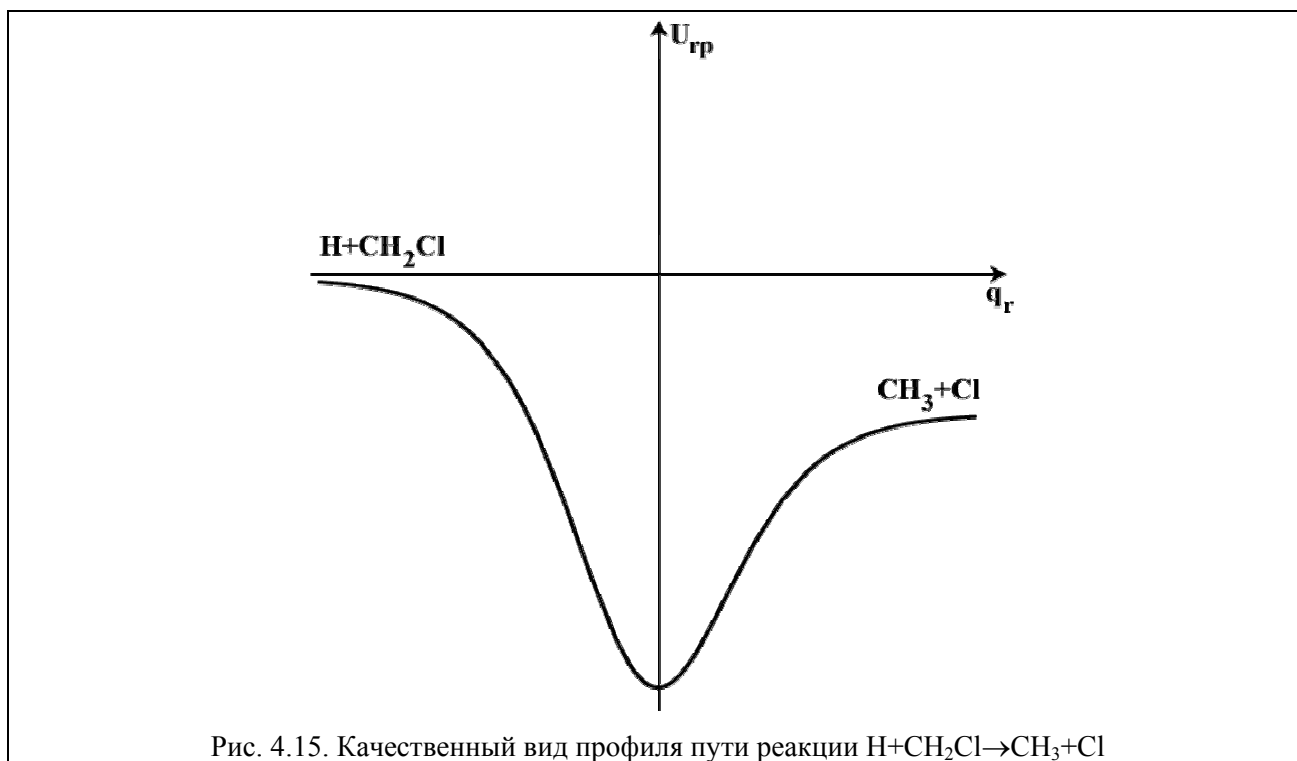


Рис. 4.15. Качественный вид профиля пути реакции  $\text{H} + \text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{Cl}$

- 2) Реакция химически активного атома с радикалом с образованием валентно насыщенной молекулы [12]



Радикалы-реагенты имеют спины 1/2, а молекулы-продукты - спины, равные нулю. Поэтому реакция не запрещена правилом Вигнера. Радикалы-реагенты H и  $\text{NF}_2$  притягиваются в синглетном состоянии с образованием новой связи H-N. С другой стороны валентно насыщенная молекула-продукт HF отталкивается от молекулы NF. Поэтому для образования промежуточного комплекса  $\text{HNF}_2$ , в который "слипаются" реагенты необходимо преодолеть потенциальный барьер. Принимая все это во внимание, приходим к изображенному на рис.4.16 качественному виду профиля пути этой реакции.

Реакции, на профиле пути которых есть глубокая потенциальная яма, отвечающая стабильной молекуле, идут по механизму, включающему долгоживущий промежуточный комплекс. Реакции, на профиле пути которых есть единственный потенциальный барьер (в частности, обсуждавшиеся выше трехцентровые реакции) называются прямыми реакциями. Прямые реакции и реакции, идущие через долгоживущий промежуточный комплекс, существенно отличаются с динамической точки зрения. Характерные особенности тех и других реакций будут обсуждаться в последующих главах. Здесь отметим только следующее. Время химической перестройки в прямых реакциях имеет порядок величины времени свободного пролета области сильного взаимодействия молекул, т.е.  $10^{-13}$  с. В случае же реакций, идущих через долгоживущий промежуточный комплекс это время может быть на много порядков больше.

Высоты потенциальных барьеров прямых трехцентровых реакций редко превышают 10 ккал/моль. Поэтому их скорости достаточно велики для того, чтобы их можно было надежно измерить современными кинетическими методами.

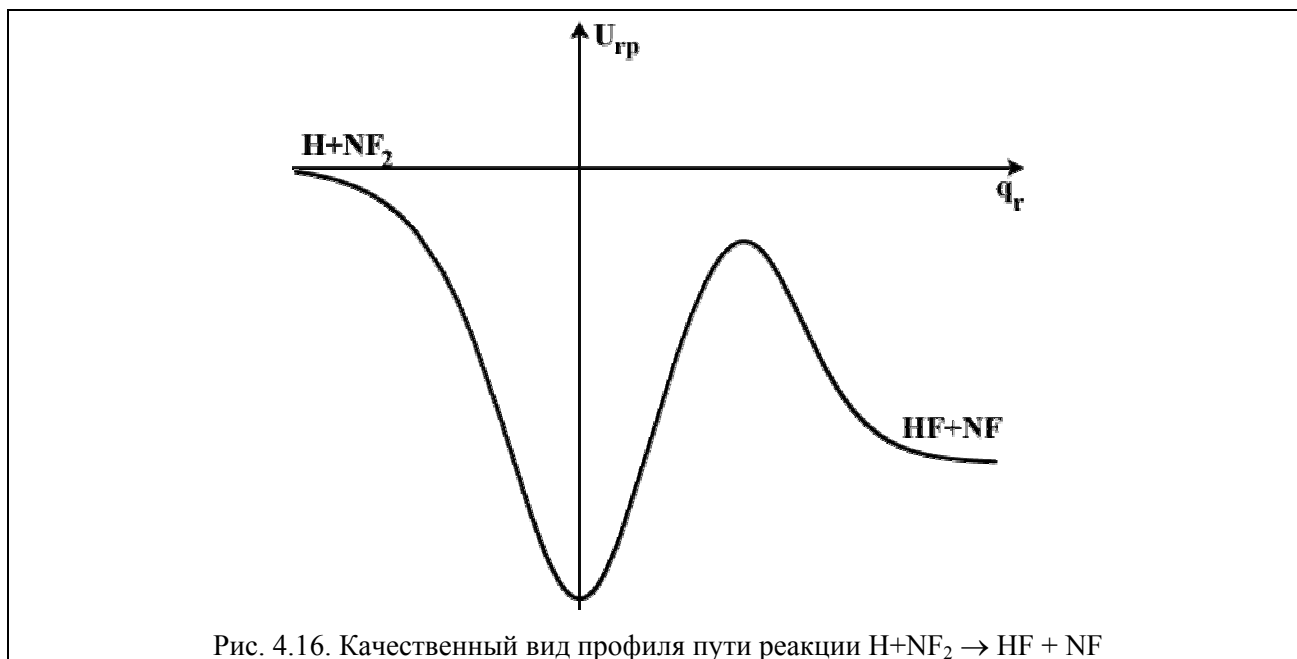


Рис. 4.16. Качественный вид профиля пути реакции  $\text{H} + \text{NF}_2 \rightarrow \text{HF} + \text{NF}$

Помимо прямых трехцентровых реакций имеется еще один важный класс прямых реакций. Это реакции двойного обмена (их еще называют четырехцентровыми реакциями) между двумя валентно насыщенными молекулами



где  $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4$  – радикалы. Поверхности потенциальной энергии, на которых происходят четырехцентровые реакции, имеют очень высокие потенциальные барьеры, составляющие обычно несколько десятков ккал/моль. Поэтому при обычных в газовой кинетике температурах не выше двух-трех тысяч К скорость четырехцентровых реакций очень низка. Однако несмотря на это, учет подобных реакций часто бывает необходим при построении кинетических схем сложных химических процессов, например горения углеводородов.

К сожалению вследствие очень низкой скорости четырехцентровых реакций вплоть до настоящего времени надежные прямые экспериментальные данные об их кинетических параметрах отсутствуют. Яркой иллюстрацией возникающих здесь проблем является история почти двадцатилетних исследований эталонной четырехцентровой реакции



В 1966 году С.Бауэр и Е.Осса опубликовали работу [18], в которой утверждалось, что в своих экспериментах в ударных трубах они наблюдали реакцию (47), причем ее энергия активации составляет примерно 40 ккал/моль. После этого последовали многочисленные попытки квантовых химиков найти путь этой реакции с барьером указанной высоты. Однако им так и не удалось получить высоту барьера ниже 100 ккал/моль. Попытки теоретиков продолжались бы и далее, если бы в 1983 году в работе [19] не было экспериментально доказано, что на самом деле в экспериментах в ударных трубах появление HD обязано не элементарной реакции (47), а гомогенному катализу атомами H, образующимися из практически всегда присутствующих в таких экспериментах микропримесей.



Проведенное в этом разделе обсуждение касалось, прежде всего, качественного вида поверхностей потенциальной энергии. Здесь в настоящее время понятно практически все. Реальные трудности возникают при попытке количественных расчетов важных с динамической точки зрения параметров поверхности потенциальной энергии. Очевидно, что важнейшим таким параметром является высота  $E_0$  потенциального барьера. Как следует из формулы Аррениуса, константа скорости реакции зависит от  $E_0$  очень сильно. Ошибки в  $E_0$  в несколько ккал/моль приводят при не слишком высоких температурах к ошибкам в термической константе скорости на порядки. Так что для получения количественного согласия теории с экспериментом надо уметь рассчитывать  $E_0$  с точностью не ниже, чем 1 ккал/моль (эту точность иногда называют кинетической). К сожалению, к настоящему времени подобные расчеты проведены только для нескольких простейших реакций атома с двухатомной молекулой. Базовая трудность здесь состоит в том, что в любых неэмпирических квантовохимических расчетах величина  $E_0$  рассчитывается как разность полных электронных энергий системы в долине продуктов и на вершине перевала, каждая из которых превосходит искомую величину  $E_0$  на несколько порядков.

В такой ситуации очень важно с практической точки зрения иметь приближенные подходы к анализу динамики химического превращения, позволяющие установить простые корреляции между параметрами, характеризующими поверхность потенциальной энергии, на которой протекает это превращение, и кинетическими параметрами элементарного химического процесса. Этим вопросам будет посвящено все последующее изложение. В следующей главе будет рассмотрен широко известный подход к расчету термических констант скорости прямых химических реакций – метод переходного состояния, позволяющий четко разделить стерические эффекты и эффекты, связанные с наличием потенциального барьера.

### Задачи.

**Задача 4.1.** Получить выражения (17) для синглетного и триплетного термов  $H_2$  как собственные значения спинового гамильтониана (18).

**Решение.** Волновые функции системы, состоящей из двух спинов  $1/2$ , представляют из себя линейные комбинации четырех функций  $\chi_{1/2}(\sigma_A)\chi_{1/2}(\sigma_B)$ ,  $\chi_{1/2}(\sigma_A)\chi_{-1/2}(\sigma_B)$ ,  $\chi_{-1/2}(\sigma_A)\chi_{1/2}(\sigma_B)$ ,  $\chi_{-1/2}(\sigma_A)\chi_{-1/2}(\sigma_B)$ , отвечающих определенным проекциям  $\pm 1/2$  каждого из спинов на некоторую выделенную в пространстве ось  $z$ . Поэтому для определения собственных значений спинового гамильтониана

$$\hat{H}_{spAB} = 2 \varepsilon_{1s} + Q_{AB}(R) - \frac{1}{2} (1 + 4 \vec{s}_A \cdot \vec{s}_B) J_{AB}(R)$$

следует, вообще говоря, найти корни уравнения четвертой степени. Эта задача может быть упрощена следующим образом. Введем оператор полного спина системы

$$\vec{S} = \vec{s}_A + \vec{s}_B.$$

Учитывая то, что операторы  $\vec{s}_A$  и  $\vec{s}_B$  действуют на разные переменные и поэтому коммутируют между собой, имеем

$$\vec{S}^2 = \vec{s}_A^2 + \vec{s}_B^2 + 2 \vec{s}_A \cdot \vec{s}_B,$$

и, следовательно

$$2 \vec{s}_A \cdot \vec{s}_B = \vec{S}^2 - \vec{s}_A^2 - \vec{s}_B^2.$$

Введем теперь вместо указанных выше четырех спиновых функций, отвечающих определенным проекциям каждого из спинов, их четыре линейные комбинации  $|1, M\rangle$  и  $|0, 0\rangle$ ,

отвечающие определенным значениям полного спина  $S$ , равным 1 и 0, и его проекций  $M$  на ось  $z$ , равным  $0, \pm 1$  для  $S=1$  и 0 для  $S=0$ . При таком определении, учитывая то, что  $(i,j=\pm 1/2)$

$$\overset{\rightarrow}{S}_A \chi_i(\sigma_A)\chi_j(\sigma_B) = \overset{\rightarrow}{S}_B \chi_i(\sigma_A)\chi_j(\sigma_B) = \frac{3}{4} \chi_i(\sigma_A)\chi_j(\sigma_B),$$

$$\langle M'S' | \overset{\rightarrow}{S}^2 | SM \rangle = S(S+1)\delta_{SS'} \delta_{MM'},$$

имеем для матричных элементов  $\overset{\rightarrow}{S}_A \overset{\rightarrow}{S}_B = \overset{\rightarrow}{S}^2 - s_A^2 - s_B^2$  :

$$\langle M'1 | (\overset{\rightarrow}{S}^2 - s_A^2 - s_B^2) | 1, M \rangle = \frac{1}{2} \delta_{MM'}, \quad \langle 0,0 | (\overset{\rightarrow}{S}^2 - s_A^2 - s_B^2) | 1, M \rangle = 0,$$

$$\langle 0,0 | (\overset{\rightarrow}{S}^2 - s_A^2 - s_B^2) | 0,0 \rangle = -\frac{3}{2}.$$

Здесь  $\delta_{ij}$  – дельта-символ Кронекера, равный 1 при  $i=j$  и 0 при  $i \neq j$ . Таким образом введенные

функции  $|1, M\rangle$  и  $|0,0\rangle$  являются собственными функциями  $\hat{H}_{spAB}$ . Для собственных же значений собирая все вклады имеем формулу (17):

$${}^{2S+1}U_{HLZO}(R) = 2 \varepsilon_{1s} + Q_{AB}(R) + (-1)^S J_{AB}(R).$$

**Задача 4.2.** Получить формулу Лондона (34) как наименьшее собственное значение спинового гамильтониана (33).

**Решение.** Волновые функции системы, состоящей из трех спинов 1/2, представляют из себя линейные комбинации восьми функций  $\chi_i(\sigma_A)\chi_j(\sigma_B)\chi_k(\sigma_C)$ , где  $i, j, k=\pm 1/2$ , отвечающих определенным проекциям  $\pm 1/2$  каждого из спинов на некоторую выделенную в пространстве ось  $z$ . Поэтому для определения собственных значений спинового гамильтониана

$$\hat{H}_{sp} = 3\varepsilon_{1s} + Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{AC} - \frac{1}{2} (1 + 4s_A s_B) J_{AB} - \frac{1}{2} (1 + 4s_B s_C) J_{BC} - \frac{1}{2} (1 + 4s_A s_C) J_{AC}$$

теперь нужно, вообще говоря, решить уравнение восьмой степени. Упрощение здесь достигается аналогично предыдущему случаю путем введения полного спина

$$\overset{\rightarrow}{S} = \overset{\rightarrow}{S}_A + \overset{\rightarrow}{S}_B + \overset{\rightarrow}{S}_C$$

рассматриваемой трехспиновой системы и построения собственных функций  $\overset{\rightarrow}{S}^2$  и его проекции  $S_z$  на ось  $z$  в виде линейных комбинаций волновых функций, отвечающих определенным проекциям каждого из спинов на ось  $z$ . Довольно простое рассмотрение показывает, что имеется четыре такие линейные комбинации  $|3/2 M\rangle$ , отвечающих полному спину  $S=3/2$  и его проекциям  $M$ , которые могут принимать четыре значения –  $\pm(1/2), \pm(3/2)$ . Остальные четыре линейные комбинации отвечают двум парам функций, каждая из которых соответствует полному спину  $S=1/2$  и его проекциям, равным  $\pm(1/2)$ . В рассматриваемой задаче в качестве таких функций естественно взять те, которые отвечают основному синглетному состоянию молекулы-реагента  $H_B-H_C$  и молекулы-продукта  $H_A-H_B$ . Поскольку энергия системы не зависит от проекции полного спина достаточно рассмотреть две таких функции

$$|A,BC\rangle = \chi_{1/2}(\sigma_A) |0,0\rangle_{BC}, \quad |C,AB\rangle = \chi_{1/2}(\sigma_C) |0,0\rangle_{AB},$$

где  $|0,0\rangle_{BC}, |0,0\rangle_{AB}$  – определенные в предыдущей задаче синглетные функции пар атомов  $H_B-H_C$  и  $H_A-H_B$ .

Смысл введения собственных волновых функций полного спина состоит в том, что матричные элементы спинового гамильтониана между функциями, отвечающими различным значениям  $S$ , равны нулю. Проще всего это доказывается с использованием того факта, что зависящий только от скалярных произведений спинов атомов  $\hat{H}_{sp}$  инвариантен относительно вращений системы координат. Матричный элемент, очевидно, не должен зависеть от выбора системы координат, в которой он вычисляется. Спиновые же функции, отвечающие различным значениям полного спина преобразуются при вращении системы координат по-разному. Поэтому соответствующий матричный элемент оказывается зависящим от системы координат. Это противоречие снимается только если этот матричный элемент равен нулю.

Поскольку собственные функции полного спина с  $S=3/2$  отвечают отталкивательному триплетному состоянию взаимодействующей пары атомов при удалении третьего атома на бесконечность, эти функции не относятся к нашей проблеме взаимодействия молекулы в связанном синглетном состоянии с атомом. Поэтому задача сводится к определению энергии нижнего дублетного уровня. Поскольку имеется по два дублетных состояния с каждой проекцией полного спина на ось  $z$ , то, учитывая независимость энергии от направления полного спина, задача сводится к решению следующего квадратного уравнения

$$\text{Det} \begin{pmatrix} \langle A,BC | \hat{H}_{sp} | A,BC \rangle - U & \langle A,BC | \hat{H}_{sp} | C,AB \rangle - U \\ \langle C,AB | \hat{H}_{sp} | A,BC \rangle - U & \langle C,AB | \hat{H}_{sp} | C,AB \rangle - U \end{pmatrix} = 0.$$

Для вычисления входящих в это уравнение матричных элементов следует воспользоваться явным видом волновых функций и результатами предыдущей задачи. Волновые функции можно представить в виде линейной комбинации произведений синглетной или триплетной функции любой пары атомов на волновую функцию третьего атома:

$$\begin{aligned} |A,BC\rangle &= \chi_{1/2}(\sigma_A) |0,0\rangle_{BC} = \chi_{1/2}(\sigma_A) \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_{1/2}(\sigma_B) \chi_{-1/2}(\sigma_C) - \chi_{-1/2}(\sigma_B) \chi_{1/2}(\sigma_C)) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \chi_{-1/2}(\sigma_C) |1,1\rangle_{AB} - \frac{1}{2} \chi_{1/2}(\sigma_C) (|1,0\rangle_{AB} + |0,0\rangle_{AB}) = \\ &= -\frac{1}{\sqrt{2}} \chi_{-1/2}(\sigma_B) |1,1\rangle_{AC} + \frac{1}{2} \chi_{1/2}(\sigma_B) (|1,0\rangle_{AC} + |0,0\rangle_{AC}), |C,AB\rangle = \chi_{1/2}(\sigma_C) |0,0\rangle_{AB} = \chi_{1/2}(\sigma_C) \frac{1}{\sqrt{2}} \\ &\quad (\chi_{1/2}(\sigma_A) \chi_{-1/2}(\sigma_B) - \chi_{-1/2}(\sigma_A) \chi_{1/2}(\sigma_B)) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \chi_{-1/2}(\sigma_B) |1,1\rangle_{AC} - \frac{1}{2} \chi_{1/2}(\sigma_B) (|1,0\rangle_{AC} - |0,0\rangle_{AC}) = \\ &= -\frac{1}{\sqrt{2}} \chi_{-1/2}(\sigma_A) |1,1\rangle_{BC} + \frac{1}{2} \chi_{1/2}(\sigma_A) (|1,0\rangle_{BC} - |0,0\rangle_{BC}). \end{aligned}$$

При получении этих соотношений были использованы следующие явные выражения для синглетных и триплетных волновых функций пар атомов  $ij$ :

$$\begin{aligned} |0,0\rangle_{ij} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_{1/2}(\sigma_i) \chi_{-1/2}(\sigma_j) - \chi_{-1/2}(\sigma_i) \chi_{1/2}(\sigma_j)), \\ |1,1\rangle_{ij} &= \chi_{1/2}(\sigma_i) \chi_{1/2}(\sigma_j), \\ |1,0\rangle_{ij} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_{1/2}(\sigma_i) \chi_{-1/2}(\sigma_j) + \chi_{-1/2}(\sigma_i) \chi_{1/2}(\sigma_j)). \end{aligned}$$

Использование приведенных выражений для волновых функций трехатомной системы в виде линейных комбинаций произведений волновой функции одного атома на волновую функцию пары с определенными значениями спина и его проекции и полученных в предыдущей зада-

че значений матричных элементов оператора  $2 \overset{\rightarrow}{s}_i \overset{\rightarrow}{s}_j$  между этими волновыми функциями пары позволяет получить следующие выражения для входящих в уравнение на собственные значения матричных элементов:

$$\begin{aligned} \langle A, BC | \hat{H}_{sp} | A, BC \rangle &= \{2\varepsilon_{1s} + Q_{BC} + J_{BC}\} + \varepsilon_{1s} + Q_{AB} - \frac{1}{2} J_{AB} + Q_{AC} - \frac{1}{2} J_{AC}, \\ \langle C, AB | \hat{H}_{sp} | C, AB \rangle &= \{2\varepsilon_{1s} + Q_{AB} + J_{AB}\} + \varepsilon_{1s} + Q_{BC} - \frac{1}{2} J_{BC} + Q_{AC} - \frac{1}{2} J_{AC}, \\ \langle A, BC | \hat{H}_{sp} | C, AB \rangle &= \langle C, AB | \hat{H}_{sp} | A, BC \rangle = \\ &= -\frac{1}{2} (3\varepsilon_{1s} + Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{AC}) - \frac{1}{2} (J_{AB} - J_{AC}) + \frac{1}{2} (J_{AC} - J_{BC}), \\ \langle A, BC | C, AB \rangle &= \langle C, AB | A, BC \rangle = -\frac{1}{2}. \end{aligned}$$

Вычисляя детерминант с этими выражениями для матричных элементов, приходим к следующему простому квадратному уравнению:

$$(U - 3\varepsilon_{1s} - Q_{AB} - Q_{BC} - Q_{AC})^2 = \frac{1}{2} \{ (J_{AB} - J_{AC})^2 + (J_{BC} - J_{AB})^2 + (J_{BC} - J_{AC})^2 \}.$$

Формула Лондона (34) дается корнем этого уравнения со знаком минус перед радикалом.

**Задача 4.3.** Построить качественную картину профиля пути реакции  $F + C_2H_4 \rightarrow H + C_2H_3F$ .

**Решение.** Полные спины реагентов и продуктов равны 1/2, так что реакция разрешена правилом Вигнера. Молекулы  $C_2H_4$  и  $C_2H_3F$  имеют замкнутые электронные оболочки, и поэтому и в канале реагентов, и в канале продуктов имеет место отталкивание между химически активным атомом и радикалом.

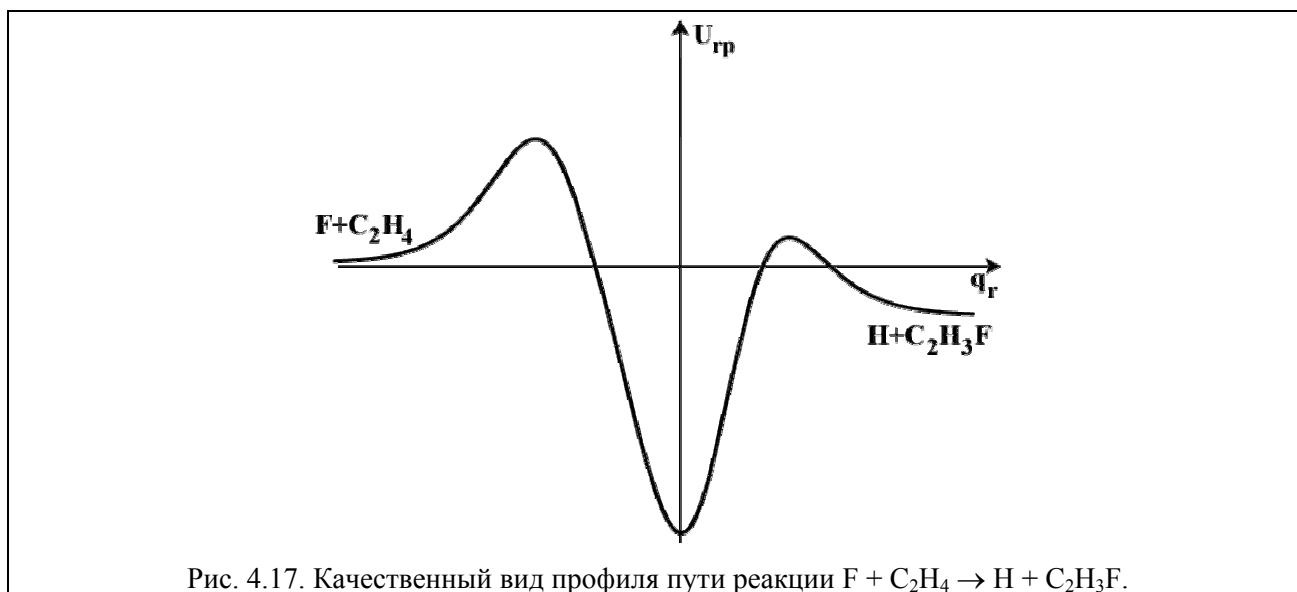


Рис. 4.17. Качественный вид профиля пути реакции  $F + C_2H_4 \rightarrow H + C_2H_3F$ .

Молекула  $C_2H_4$  имеет двойную связь и поэтому в канале реагентов возможен разрыв этой связи с образованием новой связи C-F, т.е. стабильного радикала  $C_2H_4F$ . Ему должна соответствовать глубокая яма на профиле пути реакции. Распад этого радикала на продукты сопровождается разрывом связи C-H с образованием второй связи C-C. Это вместе с тем фактом, что имеется отталкивание между продуктами, означает наличие потенциального барьера и в канале продуктов. Известно (см. [20]), что рассматриваемая реакция экзотермична примерно на 11 ккал/моль. Принимая во внимание все сказанное, приходим к профилю пути реакции, изображенному на рис. 4.17.

## Глава 5. Метод переходного состояния. Классическая теория

### 5.1. Формулировка метода переходного состояния в рамках классической механики

Задача теоретического анализа динамики химического превращения разбивается на два этапа. Первый этап – построение поверхностей потенциальной энергии реагирующих молекул обсуждался в двух предыдущих главах. Обсуждение собственно динамики химического превращения мы начнем с простейшего и в то же время наиболее важного с практической точки зрения случая – термической прямой бимолекулярной реакции с одним потенциальным барьером на ее пути. Строго говоря, для расчета термической константы скорости  $k(T)$  необходимо сначала рассчитать сечения реакции  $\sigma_{ij,lm}(\varepsilon_t)$  (см. (2.24)) и затем, проведя усреднения по максвелловскому распределению по скоростям и больцмановскому распределению по внутренним энергиям реагирующих молекул (см. (2.29), (2.33)), получить  $k(T)$ . Если известна поверхность потенциальной энергии, на которой протекает реакция, задача определения сечений сводится к решению уравнения Шредингера для системы ядер, движущихся по этой поверхности потенциальной энергии. Однако даже для трехатомных систем такая задача невероятно сложна. Поэтому к настоящему времени строгие квантовые расчеты проведены только для нескольких реакций атома с двухатомной молекулой, в частности для реакций  $H+H_2 \rightarrow H_2 + H$  и  $F + H_2 \rightarrow FH + H$ .

Наиболее естественное упрощение задачи состоит в том, чтобы считать ядра частицами, подчиняющимися классическим ньютоновским, а не квантовым законам движения. Это приближение основывается на том, что длина волны де-Бройля  $\lambda = \frac{\hbar}{mu}$  для частицы с массой  $m \sim 10$  а.е.м. и тепловой скоростью  $u$  имеет порядок величины  $5 \times 10^{-10}$  см, а характерный размер, на котором меняется межмолекулярное взаимодействие,  $\ell_0 \sim 5 \times 10^{-9}$  см, так что  $\lambda/\ell_0 \sim 0.1 \ll 1$ . Известно, что именно последнее неравенство является условием применимости классической механики.

Современные компьютеры позволяют довольно легко решать классические (ньютоновские) уравнения движения для систем, включающих вплоть до сотен частиц. При этом основная трудность при расчете термической константы скорости состоит в том, что необходимо рассчитывать очень большое число траекторий, поскольку требуется проводить усреднения по большому числу параметров, по которым имеет место распределение реагентов. Однако именно для расчета термической константы скорости в начале тридцатых годов был предложен метод, позднее получивший название метода переходного состояния, позволяющий вообще избавиться от проблемы решения классических уравнений движения для системы ядер (*H. Pelzer, E. Wigner, 1932*).

Их подход, восходящий к идеям, высказанным еще в 1915 г. (*A. Marcelin, 1915*) состоит в следующем. Известно, что в классической механике состояние системы  $\mathcal{N}$  ядер, участвующих в реакции



описывается вектором  $\vec{\mathcal{R}}$  в  $6\mathcal{N}$ -мерном фазовом пространстве (пространстве координат и импульсов). Координатами этого вектора являются наборы из  $3\mathcal{N}$  координат  $q_1, q_2, \dots, q_{3\mathcal{N}}$  (далее для этого набора будет использоваться обозначение  $\mathbf{q}$ ) и  $3\mathcal{N}$  сопряженных выбранным координатам импульсов  $p_1, p_2, \dots, p_{3\mathcal{N}}$  (далее для этого набора будет использоваться обозначение  $\mathbf{p}$ ). В этом пространстве можно выделить области  $\Omega_i$  и  $\Omega_f$ , отвечающие стабильным молекулам реагентов и продуктов. А. Марселен предположил, что если в области реагентов имеет место максвелл-больцмановское (равновесное) распределение частиц по координатам и импульсам, то константа скорости реакции (1) равна должным образом нормированному пото-

ку из  $\Omega_i$  в  $\Omega_f$  через некоторую разделяющую эти области критическую поверхность  $\Sigma^\ddagger$  в фазовом пространстве, рассчитанному с равновесной функцией распределения.

Для того чтобы более наглядно представить описанный рецепт расчета равновесной константы скорости, рассмотрим с этой точки зрения обсуждавшуюся в *Разделе 2.3* модель реагирующих жестких сфер. Пусть в объеме  $1\text{см}^3$  равномерно распределены  $n_Y$  бесконечно тяжелых частиц  $Y$ , и пусть в этом же объеме летают  $n_X$  частиц  $X$ . Частицы  $X$  и  $Y$  взаимодействуют между собой посредством сферически-симметричного потенциала  $U(R)$  с барьером (см. рис. 5.1), где  $R$  – расстояние между  $X$  и  $Y$ . В соответствии с основным постулатом модели реагирующих жестких сфер предполагается, что частицы  $X$  и  $Y$  реагируют всякий раз, когда частица  $X$  сближается с частицей  $Y$  до отвечающего вершине потенциального барьера расстояния  $R_0$ . При этом предполагается, что в окрестности каждой частицы  $Y$  частицы  $X$  имеют равновесное распределение по координатам и импульсам.

Очевидно, что в силу эквивалентности частиц  $Y$  и равномерности их распределения в пространстве для вычисления скорости реакции  $X$  с  $Y$  достаточно рассмотреть реакцию частиц  $X$  с одной выделенной частицей  $Y$ , а затем умножить результат на  $n_Y$ . Введем в окрестности выделенной частицы  $Y$  сферические координаты с началом на этой частице. Тогда состояние частиц  $X$  будет описываться вектором  $\vec{z}_X$  в шестимерном фазовом пространстве. Координатами  $\vec{z}_X$  являются расстояние  $R$  до частицы  $Y$ , полярный угол  $\vartheta$ , азимутальный угол  $\varphi$ , а также сопряженные с этими углами импульсы  $p_R, p_\vartheta$  и  $p_\varphi$ .

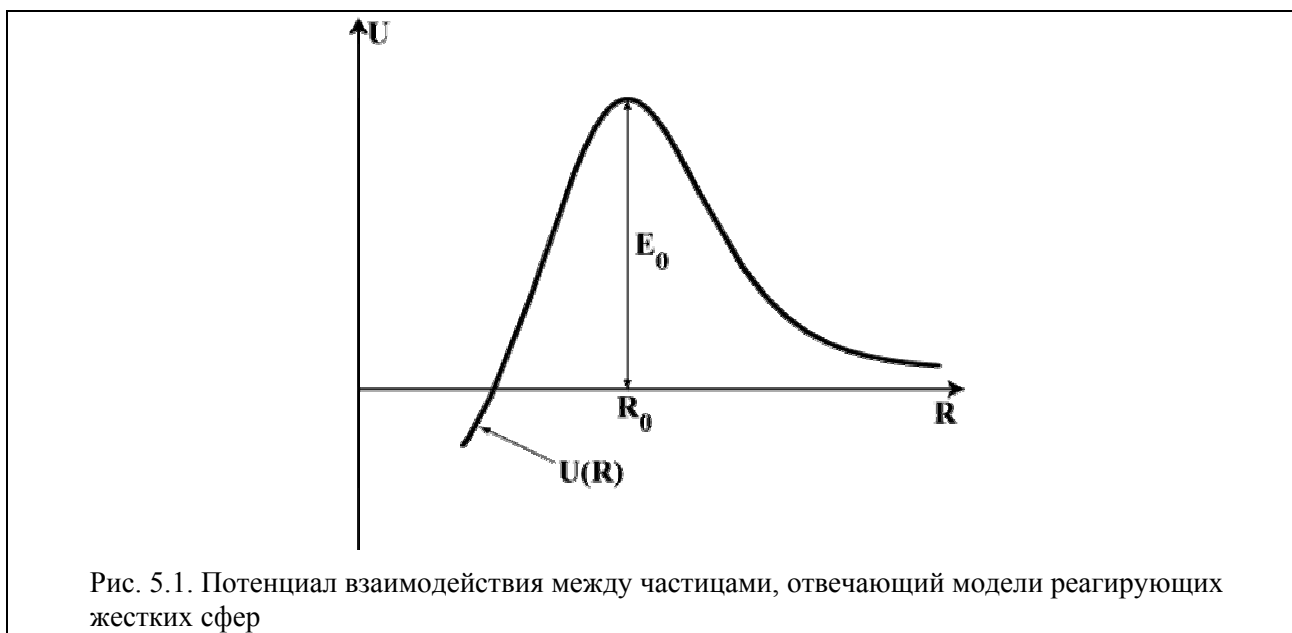


Рис. 5.1. Потенциал взаимодействия между частицами, отвечающий модели реагирующих жестких сфер

В окрестности выделенной частицы  $Y$  нормированная на единицу равновесная функция распределения  $f_{eq,X}(R, \vartheta, \varphi, p_R, p_\vartheta, p_\varphi)$  частиц  $X$  по координатам  $R, \vartheta, \varphi$  и импульсам  $p_R, p_\vartheta, p_\varphi$  имеет вид

$$f_{eq,X}(R, \vartheta, \varphi, p_R, p_\vartheta, p_\varphi) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3 F_{tr,X}} \exp\left[-\frac{\mathcal{H}_X(R, \vartheta, \varphi, p_R, p_\vartheta, p_\varphi)}{k_B T}\right], \quad (2)$$

где

$$\mathcal{H}_X(R, \vartheta, \varphi, p_R, p_\vartheta, p_\varphi) = \frac{p_R^2}{2m_X} + \frac{p_\vartheta^2}{2m_X R^2} + \frac{p_\varphi^2}{2m_X R^2 \sin^2 \vartheta} + U(R) \quad (3)$$

– функция Гамильтона (полная энергия) частицы  $X$  с массой  $m_X$  в сферических координатах, а

$$F_{tr,X} = \left( \frac{m_X k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \quad (4)$$

– поступательная статистическая сумма для частицы X в объеме 1 см<sup>3</sup>. Следует отметить, что в (2) при нормировке не учитывается наличие потенциала взаимодействия между X и Y. Это оправдано, поскольку он действует в объеме ~10<sup>-22</sup> см<sup>3</sup>, и даже при плотностях n<sub>Y</sub> ~ 10<sup>20</sup> частиц/см<sup>3</sup> (давлении в десятки атм) область пространства, где частица X испытывает взаимодействие с частицами Y составляет долю ~10<sup>-2</sup> от полного объема.

За малое время δt расстояния R<sub>0</sub> до частицы Y со стороны реагентов достигнут (а, следовательно в соответствии с принятым в рассматриваемой модели условием прореагируют с ней) те частицы X с импульсами в интервалах p<sub>R</sub> ÷ p<sub>R</sub>+dp<sub>R</sub>, p<sub>ϑ</sub> ÷ p<sub>ϑ</sub>+dp<sub>ϑ</sub>, p<sub>φ</sub> ÷ p<sub>φ</sub>+dp<sub>φ</sub> и углами в интервалах ϑ ÷ ϑ + dϑ, φ ÷ φ + dφ, которые находятся в интервале расстояний R<sub>0</sub> ÷ R<sub>0</sub> – ṘΘ(-Ṙ)δt. Здесь Ṙ = p<sub>R</sub>/m<sub>X</sub> – радиальная скорость частиц X, а ступенчатая функция Θ(-Ṙ) (см. определение (2.37)) учитывает то, что со стороны реагентов расстояния R<sub>0</sub> достигают только движущиеся к центру частицы X с отрицательными радиальными скоростями. Учитывая все сказанное, имеем, что за время δt в результате реакции число этих частиц с указанными выше координатами и импульсами изменится на

$$- \delta n_X = n_X \dot{R} \Theta(-\dot{R}) f_{eq,X}(R_0, \vartheta, \varphi, p_R, p_\vartheta, p_\varphi) \delta t d\vartheta d\varphi dp_R dp_\vartheta dp_\varphi. \quad (5)$$

Полная убыль частиц X за время δt получается, очевидно, интегрированием (5) по всем координатам и импульсам, а константа скорости реакции делением правой части получившегося выражения на n<sub>X</sub> и δt.

Оказывается, что получившееся в результате выражение для константы скорости можно представить в виде потока в фазовом пространстве через определяемую естественным для данной задачи уравнением

$$R=R_0 \quad (6)$$

критическую поверхность Σ<sup>≠</sup><sub>rs</sub>. Шестимерный единичный вектор n<sup>≠</sup><sub>rs</sub>, направленный по внутренней нормали к этой поверхности имеет единственную не равную нулю компоненту n<sup>≠</sup><sub>R} = -1, а бесконечно малый элемент ее площади</sub>

$$d\Sigma_{rs}^{\neq} = d\vartheta d\varphi dp_R dp_\vartheta dp_\varphi. \quad (7)$$

Наконец вектор фазовой скорости  $\vec{u}_X = d\vec{z}_X/dt$  имеет координаты Ṙ, ϑ̇, φ̇, ṗ<sub>R</sub>, ṗ<sub>ϑ</sub>, ṗ<sub>φ</sub> (как обычно точка означает дифференцирование по времени). Пусть f<sup>≠</sup><sub>eq,X</sub> – равновесная функция распределения на критической поверхности Σ<sup>≠</sup><sub>rs</sub>, т.е. при R=R<sub>0</sub>. Тогда с использованием введенных величин выражение для константы скорости в виде потока в фазовом пространстве через критическую поверхность Σ<sup>≠</sup><sub>rs</sub> имеет следующий вид (a → b обозначает как обычно скалярное произведение двух векторов):

$$k_{rs}^{\neq}(T) = \int_{\Sigma_{rs}^{\neq}} d\Sigma_{rs}^{\neq} \vec{u}_X \cdot \vec{n}^{\neq} \Theta(\vec{u}_X \cdot \vec{n}^{\neq}) f_{eq,X}^{\neq} \quad (8)$$

где обозначение k<sup>≠</sup><sub>rs</sub>(T) означает, что константа скорости рассчитана методом переходного состояния.

Формулу (8) можно переписать в следующем явном виде:

$$k_{rs}^{\neq}(T) = \frac{1}{F_{tr,X}} v^{\neq}(T) F_r^{\neq}(T) \exp\left(-\frac{E_0}{k_B T}\right), \quad (9)$$

где

$$v^{\neq}(T) = \int_0^{\infty} \frac{p_R dp_R}{m_X 2\pi\hbar} \exp\left[-\frac{p_R^2}{2m_X k_B T}\right] = \frac{k_B T}{2\pi\hbar} \quad (10)$$

– характерная частота теплового движения, а

$$F_{rot}^{\neq}(T) = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} d\vartheta \int_0^{\infty} dp_{\varphi} \int_0^{\infty} dp_{\vartheta} \frac{1}{(2\pi)^2} \exp\left[-\frac{1}{k_B T} \left(\frac{p_{\vartheta}^2}{2m_X R_0^2} + \frac{p_{\varphi}^2}{2m_X R_0^2 \sin^2 \vartheta}\right)\right] = \frac{2k_B T m_X R_0^2}{\hbar^2} \quad (11)$$

– статистический интеграл жесткого ротатора с расстоянием между ядрами, равным  $R_0$  и приведенной массой, равной  $m_X$  (см. Приложение III). Этот жесткий ротатор, соответствующий тому, что частица  $X$  находится строго на вершине потенциального барьера, и является в рассматриваемой модели тем, что в методе переходного состояния принято называть переходным комплексом. Таким образом, выражение для константы скорости реакции имеет следующий типичный для метода переходного состояния вид (вследствие бесконечности массы частицы  $Y$  переходный комплекс имеет только вращательные степени свободы):

$$k_{rs}^{\neq}(T) = \frac{k_B T}{2\pi\hbar} \frac{F_{rot}^{\neq}}{F_{tr,X}} \exp\left(-\frac{E_0}{k_B T}\right). \quad (12)$$

Легко проверить, подставив выражения (4) и (11) для статистических сумм, что (12) сводится к выражениям (2.54), (2.55) для константы скорости реакции в модели реагирующих жестких сфер.

Перейдем теперь к общему случаю прямой бимолекулярной реакции. Поскольку потенциальные поверхности таких реакций имеют вид долин, разделенных перевалом, естественной критической поверхностью, разделяющей области реагентов и продуктов в фазовом пространстве системы, является независящая от импульсов гиперплоскость  $\Sigma^{\neq}$ , проходящая через точку перевала поверхности потенциальной энергии перпендикулярно пути реакции  $L_r$  (см. рис. 5.2). Именно такой выбор и был предложен в основополагающей работе Г.Пельцера и Е.Вигнера.

При отождествлении рассчитанного с равновесной функцией распределения потока изображающих точек в сторону продуктов через наперед заданную критическую поверхность делается основное в методе переходного состояния предположение. Это предположение состоит в том, что любая траектория движения системы ядер, пересекающая критическую поверхность со стороны реагентов в сторону продуктов, назад в область реагентов не возвращается. При этом в силу теоремы Лиувилля о сохранении фазового объема при движении (см, например, [21]) предположение о том, что функция распределения системы ядер вблизи критической поверхности равновесна, эквивалентно гораздо более мягкому допущению, что реагенты имеют равновесное распределение по внутренним и поступательным степеням свободы (см. **Задачу 5.1**). Для выполнения же этого допущения требуется, чтобы



скорости процессов обмена энергией при молекулярных столкновениях, обеспечивающих восстановление нарушенного реакцией максвелл-больцмановского распределения, были выше скоростей химического превращения, приводящих (например, вследствие выделения энергии при экзотермических реакциях) к нарушению этого распределения. Такая ситуация имеет место очень часто, особенно если энергия активации реакции достаточно высока.

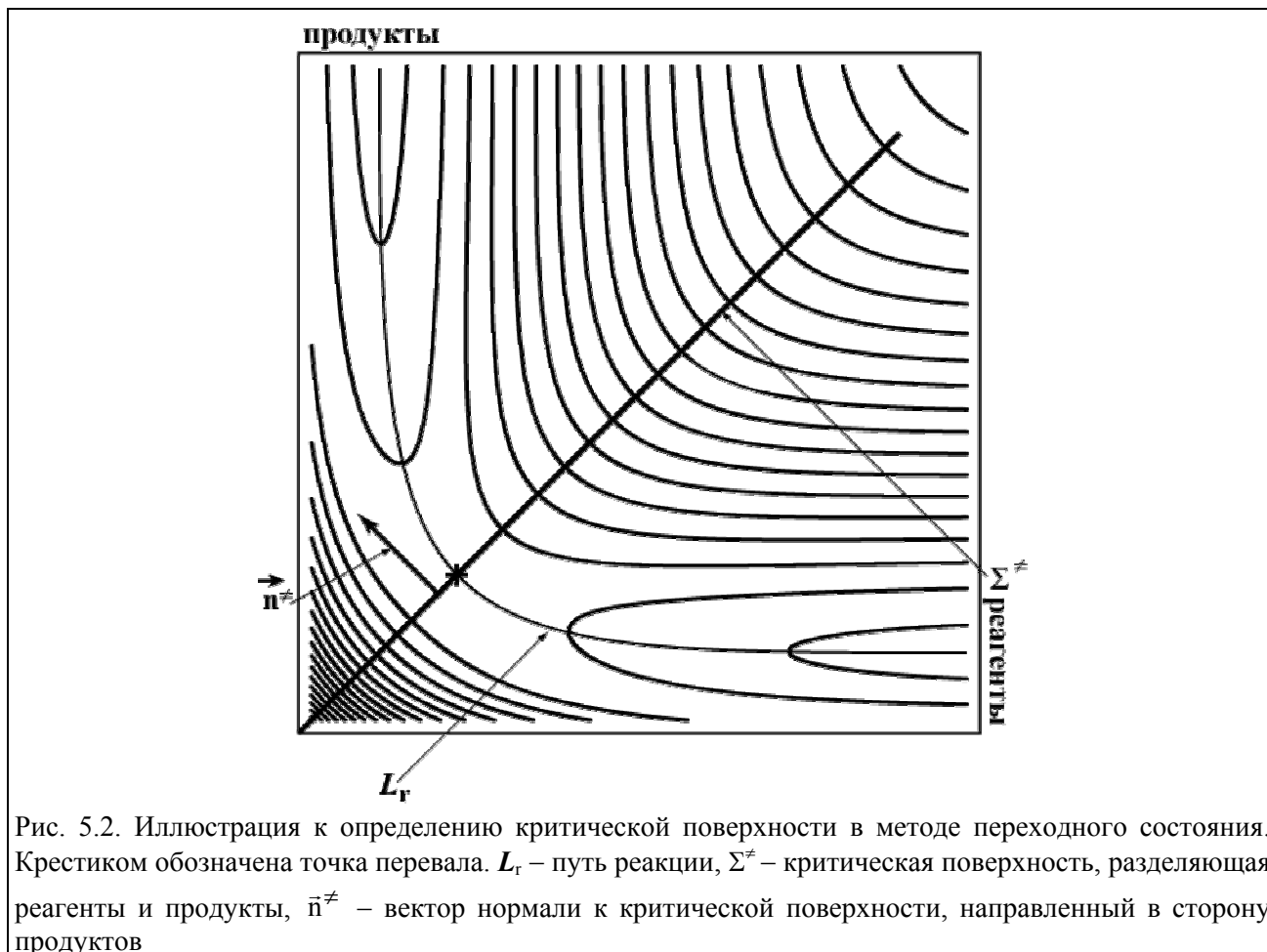


Рис. 5.2. Иллюстрация к определению критической поверхности в методе переходного состояния. Крестиком обозначена точка перевала.  $L_r$  – путь реакции,  $\Sigma^\ddagger$  – критическая поверхность, разделяющая реагенты и продукты,  $\vec{n}^\ddagger$  – вектор нормали к критической поверхности, направленный в сторону продуктов

Для получения общей формулы для равновесной константы скорости бимолекулярной реакции (1) необходимо, прежде всего, должным образом нормировать равновесную функцию распределения пары молекул реагентов X и Y. По аналогии с проведенным выше расчетом для простейшей модели возьмем эту функцию распределения  $f_{eq}(q, p)$ , где  $q, p$  – совокупности  $3N$  координат и  $3N$  сопряженных им импульсов, в виде

$$f_{eq}(q, p) = \frac{\exp\left(-\frac{\mathcal{H}(q, p)}{k_B T}\right)}{F_X F_Y (2\pi\hbar)^{3N}}, \tag{13}$$

где  $F_X, F_Y$  – статистические интегралы реагентов, находящихся в объеме  $1 \text{ см}^3$  (см. Приложение III), а

$$\mathcal{H}(q, p) = T(p) + U(q) \tag{14}$$

– функция Гамильтона рассматриваемой системы  $N$  ядер. В (13)  $T(p)$  – кинетическая энергия этой системы, являющаяся квадратичной формой импульсов, коэффициенты которой могут, вообще говоря, зависеть от координат (см. формулу (3)), а  $U(q)$  – поверхность потенциальной энергии, на которой протекает реакция. Если учесть аналогично тому, как это было сде-

лано выше, что для разреженного газа при вычислении нормировочного интеграла можно пренебречь вкладом области сильного взаимодействия молекул, то функция распределения  $f_{\text{eq}}(\mathbf{q}, \mathbf{p})$  является нормированной в области фазового пространства, отвечающей реагентам:

$$\int_{\Omega_i} d^{3\mathcal{N}}\mathbf{q} d^{3\mathcal{N}}\mathbf{p} f_{\text{eq}}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = 1. \quad (15)$$

По аналогии с рассмотренной выше простой моделью выражение для константы скорости реакции (1) в методе переходного состояния можно записать в виде потока в фазовом пространстве системы через критическую поверхность  $\Sigma^\ddagger$ :

$$k^\ddagger(T) = \int_{\Sigma^\ddagger} d\Sigma^\ddagger \vec{\mathcal{U}} \cdot \vec{n}^\ddagger \Theta(\vec{\mathcal{U}} \cdot \vec{n}^\ddagger) f_{\text{eq}}^\ddagger(\mathbf{q}, \mathbf{p}) . \quad (16)$$

Здесь  $\vec{\mathcal{U}} = \frac{d\vec{\mathcal{R}}}{dt}$  – имеющий  $6\mathcal{N}$ -компонент  $\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_{3\mathcal{N}}, \dot{p}_1, \dot{p}_2, \dots, \dot{p}_{3\mathcal{N}}$  вектор скорости в фазовом пространстве;  $\vec{n}^\ddagger$  – направленная в сторону продуктов нормаль к гиперплоскости  $\Sigma^\ddagger$  (см. рис. 5.2);  $f_{\text{eq}}^\ddagger(\mathbf{q}, \mathbf{p})$  – равновесная функция распределения, рассчитанная на критической поверхности. Поскольку уравнение, определяющее  $\Sigma^\ddagger$ , не зависит от импульсов, все импульсные координаты вектора  $\vec{n}^\ddagger$  равны нулю. Обозначение  $k^\ddagger(T)$  означает, как и выше, то, что константа скорости рассчитывалась методом переходного состояния.

Современная вычислительная техника позволяет рассчитывать интеграл (16) (общее обсуждение таких расчетов можно найти в [22]). Однако без дополнительных упрощений формула (16) не имеет удобного для использования химической интуиции вида и не решает поставленную ранее задачу установления достаточно простой корреляции между параметрами поверхности потенциальной энергии и константой скорости реакции. Существенное упрощение достигается, если учесть отмеченный в предыдущей главе резкий рост потенциальной энергии системы при удалении от пути реакции. Поэтому при не слишком высоких температурах основной вклад в (16) вносит область критической поверхности, отвечающая малым отклонениям координат системы от точки перевала поверхности потенциальной энергии. Эта ситуация похожа на ту, которая имеет место в колебательно слабозвужденных стабильных многоатомных молекулах. При этом роль равновесной конфигурации молекул в рассматриваемом здесь случае играет конфигурация реагирующей системы на вершине перевала поверхности потенциальной энергии.

В малой окрестности точки перевала с удовлетворительной точностью можно, аналогично тому, как это делается при расчете колебательно-вращательных спектров многоатомных молекул (см, например, [21, 23], а также Главу 7) отделить вращательное движение реагирующей системы как целого от остальных внутренних движений. Движение центра масс системы отделяется тривиально. В этом приближении движение реагирующей системы в окрестности точки перевала представляет из себя независимые друг от друга:

- 1) поступательное движение центра масс – три поступательные степени свободы;
- 2) вращение системы в конфигурации, отвечающей вершине перевала, как целого вокруг центра масс –  $\mathcal{r}^\ddagger$  вращательных степеней свободы,  $\mathcal{r}^\ddagger=3$  в случае нелинейной конфигурации системы в точке перевала и  $\mathcal{r}^\ddagger=2$  в случае линейной конфигурации;
- 3) внутреннее движение с  $s^\ddagger+1=3\mathcal{N}-3-\mathcal{r}^\ddagger$  степенями свободы.

Поступательному движению системы как целого отвечает функция Гамильтона

$$H_{tr}^{\neq} = \frac{\bar{P}^{\neq 2}}{2M}, \quad (17)$$

где  $\bar{P}^{\neq}$  – импульс центра масс реагирующей системы.

Вращательное движение представляет из себя вращение жесткого волчка с  $r^{\neq}$  степенями свободы вокруг центра масс. Оно описывается  $r^{\neq}$  углами, набор которых будет обозначаться  $q_{rot}^{\neq}$ , и набором  $p_{rot}^{\neq}$  сопряженных эти углам импульсов. Соответствующая функция Гамильтона будет обозначаться в дальнейшем  $H_{rot}^{\neq}$ .

Поверхность потенциальной энергии  $U(q)$  фактически зависит только от набора  $q_{rel}^{\neq}$  оставшихся после отделения поступательного и вращательного движения системы как целого  $s^{\neq}+1$  координат относительного внутреннего движения –  $U(q)=U(q_{rel}^{\neq})$ . Отвечающая относительным внутренним движениям кинетическая энергия  $T_{rel}(p_{rel}^{\neq})$ , где  $p_{rel}^{\neq}$  – набор  $s^{\neq}+1$  импульсов, сопряженных внутренним координатам, является положительно определенной квадратичной формой импульсов с коэффициентами, зависящими, вообще говоря, от  $q_{rel}^{\neq}$ .

Точка перевала функции нескольких переменных определяется тем, что все ее частные производные по координатам обращаются в нуль. Поэтому в малой окрестности точки перевала  $U(q_{rel}^{\neq})$  можно представить в виде квадратичной формы от смещений  $\delta q_{rel,j}^{\neq}$  ( $j=1, \dots, s^{\neq}+1$ ) внутренних координат от их значений, отвечающих вершине перевала. Кроме того, в этой окрестности можно пренебречь зависимостью кинетической энергии от внутренних координат. Из теории колебаний известно, что две квадратичных формы, хотя бы одна из которых является положительно определенной, можно привести к диагональному виду одним преобразованием переменных. Получающиеся в результате координаты называются обычно нормальными координатами, а соответствующие им движения – нормальными колебаниями.

Поскольку в окрестности точки перевала направление  $\vec{n}^{\neq}$  совпадает с направлением пути реакции, одна из получающихся в результате такого преобразования нормальных координат совпадает с отсчитываемой вдоль пути реакции от вершины потенциального барьера координатой реакции  $q_r$ . В нормальных координатах функция Гамильтона  $H_{rel}^{\neq}$  для внутреннего движения имеет в окрестности точки перевала вид

$$H_{rel}^{\neq} = E_0 + \frac{p_r^2}{2m_r} - \frac{m_r \omega_r^{\neq 2} q_r^2}{2} + H_{vib}^{\neq}. \quad (18)$$

Здесь  $E_0$  – высота потенциального барьера на профиле пути реакции по отношению к уровню

энергии реагентов (см. рис.4.13, 4.14),  $\frac{p_r^2}{2m_r} - \frac{m_r \omega_r^{\neq 2} q_r^2}{2}$  – функция Гамильтона для независимого от остальных движений одномерного движения вдоль пути реакции частицы с массой  $m_r$  над квадратичным потенциальным барьером,

$$H_{\text{vib}}^{\neq} = \sum_i^{s^{\neq}} \left\{ \frac{p_i^{\neq 2}}{2m_i^{\neq}} + \frac{m_i^{\neq} \omega_i^{\neq 2} q_i^{\neq 2}}{2} \right\}. \quad (19)$$

Функция Гамильтона  $H_{\text{vib}}^{\neq}$  отвечает системе  $s^{\neq}$  гармонических осцилляторов с частотами  $\omega_i^{\neq}$  и массами  $m_i^{\neq}$ . Наборы соответствующих колебательных координат и импульсов будут обозначаться  $q_{\text{vib}}^{\neq}$  и  $p_{\text{vib}}^{\neq}$ .

Полная функция Гамильтона реагирующей системы вблизи точки перевала равна, очевидно, сумме приведенных функций Гамильтона независимых движений:

$$\mathcal{H}(q, p) = H_{\text{tr}}^{\neq} + H_{\text{rot}}^{\neq} + H_{\text{rel}}^{\neq} \quad (20)$$

В переменных  $\vec{R}^{\neq}$ ,  $q_{\text{rot}}^{\neq}$ ,  $q_{\text{vib}}^{\neq}$ ,  $q_r$ ,  $\vec{P}^{\neq}$ ,  $p_{\text{rot}}^{\neq}$ ,  $p_{\text{vib}}^{\neq}$ ,  $p_r$  уравнение для критической гиперплоскости  $\Sigma^{\neq}$ , проходящей через точку перевала перпендикулярно пути реакции, имеет очень простой вид (сравни с (6)):

$$q_r = 0. \quad (21)$$

При этом для входящих в (16)  $d\Sigma^{\neq}$  и  $\vec{u}^{\neq} \Theta(\vec{u}^{\neq})$  имеем:

$$d\Sigma^{\neq} = dp_r d^3\vec{R}^{\neq} d^3\vec{P}^{\neq} d^{r^{\neq}} q_{\text{rot}}^{\neq} d^{r^{\neq}} p_{\text{rot}}^{\neq} d^{s^{\neq}} q_{\text{vib}}^{\neq} d^{s^{\neq}} p_{\text{vib}}^{\neq}, \quad (22)$$

$$\vec{u}^{\neq} \Theta(\vec{u}^{\neq}) = \frac{p_r}{m_r} \Theta(p_r). \quad (23)$$

Подставляя (20), (22), (23) в (13) и (16) и воспользовавшись соотношением (10), получим:

$$k^{\neq}(T) = \frac{k_B T}{2\pi\hbar} \frac{F^{\neq}}{F_X F_Y} \exp\left(-\frac{E_0}{k_B T}\right). \quad (24)$$

Величина

$$F^{\neq} = \int \frac{d^3\vec{P}^{\neq}}{(2\pi\hbar)^3} \exp\left(-\frac{\vec{P}^{\neq 2}}{2Mk_B T}\right) \int \frac{d^{r^{\neq}} q_{\text{rot}}^{\neq} d^{r^{\neq}} p_{\text{rot}}^{\neq}}{(2\pi\hbar)^{r^{\neq}}} \exp\left(-\frac{H_{\text{rot}}^{\neq}}{k_B T}\right) \times \int \frac{d^{s^{\neq}} q_{\text{vib}}^{\neq} d^{s^{\neq}} p_{\text{vib}}^{\neq}}{(2\pi\hbar)^{s^{\neq}}} \exp\left(-\frac{H_{\text{vib}}^{\neq}}{k_B T}\right) \quad (25)$$

имеет вид статистического интеграла стабильной "молекулы", имеющей  $r^\#$  вращательных и  $s^\#=3\mathcal{N} - 4 - r^\#$  колебательных степени свободы. Эту "молекулу", соответствующую локализации реагирующей системы атомов на критической поверхности, разделяющей реагенты и продукты, принято называть переходным комплексом. Величину  $E_0$  при этом можно рассматривать как разность энергий основных состояний переходного комплекса и реагентов. В дальнейшем для переходного комплекса будет использоваться обозначение  $C^\#$ .

Определенный таким образом  $C^\#$  обладает всеми свойствами обычной стабильной молекулы. Дело в том, что благодаря точной фиксации критической поверхности, движение от реагентов к продуктам никак не сказывается на его динамике, поскольку она отвечает только движениям на этой критической поверхности. Этот факт можно трактовать в том смысле, что со своей "внутренней" точки зрения  $C^\#$  обладает бесконечным временем жизни. Единственным формальным отличием  $C^\#$  от обычной молекулы является то, что он имеет на одну степень свободы меньше, чем обычная молекула с тем же числом атомов. Следует подчеркнуть, что такая ситуация имеет место только в рамках классической механики. Как будет обсуждаться ниже, учет квантовых эффектов приводит к появлению реальных физических отличий переходного комплекса от обычной стабильной молекулы.

Сделанное предположение о малости термических отклонений внутренних координат от их значений в точке перевала (модель так называемого жесткого переходного комплекса) облегчает в значительной степени вывод окончательной формулы, но не является принципиальным. В

частности, наличие колебаний с большой амплитудой и заторможенных внутренних вращений может быть учтено теми же методами, как это делается в теории нежестких молекул. При этом общее выражение (24) сохраняется. Меняются только рецепты расчета статистических интегралов переходного комплекса.

Заметим, наконец, что, несмотря на то, что в формулу (24) входит постоянная Планка, это чисто классическое выражение. Постоянная Планка появилась в нем как следствие выбранной нами нормировки фазового объема системы  $\mathcal{N}$  ядер на число элементарных ячеек объемом  $(2\pi\hbar)^{3\mathcal{N}}$ . В окончательное выражение для  $k^\#$  постоянная Планка не входит, как это и получилось в случае модели реагирующих жестких сфер.

Основную формулу (24) метода переходного состояния можно переписать в удобных для использования химической интуиции терминах химической термодинамики. С этой целью отметим, что при принятом в этих лекциях выражении концентраций молекул в числе молекул в  $1 \text{ см}^3$ , константа равновесия  $\mathcal{K}(T)$  обратимой реакции  $X+Y \rightleftharpoons Z$  имеет вид (см. Приложение III)

$$\mathcal{K}(T) = \frac{n_Z^{\text{eq}}}{n_X^{\text{eq}} n_Y^{\text{eq}}} = \exp\left(-\frac{\Delta a}{k_B T}\right), \quad (26)$$

Здесь

$$\Delta a = a_Z - a_X - a_Y, \quad (27)$$

а  $a_j$  ( $j=X, Y, Z$ ) – зависящий только от температуры химический потенциал молекулы сорта  $j$  в эргах, рассчитанный для стандартного состояния, соответствующего 1 молекуле в  $1 \text{ см}^3$ .

Химический потенциал  $a_j$  имеет физический смысл свободной энергии Гельмгольца  $\mathcal{A}$  (термодинамического потенциала газа в переменных температура  $T$ , объем  $V$  и числа частиц  $N_1..N_j..$ ) одной молекулы сорта  $j$  в  $1 \text{ см}^3$ . Иногда эту величину называют парциальной свободной энергией Гельмгольца в стандартном состоянии. Если ввести приходящиеся на 1 молекулу сорта  $j$  в  $1 \text{ см}^3$  (парциальные) энтропию  $s_j$  в единицах эрг/К и внутреннюю энергию  $u_j$  в эргах, то они связаны с  $a_j$  теми же соотношениями, которыми с  $\mathcal{A}$  связаны внутренняя энергия  $\mathcal{U}_j$  и энтропия  $\mathcal{S}_j$  газа молекул сорта  $j$ :

$$a_j = u_j - T s_j, \quad (28)$$

$$u_j = - T^2 \frac{d}{dT} \left( \frac{a_j}{T} \right), \quad (29)$$

$$s_j = - \frac{d}{dT} a_j. \quad (30)$$

Из статистической термодинамики известно, что

$$a_j = - k_B T \ln F_j + \varepsilon_{0,j}, \quad (31)$$

где  $F_j$  – статистический интеграл молекулы сорта  $j$ , рассчитанный для объема  $1 \text{ см}^3$ , а  $\varepsilon_{0,j}$  – ее минимальная энергия. В рамках классической механики минимальная энергия отвечает неподвижной молекуле с конфигурацией ядер, отвечающей минимуму ее потенциальной энергии. Поскольку

$$F_j = F_{tr,j} F_{int,j}, \quad (32)$$

где  $F_{tr,j}$  – статистический интеграл поступательного движения молекулы  $j$  как целого, а  $F_{int,j}$  – статистический интеграл ее внутреннего колебательно-вращательного движения, то из (31) следует, что

$$a_j = a_{tr,j} + a_{int,j}, \quad (33)$$

где  $a_{tr,j}$ ,  $a_{int,j}$  – свободные энергии поступательных и внутренних колебательно-вращательных степеней свободы молекулы  $j$ . Свободная энергия  $a_{int,j}$  включает минимальную энергию молекулы  $\varepsilon_{0,j}$ .

Воспользовавшись (29) и (30) получим, что

$$u_j = k_B T^2 \frac{d}{dT} \ln F_j + \varepsilon_{0,j}, \quad (34)$$

$$s_j = k_B \frac{d}{dT} (T \ln F_j). \quad (35)$$

При этом аналогично свободной энергии,  $u_j$  и  $s_j$  можно представить в виде суммы поступательной и внутренней колебательно-колебательно вращательной составляющих.

Подставляя (31) в (26), сравнивая результат с основной формулой (24) метода переходного состояния и учитывая (28), видим, что (24) можно переписать в следующих эквивалентных формах:

$$k^\ddagger(T) = \frac{k_B T}{2\pi\hbar} \mathcal{K}^\ddagger(T) = \frac{k_B T}{2\pi\hbar} \exp\left(-\frac{\Delta a^\ddagger}{k_B T}\right) = \frac{k_B T}{2\pi\hbar} \exp\left(\frac{\Delta s^\ddagger}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{\Delta u^\ddagger}{k_B T}\right). \quad (36)$$

Здесь

$$\Delta a^\ddagger = a^\ddagger - a_X - a_Y, \quad (37)$$

$$\Delta s^\ddagger = s^\ddagger - s_X - s_Y, \quad (38)$$

$$\Delta u^\ddagger = u^\ddagger - u_X - u_Y, \quad (39)$$

где  $a^\ddagger$ ,  $s^\ddagger$  и  $u^\ddagger$  – соответственно свободная энергия Гельмгольца, энтропия и внутренняя энергия одной "частицы"  $C^\ddagger$  в  $1 \text{ см}^3$ . Величины  $\Delta a^\ddagger$ ,  $\Delta s^\ddagger$  и  $\Delta u^\ddagger$  называют свободной энергией активации, энтропией активации и внутренней энергией активации. Все перечисленные величины, также как и статистические интегралы, являются функциями температуры.

При распространенной трактовке метода переходного состояния (см., например, [4]), основанной на термодинамических соображениях о равновесии между переходным комплексом, локализованным на вершине потенциального барьера, и исходными частицами, получа-

ется непосредственно формула (36) для  $k^\ddagger(T)$ . При этом множитель  $(k_B T)/(2\pi\hbar)$  появляется как произведение частоты прохождения вершины потенциального барьера, обратно пропорциональной эффективной ширине барьера  $\delta$ , и пропорционального  $\delta$  статистического интеграла, соответствующего движению вдоль пути реакции в области длиной  $\delta$ . В связи с этим следует особо подчеркнуть, что "равновесие" между исходными молекулами и переходным комплексом не является термодинамическим равновесием в общепринятом смысле. Это следует из того, что, как видно из предыдущего рассмотрения, учитываются только переходные комплексы, возникающие из частиц-реагентов и переходящие в продукты. Комплексы, соответствующие обратному процессу, т.е. переходящие в реагенты, не учитываются. Практическим следствием такого отличия переходных комплексов от обычных молекул являются некоторые отличия определения статистического интеграла  $F^\ddagger$  для симметричных переходных комплексов от принятых в статистической термодинамике. Эти отличия будут обсуждены ниже на конкретном примере. В целом же неклассический характер равновесия между переходными комплексами и реагентами не мешает использованию обычного языка химической термодинамики при обсуждении зависимости константы скорости от структуры переходного комплекса.

Особенно удобным с этой точки зрения является то, что термодинамическая форма  $k^\ddagger(T)$  приводит к выражениям для аррениусовских параметров константы скорости – предэкспоненциального множителя  $A^\ddagger$  и аррениусовской энергии активации  $E_A^\ddagger$  (см *Раздел 2.4*), в которых явно разделены энтропийные (структурные) и энергетические эффекты. Эти выражения, полученные с использованием приведенных в *Разделе 2.4* определений для теоретических предэкспоненциального множителя и аррениусовской энергии активации и формул (36), (28)–(30) имеют вид:

$$A^\ddagger = \frac{k_B \bar{T}}{2\pi\hbar} \exp\left(1 + \frac{\Delta S^\ddagger(\bar{T})}{k_B}\right), \quad (40)$$

$$E_A^\ddagger = k_B T^2 \frac{d \ln k^\ddagger(T)}{dT} \Big|_{T=\bar{T}} = \Delta u^\ddagger(\bar{T}) + k_B \bar{T}, \quad (41)$$

где  $\bar{T}$  – средняя температура того температурного интервала, в котором проводится сравнение теоретической константы скорости с экспериментальными данными (см. *Раздел 2.4*). Таким образом, аррениусовская энергия активации определяется изменением внутренней энергии при переходе от реагентов к переходному комплексу, а предэкспоненциальный множитель – соответствующим изменением энтропии.

При практическом использовании термодинамической формы константы скорости надо иметь в виду следующее. Все термодинамические соотношения, приведенные выше, привязаны к стандартному состоянию, отвечающему 1 молекуле в  $1 \text{ см}^3$ . Соответственно, как указывалось выше, энтропия должна браться в единицах эрг/К, энергия в эргах, а предэкспоненциальный множитель имеет размерность  $[\text{см}^3/\text{с}]$ . В справочниках же по термодинамическим величинам обычно в качестве стандартного состояния берется газ при давлении в 1 атм. Чтобы воспользоваться приведенными в них данными, следует характеризовать концентрацию частиц их парциальными давлениями  $p_i$ . При этом константа скорости бимолекулярной реакции имеет размерность  $[[1/(\text{атм} \times \text{с})]]$  и характеризуется энтропией активации

$\Delta S^{0,\ddagger} = S^{0,\ddagger} - S_X^0 - S_Y^0$  и энтальпией активации  $\Delta H^{0,\ddagger} = H^{0,\ddagger} - H_X^0 - H_Y^0$ . Здесь  $S_i^0$  – парци-

альная мольная энтропия (в единицах  $\frac{\text{кал}}{\text{К}\times\text{моль}}$  или  $\frac{\text{Дж}}{\text{К}\times\text{моль}}$ ), а  $H_i^0$  – энтальпия (в единицах  $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$  или  $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ ) частиц сорта  $i$  в стандартном состоянии, отвечающем давлению газа, равному 1 атм. Величины  $S_i^0$  и  $H_i^0$  имеют физический смысл изменения энтропии и энтальпии газа при  $p_i=1$  атм при добавлении к нему еще одного моля частиц сорта  $i$ . Связь между этими двумя системами величин иллюстрируется в **Задаче 5.2**.

Соотношения (40), (41) служат основой для различных эмпирических правил оценки предэкспоненциальных множителей и аррениусовских энергий активации, аналогичных тем, которые используются при рассмотрении химических равновесий. Обсуждению таких правил специально посвящена книга [24]. Ряд примеров можно найти в [3].

### 5.2. Вариационный метод переходного состояния

Метод переходного состояния существенно базируется на предположении о том, что все траектории рассматриваемой системы  $\mathcal{N}$  ядер, пересекающие выбранную из физических соображений критическую поверхность  $\Sigma^\ddagger$  со стороны реагентов сразу ведут к продуктам. На самом деле вполне возможно, что некоторые траектории, пересекающие  $\Sigma^\ddagger$  со стороны реагентов, возвращаются назад и не дают продуктов (возвратные траектории), либо дают продукты после нескольких пересечений  $\Sigma^\ddagger$  (осциллирующие траектории). Поскольку все пересечения  $\Sigma^\ddagger$  в сторону продуктов учитываются при расчете по методу переходного состояния независимо от их предыстории, то вклад осциллирующих траекторий учитывается несколько раз, а возвратные траектории считаются ведущими к реакции. Поэтому очевидно, что имеет место неравенство

$$k^\ddagger(T) \geq k_{\text{ex,cl}}(T), \quad (42)$$

где  $k_{\text{ex,cl}}(T)$  – точная константа скорости, рассчитанная в рамках классической механики. Указанное обстоятельство было впервые замечено Е. Вигнером (*E. Wigner, 1937*) и предложено им в качестве основы вариационной процедуры улучшения рассчитанной методом переходного состояния константы скорости. В этой процедуре вводится зависящая от параметров критическая поверхность, по формуле (16) вычисляется константа скорости и ищется набор параметров, приводящий к минимальному значению получающейся константы скорости. При увеличении числа параметров будет получаться все более точное значение константы скорости. Однако возникает вопрос – стремится ли полученная таким образом константа скорости к точному значению при неограниченном увеличении числа параметров? Иными словами, существует ли такая критическая поверхность в фазовом пространстве, поток через которую, рассчитанный с равновесной функцией распределения дает точную константу скорости? Принципиальный ответ на этот вопрос был дан сравнительно недавно (*E. Pollak, P. Pechukas, 1978*). Для коллинеарной модели симметричной реакции атома с двухатомной молекулой было строго доказано, что при не слишком высоких энергиях над вершиной потенциального барьера все траектории, идущие из области реагентов в сторону продуктов, пересекают стандартную критическую поверхность (в данном случае проходящую через точку перевала прямую, перпендикулярную пути реакции) только один раз.

С практической точки зрения вариационный вариант метода переходного состояния представляет интерес постольку, поскольку он позволяет определить структуру переходного комплекса в тех случаях, когда потенциальный барьер невысок или даже вообще отсутствует. Это особенно удобно сделать с использованием термодинамического представления  $k^\ddagger$  (36). Самым простым и естественным вариационным параметром является координата  $q_T^\ddagger$



точки на пути реакции, в которой он пересекается перпендикулярной к нему критической поверхностью. Соответственно  $k^\ddagger$  становится функцией  $q_r^\ddagger$ . Очевидно, что эта зависимость определяется зависимостью от  $q_r^\ddagger$  структуры переходного комплекса, т.е., как следует из (36) и (37), зависимостью от  $q_r^\ddagger$  свободной энергией  $a^\ddagger$ . Условия минимума  $k^\ddagger$  как функции  $q_r^\ddagger$  можно с учетом (36), (37) записать в виде:

$$\frac{d k^\ddagger(q_r^\ddagger)}{d q_r^\ddagger} = - \frac{k^\ddagger(q_r^\ddagger)}{k_B T} \frac{d a^\ddagger(q_r^\ddagger)}{d q_r^\ddagger} = 0, \quad (43)$$

$$\frac{d^2 k^\ddagger(q_r^\ddagger)}{d q_r^{\ddagger 2}} \Big|_{q_r^\ddagger = q_{r,m}^\ddagger} = - \frac{k^\ddagger(q_{r,m}^\ddagger)}{k_B T} \frac{d^2 a^\ddagger(q_r^\ddagger)}{d q_r^{\ddagger 2}} \Big|_{q_r^\ddagger = q_{r,m}^\ddagger} > 0, \quad (44)$$

где  $q_{r,m}^\ddagger$  – корень уравнения (43). Поскольку  $k^\ddagger > 0$ , а от  $q_r^\ddagger$  зависит, очевидно, только свободная энергия  $a_{int}^\ddagger$  внутренних колебательно-вращательных степеней свободы переходного комплекса, условия (43), (44) эквивалентны условиям максимума  $a_{int}^\ddagger(q_r^\ddagger)$ :

$$\frac{d a_{int}^\ddagger(q_r^\ddagger)}{d q_r^\ddagger} = 0, \quad \frac{d^2 a_{int}^\ddagger(q_r^\ddagger)}{d q_r^{\ddagger 2}} \Big|_{q_r^\ddagger = q_{r,m}^\ddagger} < 0. \quad (45)$$

Таким образом, использование неравенства (42) приводит к тому выводу, что переходный комплекс следует считать локализованным в той точке пути реакции, где его свободная энергия имеет максимум.

С учетом того, что за нуль отсчета энергии здесь принята минимальная энергия неподвижных реагентов, минимальная энергия неподвижного переходного комплекса, локализованного в точке пути реакции с координатой  $q_r^\ddagger$ , равна профилю пути реакции  $U_{rp}(q_r^\ddagger)$  (см. Раздел 4.4). Так что в соответствии с (31)–(33) для свободной энергии внутренних степеней свободы  $S^\ddagger$  имеем:

$$a_{int}^\ddagger(q_r^\ddagger) = -k_B T \ln F_{int}^\ddagger(q_r^\ddagger) + U_{rp}(q_r^\ddagger), \quad (46)$$

и условие максимума свободной энергии переходного комплекса можно переписать в виде:

$$\frac{d}{d q_r^\ddagger} [-k_B T \ln F_{int}^\ddagger(q_r^\ddagger) + U_{rp}(q_r^\ddagger)] = 0. \quad (47)$$

Первый "термический" член в квадратных скобках в (45) имеет величину порядка тепловой энергии  $k_B T$ . Поэтому, если высота потенциального барьера  $E_0 \gg k_B T$ , положение максимума свободной энергии  $S^\ddagger$  на пути реакции близко к положению максимума  $U_{rp}(q_r^\ddagger)$ . Это означает, что в подобном случае структура переходного комплекса, получаемого с ис-

пользованием вариационной процедуры, мало отличается от той, которая соответствует стандартной локализации  $C^\ddagger$  на вершине потенциального барьера. Этот вывод проиллюстрирован на модельном примере, рассмотренном в **Задаче 5.3**.

Ситуация радикально меняется, если потенциальный барьер отсутствует или сравним с  $k_B T$ . В этом случае именно учет вклада "термического" члена в свободную энергию внутренних степеней свободы  $C^\ddagger$  позволяет определить структуру переходного комплекса. Рассмотрим в качестве примера расчет вариационным методом переходного состояния константы скорости  $k_{orb}^\ddagger$  экзотермической реакции двух радикалов, описываемой моделью закручивания (см. *Раздел.2.3*). Поскольку в этой модели взаимодействие радикалов описывается центральным ван-дер-ваальсовым потенциалом, то естественно в качестве координаты реакции взять расстояние  $R$  между частицами. При этом переходный комплекс является жестким ротатором с расстоянием  $R^\ddagger$  между частицами и приведенной массой  $\mu$ , его минимальная энергия

$$U_{rp}(R^\ddagger) = -\frac{C}{R^{\ddagger 6}}, \quad (48)$$

а свободная энергия внутренних (вращательных) степеней свободы

$$a_{int}^\ddagger(R^\ddagger) = -k_B T \ln F_{rot}^\ddagger(R^\ddagger) + U_{rp}(R^\ddagger) = -k_B T \ln\left(\frac{2k_B T \mu R^{\ddagger 2}}{h^2}\right) - \frac{C}{R^{\ddagger 6}}. \quad (49)$$

В отличие от притягивающего ван-дер-ваальсова потенциала  $a_{int}^\ddagger(R^\ddagger)$  как функция  $R^\ddagger$  имеет максимум (см. рис. 5.3). Условие максимума (45) принимает в данном конкретном случае вид

$$-\frac{2k_B T}{R^{\ddagger 7}} + \frac{6C}{R^{\ddagger 7}} = 0. \quad (50)$$

Таким образом, максимуму свободной энергии вращательного движения переходного комплекса отвечает

$$R_m^\ddagger = \left(\frac{3C}{k_B T}\right)^{1/6}. \quad (51)$$

Величину  $R_m^\ddagger$  можно интерпретировать как некоторое среднее положение центробежного барьера эффективного потенциала  $U_{eff}(R)$ , в котором происходит относительное радиальное движение частиц (см. рис. 2.5).

Подставляя (51) в формулу (49) для свободной энергии внутреннего вращательного движения переходного комплекса, а получившееся выражение для  $a_{int}^\ddagger$  в термодинамическое выражение (36) для  $k_{orb}^\ddagger(T)$  получим

$$k_{orb}^\ddagger(T) = \exp(1/3) \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} \pi \left(\frac{3C}{k_B T}\right)^{1/3} = 10.09 \left(\frac{C^2 k_B T}{\mu^3}\right)^{1/6}. \quad (52)$$

Сравнение с точной формулой (2.57) для константы скорости реакции в модели закручивания показывает, что, как и должно быть в соответствии с неравенством (42)  $k_{orb}^\ddagger(T) > k_{orb}(T)$ . Однако различие невелико и, что более важно, вариационный метод переходного

состояния приводит к той же зависимости константы скорости от физических параметров задачи ( $C$ ,  $T$ ,  $\mu$ ), что и точный расчет.

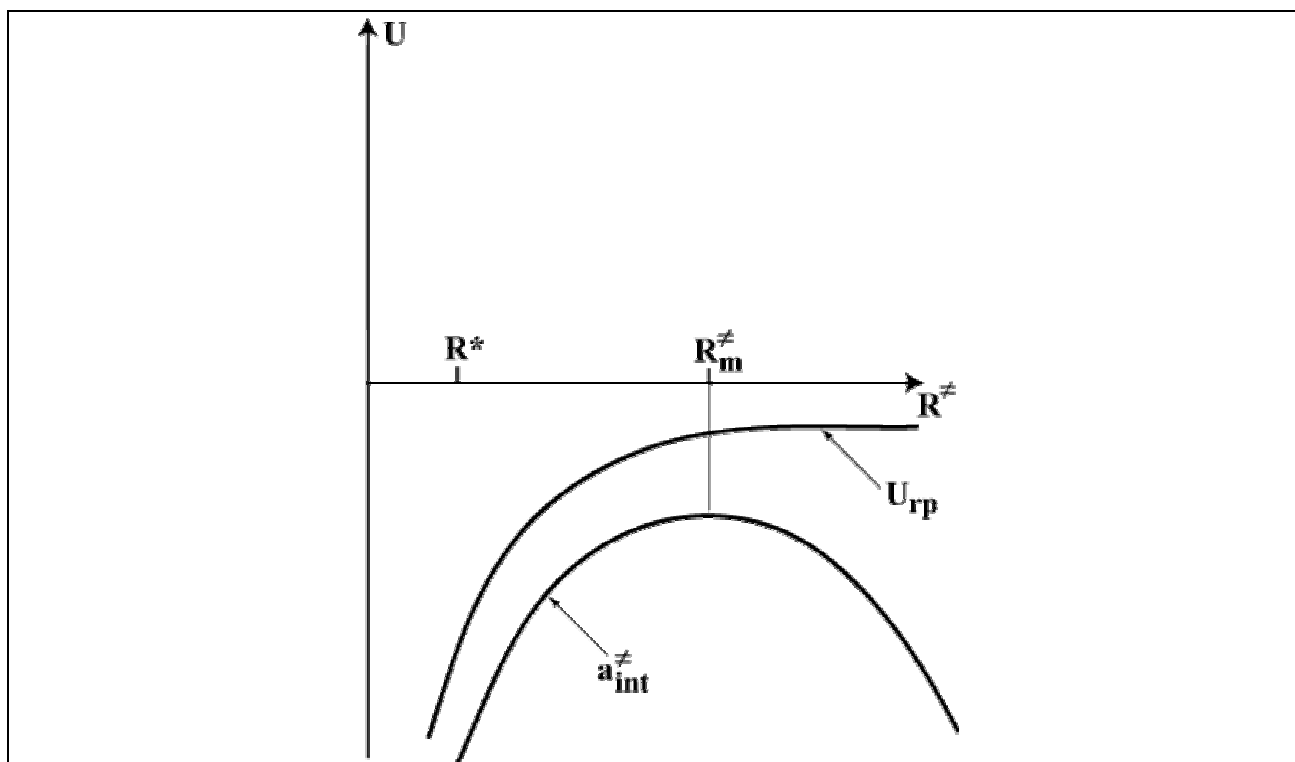


Рис. 5.3. Потенциал взаимодействия частиц  $U_{гр}$  и свободная энергия внутренних степеней свободы переходного комплекса в модели закручивания.  $R^*$  – расстояние, при достижении которого с единичной вероятностью происходит реакция

Итак, предполагающий классичность поведения молекул метод переходного состояния, дополненный вариационным принципом, представляет из себя достаточно хорошо обоснованную теорию расчета термических констант скорости прямых химических реакций. Следует еще раз подчеркнуть, что присутствие  $\hbar$  в (24) и последующих формулах чисто внешнее. В окончательные выражения для скорости  $\hbar$  не входит. Однако молекулы являются микроскопическими квантовыми объектами. Поэтому прежде, чем применять метод переходного состояния к реальным системам следует обсудить возможные квантовые эффекты при химическом превращении и обязанные этим эффектам поправки к основной формуле (24).

### Задачи.

**Задача 5.1.** Показать, что если распределение падающих на одномерный потенциальный барьер  $U(q)$  частиц по скоростям максвелловское, то константа скорости прохождения такого потенциального барьера (см. рис.5.4) точно равна потоку частиц через критическую поверхность в фазовом пространстве, проходящую через точку, отвечающую вершине барьера, рассчитанному с равновесной функцией распределения в этой точке.

**Решение.** Нормированная на одну частицу на 1 см одномерная максвелловская функция распределения невзаимодействующих с потенциальным барьером частиц при больших отрицательных  $q$  (см. рис. 5.4) имеет вид

$$f_{eq}(p_{-\infty}) = \frac{1}{2\pi\hbar\sqrt{\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2}}} \exp\left(-\frac{H_{in}}{k_B T}\right).$$

Здесь

$$H_{in} = \frac{p_{-\infty}^2}{2m},$$

где  $m$  – масса частиц, а  $p_{-\infty}$  – их импульс при больших отрицательных  $q$ , есть просто кинетическая энергия свободных падающих на барьер частиц. В область продуктов при больших положительных  $q$  попадут только те частицы, которые движутся в сторону барьера ( $p_{-\infty} > 0$ ) и чья кинетическая энергия  $H_{in}$  превышает высоту потенциального барьера  $E_0$ . Ниже положение максимума  $U(q)$  принято за начало отсчета  $q$ , поэтому  $E_0 = U(0)$ . При этом очевидно, что константа скорости  $k_{1d}(T)$  прохождения барьера, имеющая в данном одномерном случае размерность скорости – [см/с], дается выражением

$$k_{1d}(T) = \frac{\int_{\sqrt{2mE_0}}^{\infty} f_{eq}(p_{-\infty}) dp_{-\infty}}{\sqrt{2mE_0}} = \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} \exp\left(-\frac{E_0}{k_B T}\right).$$

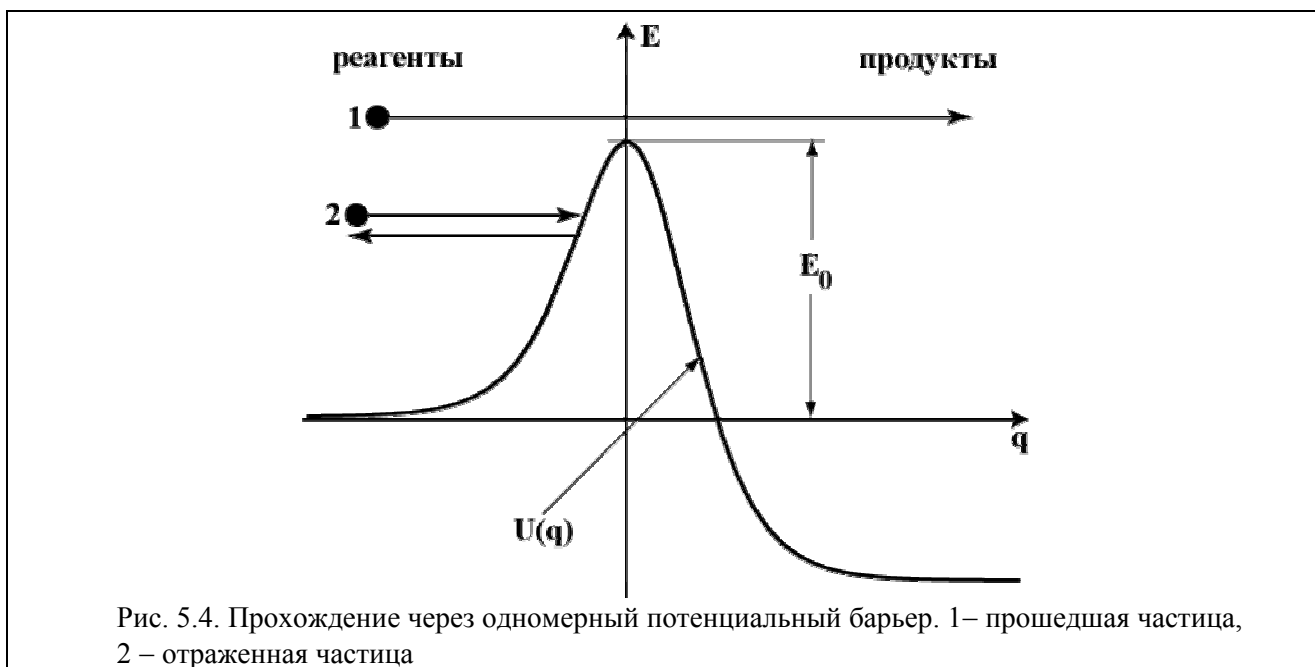


Рис. 5.4. Прохождение через одномерный потенциальный барьер. 1 – прошедшая частица, 2 – отраженная частица

Рассмотрим теперь расчет  $k_{1d}(T)$  как потока через критическую поверхность в фазовом пространстве. Возьмем в качестве этой критической поверхности прямую  $\Sigma^{\ddagger}$ , описываемую уравнением  $q=q^{\ddagger}$  (см. рис.5.5). Введем еще одну прямую  $\Sigma_{in}$ , описываемую уравнением  $q=q_{in}$ , где  $q_{in} < 0$  и столь велико по модулю, что с хорошей точностью можно считать, что  $U(q_{in})=0$ . Рассмотрим движение частицы в малой окрестности  $\Sigma_{in}$ . Здесь в качестве сопряженных канонических переменных (координаты и импульса) можно взять определенный выше импульс  $p_{-\infty}$  и сопряженную с ним координату  $q_{-\infty} = q - q_{in}$ . Если распределение частиц по импульсам в окрестности  $\Sigma_{in}$  максвелловское и нормировано определенным выше способом, то доля частиц с импульсами и координатами в элементе фазового пространства  $dq_{-\infty} dp_{-\infty}$  вблизи точки с координатами  $q_{-\infty}=0, p_{-\infty}$  (см. рис.5.5), которые когда-либо достигнут критической поверхности  $\Sigma^{\ddagger}$  в соответствии с законом сохранения энергии, есть

$$dn_+(p_{-\infty}, q^{\ddagger}) = f_+(p_{-\infty}, q^{\ddagger}) dq_{-\infty} dp_{-\infty},$$

где  $f_+(p_{-\infty}, q^{\ddagger}) = f_{eq}(p_{-\infty}) \Theta\left[\frac{p_{-\infty}^2}{2m} - U(q^{\ddagger})\right] \Theta(p_{-\infty})$ .

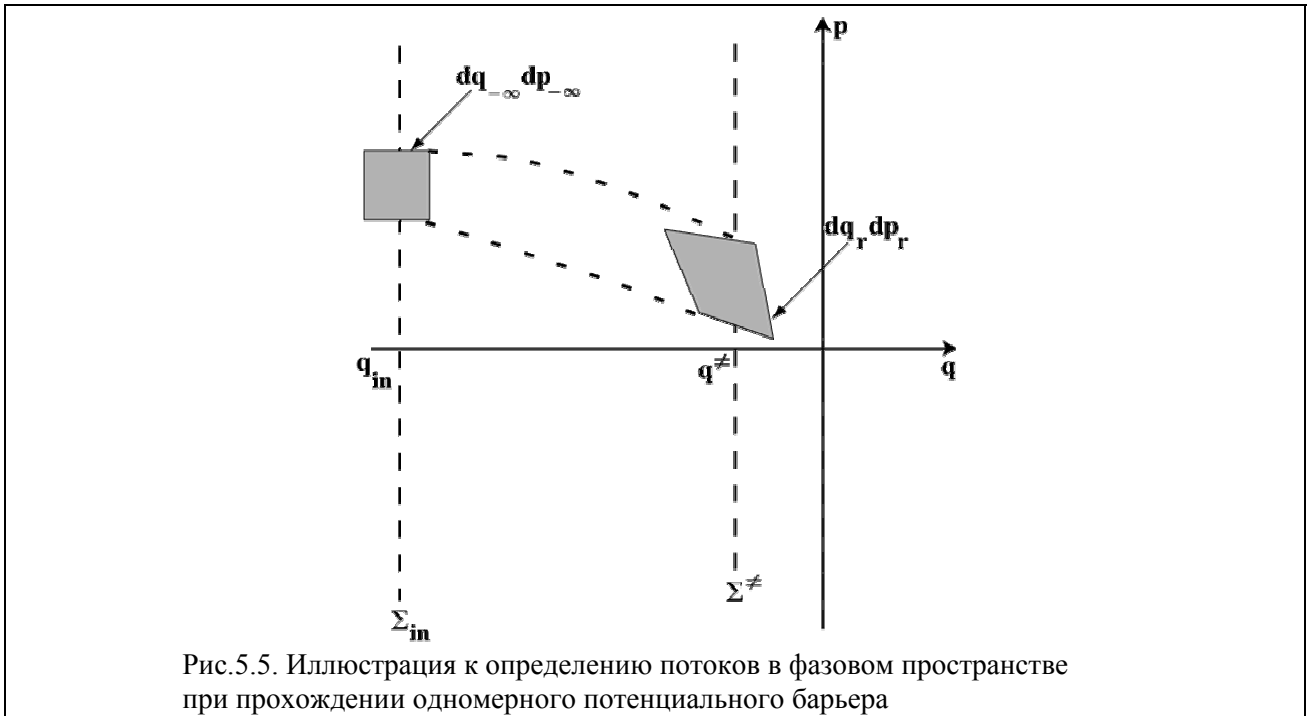


Рис.5.5. Иллюстрация к определению потоков в фазовом пространстве при прохождении одномерного потенциального барьера

Здесь  $\Theta\left[\frac{p_{-\infty}^2}{2m} - U(q^\#)\right]$  учитывает закон сохранения энергии, а  $\Theta(p_{-\infty})$  то, что поверхности

$\Sigma^\#$  достигают только те частицы, которые движутся от отрицательных к положительным  $q$ . Отметим, что  $dn^+$  и  $f_+$  не зависят от  $q_{-\infty}$  в окрестности  $\Sigma_{in}$ . В процессе движения исходный элемент фазового пространства деформируется, но, в силу теоремы Лиувилля, его объем остается постоянным. В нашем случае это означает следующее. В процессе движения в силу закона сохранения энергии исходный импульс  $p_{-\infty}$  вблизи поверхности  $\Sigma^\#$  переходит в

$$p_r = \sqrt{2m\left[\frac{p_{-\infty}^2}{2m} - U(q^\#)\right]}.$$

В переменных  $q_{-\infty}, p_{-\infty}$  критическая поверхность  $\Sigma^\#$  задается уравнением  $q_{-\infty} = q^\# - q_{in}$ . Из теории канонических преобразований в классической механике следует (см. по этому поводу [21]), что рассматриваемая как функция  $q_{-\infty}, p_{-\infty}$  сопряженная импульсу  $p_r$  координата  $q_r$  должна удовлетворять соотношению

$$\frac{\partial p_r}{\partial p_{-\infty}} \frac{\partial q_r}{\partial q_{-\infty}} - \frac{\partial p_r}{\partial q_{-\infty}} \frac{\partial q_r}{\partial p_{-\infty}} = 1$$

Поэтому, как легко проверить, вблизи  $\Sigma^\#$  координата  $q_r$ , которая обращается в нуль на  $\Sigma^\#$ , следующим образом выражается через  $q_{-\infty}, p_{-\infty}$ :

$$q_r = \frac{(q_{-\infty} + q_{in} - q^\#) \sqrt{2m\left[\frac{p_{-\infty}^2}{2m} - U(q^\#)\right]}}{p_{-\infty}}.$$

Уравнение критической поверхности  $\Sigma^\#$  в новых переменных  $q_r, p_r$  принимает вид  $q_r = 0$ , а преобразованная функция Гамильтона

$$H^\ddagger = H_{in}[q_{-\infty}(q_r, p_r), p_{-\infty}(q_r, p_r)] = \frac{p_r^2}{2m} + U(q^\ddagger).$$

Поскольку доля частиц  $dn_+$ , первоначально находившихся в элементе фазового пространства  $dq_{-\infty}dp_{-\infty}$  вблизи точки с координатами  $q_{-\infty}=0, p_{-\infty}$  (см. Рис.5.5), и способных достичь критической поверхности  $\Sigma^\ddagger$  не меняется в процессе движения, а в силу теоремы Лиувилля о сохранении фазового объема (см. [21])  $dq_{-\infty}dp_{-\infty} = dq_r dp_r$ , то функция распределения  $f_+^\ddagger(p_r)$  на  $\Sigma^\ddagger$  частиц, которые пересекут эту поверхность в положительном направлении получается просто заменой переменных в  $f_+(p_{-\infty}, q^\ddagger)$  и имеет вид

$$f_+^\ddagger(p_r) = \frac{1}{2\pi\hbar\sqrt{\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2}}} \exp\left(-\frac{H^\ddagger}{k_B T}\right)\Theta(p_r).$$

Таким образом, если распределение свободных частиц максвелловское, то, в силу теоремы Лиувилля, на критической поверхности распределение частиц, летящих в сторону продуктов (в положительном направлении оси  $q$ ) имеет максвелл-больцмановский вид. Соответственно поток в сторону положительных  $q$  через  $\Sigma^\ddagger$

$$J^+(q^\ddagger) = \int_0^\infty \frac{p_r}{m} f_+^\ddagger(p_r) dp_r = \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} \exp\left(-\frac{U(q^\ddagger)}{k_B T}\right).$$

Если  $q^\ddagger < 0$ , то  $U(q^\ddagger) < E_0$  и  $J^+(q^\ddagger) > k_{1d}$ . Причина этого очевидна – учитывается вклад траекторий с кинетической энергией, меньшей, чем высота потенциального барьера, которые отражаются после прохождения  $\Sigma^\ddagger$ . Поток  $J^+(q^\ddagger)$  имеет минимум при  $q^\ddagger = 0$ , когда он, как и должно быть, равен  $k_{1d}$ .

**Задача 5.2.** Полученные в [25] результаты экспериментов по измерению константы скорости реакции  $O + CH_4 \rightarrow OH + CH_3$  (I) в интервале температур 375 ÷ 576 К в терминах метода переходного состояния можно описать энтальпией активации  $\Delta H^{O,\ddagger}_{(I)}(\bar{T}) = 8.15 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ , и энтропией активации  $\Delta S^{O,\ddagger}_{(I)}(\bar{T}) = -20.3 \frac{\text{кал}}{\text{К}\times\text{моль}}$  (стандартное состояние – газ при давлении  $p=1$

атм). Средняя температура  $\bar{T} = 465$  К. Найти, воспользовавшись приведенными в Приложении III термодинамическими соотношениями и формулами (40), (41) аррениусовские энергию активации  $E_A$  в эргах и предэкспонент  $A$  в  $\text{см}^3/\text{с}$ .

**Решение.** Поскольку в качестве стандартного состояния используется газ при давлении 1 атм, то для молекул сорта  $j$  ( $j \neq O, CH_4$ ) следует исходить не из свободной энергии Гельмгольца  $\mathcal{A}_j$ , а из свободной энергии Гиббса  $\mathcal{G}_j$ , являющейся функцией температуры  $T$ , давления  $p_j$  и числа частиц  $N_j$ . Кроме того, поскольку рассматриваются парциальные мольные величины, то вместо числа частиц  $N_j$  следует использовать число молей  $\mathcal{M}_j = N_j/N_A$ , где  $N_A$  – число Авогадро. Свободная энергия Гиббса  $\mathcal{G}_j = \mathcal{A}_j + p_j V = \mathcal{A}_j + \mathcal{M}_j R_p T$ , где  $V$  – объем газа, а  $R_p = 82.0577 \frac{\text{см}^3 \text{атм}}{\text{К}\times\text{моль}}$  – газовая постоянная, соответствующая выбору 1 атм в качестве единицы давления и  $1 \text{ см}^3$  в качестве единицы объема. В Приложении III показано, что парциальная

молярная свободная энергия Гиббса  $g_j$  в стандартном состоянии, отвечающем  $p_j = 1$  атм дается следующим выражением:

$$g_j = -R_k T \ln R_p T + R_k T \ln N_A + N_A a_j$$

где  $R_k = 0,0019859 \frac{\text{ккал}}{\text{град} \times \text{моль}}$  – газовая постоянная, соответствующая выбору 1 ккал в качестве единицы энергии, а  $a_j$  – определяемая формулой (31) парциальная свободная энергия Гельмгольца молекул сорта  $j$  в соответствующем стандартном состоянии (1 молекула в  $1 \text{ см}^3$ ). Парциальные молярные энтропия  $S_j^0$  и энтальпия  $H_j^0$  в стандартном состоянии ( $p_j = 1$  атм) связаны с  $g_j$  соотношениями, аналогичными (29), (30). Поэтому, воспользовавшись приведенным выше выражением для  $g_j$ , имеем:

$$S_j^0 = - \frac{dg_j}{dT} = N_A s_j + R_k \ln R_p T - R_k \ln N_A + R_k,$$

$$H_j^0 = - T^2 \frac{d}{dT} \frac{g_j}{T} = N_A u_j + R_k T,$$

где  $s_j$ ,  $u_j$  – определенные формулами (29), (30), (34), (35) энтропия и внутренняя энергия одной частицы сорта  $j$  в  $1 \text{ см}^3$ . Из последних формул получаются следующие выражения для  $\Delta S^\ddagger$  и  $\Delta u^\ddagger$ :

$$\Delta S^\ddagger = \frac{\Delta S^{0,\ddagger}}{N_A} + k_B \ln R_p T - k_B \ln N_A + k_B$$

$$\Delta u^\ddagger = \frac{\Delta H^{0,\ddagger}}{N_A} + k_B T.$$

При получении последних соотношений учтено, что  $R_k/N_A = k_B = 1.3807 \times 10^{-16} \frac{\text{эрг}}{\text{К}}$ . Имея в виду, что  $1 \text{ кал} = 4,1868 \times 10^7 \text{ эрг}$  получим для рассматриваемой реакции (I):

$$\Delta S^\ddagger_{(I)}(\bar{T}) = \left( - \frac{20,3 \times 4,1868 \times 10^7}{6,0221 \times 10^{23} \times 1,3807 \times 10^{-16}} + \ln(82,0577 \times 465) - \ln(6,0221 \times 10^{23}) + 1 \right) k_B \cong$$

$$\cong - 53,43 k_B,$$

$$\Delta u^\ddagger_{(I)}(\bar{T}) = \frac{8015 \times 4,1868 \times 10^7}{6,0221 \times 10^{23}} + 1,3807 \times 10^{-16} \times 465 \cong 6,31 \times 10^{-13} \text{ эрг}.$$

Подставляя полученные значения  $\Delta S^\ddagger_{(I)}(\bar{T})$  и  $\Delta u^\ddagger_{(I)}(\bar{T})$  в формулы (40), (41) получим:

$$E_{A,(I)} \cong 6,95 \times 10^{-13} \text{ эрг}, \quad A_{(I)} \cong 1,65 \times 10^{-10} \frac{\text{см}^3}{\text{с}}.$$

В более привычных единицах ккал/моль  $E_{A,(I)} = \frac{6,95 \times 10^{-13} \times 6,0221 \times 10^{23}}{1000 \times 4,1868 \times 10^7} \cong 10 \text{ ккал/моль}$ .

**Задача 5.3.** Определить вносимые вариационным методом переходного состояния поправки к константе скорости  $k_{\text{ТС}}^\ddagger$  реакции с потенциальным барьером, описываемой моделью реагирующих жестких сфер. Учесть, что модель реагирующих жестких сфер следует из описанной в Разделе 2.3 и **Задаче 2.5** модели поглощающей сферы для реакций с барьером в предположении, что высота этого барьера  $E_0 \gg k_B T$ .

**Решение.** В модели поглощающей сферы реакции с потенциальным барьером взаимодействие реагирующих молекул описывается показанным на Рис.2.4 центральным потенциалом

$U(R)$ . При этом, в силу того, что высота барьера  $E_0 \gg k_B T$ , скорость реакции определяется траекториями с энергиями вблизи  $E_0$  и, следовательно, расстояниями между молекулами в небольшой окрестности положения  $R_0$  максимума  $U(R)$ , где (см. **Задачу 2.5**) с хорошей точностью

$$U(R) = E_0 - K_R(R - R_0)^2.$$

Поскольку потенциал взаимодействия центральный, то, аналогично рассмотренной в основном тексте модели закручивания, в качестве координаты реакции естественно взять расстояние  $R$  между молекулами. При этом переходный комплекс является жестким ротатором с расстоянием  $R^\ddagger$  между частицами и приведенной массой молекул  $\mu$ , его минимальная энергия

$$U_{\text{пр}}(R^\ddagger) = E_0 - K_R(R^\ddagger - R_0)^2,$$

а свободная энергия внутренних (вращательных) степеней свободы

$$a_{\text{int}}^\ddagger(R^\ddagger) = -k_B T \ln F_{\text{rot}}^\ddagger(R^\ddagger) + U_{\text{пр}}(R^\ddagger) = -k_B T \ln \left( \frac{2k_B T \mu R^{\ddagger 2}}{h^2} \right) + E_0 - \frac{K_R(R^\ddagger - R_0)^2}{2}.$$

Определяющее положение  $R_m^\ddagger$  максимума свободной энергии  $a_{\text{int}}^\ddagger(R^\ddagger)$  переходного комплекса уравнение имеет в данном случае вид:

$$-\frac{2k_B T}{R_m^\ddagger} - K_R(R_m^\ddagger - R_0) = 0$$

Положим, что  $R_m^\ddagger = R_0(1-\delta)$ . При этом, поскольку, как отмечалось выше, константа скорости реакции определяется малой областью расстояний вблизи  $R_0$ , то  $|\delta| \ll 1$ . Учитывая члены не выше первого порядка по  $\delta$ , получим из приведенного уравнения для  $R_m^\ddagger$  следующее уравнение для  $\delta$ :

$$-\frac{2k_B T}{R_0} (1+\delta) + K_R R_0 \delta = 0.$$

Как отмечалось в **Задаче 2.5**, если  $\frac{E_0}{k_B T} \gg 1$ , то и  $K_R R_0^2 \gg k_B T$ . Поэтому с принятой здесь точностью в  $\delta$  следует сохранить только главный по  $\frac{k_B T}{K_R R_0^2}$  член. В результате имеем

$$\delta = \frac{2k_B T}{K_R R_0^2},$$

Отметим, что исходное предположение о малости  $\delta$  выполняется.

С точностью до линейных по  $\delta$  членов максимальное значение внутренней свободной энергии переходного комплекса

$$a_{\text{int}}^\ddagger(R_m^\ddagger) = a_{\text{int}}^\ddagger(R_0) + 2k_B T \delta.$$

Подставляя полученное выражение для  $a_{\text{int}}^\ddagger(R_m^\ddagger)$  в термодинамическое выражение (36) для константы скорости и ограничиваясь линейными по  $\delta$  членами получим, что рассчитанная вариационным методом переходного состояния константа скорости



$$k_{rs,var}^{\ddagger} = (1-\delta) k_{rs}^{\ddagger},$$

где  $k_{rs}^{\ddagger}$  – определяемая формулой (12) константа скорости реакции в модели реагирующих жестких сфер. Видно, что, как и должно быть,  $k_{rs,var}^{\ddagger} < k_{rs}^{\ddagger}$ . Однако в соответствии с высказанными в основном тексте соображениями для реакций с достаточно высоким потенциальным барьером поправки, вносимые вариационной теорией, весьма малы.

## Глава 6. Метод переходного состояния. Квантовая теория

### 6.1. Типы квантовых эффектов в методе переходного состояния

Метод переходного состояния в самих своих основах существенно базируется на представлениях классической механики. В первую очередь это относится к основному предположению метода о том, что переходные комплексы, образовавшиеся из реагентов, обязательно перейдут в продукты и никогда не вернуться назад. Это предположение не может быть строго сформулировано в рамках квантовой механики, в которой в силу соотношений неопределенности между координатами и импульсами нельзя точно задать положение критической поверхности и, следовательно, структуру переходного комплекса. Поэтому попытки сформулировать квантовый вариант метода переходного состояния с той же степенью строгости, какой к настоящему времени достигнут в классическом вариационном методе переходного состояния, оказались мало результативными. Как правило, такие попытки приводят к выражениям для константы скорости, расчет которых требует конкретного анализа квантовой динамики реагирующей системы в области перевала поверхности потенциальной энергии. Тем самым теряется основное достоинство метода переходного состояния – возможность простых (без явного решения динамической задачи) оценок константы скорости реакции с использованием минимальной информации о структуре поверхности потенциальной энергии в области перевала.

Гораздо более продуктивной оказалась нестрогая, но физически наглядная формулировка квантового варианта метода переходного (*H.Eyring, M.Evans, M.Polanyi, 1935*), которую ниже мы будем называть методом переходного состояния Эйринга – Эванса – Поляни (ЭЭП). Эта формулировка основывается на том, что, как уже говорилось ранее, ядра являются достаточно тяжелыми частицами, и их движение обычно не очень сильно отличается от того, которое предсказывается классической ньютоновской механикой. Так что можно предположить, что квантовые эффекты приводят к появлению поправок к формулам, полученным в рамках классической механики, но не требуют радикального пересмотра использованных при получении этих формул качественных физических представлений. В рассматриваемом здесь случае термической константы скорости прямой бимолекулярной реакции это означает, что форма полученного в рамках классического метода переходного состояния выражения (5.24) для константы скорости в основном сохраняется и при учете квантовых эффектов. Требуется только модифицировать определение некоторых входящих в эту формулу величин и, возможно, ввести дополнительные не очень существенные с количественной точки зрения поправочные факторы. Какие же квантовые эффекты имеют место в прямой бимолекулярной реакции?

Это, прежде всего, квантование колебательно-вращательного движения молекул-реагентов. Поскольку рассматривается термическая реакция, то этот эффект проявляется довольно тривиально. Вместо классических статистических интегралов следует использовать статистические суммы. При этом оказывается, что статистические суммы трансляционного движения вследствие большой с микроскопической точки зрения величины объема, в котором это движение происходит, всегда совпадают с соответствующими классическими статистическими интегралами. Мало отличаются от классических статистических интегралов и вращательные статистические суммы. Исключение составляют двухатомные молекулы гидридов при температурах ниже комнатных. Кроме того (см. Приложение III) в случае вращательных статистических сумм симметричных молекул требуется вводить так называемые числа симметрии, появление которых обязано квантовым эффектам тождественности ядер, родственным обсуждавшимся в двух предыдущих главах эффектам тождественности электронов. Наиболее сильно проявляется квантование в случае колебательных степеней свободы. Оно приводит не только к сильному отличию квантовых статистических сумм от класси-

ческих статистических интегралов, но и увеличивает минимальные энергии  $\varepsilon_{0,j}$  ( $j=X,Y$ ) молекул-реагентов на энергии нулевых колебаний

$$\varepsilon_{z,j} = \sum_{v=1}^{s_j} \frac{1}{2} \hbar \omega_{j,v}. \quad (1)$$

Здесь  $s_j$  – число колебательных степеней свободы молекулы  $j$ , а  $\omega_{j,v}$  – частота  $v$ -го нормального колебания этой молекулы.

Наконец, помимо поступательных, вращательных и колебательных степеней свободы молекулы  $j$  следует учесть и ее электронные степени свободы. Это проявляется в появлении в  $F_{int,j}$  дополнительного множителя – электронной статистической суммы  $F_{el,j}$ , которая почти всегда равна степени вырождения  $g_{el,j}$  рассматриваемого электронного состояния этой молекулы.

В методе переходного состояния ЭЭП предлагается учесть квантовые эффекты в области перевала аналогичным образом – заменить статистический интеграл переходного комплекса на статистическую сумму по квантовым колебательно-вращательным состояниям, а разность  $E_0$  классических энергий основных состояний  $C^\ddagger$  и реагентов (высота потенциального барьера) заменить на

$$\Delta U_0^\ddagger = E_0 + \varepsilon_z^\ddagger - \varepsilon_{z,X} - \varepsilon_{z,Y}, \quad (2)$$

где  $\varepsilon_z^\ddagger$  – энергия нулевых колебаний  $C^\ddagger$ . Кроме того вводится поправочный множитель  $\chi$ , учитывающий квантовые эффекты при движении по координате реакции (туннельное прохождение и надбарьерное отражение). Однако, как отмечалось выше, последовательного обоснования этих рецептов до сих пор не дано. Имеются только качественные физические соображения в пользу такого подхода, которые мы и обсудим.

Движение ядер в области перевала поверхности потенциальной энергии носит сложный характер и включает как поступательное движение, ведущее от реагентов к продуктам, так и сопровождающие это движение колебания и вращения. Как отмечалось выше, основная проблема состоит в том, что соотношения неопределенностей Гейзенберга не позволяют точно фиксировать критическую поверхность соотношением (5.21). Вместо нее появляется слой толщиной порядка длины волны де-Бройля  $\lambda_r = \frac{\hbar}{m_r u_r}$  теплового движения вдоль координаты реакции ( $m_r$  – отвечающая этому движению масса, а  $u_r$  – соответствующая тепловая скорость). Это приводит к двойным последствиям.

Во-первых, невозможность говорить о фиксированном значении координаты реакции в этом слое приводит к необходимости учитывать динамическое взаимодействие соответствующей степени свободы с теми степенями свободы, которые в классической теории отвечали колебаниям и вращениям переходного комплекса. Это, в свою очередь, приводит к тому, что, в отличие от классической теории, необходимо явно учитывать конечность времени жизни переходного комплекса и, следовательно, возникают проблемы с квантованием его колебательно-вращательного движения.

Во-вторых, поскольку теперь надо явно рассматривать движение от реагентов к продуктам, начинают проявляться такие квантовые эффекты, как туннельное прохождение и надбарьерное отражение при преодолении системой ядер потенциального барьера, разделяющего долины реагентов и продуктов.

Если выполняется неравенство  $\lambda_r < \ell_r$  ( $\ell_r$  – ширина потенциального барьера), то размытость критической поверхности не приводит к существенным эффектам. В слое такой малой толщины можно с хорошей степенью точности разделить внутренние движения в переходном комплексе и движение вдоль координаты реакции. В таком случае переходный комплекс опять имеет эффективное бесконечное время жизни и можно обычным образом ввести его колебательно-вращательные квантовые уровни энергии и соответствующие статистические суммы вместо статистического интеграла (5.25). Появляются, правда, некоторые отличия от стабильных молекул в случае определения вращательных статистических сумм. Сравнительно небольшую роль в этом случае играют и квантовые эффекты при прохождении потенциального барьера (туннелирование и надбарьерное отражение).

Если  $\lambda_r \sim \ell_r$ , то движение в области барьера имеет существенно квантовый волновой характер, и все отмеченные выше проблемы должны решаться на уровне анализа многомерной квантовой динамики движения ядер, что означает неприменимость метода переходного состояния. Однако в физике довольно часто случается, что удачно разработанный метод продолжает давать вполне разумные результаты даже в тех областях параметров, где со строгой точки зрения он уже неприменим. Как показывает многолетний опыт, к этой категории относится и метод переходного состояния ЭЭП.

Фактически при  $\lambda_r \sim \ell_r$  он базируется на предположении о том, что движение по координате реакции в окрестности перевала тем или иным способом отделяется от остальных движений в области порядка ширины барьера. Рассмотрим сначала в рамках этого предположения эффекты туннелирования и надбарьерного отражения при прохождении потенциального барьера. Несмотря на отмеченную выше сугубую приближенность такой модели в случае, когда квантовые эффекты велики, полученные в ее рамках основные качественные выводы о характере зависимости туннельных поправок от параметров поверхности потенциальной энергии в области перевала, массы частиц и температуры сохраняются и тогда, когда модель одномерного потенциального барьера становится неприменимой с количественной точки зрения.

## 6.2. Туннелирование и надбарьерное отражение при прохождении потенциального барьера

Учет туннельного прохождения и надбарьерного отражения в методе переходного состояния в рамках модели одномерного потенциального барьера основывается на следующей трактовке множителя  $\frac{k_B T}{2\pi\hbar} \exp\left(-\frac{E_0}{k_B T}\right)$  в полученной в рамках классической механики формуле (5.24). Пусть на одномерный потенциальный барьер  $U_{\text{пр}}(q_r)$  падает поток частиц с массой  $m_r$  и тепловым распределением по скоростям (см. рис.6.1).

В рамках классической механики (см. **Задачу 5.1**) вероятность того, что частица, имеющая кинетическую энергию  $\varepsilon_{t,r}$  и движущаяся в сторону барьера со стороны отрицательных  $q_r$  пройдет в сторону больших положительных  $q_r$  есть

$$P_{\text{cl}}(\varepsilon_{t,r}) = \Theta(\varepsilon_{t,r} - E_0), \quad (3)$$

т.е. все частицы с энергией  $\varepsilon_{t,r} \geq E_0$  проходят над барьером, что ведет к реакции, а все частицы с  $\varepsilon_{t,r} < E_0$  отражаются (система возвращается в область реагентов). Тогда можно проверить, что

$$\frac{k_B T}{2\pi\hbar} \exp\left(-\frac{E_0}{k_B T}\right) = \frac{k_B T}{2\pi\hbar} \mathcal{P}_{\text{cl}}(T), \quad (4)$$

где

$$\mathcal{P}_{cl}(T) = \int_0^{\infty} P_{cl}(\varepsilon_{t,r}) \frac{d\varepsilon_{t,r}}{k_B T} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{t,r}}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{E_0}{k_B T}\right). \quad (5)$$

Таким образом, указанный множитель есть произведение тепловой частоты движения и средней термической вероятности  $\mathcal{P}_{cl}(T)$  прохождения потенциального барьера при классическом движении.

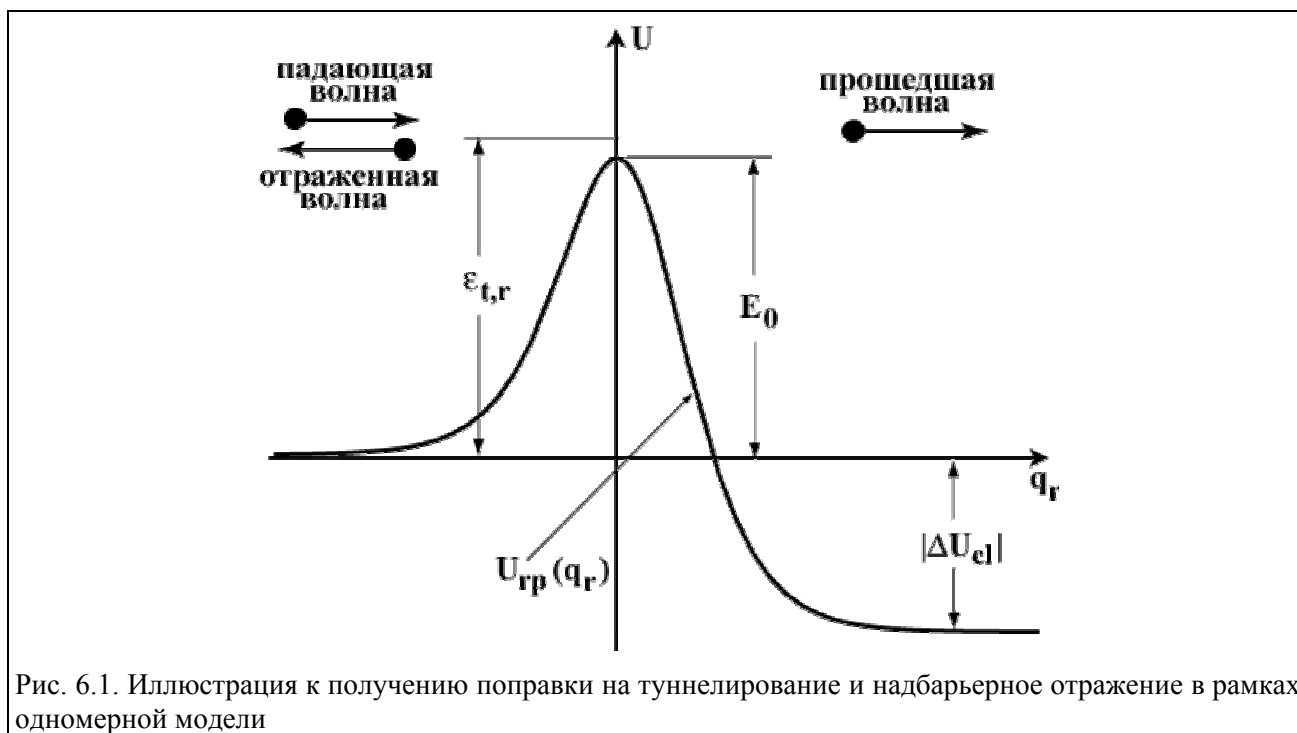


Рис. 6.1. Иллюстрация к получению поправки на туннелирование и надбарьерное отражение в рамках одномерной модели

В силу волновых свойств частиц, описываемых квантовой механикой, истинная вероятность прохождения одномерного потенциального барьера  $P_{qm}(\varepsilon_{t,r})$  не равна нулю при  $\varepsilon_{t,r} < E_0$  – так называемое туннельное прохождение, (Г.А. Гамов, 1928) и меньше единицы при  $\varepsilon_{t,r} \geq E_0$  – так называемое надбарьерное отражение (см. рис. 6.3, 6.6). Очевидным способом учесть в рамках одномерной модели эффекты туннелирования и надбарьерного отражения является замена в формуле (5.24) средней классической вероятности прохождения барьера  $\mathcal{P}_{cl}(T)$  на ее квантовый аналог

$$\mathcal{P}_{qm}(T) = \int_0^{\infty} P_{qm}(\varepsilon_{t,r}) \frac{d\varepsilon_{t,r}}{k_B T} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{t,r}}{k_B T}\right) \quad (6)$$

-- среднюю квантово-механическую вероятностью прохождения потенциального барьера  $U_{rp}(q_r)$ . Очень часто вместо замены  $\mathcal{P}_{cl}(T)$  на  $\mathcal{P}_{qm}(T)$  квантовые эффекты при прохождении потенциального барьера описывают путем умножения выражения (5.24) для константы скорости на упомянутый выше так называемый коэффициент прохождения

$$\chi(T) = \frac{\mathcal{P}_{qm}(T)}{\mathcal{P}_{cl}(T)}. \quad (7)$$

Обычно  $\chi(T) > 1$ , что соответствует преобладанию туннельного прохождения над надбарьерным отражением. Однако возможны и ситуации, когда  $\chi(T) < 1$  – преобладает надбарьерное отражение (см. рис. 6.4).

С классической точки зрения туннельный эффект кажется весьма парадоксальным явлением. В самом деле, пусть частица первоначально находится в области больших отрицательных  $q_r$ , имеет кинетическую энергию  $\epsilon_{t,r} < E_0$  и движется в сторону потенциального барьера. Тогда с классической точки зрения для того, чтобы попасть в область больших положительных  $q_r$ , ей необходимо пройти область, где ее локальная кинетическая энергия  $T(q_r) = \epsilon_{t,r} - U_{rp}(q_r) < 0$ , т. е. где она имеет мнимую скорость, что нелепо. В квантовой механике парадокс разрешается следующим образом. Здесь потенциальная и кинетическая энергии являются не функциями координат, а некоммутирующими друг с другом операторами. Поэтому говорить об определенных значениях кинетической и потенциальной энергий частицы в определенной точке пространства не имеет смысла. В частности, для того, чтобы частицу можно было обнаружить в области с размером  $\ell_{tun}$ , где  $T(q_r) < 0$  (см. рис. 6.2), ее надо локализовать в этой области. При этом в силу принципа неопределенности Гайзенберга появляется неопределенность ее импульса  $\Delta p \sim \frac{\hbar}{\ell_{tun}}$  и соответственно неопределенность ее кинетической энергии  $\Delta T \sim \frac{\hbar^2}{m_r \ell_{tun}^2}$ . Поэтому, как показывает детальное рассмотрение (см., например [26]),

при измерении кинетической энергии частицы под барьером никогда не встретятся не имеющие физического смысла отрицательные значения.

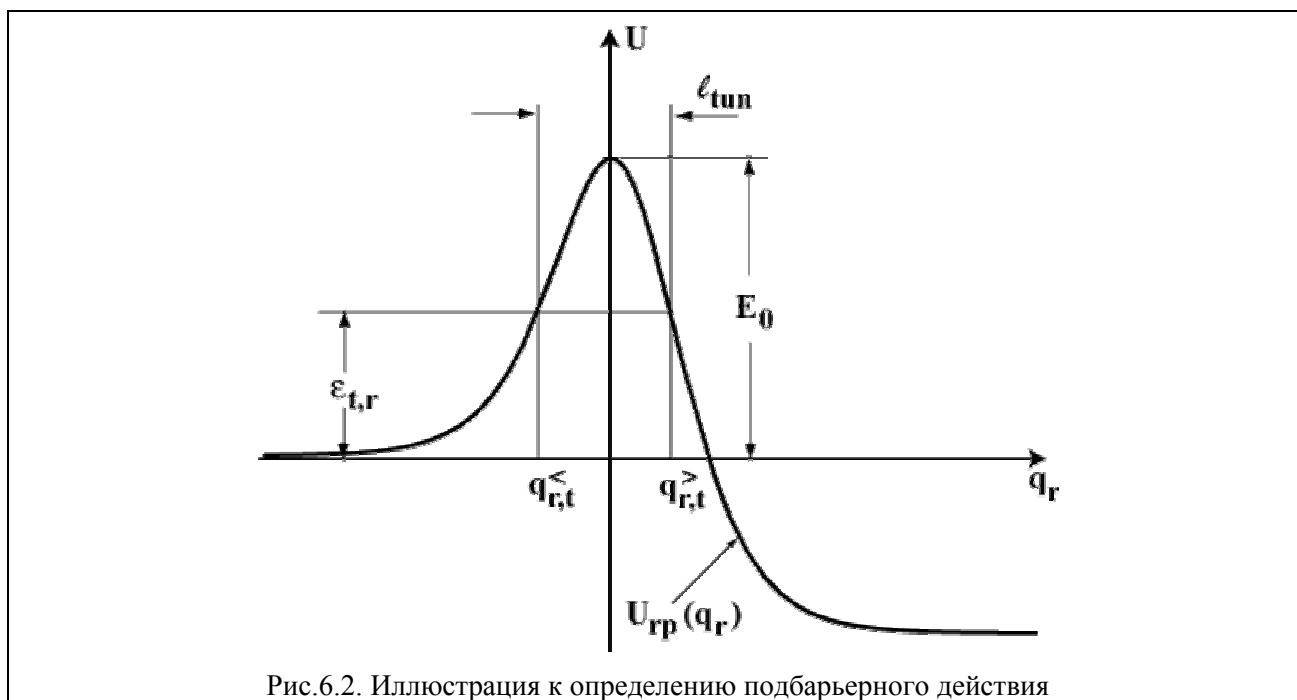


Рис.6.2. Иллюстрация к определению подбарьерного действия

Квантово-механическая задача об определении вероятности  $P_{qm}(\epsilon_{t,r})$  прохождения одномерного потенциального барьера  $U_{rp}(q_r)$  (см. рис. 6.1) падающей на него со стороны больших отрицательных  $q_r$  частицей с массой  $m_r$  и кинетической энергией  $\epsilon_{t,r}$ , ставится следующим образом. Состояние такой частицы описывается волновой функцией  $\varphi(q_r)$ , которая является решением уравнения Шредингера

$$-\frac{1}{2m_r} \frac{d^2}{dq_r^2} \varphi(q_r) + U_{\text{пр}}(q_r) \varphi(q_r) = \varepsilon_{t,r} \varphi(q_r). \quad (8)$$

Уравнение (8) должно решаться со следующими, отвечающими физической постановке задачи, граничными условиями:

$$\varphi(q_r)|_{q_r \rightarrow -\infty} \sim \exp(ik_{\text{in}}q_r) + \mathfrak{B}(\varepsilon_{t,r})\exp(-ik_{\text{in}}q_r) \quad (9)$$

– линейная комбинация исходной падающей на барьер волны  $\exp(ik_{\text{in}}q_r)$  и отраженной барьером волны  $\mathfrak{B}(\varepsilon_{t,r})\exp(-ik_{\text{in}}q_r)$ ,

$$\varphi(q_r)|_{q_r \rightarrow \infty} \sim \mathfrak{A}(\varepsilon_{t,r}) \exp(ik_f q_r) \quad (10)$$

– прошедшая потенциальный барьер волна. Здесь

$$k_{\text{in}} = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_r \varepsilon_{t,r}}, \quad k_f = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_r(\varepsilon_{t,r} + \Delta U_{\text{cl}})} \quad (11)$$

– волновые векторы (обратные длины волн Де-Бройля) свободно движущейся частицы, падающей на барьер и прошедшей его. Плотность потока частиц в падающей волне пропорциональна  $k_{\text{in}}$ , а в прошедшей –  $k_f |\mathfrak{A}(\varepsilon_{t,r})|^2$ . Поэтому для интересующей нас вероятности прохождения  $P_{\text{qm}}(\varepsilon_{t,r})$  получается следующее выражение:

$$P_{\text{qm}}(\varepsilon_{t,r}) = \frac{k_f}{k_{\text{in}}} |\mathfrak{A}(\varepsilon_{t,r})|^2. \quad (12)$$

Расчеты вероятностей прохождения одномерных потенциальных барьеров различной формы можно найти в учебниках и задачниках по квантовой механике (см, например, [16, 27]). Однако некоторые качественные особенности этого явления можно понять уже на примере простейшего прямоугольного потенциального барьера  $U_{\text{rec}}(q_r)$ , имеющего вид

$$U_{\text{rec}}(q_r) = \begin{cases} 0, & q_r \leq 0, \\ E_0, & 0 < q_r < a, \\ 0, & q_r \geq a. \end{cases} \quad (13)$$

Этот пример подробно рассмотрен в **Задаче 6.1**. В ней получено следующее выражение для вероятности  $P_{\text{qm,rec}}(\varepsilon_{t,r})$  прохождения такого барьера:

$$P_{\text{qm,rec}}(\varepsilon_{t,r}) = \frac{\phi(\varepsilon_{t,r})}{\Theta(\varepsilon_{t,r}-E_0) \sin^2 \Phi_{\text{rec}}(\varepsilon_{t,r}) + \Theta(E_0 - \varepsilon_{t,r}) \text{sh}^2 \Phi_{\text{rec}}(\varepsilon_{t,r}) + \phi(\varepsilon_{t,r})}, \quad (14)$$

где

$$\phi(\varepsilon_{t,r}) = 4 \frac{\varepsilon_{t,r}}{E_0} \left| 1 - \frac{\varepsilon_{t,r}}{E_0} \right|, \quad (15)$$

$$\Phi_{\text{rec}}(\varepsilon_{t,r}) = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_r |\varepsilon_{t,r} - E_0|} a, \quad (16)$$

а  $\Theta(x)$  ступенчатая функция, определенная формулой (2.37). Подставляя  $m_r$  в а.е.м, энергии – в ккал/моль и  $a$  в Å получим

$$\Phi_{\text{rec}}(\varepsilon_{t,r}) = 3,222 \sqrt{2m_r |\varepsilon_{t,r} - E_0|} a. \quad (17)$$

В туннельной области энергий величина вероятности прохождения потенциального барьера определяется в основном величиной  $\Phi_{\text{rec}}(\epsilon_{t,r})$  (в этом случае ее часто называют подбарьерным действием). Действительно, из (17) следует, что даже для наиболее легкой частицы – атома водорода и ширины барьера  $\sim 1 \text{ \AA}$  подбарьерное действие  $\Phi_{\text{rec}}(\epsilon_{t,r}) \gg 1$  уже при  $|\epsilon_{t,r} - E_0| \sim 1 \text{ ккал/моль}$ , т.е. порядка тепловой энергии. При этом

$$P_{\text{qm,rec}}(\epsilon_{t,r}) \sim \exp[-2 \Phi_{\text{rec}}(\epsilon_{t,r})], \tag{18}$$

т. е. вероятность туннельного прохождения экспоненциально убывает с ростом ширины потенциального барьера и модуля подбарьерного мнимого импульса частицы.

Этот вывод сохраняется и в случае произвольного барьера. Вероятность туннельного прохождения в подбарьерной области дается той же формулой (18). При этом только происходит естественная модификация выражения для подбарьерного действия –  $\Phi_{\text{rec}}(\epsilon_{t,r})$  заменяется на подбарьерное действие  $\Phi(\epsilon_{t,r})$ , которое дается теперь интегралом

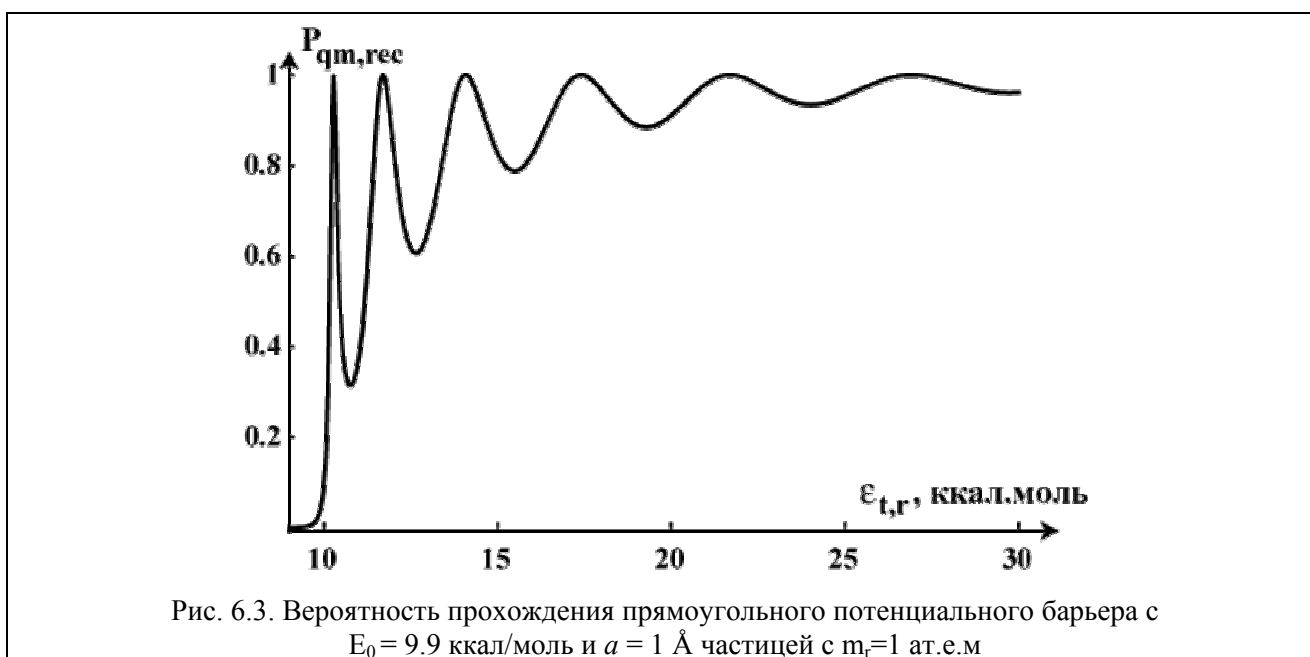
$$\Phi(\epsilon_{t,r}) = \int_{q_{r,t}^{<}}^{q_{r,t}^{>}} \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_r[U_{\text{rp}}(q_r) - \epsilon_{t,r}]} dq_r. \tag{19}$$

Здесь  $q_{r,t}^{<}$ ,  $q_{r,t}^{>}$  - меньший и больший корни уравнения (см. Рис. 6.2)

$$U_{\text{rp}}(q_r) - \epsilon_{t,r} = 0, \tag{20}$$

которые обычно называют левой и правой точками поворота.

Модель прямоугольного потенциального барьера дает слишком грубую аппроксимацию реальных барьеров на профиле пути реакции – имеются нефизические углы и уплощение вершины барьера. Как результат вероятность прохождения такого барьера при  $\epsilon_{t,r} > E_0$  имеет осциллирующий характер и в среднем меньше единицы в довольно широком интервале энергий, превышающих  $E_0$ . Эта нефизичность проявляется и в довольно экзотическом поведении коэффициента прохождения  $\chi_{\text{rec}}(T)$ , причем он оказывается меньше единицы в широком представляющем интерес в газовой кинетике интервале температур. Эти особенности  $P_{\text{qm,rec}}(\epsilon_{t,r})$  и  $\chi_{\text{rec}}(T)$  для прямоугольного потенциального барьера проиллюстрированы на рис. 6.3, 6.4.





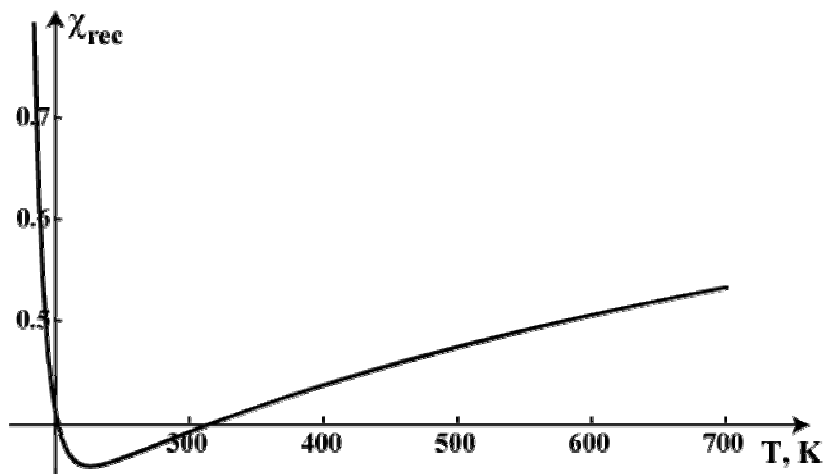


Рис. 6.4. Коэффициент прохождения прямоугольного потенциального барьера.  
 Параметры те же, что и на рис. 6.3

В соответствии с проведенным в Главе 4 общим рассмотрением свойств поверхностей потенциальной энергии, на которых протекают прямые бимолекулярные реакции,  $U_{\text{пр}}(q_r)$  имеет две характерные особенности: параболическую форму вблизи вершины и экспоненциальный выход на постоянные значения при  $q_r \rightarrow \pm\infty$ . Качественно правильное представление такого  $U_{\text{пр}}(q_r)$  дает позволяющий получить точное выражение для  $P_{\text{qm}}(\varepsilon_{t,r})$  барьер Экарта (С. Eckart, 1930). Для простоты мы рассмотрим здесь реакции, профиль пути которых имеет симметричную форму (типа изображенного на рис. 4.13 профиля пути термонеutralной реакции  $\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$ ).

Основные качественные выводы о характере поправок на туннельное прохождение и надбарьерное отражение для такой реакции верны и для экзо- или эндотермических реакций с несимметричными  $U_{\text{пр}}(q_r)$  типа показанного на рис. 6.1.

Симметричный барьер Экарта имеет вид:

$$U_{\text{Ec}}(q_r) = \frac{E_0}{\text{ch}^2 \alpha q_r} \quad (21)$$

Для определения параметра  $\alpha$  надо сравнить вторые производные  $U_{\text{Ec}}(q_r)$  и  $U_{\text{пр}}(q_r)$  при  $q_r = 0$ . Здесь надо иметь в виду то, что, как отмечалось в *Разделе 5.1* (см. (5.18)) вблизи вершины перевала движение по координате реакции должно происходить независимо от других движений. При этом необходимо, по крайней мере, чтобы кинетическая энергия системы не включала членов, билинейных по скорости движения вдоль координаты реакции и скоростям движения по остальным координатам. Для рассматриваемого здесь примера реакции атома с двухатомной молекулой, идущей через линейный переходный комплекс, эта задача подробно обсуждается ниже в *Разделе 8.3*. Здесь во избежание недоразумений следует отметить только, что профиль пути реакции при таком правильном с динамической точки зрения определении  $q_r$  отличается по своей ширине от приведенных в *Разделе 4.3*. Характер аппроксимации  $U_{\text{пр}}(q_r)$  симметричным барьером Экарта проиллюстрирован на рис.6.5, где приведены определенный с учетом сказанного  $U_{\text{пр}}(q_r)$  для практически точной поверхности потенциальной энергии SLTH системы  $\text{H}_3$  (см. [17], а также рис.4.13) и его аппроксимация барьером Экарта (21) с  $\alpha_{\text{SLTH}} = 2.574 \text{ \AA}^{-1}$ .  $E_0 = 9.8$  ккал/моль.

При малых  $q_r$  выражение (21) можно разложить по степеням  $q_r$  и ограничиться двумя первыми неисчезающими членами. Сравнение полученного выражения с формулой (5.18) показывает, что характеризующий протяженность действия потенциала параметр  $\alpha$  связан с

"частотой"  $\omega_r^\neq$  соотношением (сравни с формулой (3.58) для частоты малых колебаний в поле потенциала Морзе):

$$\omega_r^\neq = \sqrt{\frac{2E_0 \alpha^2}{m_r}} \quad (22)$$

Отметим, что  $\omega_r^\neq$  имеет смысл частоты малых колебаний частицы с массой  $m_r$  в потенциальной яме, которая получается "переворачиванием" потенциального барьера  $U_{rp}(q_r)$ .

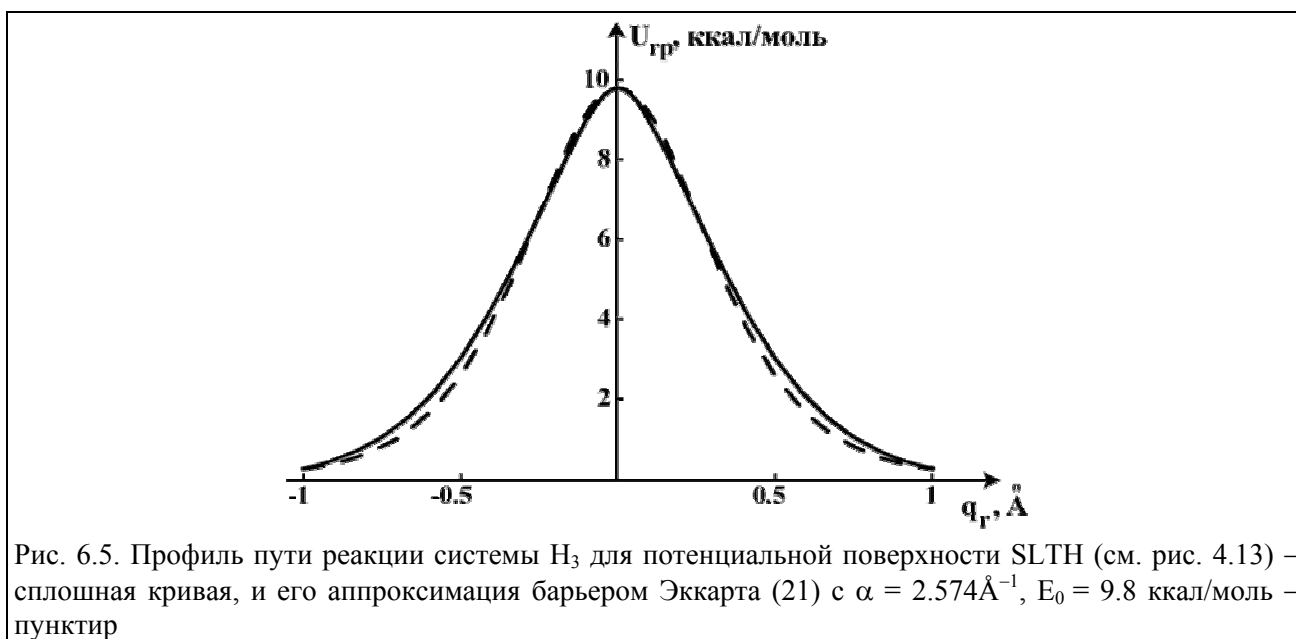


Рис. 6.5. Профиль пути реакции системы  $H_3$  для потенциальной поверхности SLTH (см. рис. 4.13) – сплошная кривая, и его аппроксимация барьером Экарта (21) с  $\alpha = 2.574 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $E_0 = 9.8$  ккал/моль – пунктир

Вероятность прохождения симметричного барьера Экарта  $P_{qm,Ec}(\epsilon_t)$  имеет вид (см. [16])

$$P_{qm,Ec}(\epsilon_t) = \frac{\text{sh}^2\left(w\sqrt{\frac{\epsilon_t}{E_0}}\right)}{\text{sh}^2\left(w\sqrt{\frac{\epsilon_t}{E_0}}\right) + \text{ch}^2\left(w\sqrt{1 - \frac{\pi^2}{4w^2}}\right)}, \quad (23)$$

где

$$w = \frac{2\pi E_0}{\hbar \omega_r^\neq} \quad (24)$$

К сожалению, аналитических выражений для  $P_{qm,Ec}(T)$  и  $\chi_{Ec}(T)$ , определяемых формулами (6), (7), получить не удастся. Однако в настоящее время это не является серьезной трудностью, поскольку интеграл (6) в который входит вероятность (23) прохождения барьера (21) может быть легко рассчитан на персональном компьютере с использованием интегрированного математического программного пакета типа Mathcad или Mathematica.

Рассмотрим в рамках модели одномерного потенциального барьера туннельные поправки в симметричных реакциях  $A+A_2 \rightarrow A_2+A$  с линейным активированным комплексом и различными массами  $m_A$ . Профиль пути этих реакций будем аппроксимировать одним и тем же симметричным барьером Экарта с параметрами, отвечающими показанному на рис.6.5  $U_{rp}(q_r)$  для поверхности потенциальной энергии SLTH системы  $H_3$

В случае подобных симметричных реакций  $m_r$  равна приведенной массе атома и молекулы, т.е.  $(2/3)m_A$  (см. по этому поводу *Раздел 8.3*). Для  $\alpha = \alpha_{SLTH} = 2.574 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $E_0 = 9.8$  ккал/моль и  $m_r = (2/3)m_H$  (A – атом H),  $m_r = (4/3)m_H$  (A – атом D),  $m_r = 8m_H$  (модельная реакция атома C с молекулой  $C_2$ ) по формулам (22) и (24) получим, что  $\omega_{r,H}^\ddagger = 1510.3 \text{ см}^{-1}$ ,  $\omega_H = 14.27$ ,  $\omega_{r,D}^\ddagger = 1068.0 \text{ см}^{-1}$ ,  $\omega_D = 20.18$  и  $\omega_{r,C}^\ddagger = 436.0 \text{ см}^{-1}$ ,  $\omega_C = 49.42$ .

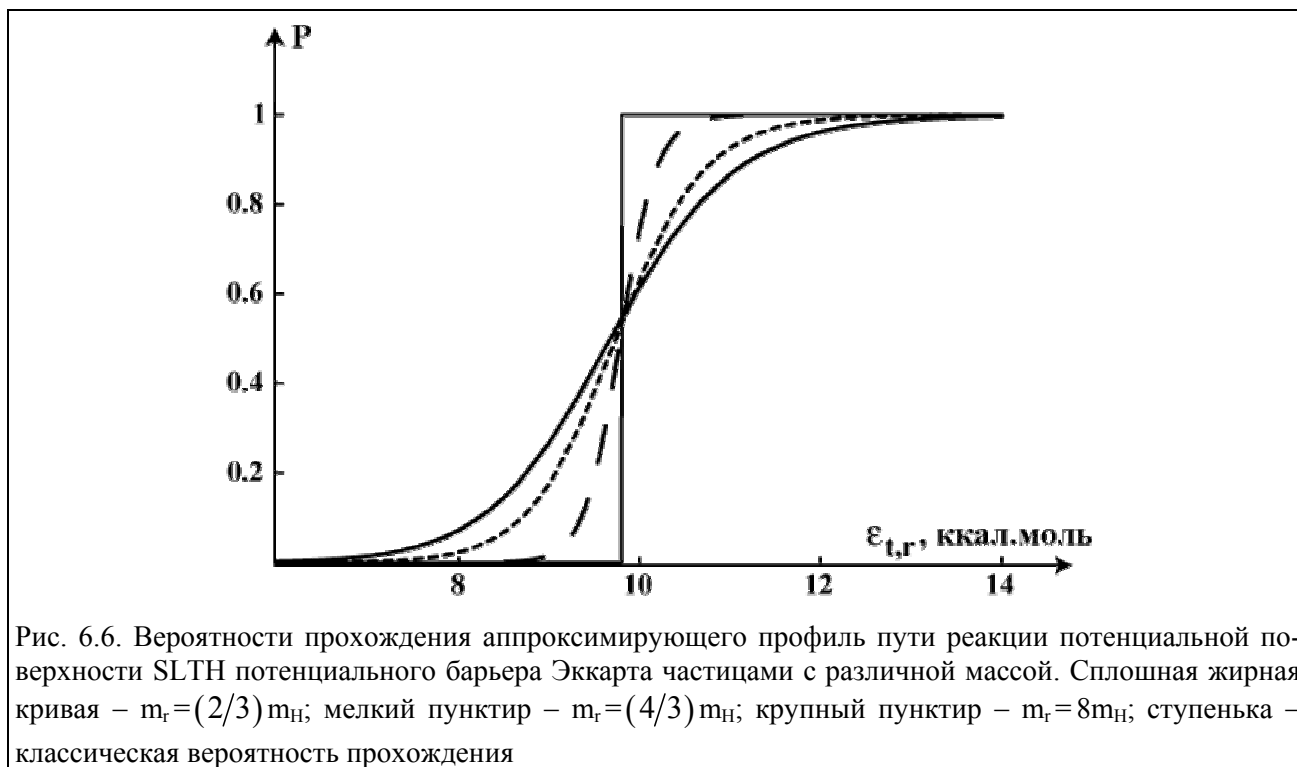


Рис. 6.6. Вероятности прохождения аппроксимирующего профиля пути реакции потенциальной поверхности SLTH потенциального барьера Экарта частицами с различной массой. Сплошная жирная кривая –  $m_r = (2/3)m_H$ ; мелкий пунктир –  $m_r = (4/3)m_H$ ; крупный пунктир –  $m_r = 8m_H$ ; ступенька – классическая вероятность прохождения

На рис.6.6 показаны зависимости  $P_{qm,Ec}$  от энергии. В отличие от показанной на рис.6.3  $P_{qm,rec}(\epsilon_t)$  вероятность  $P_{qm,Ec}(\epsilon_t)$  имеет вид размытой ступеньки. Как и ожидается из общих соображений, по мере роста  $m_r$  квантовая вероятность прохождения все более сближается с классической.

При экспериментальных исследованиях термических реакций наличие существенного вклада туннелирования обычно проявляется в заметных отклонениях графика константы скорости в аррениусовских координатах  $\ln k(T) - 1/T$  от прямой или, что эквивалентно, в заметной температурной зависимости аррениусовской энергии активации  $E_A$  (см. (2.61)). Характерный вид соответствующих кривых хорошо иллюстрируется графиками зависимостей  $\ln P_{qm,Ec}$  от  $1/T$  и  $E_{A,Ec} = k_B T^2 d \ln P_{qm,Ec}(T)/dT$  от температуры, показанными на рис. 6.7, 6.8.

Из рис. 6.7, 6.8 видно, что в случаях минимальной возможной при химическом превращении массы  $m_r = (2/3)m_H$  проявления туннельного эффекта заметны вплоть до температур в несколько сот К. Для бóльших же значений  $m_r$  туннельные эффекты заметно проявляются только при температурах ниже комнатной.

При тех температурах, где туннельный эффект заметен, длина волны Де-Бройля теплового движения вдоль координаты реакции имеет величину порядка  $1 \text{ \AA}$  и более. Поэтому, как отмечалось выше, использованная модель одномерного потенциального барьера может претендовать только на качественное описание туннельных поправок. Подчеркнем еще раз, что для того, чтобы эта модель была количественно правильной, требуется, чтобы положенное в ее основу предположение о независимости движения вдоль координаты реакции от

других движений выполнялось в области указанной ширины вблизи точки перевала. Однако для реалистичных поверхностей потенциальной энергии это предположение в такой широкой области изменения координат ядер наверняка не выполняется. Так что при тех температурах, где туннельные эффекты существенны, для их адекватной оценки необходимо рассматривать многомерную квантовую динамическую задачу. Это означает фактически потерю основной привлекательной черты метода переходного состояния – возможности определения константы скорости без явного рассмотрения динамики системы ядер со многими степенями свободы.

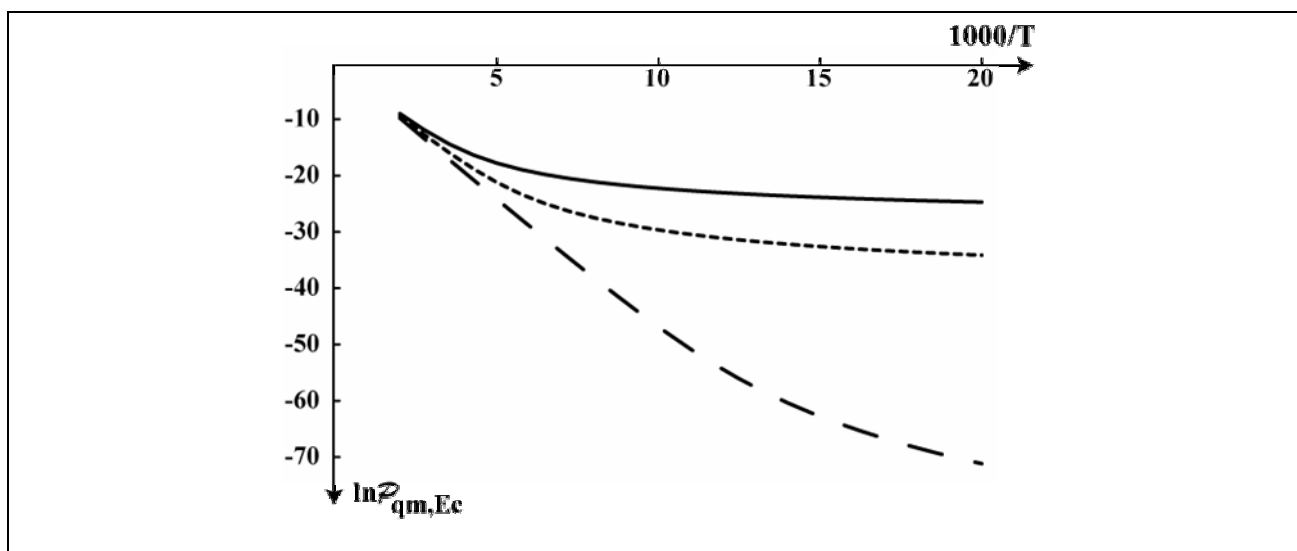


Рис. 6.7. Аррениусовские графики средних термических вероятностей прохождения аппроксимирующего профиль пути реакции потенциальной поверхности SLTH потенциального барьера Экарта частицами с различной массой. Сплошная жирная кривая –  $m_r = (2/3)m_H$ ; мелкий пунктир –  $m_r = (4/3)m_H$ ; крупный пунктир –  $m_r = 8m_H$

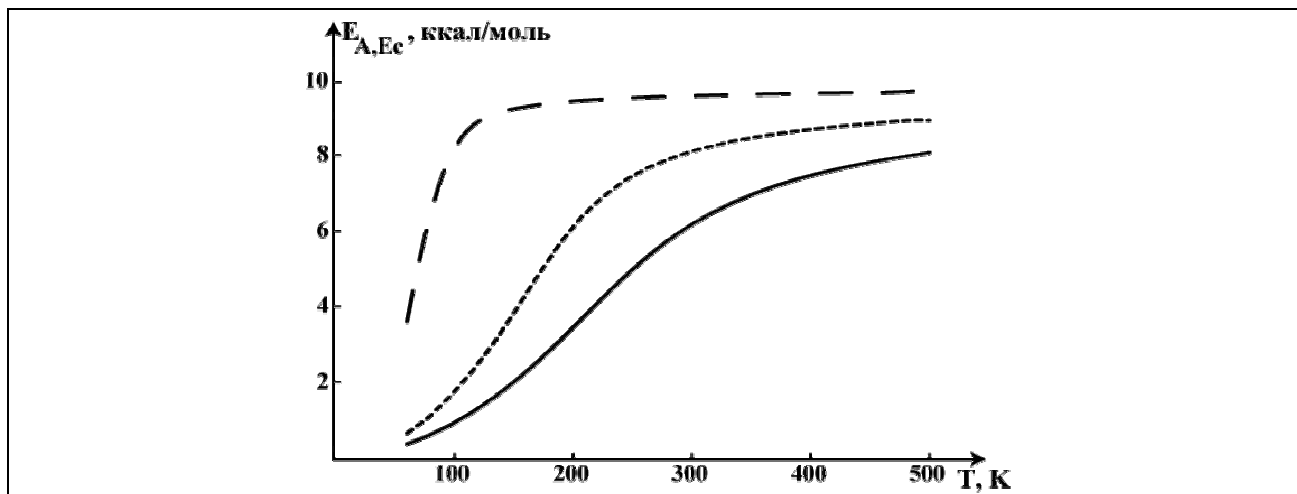


Рис. 6.8. Зависимость аррениусовской энергии активации прохождения аппроксимирующего профиль пути реакции потенциальной поверхности SLTH потенциального барьера Экарта частицами с различной массой. Сплошная жирная кривая –  $m_r = (2/3)m_H$ ; мелкий пунктир –  $m_r = (4/3)m_H$ ; крупный пунктир –  $m_r = 8m_H$

В газовой кинетике метод переходного состояния спасает следующее обстоятельство. Как видно из рис. 6.7, 6.8, в случаях с  $m_r = (2/3)m_H$  при тех температурах, где учет туннельного эффекта становится принципиально необходимым, абсолютная величина константы

скорости реакции уже столь мала, что может быть измерена с большим трудом в специальных экспериментах. Это означает, что в газовой кинетике практически всегда (за исключением переноса атома Н) приходится иметь дело с такими температурами (фактически от комнатной и выше), при которых туннельный эффект и, соответственно, эффект надбарьерного отражения приводят только к сравнительно незначительной поправке. Так что обычно не требуется радикально менять идущие еще от Аррениуса представления о том, что для протекания реакции необходимо иметь энергию, превышающую потенциальный барьер.

При таких температурах заметный вклад в среднюю термическую вероятность прохождения даст только довольно узкая ( $\sim k_B T$ ) область энергий вблизи вершины перевала поверхности потенциальной энергии, где она аппроксимируется квадратичным по смещениям относительно точки перевала выражением (см. (5.18), (5.19)). В этом случае предположение о независимости движения по координате реакции от других движений выполняется и если  $(\hbar\omega_r^\ddagger/k_B T) \lesssim 1$ , то коэффициент прохождения не очень сильно отличается от единицы и дается формулой (*E. Wigner, 1932*)

$$\chi_w(T) = 1 + \frac{1}{24} \left( \frac{\hbar\omega_r^\ddagger}{k_B T} \right)^2. \quad (25)$$

Существенной особенностью  $\chi_w(T)$  является то, что он не зависит от высоты потенциального барьера и теплового эффекта реакции  $\Delta U_{cl}$

На рис. 6.9–6.11 показаны рассчитанные для приведенного на рис. 6.5 барьера Экарта коэффициенты прохождения  $\chi_{Ec}(T)$  для различных  $m_r$  вместе с соответствующими  $\chi_w(T)$  при температурах, превышающих 300 К. Видно, что для реакции с  $m_r = 8m_H$  расхождение между  $\chi_{Ec}(T)$  и  $\chi_w(T)$  невелико во всем интервале температур. Но в этих случаях и сам коэффициент прохождения не сильно отличается от единицы.

Для реакции атома водорода с молекулой водорода, где туннельный эффект довольно заметен вплоть до нескольких сот К, при комнатной температуре вигнеровский коэффициент прохождения меньше "точного" примерно на порядок. Кавычки здесь стоят потому, что как показывают численные квантовые расчеты коллинеарной модели реакции атома и молекулы водорода тот же порядок величины имеют и ошибки, связанные с использованием модели одномерного потенциального барьера.

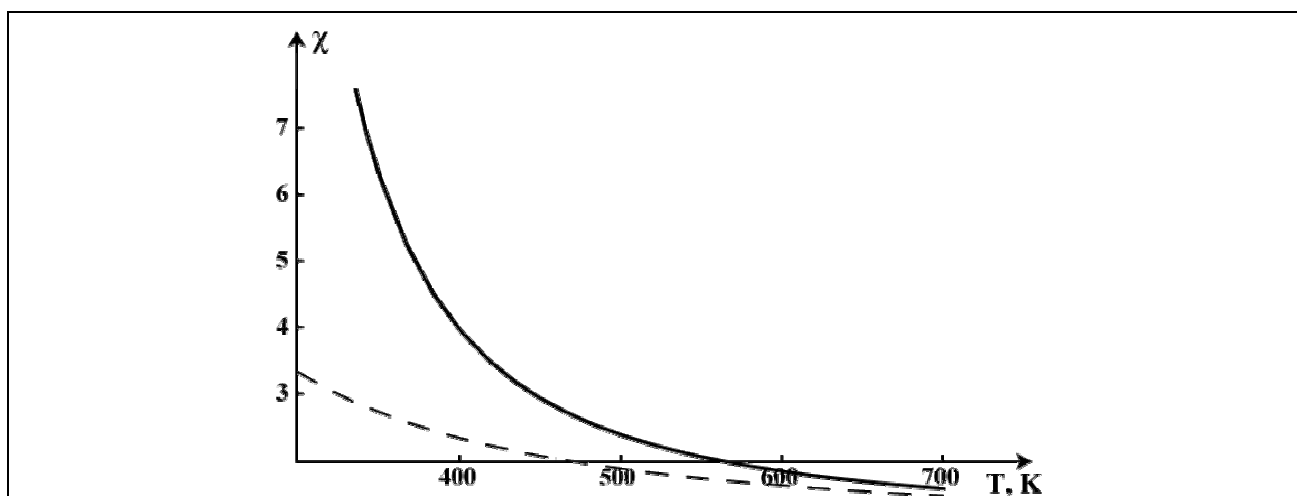


Рис. 6.9. Коэффициент прохождения аппроксимирующего профиль пути реакции потенциальной поверхности SLTH потенциального барьера Экарта частицей с массой  $m_r = (2/3)m_H$ . Сплошная кривая –  $\chi_{Ec}(T)$ , пунктир –  $\chi_w(T)$

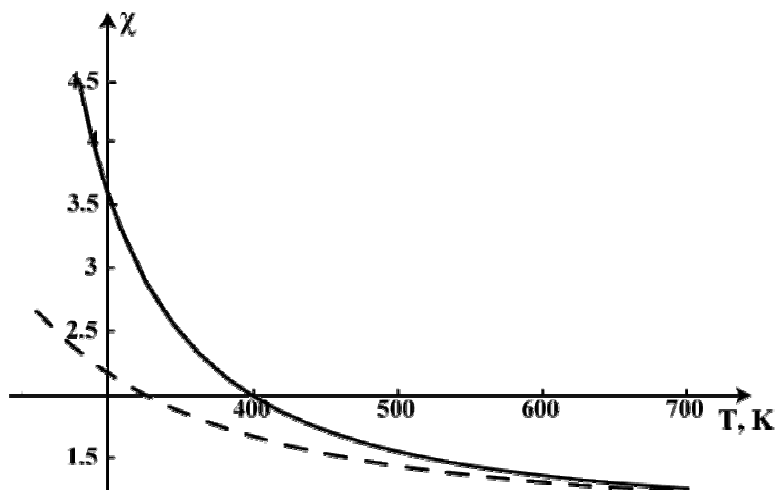


Рис. 6.10. Коэффициент прохождения аппроксимирующего профиля пути реакции потенциальной поверхности SLTH потенциального барьера Экарта частицей с массой  $m_r = (4/3)m_H$ . Сплошная кривая –  $\chi_{Ec}(T)$ , пунктир –  $\chi_w(T)$

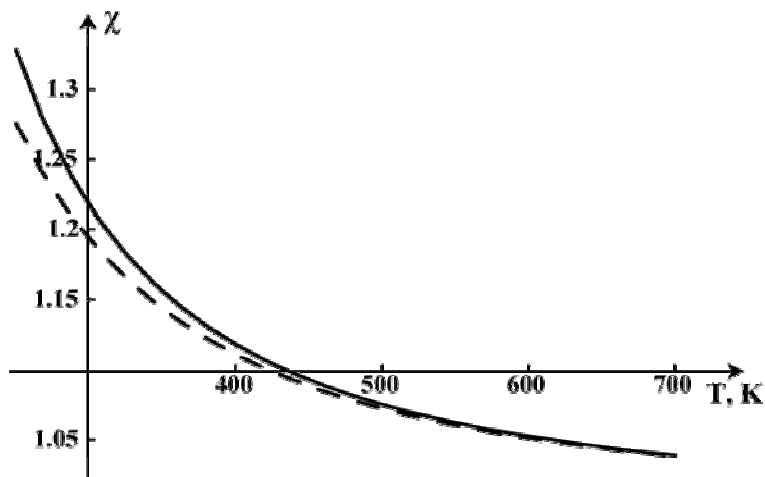


Рис. 6.11. Коэффициент прохождения аппроксимирующего профиля пути реакции потенциальной поверхности SLTH потенциального барьера Экарта частицей с массой  $m_r = 8m_H$ . Сплошная кривая –  $\chi_{Ec}(T)$ , пунктир –  $\chi_w(T)$

Из всего сказанного можно сделать следующий общий вывод – при температурах, с которыми обычно приходится иметь дело в "земной" газофазной кинетике, туннельное прохождение и надбарьерное отражение во всех случаях, кроме переноса атома H, не играют существенной роли.

Попытки аккуратного учета туннелирования требуют решения квантовой динамической задачи о прохождении многомерного потенциального барьера, т.е. выхода за рамки метода переходного состояния. Поэтому в рамках метода переходного состояния наиболее последовательным представляется просто не учитывать туннелирование, если коэффициент прохождения несильно превышает единицу. При этом вывод о важности туннелирования для конкретной реакции при конкретных температурах можно достаточно надежно сделать, рассчитав  $\chi_w(T)$ . Если  $\chi_w(T) > 2$ , то для получения достаточно надежных количественных результатов необходим более детальный, чем это делается в методе переходного состояния, анализ квантовой динамики ядер в области вблизи перевала поверхности потенциальной энергии.

Следует подчеркнуть, что вывод об относительно несущественной роли туннельного прохождения и надбарьерного отражения при переносе ядер или групп ядер в химической реакции относится только к "земной" газовой химической кинетике. Существуют химические процессы, где туннелирование ядер начинает играть существенную, а иногда и определяющую роль. Это радиационно-химические превращения в конденсированной фазе при очень низких температурах, а также химические реакции в верхних слоях атмосфер планет и межзвездной среде. Теория таких существенно квантовых химических процессов весьма сложна и очень интересна. Здесь были впервые развиты подходы, которые впоследствии нашли важные применения в теории ядерных реакций и элементарных частиц. Однако эти вопросы выходят за рамки настоящего курса. Подробное их обсуждение можно найти в [28].

### 6.3. Квантование уровней энергии переходного комплекса и адиабатический метод переходного состояния

Как отмечалось выше, трудности в проблеме квантования уровней энергии переходного комплекса связаны с тем, что вследствие конечности "толщины" критической поверхности при учете квантовых эффектов, нельзя, вообще говоря, отделить на этой поверхности внутренние движения переходного комплекса от поступательного движения вдоль координаты реакции. Поэтому в отличие от классической теории в дело явно вступает конечность времени  $\tau^\ddagger$  жизни переходного комплекса, которая, в соответствии с соотношением неопределенности между временем и энергией, приводит к тому, что колебательные уровни энергии  $S^\ddagger$  приобретают ширину порядка  $\Gamma^\ddagger = \hbar/\tau^\ddagger$ . Эта трудность метода переходного состояния ЭЭП была отмечена сразу же после его создания (*L.S. Kassel, 1935*). О дискретных уровнях энергии можно говорить, только если их ширины существенно меньше, чем расстояния между соседними уровнями. В случае переходного комплекса, для которого  $\Gamma^\ddagger \sim 10^2 \text{ см}^{-1}$ , это условие заведомо не выполняется для "мягких" деформационных и крутильных колебаний. Как же тогда можно обосновать выражение для константы скорости метода переходного состояния ЭЭП, в котором используются квантовые статистические суммы  $S^\ddagger$ ?

Нестрогий, но физически разумный Ответ был дан Дж. Гиршфельдером и Е. Вигнером (*J.O.Hirschfelder, E.Wigner, 1939*), Р.А. Маркусом (*R.A.Marcus, 1966*) и, независимо, Дж.А. Уилером в теории деления ядер (*J.A.Weeler, 1941*). Он исходит из следующих соображений. Вклад в термическую реакцию вносят в основном столкновения, в которых энергия поступательного движения по координате реакции  $q_r$  в области перевала меньше и порядка характерной тепловой энергии  $k_B T$ . Следовательно, можно надеяться, что в этой области движение по координате реакции является медленным по сравнению с движениями, отвечающими  $s^\ddagger$  колебательным степеням свободы переходного комплекса.

Если это так, то ситуация становится похожей на ту, которая имеет место в случае двухатомной молекулы, где имеются медленные движения тяжелых ядер (здесь движение вдоль координаты реакции) и быстрые движения легких электронов (здесь колебания переходного комплекса) и можно приближенно разделить движения быстрых и медленной степеней свободы, воспользовавшись адиабатическим приближением. При этом вращение системы ядер как целого (хотя и не быстрое по сравнению с движением по координате реакции) отделяется от движения по координате реакции в силу закона сохранения полного момента количества движения ядер и может поэтому быть включено вместе с  $s^\ddagger$  колебательных степеней свободы переходного комплекса в быструю подсистему. Аналогично тому, как это делалось в случае двухатомной молекулы, адиабатическое разделение переменных в данном

случае состоит во введении собственных функций  $\Phi_i(\vec{Q}^\ddagger, q_r)$  и собственных значений  $U_i(q_r)$  колебательно-вращательного гамильтониана  $\hat{H}_{\text{VT}}^\ddagger(q_r)$  системы ядер при фиксированном  $q_r$ .

Здесь  $\vec{Q}^\ddagger$  – набор  $3N - 4$  колебательно-вращательных координат, остающихся после выделения координаты реакции  $q_r$ , а  $i$  – набор квантовых чисел, характеризующих колебательно-вращательное состояние пары сталкивающихся молекул при фиксированном  $q_r$ . Координата реакции  $q_r$  является аналогом межъядерного расстояния  $R$  в двухатомной молекуле, гамильтониан  $\hat{H}_{VT}^\ddagger(q_r)$  – электронного гамильтониана двухатомной молекулы, а  $U_i(q_r)$  – ее адиабатических электронных потенциальных кривых (см. *Раздел 3.2*). Адиабатические колебательно-вращательные потенциальные кривые с заданным набором квантовых чисел  $i$  при изменении  $q_r$  от  $-\infty$  до  $+\infty$  непрерывно переходят из определенных колебательно-вращательных уровней пары невзаимодействующих молекул реагентов  $X + Y$  в определенные колебательно-вращательные уровни пары невзаимодействующих молекул продуктов  $Z+W$  (см. рис. 6.12). Отметим, что в долинах реагентов и продуктов при больших отрицательных или положительных  $q_r$  набор квантовых чисел  $i$  включает и квантовые числа, характеризующие относительное вращение невзаимодействующих молекул.

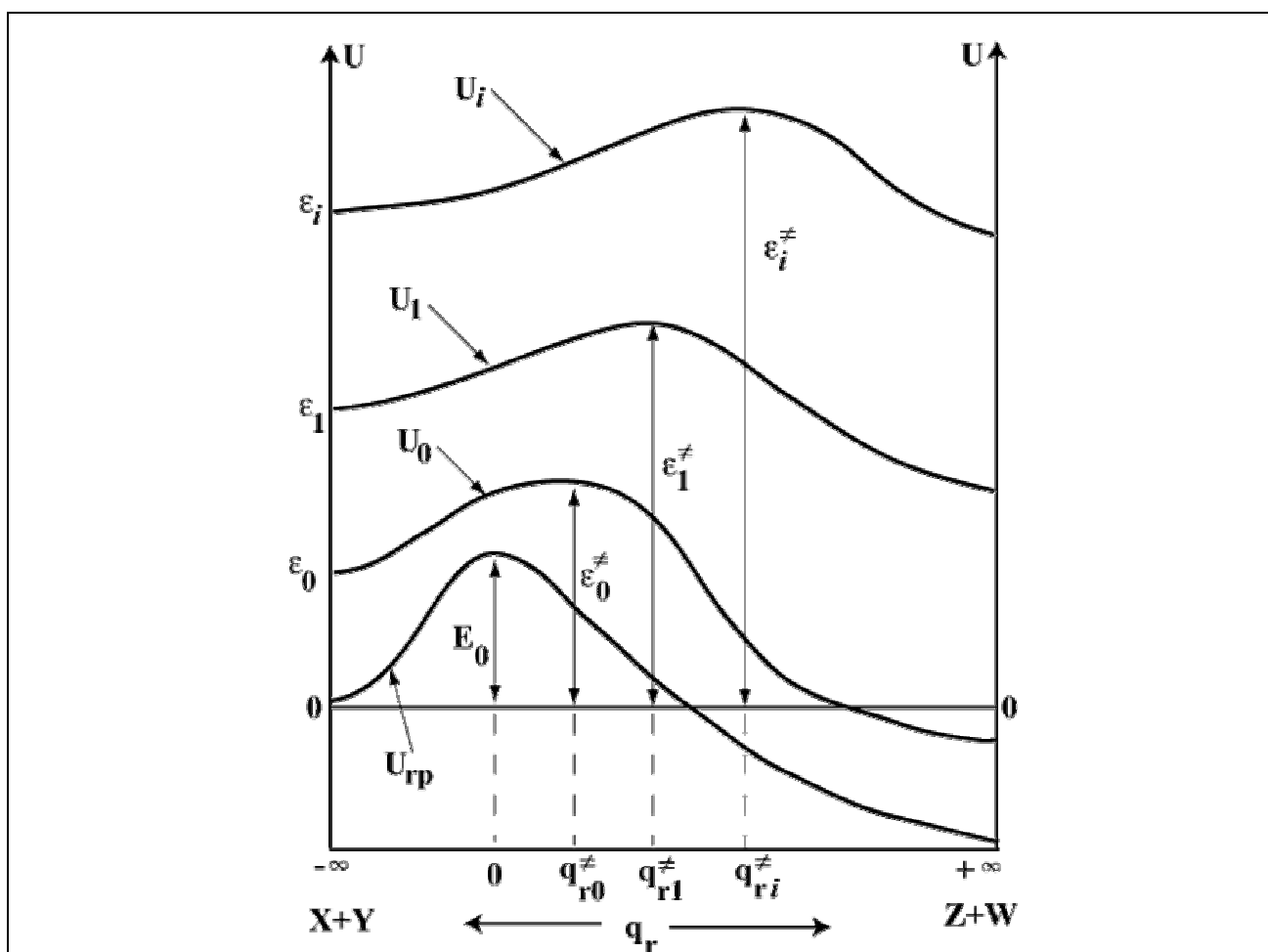


Рис. 6.12. Качественная картина адиабатических колебательно-вращательных потенциальных кривых  $U_i(q_r)$  для реакции  $X+Y \rightarrow Z+W$ . За начало отсчета координаты реакции принято положение максимума профиля пути реакции  $U_{rp}$ . За нуль отсчета энергии принята минимальная классическая энергия пары невзаимодействующих молекул реагентов, которая отвечает неподвижным молекулам с конфигурациями ядер, соответствующих минимумам их потенциальной энергии (дно долины реагентов)

Предположим теперь в духе адиабатического приближения, что если пара сталкивающихся молекул реагентов находится на уровне энергии  $\epsilon_i$  (за нуль отсчета энергии принята минимальная классическая энергия пары невзаимодействующих молекул реагентов, которая



отвечает дну долины реагентов), переходящем при сближении в адиабатическую колебательно-вращательную потенциальную кривую  $U_i(q_r)$ , то в процессе столкновения переходы на другие потенциальные кривые не происходят. В таком случае константу скорости реакции можно рассчитать способом, похожим на тот, который был использован в *Разделе 5.1* для получения константы скорости реакции в модели реагирующих жестких сфер.

Прежде всего, вспомним сделанный в предыдущем разделе общий вывод о том, что квантовыми эффектами туннелирования и надбарьерного отражения при движении по координате реакции можно пренебречь, и будем считать это движение классическим. Все остальные степени свободы теперь считаются квантовыми.

Очевидно в долине реагентов  $q_r \approx -R_{XY}$ , где  $R_{XY}$  – расстояние между центрами масс невзаимодействующих молекул X и Y. Возьмем поэтому сферу большого радиуса  $R_0$ . Тогда за малое время  $\delta t$  эту сферу в сторону уменьшающихся  $R_{XY}$  (растущей  $q_r$ ) пересекут те пары молекул, которые имеют сопряженный  $q_r$  импульс в интервале  $p_r \div p_r + dp_r$  и  $q_r$  в интервале  $-R_0 \div -R_0 + \dot{q}_r \Theta(\dot{q}_r) \delta t$ , где скорость движения по координате реакции  $\dot{q}_r = p_r/\mu$ . В соответствии с принятой здесь нормировкой равновесной функции распределения пары молекул (см. формулу (5.13)) доля  $\delta F_i(p_r)$  таких пар молекул в колебательно-вращательном состоянии  $i$  дается выражением

$$\delta F_i(p_r) = \frac{p_r \Theta(p_r) dp_r}{\mu 2\pi\hbar} \exp\left(-\frac{p_r^2}{2\mu k_B T}\right) \delta t \frac{F_{tr}^\neq}{F_X F_Y} g_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}\right), \quad (26)$$

где  $g_i$  – статистический вес адиабатического колебательно-вращательного состояния  $i$ . При получении (26) исходя из (5.13) было выделено свободное поступательное движение центра масс молекул X и Y. Интегрирование по соответствующим координатам и импульсам (состояния, отвечающие относительно движению ядер, не зависят от координат и импульсов центра масс) привело к появлению статистической суммы  $F_{tr}^\neq$  поступательного движения пары молекул как целого. Поскольку квантовые эффекты при движении по координате реакции не учитываются, к реакции в адиабатическом колебательно-вращательном состоянии  $i$  приведут только те пары молекул, чья относительная поступательная энергия  $\varepsilon_t$  превышает высоту  $\varepsilon_1^\neq - \varepsilon_i$  потенциального барьера на соответствующей адиабатической колебательно-вращательной потенциальной кривой (см. рис.6.12). С учетом последнего обстоятельства константа скорости реакции в  $i$ -ом адиабатическом состоянии

$$k_i = \int_{\sqrt{2\mu(\varepsilon_1^\neq - \varepsilon_i)}}^{\infty} \frac{\delta F_i(p_r)}{\delta t} dp_r = \frac{k_B T}{2\pi\hbar} \frac{F_{tr}^\neq}{F_X F_Y} g_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i^\neq}{k_B T}\right). \quad (27)$$

Полная же термическая константа скорости реакции  $k_{ad}^\neq(T)$  равна, очевидно, сумме всех парциальных констант скорости  $k_i(T)$ :

$$k_{ad}^\neq = \frac{k_B T}{2\pi\hbar} \frac{F_{tr}^\neq}{F_X F_Y} \sum_i g_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i^\neq}{k_B T}\right). \quad (28)$$

Выражение (28) напоминает стандартное выражение (5.24) метода переходного состояния для константы скорости. Имеется, однако, существенное отличие. В имеющей форму статистической суммы по внутренним колебательно-вращательным состояниям сумме в (28) каждому состоянию  $i$  отвечает свой "переходный комплекс", локализованный на вершине потен-

циального барьера соответствующей адиабатической колебательно-вращательной потенциальной кривой при  $q_r = q_r^\ddagger$ . Чтобы прийти к стандартной формуле, отвечающей единому переходному комплексу для всех  $i$  заметим, что для всех  $q_r$  имеет место соотношение

$$\exp\left(-\frac{U_i(q_r)}{k_B T}\right) \geq \exp\left(-\frac{\varepsilon_i^\ddagger}{k_B T}\right)$$

и поэтому

$$k_{ad}^\ddagger \leq k^\ddagger(q_r) = \frac{k_B T}{2\pi\hbar} \frac{F_{tr}^\ddagger}{F_X F_Y} \sum_i g_i \exp\left(-\frac{U_i(q_r)}{k_B T}\right). \quad (29)$$

Таким образом  $k^\ddagger(q_r)$ , отвечающая единому переходному комплексу, локализованному в точке  $q_r$  на пути реакции, дает оценку сверху для  $k_{ad}^\ddagger$ . Так что наилучшее приближение с определенной локализацией переходного комплекса достигается при  $q_r = q_r^\ddagger$ , определяемом из условия минимума  $k^\ddagger(q_r)$ , совпадающего с условием максимума функции

$$a_{int}^\ddagger(q_r) = k_B T \ln \sum_i g_i \exp\left(-\frac{U_i(q_r)}{k_B T}\right), \quad (30)$$

которая (сравните с (5.31)–(5.33)) является не чем иным, как парциальной свободной энергией внутренних степеней свободы переходного комплекса, локализованного в точке  $q_r$  на координате реакции. Разница состоит в том, что теперь колебательно-вращательное движение  $S^\ddagger$  считается квантованным и статистический интеграл классической теории заменяется на статистическую сумму.

Таким образом, мы, аналогично классической вариационной теории (см. *Раздел 5.2*), приходим к тому, что положение переходного комплекса на пути реакции определяется из условия минимума парциальной свободной энергии этого комплекса. При этом, если термическая энергия колебаний и вращений, имеющая порядок величины  $k_B T$ , значительно меньше высоты потенциального барьера  $E_0$ , то положение этого максимума практически совпадает с положением максимума профиля пути реакции  $U_{tr}(q_r)$  (см. *Раздел 5.2* и **Задачу 5.3**). В результате получается общепринятая квантовая формула для константы скорости  $k^\ddagger(T)$  метода переходного состояния ЭЭП. Если же  $E_0 \sim k_B T$  или барьер вообще отсутствует, то описанный вариационный принцип позволяет локализовать переходный комплекс аналогично тому, как это было сделано в рамках классической теории.

Между вариационным принципом, вытекающим из неравенства (29) и вариационным принципом в классическом методе переходного состояния имеется, однако, принципиальная разница. Как отмечалось в *Разделе 5.2*, в классической теории варьируя критическую поверхность  $\Sigma^\ddagger$ , мы при не слишком высоких энергиях приближаемся к точной (в рамках классической механики) константе скорости. В данном же случае мы приближаемся к константе скорости реакции, рассчитанной в рамках адиабатического приближения.

Здесь следует остановиться на одном существенном различии между определенным в рамках адиабатического приближения переходным комплексом и обычной молекулой. Это отличие касается расчета вращательных статистических сумм симметричных систем. Известно, что при не слишком низких температурах вращательные статистические суммы молекул (даже наиболее легкой молекулы водорода) очень хорошо аппроксимируются класси-

ческими статистическими интегралами. Однако в случае симметричных молекул при расчете вращательной статистической суммы требуется учесть, что в квантовой механике статистический вес совокупности вырожденных состояний, отличающихся друг от друга перестановкой тождественных частиц равен 1, а не числу таких состояний, как это казалось бы естественным с классической точки зрения (подробное обсуждение этого вопроса можно найти в [29, 30]). Поэтому вращательные статистические суммы симметричных стабильных молекул равны соответствующим классическим интегралам деленным на так называемое число симметрии  $\sigma$ . Последнее равно числу поворотов (включая тождественное преобразование – поворот на  $360^\circ$ ) вокруг осей симметрии, совмещающих молекулу саму с собой. Числа симметрии для молекул различной симметрии приведены в Приложении III.

Аналогом статистической суммы переходного комплекса является сумма по адиабатическим уровням энергии в формуле (28). При этом различные  $\varepsilon_1^\ddagger$  отвечают различным значениям координаты реакции (см. рис. 6.12). В то же время поверхность потенциальной энергии системы может быть устроена так, что в ее точке перевала система более симметрична, чем в других точках на пути реакции. Например, в случае симметричной реакции атома с двухатомной молекулой  $A+BA \rightarrow AB+A$  с линейным переходным комплексом в точке перевала расстояния  $R_{AB}$  и  $R_{BA}$  равны. В результате появляется дополнительный по сравнению с другими положениями на пути реакции элемент симметрии – вращение на угол  $\pi$  вокруг оси, перпендикулярной оси, проходящей через три ядра. Однако крайне маловероятно, чтобы положения максимумов адиабатических колебательно-вращательных потенциальных кривых точно совпали с положением перевала потенциальной поверхности. Поэтому и учитываемый при определении  $\sigma^\ddagger$  набор элементов симметрии единого переходного комплекса, получающегося в результате применения описанной выше вариационной процедуры, не должен включать те элементы симметрии, которые исчезают при смещении его положения по пути реакции. Это заключение можно сформулировать и таким физически естественным образом, что переходный комплекс помимо своей геометрической структуры характеризуется еще и направлением пути реакции от реагентов к продуктам. При этом в число его преобразований симметрии входят такие, которые не меняют не только геометрическую структуру, но и направление пути реакции. Как будет продемонстрировано в следующей главе, такое определение  $\sigma^\ddagger$  в случае симметричных реакций приводит к появлению в константе скорости множителя, равного числу эквивалентных путей реакции.

Особая ситуация имеет место в случае реакций сложных молекул, когда переходный комплекс может образоваться в двух формах, которые не идентичны, но являются зеркальными отражениями одна другой (оптические изомеры). Здесь, очевидно, имеется два эквивалентных, с точки зрения локальной структуры поверхности потенциальной энергии, пути реакции. Поэтому полная константа скорости равна умноженной на 2 рассчитанной в соответствии с описанными выше правилами константе скорости через один из оптических изомеров переходного комплекса. Формально это отвечает тому, что в этом случае числом симметрии переходного комплекса следует считать величину, равную числу симметрии переходного комплекса, рассчитанному в соответствии с описанными выше правилами, умноженному на 1/2.

Казалось бы, мы достигли желаемого – пришли к формуле метода переходного состояния ЭЭП. Однако, как показывают оценки, в рассматриваемом случае, в отличие от адиабатического разделения электронных и ядерных движений, применимость адиабатического приближения весьма сомнительна. Дело в том, что здесь массы всех частиц одного порядка величины. Так что хотя в рамках адиабатического приближения легко получаются даже константы скорости реакции из определенных квантовых состояний реагентов в определенные квантовые состояния продуктов (см. (27)), точность рассчитанных таким образом микроскопических констант скорости почти наверняка очень низка. Причина этого состоит в том, что

велики вероятности неадиабатических переходов между различными адиабатическими колебательно-вращательными состояниями при сближении реагентов и разлете продуктов.

Это заключение на первый взгляд находится в явном противоречии с тем фактом, что метод переходного состояния ЭЭП (как видно из предыдущего рассмотрения, этот метод получается как предельный случай адиабатического квантового метода переходного состояния) дает, как правило, очень неплохие результаты для термических констант скорости прямых реакций. В чем здесь дело? Объяснение этого противоречия базируется на принципе статистической адиабатичности (*R.A.Marcus, 1966*), который состоит в следующем. Термическая константа скорости получается (см. (27), (28)) суммированием всех парциальных констант скорости реакции в определенных адиабатических колебательно-вращательных состояниях. При этом происходит взаимная компенсация неадиабатических эффектов. Дело в том, что неадиабатические переходы эффективно происходят между близкими по энергии адиабатическими состояниями (см. *Разделы 3.1, 3.2*). Такие состояния почти одинаково заселены в термических условиях и поэтому одновременно происходят прямые и обратные неадиабатические переходы между любой парой этих состояний, причем в силу принципа микроскопической обратимости константы скорости таких переходов близки. Более или менее строгого доказательства принципа статистической адиабатичности получить никому не удалось, однако интуитивно он представляется весьма разумным.

Одним из важнейших с практической точки зрения результатов квантового адиабатического метода переходного состояния является предсказание смещения основного состояния переходного комплекса на энергию нулевых колебаний

$$\varepsilon_z^\ddagger = \sum_j^{s^\ddagger} \frac{1}{2} \hbar \omega_j^\ddagger, \quad (31)$$

где  $s^\ddagger$  – число колебательных степеней свободы переходного комплекса, а  $\omega_j^\ddagger$  – частота  $j$ -го нормального колебания переходного комплекса. Но ведь, как отмечалось выше, переходный комплекс живет очень короткое время и поэтому о квантовании его уровней энергии, особенно относящихся к низкочастотным деформационным и крутильным колебаниям, вряд ли можно говорить.

Тем не менее, как показывают квантовые расчеты сечений реакций, энергия нулевых колебаний переходного комплекса, которая здесь проявляется в сдвиге эффективного порога реакции  $\varepsilon_{th,eff}$  (определение эффективного порога см. в *Разделе 2.2*), действительно присутствует. Особенно наглядно эффект нулевых колебаний демонстрируют квантовые численные расчеты вероятностей коллинеарной и реальной трехмерной реакций  $H+H_2 \rightarrow H_2 + H$ , проведенные с использованием одной поверхности потенциальной энергии. Результаты таких расчетов, взятые из [31], показаны на рис. 6.13.

Видно, что эффективный порог трехмерной реакции  $\varepsilon_{th,eff}^{(3d)}$  примерно на 0.11 эВ превышает эффективный порог  $\varepsilon_{th,eff}^{(1d)}$  коллинеарной реакции. Но трехмерная реакция идет через линейный переходный комплекс, который имеет по сравнению с переходным комплексом коллинеарной реакции две дополнительных колебательных степени свободы – деформационные колебания с одинаковыми частотами  $\omega_d^\ddagger$ . Следовательно, в трехмерном случае определяемый высотой потенциального барьера для движения по координате реакции эффективный порог должен быть выше эффективного порога в одномерном случае на энергию нулевых деформационных колебаний  $2 \times 1/2 \hbar \omega_d^\ddagger$ . Для использованной в [31] поверхности по-

тенциальной энергии  $\hbar \omega_d^{\ddagger} = 0.12$  эВ, что действительно практически совпадает с разницей между  $\varepsilon_{th,eff}^{(3d)}$  и  $\varepsilon_{th,eff}^{(1d)}$

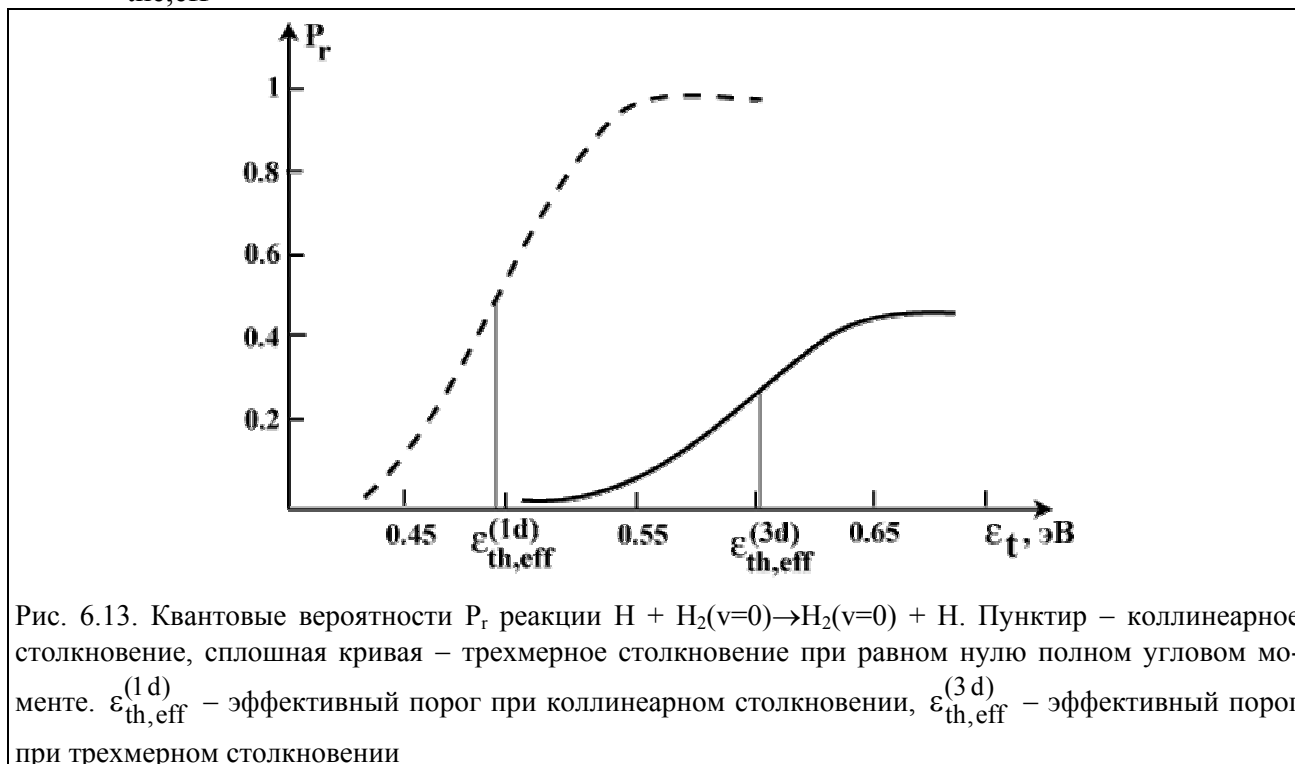


Рис. 6.13. Квантовые вероятности  $P_r$  реакции  $H + H_2(v=0) \rightarrow H_2(v=0) + H$ . Пунктир – коллинеарное столкновение, сплошная кривая – трехмерное столкновение при равном нулю полном угловом моменте.  $\varepsilon_{th,eff}^{(1d)}$  – эффективный порог при коллинеарном столкновении,  $\varepsilon_{th,eff}^{(3d)}$  – эффективный порог при трехмерном столкновении

Причина реальности сдвига основного состояния переходного комплекса на энергию нулевых колебаний, несмотря на заведомое нарушение адиабатического приближения, состоит в следующем (*G.C.Schatz, 1983*). В силу соотношений неопределенности Гайзенберга движение от реагентов к продуктам не может происходить строго по пути реакции  $L_r$  – этому отвечала бы бесконечная кинетическая энергия для движения перпендикулярно  $L_r$ . Поэтому минимальная полная энергия для этих степеней свободы достигается, если координаты  $q_j$ , перпендикулярные  $L_r$  и равные нулю на нем, имеют некоторую ненулевую неопределенность  $\Delta q_j$ . Вблизи  $L_r$  движения, перпендикулярные ему, являются гармоническими колебаниями и поэтому (см. **Задачу 6.2**) их минимальная полная энергия равна как раз энергии нулевых колебаний.

Итак, физически разумные, но конечно нестрогие, соображения, приведенные в этом и предыдущем разделах, показывают, что метод переходного состояния ЭЭП является достаточно надежным методом расчета термических констант скорости прямых реакций. Еще раз подчеркнем, что, в конечном счете, это является следствием высокой степени усредненности рассчитываемой характеристики реакции. Основным достоинством этого метода является то, что он позволяет в явном виде получить корреляции между аррениусовскими параметрами константы скорости и сравнительно небольшим числом параметров, характеризующих поверхность потенциальной энергии. Для реакций с участием сложных многоатомных молекул метод переходного состояния ЭЭП и теперь является практически единственным подходом к расчету термических констант скорости.

Помимо высказанных здесь теоретических соображений в пользу метода переходного состояния ЭЭП, его адекватность подтверждена многочисленными приложениями к анализу конкретных реакций. Краткому обсуждению таких приложений посвящена следующая глава.

**Задачи.**

**Задача 6.1.** Найти вероятность прохождения  $P_{qm,rec}(\varepsilon_{t,r})$  прямоугольного потенциального барьера

$$U_{rec}(q_r) = \begin{cases} 0, & q_r \leq 0, \\ E_0, & 0 < q_r < a, \\ 0, & q_r \geq a. \end{cases}$$

**Решение.** Легко проверить, что решение уравнения Шредингера

$$-\frac{1}{2m_r} \frac{d^2}{dq_r^2} \varphi(q_r) + U_{rec}(q_r) \varphi(q_r) = \varepsilon_{t,r} \varphi(q_r),$$

удовлетворяющее граничным условиям

$$\varphi(q_r)|_{q_r \rightarrow -\infty} \sim \exp(ik_{in}q_r) + \mathcal{B} \exp(-ik_{in}q_r),$$

$$\varphi(q_r)|_{q_r \rightarrow \infty} \sim \mathcal{A} \exp(ik_f q_r),$$

где  $k_{in}=k_f = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_r \varepsilon_{t,r}}$ , имеет вид

$$\varphi(q_r) = \begin{cases} \exp(ik_{in}q_r) + \mathcal{B} \exp(-ik_{in}q_r), & q_r \leq 0, \\ C_+ \exp(ik_b q_r) + C_- \exp(-ik_b q_r), & 0 < q_r < a, \\ \mathcal{A} \exp(ik_{in}q_r), & q_r \geq a. \end{cases}$$

Здесь

$$k_b = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_r |\varepsilon_{t,r} - E_0|} \Theta(\varepsilon_{t,r} - E_0) + i \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_r |E_0 - \varepsilon_{t,r}|} \Theta(E_0 - \varepsilon_{t,r})$$

– волновой вектор частицы в области потенциального барьера. При  $\varepsilon_{t,r} \geq E_0$  волновой вектор  $k_b$  является действительной величиной, а при  $\varepsilon_{t,r} < E_0$  – чисто мнимой. В эту волновую функцию входят четыре неизвестных константы –  $\mathcal{A}$ ,  $\mathcal{B}$ ,  $C_+$  и  $C_-$ . Для их определения следует учесть, что волновая функция  $\varphi(q_r)$  и ее производная  $\varphi'(q_r)$  должны быть непрерывны на всей оси  $q_r$  (см., например, [26]). Это позволяет получить, потребовав непрерывности  $\varphi(q_r)$  и  $\varphi'(q_r)$  в точках  $q_r = 0$  и  $q_r = a$ , следующую систему четырех линейных уравнений для определения указанных констант:

$$\begin{aligned} 1 + \mathcal{B} &= C_+ + C_-, \\ k_{in}(1 - \mathcal{B}) &= k_b(C_+ - C_-), \\ C_+ \exp(ik_b a) + C_- \exp(-ik_b a) &= \mathcal{A} \exp(ik_{in} a), \\ k_b(C_+ \exp(ik_b a) - C_- \exp(-ik_b a)) &= k_{in} \mathcal{A} \exp(ik_{in} a). \end{aligned}$$

Решение этой системы уравнений дает выражение для амплитуды прохождения  $\mathcal{A}$

$$\mathcal{A} = \frac{2ik_{in}k_b}{(k_{in}^2 + k_b^2 \sin(k_b a) + 2ik_{in}k_b \cos(k_b a))}.$$

Учитывая, что  $\sin(iz) = ish_z$ ,  $\cos(iz) = ch_z$  получим, что при  $\varepsilon_{t,r} < E_0$

$$P_{qm,rec}(\varepsilon_{t,r}) = |\mathcal{A}|^2 = \frac{\phi(\varepsilon_{t,r})}{sh^2 \Phi_{rec}(\varepsilon_{t,r}) + \phi(\varepsilon_{t,r})},$$

а при  $\varepsilon_{t,r} \geq E_0$

$$P_{qm,rec}(\varepsilon_{t,r}) = |\mathcal{R}|^2 = \frac{\phi(\varepsilon_{t,r})}{\sin^2 \Phi_{rec}(\varepsilon_{t,r}) + \phi(\varepsilon_{t,r})},$$

где 
$$\phi(\varepsilon_{t,r}) = 4 \frac{\varepsilon_{t,r}}{E_0} \left| 1 - \frac{\varepsilon_{t,r}}{E_0} \right|, \quad \Phi_{rec}(\varepsilon_{t,r}) = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_r |\varepsilon_{t,r} - E_0|} a.$$

Воспользовавшись ступенчатой функцией  $\Theta(x)$  полученный результат можно представить в виде единой формулы (14).

**Задача 6.2.** Воспользовавшись соотношением неопределенности найти минимальную возможную энергию гармонического осциллятора.

**Решение.** Гамильтониан гармонического осциллятора  $\hat{H}_v = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega^2 \hat{q}^2}{2}$ , где  $m$  – масса;  $\omega$  – частота;  $\hat{q}$  и  $\hat{p}$  – операторы координаты и импульса, удовлетворяющие коммутационному соотношению

$$\hat{q} \hat{p} - \hat{p} \hat{q} = i \hbar.$$

В квантовой механике (см., например [27]) доказывается, что если коммутатор двух эрмитовых операторов  $\hat{a}$  и  $\hat{b}$  имеет вид  $\hat{a} \hat{b} - \hat{b} \hat{a} = i \hat{c}$ , где  $\hat{c}$  – эрмитов оператор, то для произвольного состояния системы выполняется соотношение (черта над оператором означает усреднение по выбранному состоянию)

$$\overline{(\hat{a} - \bar{a})^2 (\hat{b} - \bar{b})^2} \geq \frac{\bar{c}^2}{4}.$$

Из этого неравенства и приведенного выше коммутационного соотношения для операторов координаты и импульса следует, что

$$(\overline{q^2} - \bar{q}^2)(\overline{p^2} - \bar{p}^2) \geq \frac{\hbar^2}{4}.$$

Поскольку  $\overline{q^2}, \overline{p^2} \geq 0$ , то заведомо

$$\overline{q^2} \overline{p^2} \geq \frac{\hbar^2}{4}.$$

Пропорциональной  $\overline{p^2}$  минимальной средней кинетической энергии осциллятора при заданном среднем квадрате  $\overline{q^2}$  его координаты отвечает знак равенства в последнем соотношении.

Поэтому минимальная средняя энергия осциллятора при заданном  $\overline{q^2}$  дается формулой

$$\overline{H}_v = \frac{\hbar^2}{8m\overline{q^2}} + \frac{m\omega^2 \overline{q^2}}{2}.$$

Находя минимум  $\overline{H}_v$  как функции  $\overline{q^2}$ , получаем, что средняя энергия гармонического осциллятора не может быть меньше величины  $\hbar\omega/2$  – его нулевой энергии.

## Глава 7. Применение метода переходного состояния к расчету термических констант скорости конкретных систем

### 7.1. Стерический множитель в константах скорости прямых реакций

В Разделе 2.4 отмечалось, что основные трудности в газофазной химической кинетике до создания квантовой механики были связаны с отсутствием каких-либо количественных подходов к оценке аррениусовской энергии активации и стерического множителя  $P_{\text{ster}}$  в предэкспоненте константы скорости. Первая проблема была в принципе решена, когда, основываясь на принципе Паули и электронно-адиабатическом приближении Борна – Оппенгеймера, была понята физическая природа поверхностей потенциальной энергии многоатомных систем (см. Главы 3 и 4). Основным достижением обсуждавшегося в предыдущих главах метода переходного состояния была качественная, а во многих случаях и количественная, интерпретация природы  $P_{\text{ster}}$  для прямых реакций. В этом разделе мы обсудим качественные следствия метода переходного состояния ЭЭП, касающиеся стерического множителя. В последующих разделах будут обсуждены количественные результаты применения этого метода к ряду конкретных прямых бимолекулярных реакций.

Перепишем, прежде всего, основную формулу метода переходного состояния (5.24) с учетом квантования уровней энергии реагентов и переходного комплекса, как это постулируется в методе переходного состояния ЭЭП:

$$k^\ddagger(T) = V^\ddagger(T) \exp\left(-\frac{\Delta U_0^\ddagger}{k_B T}\right), \quad (1)$$

$$V^\ddagger(T) = \frac{k_B T}{2\pi\hbar} \frac{F^\ddagger}{F_X F_Y}. \quad (2)$$

Здесь  $F^\ddagger$ ,  $F_X$ ,  $F_Y$  – статистические суммы переходного комплекса и реагентов в объеме  $1\text{см}^3$ , которые должны рассчитываться с учетом электронных статистических весов реагентов и переходного комплекса и должным образом определенных чисел симметрии в их вращательных статистических суммах (см. Раздел 6.3 и Приложение III), а (см. (6.2))

$$\Delta U_0^\ddagger = \varepsilon_0^\ddagger - \varepsilon_{0,X} - \varepsilon_{0,Y}, \quad (3)$$

где  $\varepsilon_0^\ddagger$ ,  $\varepsilon_{0,X}$ ,  $\varepsilon_{0,Y}$  – энергии основных состояний переходного комплекса и реагентов, отсчитанные от некоторого общего начала. Подчеркнем еще раз, что энергии основных состояний и реагентов и переходного комплекса включают энергии нулевых колебаний (см. формулы (6.1), (6.31)).

Уже простейшие оценки с использованием формулы (1) позволяют установить корреляцию между порядком величины  $P_{\text{ster}}$  и структурными характеристиками реагентов и переходного комплекса. Для проведения этих оценок учтем, прежде всего, что входящие в выражение для  $V^\ddagger(T)$  колебательные статистические суммы  $F_{\text{vib},X}$ ,  $F_{\text{vib},Y}$  реагентов и  $F_{\text{vib}}^\ddagger$  переходного комплекса равны произведениям колебательных статистических сумм  $F_{\text{vib},i}$   $i$ -х колебательных степеней свободы. Что касается вращательных статистических сумм  $F_{\text{rot},X}$ ,  $F_{\text{rot},Y}$  реагентов и  $F_{\text{rot}}^\ddagger$  переходного комплекса, то (см. Приложение III) при оценках по порядку величины также можно считать, что они представляются в виде произведений вращательных статистических сумм  $F_{\text{rot},j}^{(1)}$   $j$ -х одномерных вращений вокруг фиксированной оси. Предположим теперь, что все  $F_{\text{vib},i}$  реагентов и  $C^\ddagger$  имеют один порядок величины и заменим их



некоторой характерной средней колебательной статистической суммой  $\bar{F}_{\text{vib}}$ . Аналогично заменим все  $F_{\text{rot},j}^{(1)}$  некоторой характерной средней вращательной статистической суммой  $\bar{F}_{\text{rot}}^{(1)}$ . Как известно, статистические суммы имеют порядок величины числа квантовых состояний соответствующих степеней свободы с энергией меньшей характерной тепловой энергии  $k_B T$ . С классической точки зрения это число доступных квантовых состояний имеет порядок величины доступного для этой степени свободы при движении с тепловой энергией фазового объема и, в конечном счете, растет симбатно с амплитудой соответствующего теплового движения. Как видно из обсуждения в *Разделе 3.3*, амплитуда молекулярных колебаний при не слишком высоких энергиях существенно меньше амплитуды вращения. Поэтому можно ожидать, что  $\bar{F}_{\text{vib}} \ll \bar{F}_{\text{rot}}^{(1)}$ . Конкретные оценки, проведенные в **Задаче 7.1**, дают, что для характерных молекулярных масс, частот колебаний, межъядерных расстояний и температурах порядка комнатной

$$\bar{F}_{\text{vib}} \sim 1, \quad \bar{F}_{\text{rot}}^{(1)} \sim 10. \tag{4}$$

Пусть теперь переходный комплекс  $C^\ddagger$  имеет  $r^\ddagger$  вращательных и  $s^\ddagger$  колебательных степеней свободы, а молекулы реагентов  $X$  и  $Y$  имеют вместе  $r$  вращательных и  $s$  колебательных степеней свободы. Полное число степеней свободы системы не меняется при переходе из долины реагентов в область перевала поверхности потенциальной энергии. Поэтому учитывая, что в области перевала одна степень свободы отвечает координате реакции и не входит в число степеней свободы  $C^\ddagger$ , а  $X$ ,  $Y$  и  $C^\ddagger$  имеют по три поступательных степени свободы, получим следующее соотношение между величинами  $r$ ,  $s$  (реагенты) и  $r^\ddagger$ ,  $s^\ddagger$  (переходный комплекс):

$$6 + r + s = 4 + r^\ddagger + s^\ddagger. \tag{5}$$

Расписывая с учетом сделанных предположений статистические суммы в формуле (2) для  $V^\ddagger$  в виде произведений поступательных, вращательных и колебательных статистических сумм и учитывая (5) получим, что

$$V^\ddagger \sim V^\ddagger \sim \left\{ \frac{k_B T}{2\pi\hbar} \frac{F_{\text{tr}}^\ddagger \bar{F}_{\text{rot}}^{(1)2}}{F_{\text{tr},X} F_{\text{tr},Y}} \right\} \left( \frac{\bar{F}_{\text{vib}}}{\bar{F}_{\text{rot}}^{(1)}} \right)^{r-r^\ddagger+2}. \tag{6}$$

Сравнивая множитель в фигурных скобках с предэкспонентом в формуле (5.12), отвечающей переходному комплексу с двумя вращательными степенями свободы получим, что

$$\frac{k_B T}{2\pi\hbar} \frac{F_{\text{tr}}^\ddagger \bar{F}_{\text{rot}}^{(1)2}}{F_{\text{tr},X} F_{\text{tr},Y}} \sim B_{rs}, \tag{7}$$

где  $B_{rs}$  – предэкспоненциальный множитель константы скорости реакции в модели реагирующих жестких сфер (см. (2.54), (2.55)). Таким образом, из (6) вытекает следующая оценка для стерического множителя константы скорости прямой бимолекулярной реакции:

$$P_{\text{ster}} \sim \left( \frac{\bar{F}_{\text{vib}}}{\bar{F}_{\text{rot}}^{(1)}} \right)^{r-r^\ddagger+2}. \tag{8}$$

Соотношение (8) имеет простой физический смысл. Как следует из (5) всегда превышающий единицу показатель степени  $r-r^\ddagger+2$  равен числу поступательных и вращательных

степеней свободы реагентов, которые переходят в "новые" колебательные (деформационные и крутильные) степени свободы переходного комплекса. Как отмечалось выше, колебательные статистические суммы малы по сравнению с вращательными вследствие малости амплитуды молекулярных колебаний по сравнению с амплитудой свободного вращения. В свою очередь малость амплитуд деформационных и крутильных колебаний обусловлена резкой зависимостью поверхности потенциальной энергии от углов отклонения от отвечающей минимальной потенциальной энергии "равновесной" конфигурации  $C^\ddagger$ . Таким образом, оценка (8) соответствует высказывавшейся химиками гипотезе, что необходимость введения в константу скорости множителя  $P_{ster} < 1$  обусловлена тем, что имеются предпочтительные для протекания реакции взаимные ориентации реагирующих молекул. Ниже на примере реакции атома с двухатомной молекулой будет показано, что такая интерпретация природы стерического множителя следует из метода переходного состояния буквально.

В **Задаче 7.2** даются оценки  $P_{ster}$  по формуле (8) для различных реагирующих молекул и переходных комплексов. Здесь отметим только, что для реакции атома с двухатомной молекулой идущей через линейный переходный комплекс  $r = r^\ddagger = 2$ . Поэтому в соответствии с оценками (4) и (8) можно ожидать, что для такой реакции  $P_{ster} \sim 10^{-2}$ .

### **7.2. Реакция атома с молекулой двухатомной молекулой, идущая через линейный переходный комплекс**

Проведенные в предыдущем разделе оценки показывают, что метод переходного состояния действительно качественно правильно описывает влияние стерических затруднений на величину предэкспонента термической константы скорости. Однако интересно, что дает этот метод с количественной точки зрения. В этом разделе для иллюстрации возможностей метода переходного состояния в количественном предсказании предэкспонентов термических реакций будет рассмотрена простейшая, но вполне репрезентативная реакция атома А с двухатомной молекулой ВС, идущая через линейный переходный комплекс



Первый этап расчета  $k(T)$  для реакции (9) состоит в определении колебательно-вращательных уровней энергии переходного комплекса. Как отмечалось выше, эта задача полностью аналогична подобной задаче для обычных молекул, которая подробно обсуждается в многочисленных учебниках и монографиях. Выше в этой связи уже упоминались книги [21, 23].

Для ее решения в рассматриваемом случае системы, имеющей девять степеней свободы, требуется в окрестности перевала поверхности потенциальной энергии явно выделить четыре степени свободы, отвечающие валентным и деформационным колебаниям переходного комплекса и движению по координате реакции (см. рис.7.1). Второе деформационное колебание, динамически эквивалентное показанному на рис. 7.1, происходит в плоскости, перпендикулярной плоскости рисунка.

Отметим (см. *Раздел 3.3*), что задача о движении ядер в двухатомной молекуле существенно упростилась, благодаря использованию законов сохранения импульса и момента импульса. Первый позволил перейти в систему центра масс, в которой колебания ядер не приводят к смещению молекулы как целого. С помощью второго и с учетом малости амплитуды колебаний молекулы вблизи положения равновесия удалось разделить радиальное относительное движение ядер – молекулярные колебания в неподвижной молекуле, и вращательные движения жесткого ротатора – молекулы с фиксированным межъядерным расстоянием.

Очевидно, что в случае движения в малой окрестности точки перевала поверхности потенциальной энергии имеет место аналогичная физическая картина: в пространстве вращается жесткий остов, отвечающий системе ядер, локализованных на вершине перевала, а отно-

сительно этой "равновесной" конфигурации переходного комплекса, задающей вращающуюся систему координат, происходят колебания и малые смещения вдоль координаты реакции. При этом малые колебания и смещения вдоль координаты реакции можно считать происходящими в неподвижном как целое переходном комплексе. Более точно это означает, что при малых колебаниях и смещениях вдоль координаты реакции не происходит дополнительного смещения центра масс и поворота всей системы как целого. Это условие накладывает связи между смещениями ядер, допустимыми при малых колебаниях и смещениях вдоль координаты реакции и тем самым позволяет исключить отвечающие движению линейного переходного комплекса как целого пять (три поступательных и две вращательных) степеней свободы.

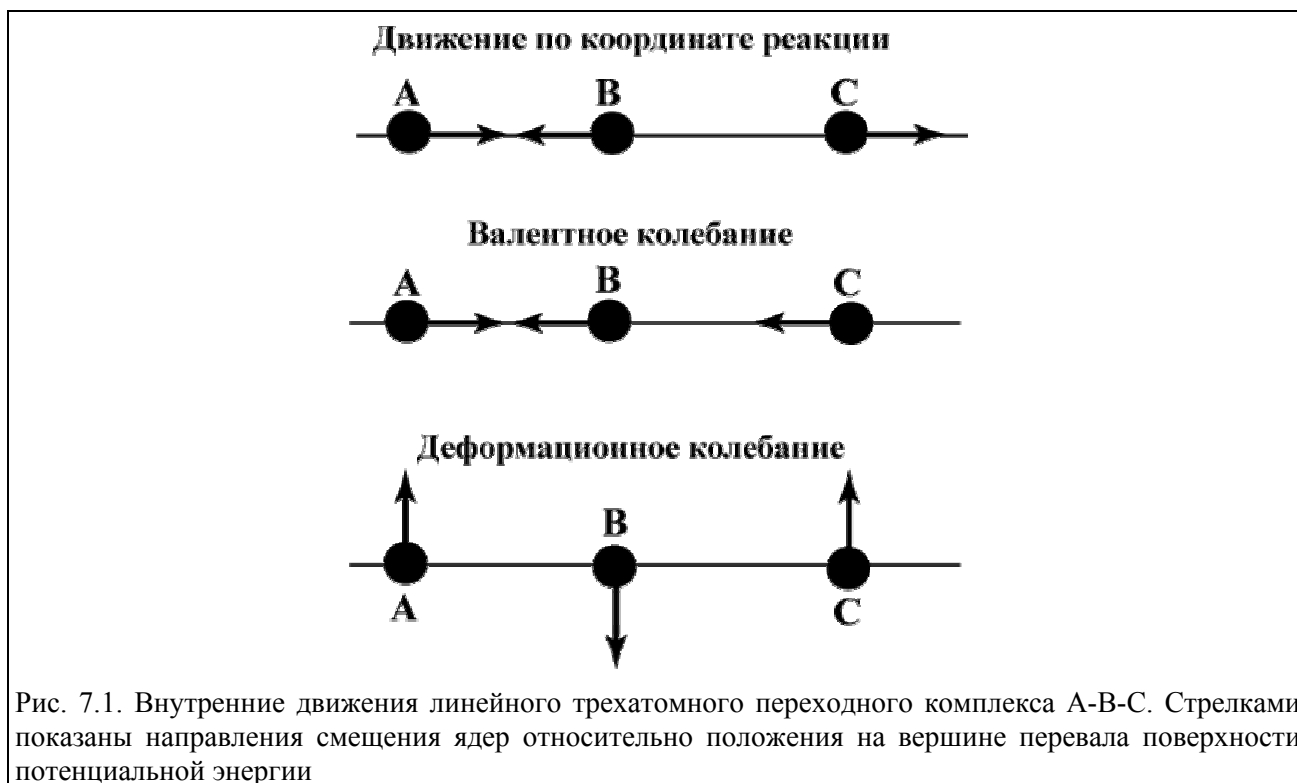


Рис. 7.1. Внутренние движения линейного трехатомного переходного комплекса А-В-С. Стрелками показаны направления смещения ядер относительно положения на вершине перевала поверхности потенциальной энергии

Для исключения указанных пяти "лишних" степеней свободы удобно сначала рассмотреть задачу в рамках классической механики, а затем уже проквантовать получившиеся колебания. В классической же механике можно предположить, что вначале ядра полностью неподвижны в системе центра масс – нет ни колебаний, ни движения по координате реакции, ни смещения переходного комплекса как целого, и локализованы на вершине перевала. Введем соответствующую систему координат  $x, y, z$  (см. рис. 7.2), ось  $z$  которой совпадает с осью линейного переходного комплекса, а начало – с его центром масс, т.е. выполняется соотношение

$$m_A \vec{R}_A^\neq + m_B \vec{R}_B^\neq + m_C \vec{R}_C^\neq = 0, \tag{10}$$

где  $m_A, m_B$  и  $m_C$  – массы атомов А, В и С, а  $\vec{R}_A^\neq, \vec{R}_B^\neq$  и  $\vec{R}_C^\neq$  – характеризующие их положения на вершине перевала поверхности потенциальной энергии радиус-векторы с координатами  $(0, 0, z_A^\neq), (0, 0, z_B^\neq)$  и  $(0, 0, z_C^\neq)$ . При этом (см. рис. 7.2)

$$z_B^\neq - z_A^\neq = R_{AB}^\neq, \quad z_C^\neq - z_B^\neq = R_{BC}^\neq, \tag{11}$$

где  $R_{AB}^\neq, R_{BC}^\neq$  – расстояния между соответствующими ядрами на вершине перевала.

Произвольные положения ядер А, В и С задаются векторами  $\vec{R}_A$ ,  $\vec{R}_B$  и  $\vec{R}_C$  в выбранной системе координат. Смещения же ядер с вершины перевала определяется векторами  $\delta\vec{R}_A = \vec{R}_A - \vec{R}_A^\neq$ ,  $\delta\vec{R}_B = \vec{R}_B - \vec{R}_B^\neq$  и  $\delta\vec{R}_C = \vec{R}_C - \vec{R}_C^\neq$ . Эти смещения вдоль оси комплекса z и в плоскости xz показаны на рис. 7.2.

Пусть теперь ядра начинают движение, приводящее к малым отклонениям. В соответствии со сказанным ранее при движениях, отвечающих колебаниям и смещению вдоль координаты реакции центр масс ядер должен оставаться неподвижным, т.е. вследствие постоянства  $\vec{R}_A^\neq$ ,  $\vec{R}_B^\neq$  и  $\vec{R}_C^\neq$  должно выполняться соотношение (точка здесь и ниже означает дифференцирование по времени)

$$\vec{P}_{cm} = m_A \dot{\delta\vec{R}}_A + m_B \dot{\delta\vec{R}}_B + m_C \dot{\delta\vec{R}}_C = 0. \tag{12}$$

Это полная производная по времени и поэтому (11) можно проинтегрировать, причем в силу (10) появляющаяся после интегрирования постоянная в правой части равна нулю. Так что в результате получаем следующее векторное соотношение, которому должны удовлетворять смещения ядер при колебаниях и движении по координате реакции:

$$m_A \delta\vec{R}_A + m_B \delta\vec{R}_B + m_C \delta\vec{R}_C = 0. \tag{13}$$

Требование, чтобы при колебаниях не происходило поворота переходного комплекса как целого, означает, что равен нулю соответствующий момент количества движения:

$$\begin{aligned} \vec{L} = \{ & m_A [ \vec{R}_A^\neq \times \dot{\delta\vec{R}}_A ] + m_B [ \vec{R}_B^\neq \times \dot{\delta\vec{R}}_B ] + m_C [ \vec{R}_C^\neq \times \dot{\delta\vec{R}}_C ] \} + \\ & + \{ m_A [ \dot{\delta\vec{R}}_A \times \delta\vec{R}_A ] + m_B [ \dot{\delta\vec{R}}_B \times \delta\vec{R}_B ] + m_C [ \dot{\delta\vec{R}}_C \times \delta\vec{R}_C ] \} = 0. \end{aligned} \tag{14}$$

Момент количества движения  $\vec{L}$  не является полной производной по времени и поэтому, в отличие от соотношения (12), из (13) в общем случае нельзя получить соотношений между допустимыми при колебаниях и движении по координате реакции смещениями ядер. Однако при малых смещениях ядер с вершины перевала второй член в фигурных скобках в (14) мал по сравнению с первым и поэтому удовлетворительное приближение получается, если им пренебречь (С. Eckart, 1935). Первый же член в фигурных скобках в силу постоянства  $\vec{R}_A^\neq$ ,  $\vec{R}_B^\neq$  и  $\vec{R}_C^\neq$  является полной производной по времени и после интегрирования полагая, как и

выше, что в начальный момент ядра находятся на вершине перевала ( $\delta\vec{R}_A = \delta\vec{R}_B = \delta\vec{R}_C = 0$ ), получаем следующие связи между смещениями:

$$m_A [ \vec{R}_A^\neq \times \delta\vec{R}_A ] + m_B [ \vec{R}_B^\neq \times \delta\vec{R}_B ] + m_C [ \vec{R}_C^\neq \times \delta\vec{R}_C ] = 0. \tag{15}$$

В общем случае два векторных соотношения (13) и (15) дают шесть дополнительных условий на смещения ядер, не приводящие к сдвигу центра масс и повороту системы как целого. Однако в рассматриваемом случае линейного переходного комплекса, для которого  $x_\alpha^\neq = y_\alpha^\neq = 0$  ( $\alpha = A, B, C$ ), одно из условий (15) удовлетворяется тождественно. Поэтому в рассматриваемом случае переходный комплекс имеет три колебательных степени свободы (четвертая внутренняя степень свободы отвечает координате реакции).

Определим, как потенциальная энергия системы трех атомов вблизи точки перевала, отвечающей линейной конфигурации, зависит от смещений ядер относительно вершины перевала. Для этого надо учесть, что, как отмечалось ранее (см. Раздел 4.2), потенциальная

энергия  $U$  трехатомной системы А-В-С зависит от трех расстояний  $R_{AB}$ ,  $R_{BC}$  и  $R_{AC}$  между ядрами и в точке перевала обращаются в нуль первые производные  $U$  по этим переменным. Кроме того, можно показать, что для седловой точки, отвечающей линейной конфигурации ядер, перекрестные по смещениям вдоль оси  $z$  (см. рис.7.2, а) и деформационным смещениям в плоскостях  $xz$  (см. рис.7.2, б) и  $yz$  вклады появляются в разложении потенциальной энергии по степеням смещений только в порядках выше второго. То же самое имеет место и для членов, перекрестных по деформационным смещениям в плоскостях  $xz$  и  $yz$ . Поэтому с точностью до квадратичных по смещениям относительно седловой точки членов потенциальную энергию  $U$  можно представить в виде:

$$U = U_z + U_x + U_y, \tag{16}$$

где  $U_z$ ,  $U_x$  и  $U_y$  – вклады в потенциальную энергию, отвечающие смещениям ядер вдоль оси  $z$  и деформационным смещениям ядер в плоскостях  $xz$  и  $yz$ .

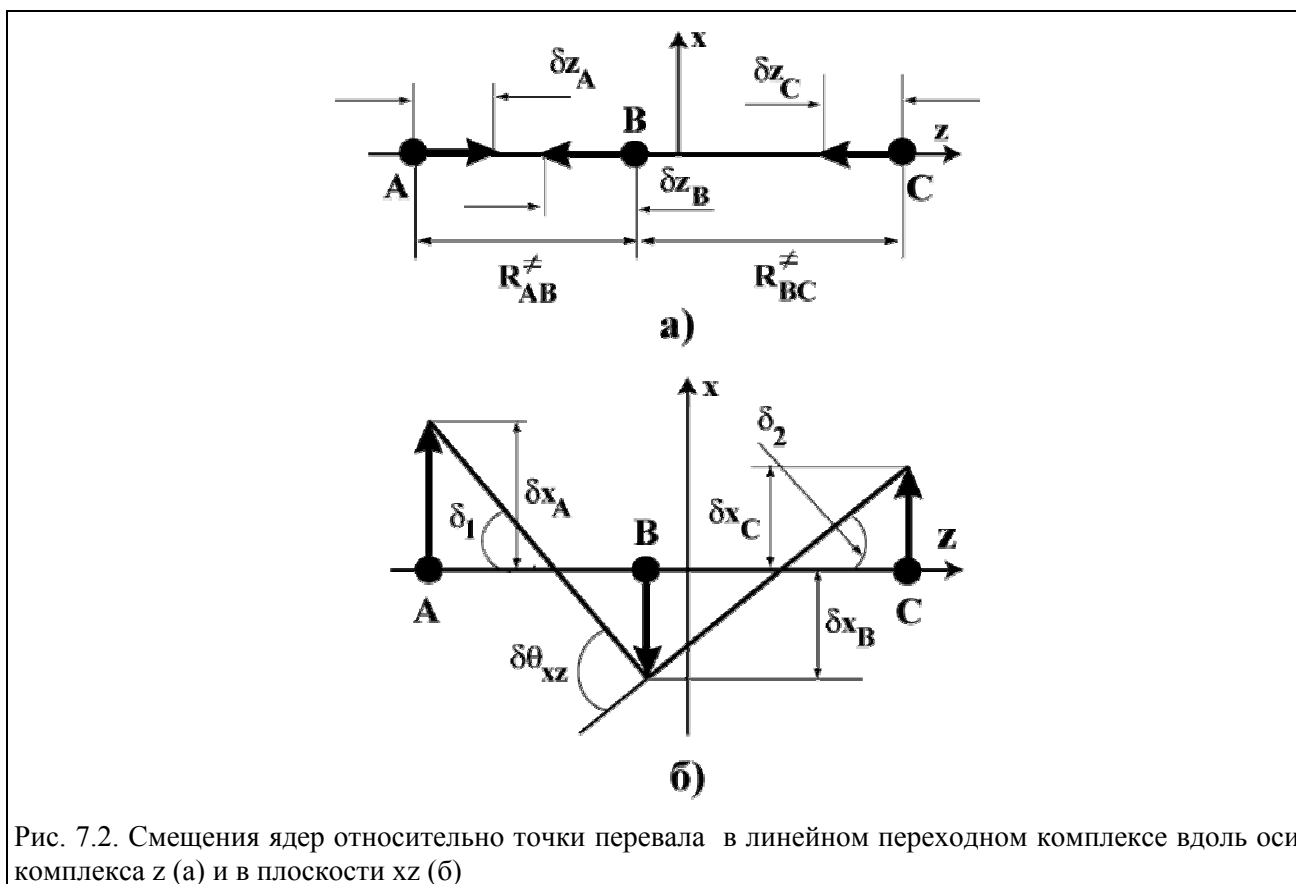


Рис. 7.2. Смещения ядер относительно точки перевала в линейном переходном комплексе вдоль оси комплекса  $z$  (а) и в плоскости  $xz$  (б)

Потенциальная энергия  $U_z$  является функцией двух независимых в линейной конфигурации изменений межъядерных расстояний относительно расстояний на вершине перевала, в качестве которых удобно выбрать

$$\begin{aligned} \delta z_{AB} &= z_B^\ddagger + \delta z_B - z_A^\ddagger - \delta z_A - R_{AB}^\ddagger = \delta z_B - \delta z_A, \\ \delta z_{BC} &= z_C^\ddagger + \delta z_C - z_B^\ddagger - \delta z_B - R_{BC}^\ddagger = \delta z_C - \delta z_B. \end{aligned} \tag{17}$$

При этом с точностью до квадратичных по  $\delta z_{AB}$ ,  $\delta z_{BC}$  членов

$$U_z = E_0 + \frac{1}{2}K_{AB}^\ddagger(\delta z_{AB})^2 + \frac{1}{2}K_{BC}^\ddagger(\delta z_{BC})^2 + K_{AB,BC}^\ddagger \delta z_{AB} \delta z_{BC}, \tag{18}$$

где  $E_0$  – высота потенциального барьера по отношению к минимуму потенциальной энергии реагентов, а  $K_{AB}^\ddagger$ ,  $K_{BC}^\ddagger$  и  $K_{AB;BC}^\ddagger$  – так называемые валентные силовые постоянные. Последние имеют размерность дин/см и (см. **Задачу 7.3**) порядок величины  $10^5$  дин/см. Отметим, что перекрестная валентная силовая постоянная  $K_{AB;BC}^\ddagger$  в рассматриваемом случае седловой точки не мала по модулю по сравнению с  $K_{AB}^\ddagger$ ,  $K_{BC}^\ddagger$  в отличие от стабильных трехатомных молекул (см, например, [32]), а всегда превышает их. Это связано с тем, что, как подчеркивалось в *Разделе 4.2*, в области вблизи седловой точки потенциальная энергия трехатомной системы не может быть представлена в виде суммы парных взаимодействий атомов.

При малых изгибах относительно линейной конфигурации в плоскости  $xz$  изменение межъядерных расстояний определяется единственной величиной (см. рис.7.2б) – деформационным углом

$$\delta\theta_{xz} = \delta_1 + \delta_2 = \frac{\delta x_A - \delta x_B}{R_{AB}^\ddagger} + \frac{\delta x_C - \delta x_B}{R_{BC}^\ddagger}. \quad (19)$$

Аналогично изменение межъядерных расстояний при изгибах в плоскости  $yz$  определяется деформационным углом

$$\delta\theta_{yz} = \frac{\delta y_A - \delta y_B}{R_{AB}^\ddagger} + \frac{\delta y_C - \delta y_B}{R_{BC}^\ddagger}. \quad (20)$$

Поскольку одинаковая деформация в двух взаимно перпендикулярных плоскостях приводит к одинаковому изменению потенциальной энергии, то соответствующие деформационным смещениям вклады в потенциальную энергию имеют вид

$$U_x = \frac{1}{2} K_0^\ddagger (\delta\theta_{xz})^2, \quad U_y = \frac{1}{2} K_0^\ddagger (\delta\theta_{yz})^2. \quad (21)$$

Величина  $K_0^\ddagger$  имеет размерность эрг/рад<sup>2</sup> и называется деформационной силовой постоянной. Простые оценки показывают (см. **Задачу 7.3**), что деформационные силовые постоянные имеют порядок величины  $10^{-12}$  эрг/рад<sup>2</sup>.

Поскольку потенциальная энергия  $U$  вблизи седловой точки является суммой потенциальных энергий, зависящих только от смещений ядер вдоль осей  $x$ ,  $y$  и  $z$ , движения вдоль соответствующих осей происходят независимо. Рассмотрим сначала движение вдоль оси  $z$ . В этом случае условие Экарта (15) не накладывает условий на допустимые внутренние движения и остается только  $z$ -компонента условия (13), т.е. требование неподвижности центра масс переходного комплекса при смещениях вдоль оси  $z$ . Это условие удовлетворяется, если вместо трех исходных смещений  $\delta z_A$ ,  $\delta z_B$ ,  $\delta z_C$  ввести смещение центра масс переходного комплекса вдоль оси  $z$

$$\delta z_{ABC} = m_A \delta z_A + m_B \delta z_B + m_C \delta z_C \quad (22)$$

и относительные смещения  $\delta z_{AB}$  и  $\delta z_{BC}$ , определенные соотношениями (17). Тогда с учетом (13) получим следующее выражение для кинетической энергии внутренних смещений в переходном комплексе вдоль оси  $z$ :

$$\begin{aligned} T_z &= \frac{1}{2} m_A \dot{\delta z}_A^2 + \frac{1}{2} m_B \dot{\delta z}_B^2 + \frac{1}{2} m_C \dot{\delta z}_C^2 = \\ &= \frac{m_A(m_B+m_C)}{2M} \dot{\delta z}_{AB}^2 + \frac{m_C(m_A+m_B)}{2M} \dot{\delta z}_{BC}^2 + \frac{m_A m_C}{M} \dot{\delta z}_{AB} \dot{\delta z}_{BC}. \end{aligned} \quad (23)$$

где

$$M = m_A + m_B + m_C. \quad (24)$$

Частоты внутренних движений системы с двумя степенями свободы, с кинетической энергией (23) и потенциальной энергией (18) определяются стандартным методом теории

малых колебаний (см. [21, 31], а также **Задачу 7.4**). Это решение сводится к введению таких переменных  $q_s$  и  $q_r$ , в терминах которых движение является двумерным движением частицы с массой

$$\mu = \frac{m_A(m_B+m_C)}{M} \quad (25)$$

(приведенной массой А и ВС) в поле потенциала

$$U_z = E_0 + \frac{\mu \omega_s^{\neq 2}}{2} q_s^2 - \frac{\mu \omega_r^{\neq 2}}{2} q_r^2. \quad (26)$$

Явные выражения для частоты  $\omega_s^{\neq}$  валентных колебаний комплекса и "частоты"  $\omega_r^{\neq}$  движения в поле квадратичного потенциального барьера вдоль координаты реакции приведены в **Задаче 7.4**.

Рассмотрим теперь деформационные колебания переходного комплекса в плоскости хz (см. рис. 7.2б). Условия Экарта (13) и (15) дают следующие соотношения между смещениями  $\delta x_A$ ,  $\delta x_B$  и  $\delta x_C$

$$\begin{aligned} m_A \delta x_A + m_B \delta x_B + m_C \delta x_C &= 0, \\ m_A z_A^{\neq} \delta x_A + m_B z_B^{\neq} \delta x_B + m_C z_C^{\neq} \delta x_C &= 0. \end{aligned} \quad (27)$$

С учетом этих условий кинетическая энергия  $T_x$  деформационных колебаний в плоскости хz может быть представлена в виде (см. **Задачу 7.4**):

$$T_x = \frac{m_A m_B m_C R_{AB}^{\neq 2} R_{BC}^{\neq 2}}{2M I^{\neq}} \delta \dot{\theta}_{xz}^2, \quad (28)$$

где

$$I^{\neq} = \frac{1}{M} [m_A m_B R_{AB}^{\neq 2} + m_B m_C R_{BC}^{\neq 2} + m_A m_C (R_{AB}^{\neq} + R_{BC}^{\neq})^2] \quad (29)$$

– момент инерции рассматриваемого линейного переходного комплекса. Учитывая выражение (23) для потенциальной энергии деформационных колебаний, получаем следующее выражение для квадрата их частоты

$$\omega_d^{\neq 2} = \frac{K_0^{\neq}}{R_{AB}^{\neq 2} R_{BC}^{\neq 2}} \frac{M}{m_A m_B m_C} I^{\neq}. \quad (30)$$

Простые оценки с использованием характерных величин входящих в (30) параметров (см. ниже примеры конкретных реакций и **Задачу 7.5**) показывают, что частота деформационных колебаний  $\omega_d^{\neq}$  имеет порядок величины нескольких сот  $\text{см}^{-1}$ . Поэтому обычно  $\beta_d^{\neq} = \hbar \omega_d^{\neq} / k_B T < 2$ . Но при таких значениях  $\beta_d^{\neq}$  входящая в выражение для  $k^{\neq}(T)$  функция

$$\phi(\beta_d^{\neq}) = \frac{\exp(-\beta_d^{\neq}/2)}{1 - \exp(-\beta_d^{\neq})} \quad (31)$$

– квантовая колебательная статистическая сумма, при вычислении которой энергия отсчитывается не от энергии основного состояния, а от минимума потенциальной энергии, сравнительно мало отличается от классического колебательного статистического интеграла

$$F_{\text{vib,cl}}(\beta_d^\ddagger) = \frac{1}{\beta_d^\ddagger}, \quad (32)$$

см. Таблицу 7.1.

**Таблица 7.1**  
Колебательные квантовая статистическая сумма  
и классический статистический интеграл

$\beta_d^\ddagger$	0.5	1	1.5	2	2.5	3
$\phi(\beta_d^\ddagger)$	1.98	0.96	0.61	0.43	0.31	0.23
$F_{\text{vib,cl}}(\beta_d^\ddagger)$	2	1	0.67	0.5	0.4	0.33

Поэтому вполне удовлетворительное и, как будет видно ниже, физически наглядное выражение для  $k^\ddagger(T)$  для рассматриваемой реакции получается, если считать деформационные колебания переходного комплекса классическими (и соответственно положить равным нулю их вклад в  $\Delta U_0^\ddagger$ ). При этом, подставляя в основную формулу (1) метода переходного состояния ЭЭП классическое выражение (32) для статистических сумм деформационных колебаний  $C^\ddagger$  с  $\omega_d^\ddagger$ , определенной формулой (30), а также поступательные, вращательные и колебательные статистические суммы реагентов и переходного комплекса (см. Приложение III), получим следующее выражение для  $k^\ddagger(T)$ :

$$k^\ddagger(T) = B_{\text{rs}}^\ddagger(T) P_{\text{ster}}^\ddagger(T) \frac{F_{\text{vib,s}}^\ddagger}{F_{\text{vib,BC}}^\ddagger} \exp\left(-\frac{\Delta U_0^\ddagger}{k_B T}\right). \quad (33)$$

Здесь

$$B_{\text{rs}}^\ddagger(T) = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi\mu}} \pi \left(\frac{R_{\text{AB}}^\ddagger R_{\text{BC}}^\ddagger}{R_{\text{e,BC}}^\ddagger}\right)^2, \quad (34)$$

$$P_{\text{ster}}^\ddagger(T) = \frac{1}{4\pi} \left(\frac{2\pi k_B T}{K_\theta^\ddagger}\right), \quad (35)$$

$$\Delta U_0^\ddagger = E_0 + \frac{\hbar\omega_s^\ddagger}{2} - \frac{\hbar\omega_{\text{e,BC}}^\ddagger}{2}, \quad (36)$$

$F_{\text{vib,s}}^\ddagger$  и  $F_{\text{vib,BC}}^\ddagger$  – статистические суммы для валентных колебаний  $C^\ddagger$  и колебаний BC и  $R_{\text{e,BC}}^\ddagger$  и  $\omega_{\text{e,BC}}^\ddagger$  – равновесное межъядерное расстояние и частота колебаний BC.

Формула (33) имеет вид, соответствующий качественным представлениям о том, что реакция происходит только в узкой области взаимных ориентаций сталкивающихся молекул и предэкспонент константы скорости реакции отличается от предэкспонента константы скорости реакции в модели реагирующих жестких сфер (см. *Раздел 2.4*) на множитель порядка вероятности осуществления такой выгодной ориентации. В самом деле, величина  $B_{\text{rs}}^\ddagger(T)$  есть предэкспонент константы скорости реакции в модели реагирующих жестких сфер с



$R_0 = \frac{R_{AB}^\ddagger R_{BC}^\ddagger}{R_{e,BC}}$  (см. формулу (2.55)), а отношение колебательных статистических сумм  $\frac{F_{vib,s}^\ddagger}{F_{vib,BC}}$  практически всегда близко к единице. Множитель же  $P_{ster}^\ddagger(T)$  соответствует пред-

ставлению о вероятности благоприятной для реакции взаимной ориентации реагентов.

Телесный угол с углом раствора  $\delta\theta \ll 1$  ( $\sin(\delta\theta) \approx \delta\theta$ ) вблизи оси z равен

$$\delta\Omega = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\delta\theta} \sin\theta d\theta \approx \pi(\delta\theta)^2. \quad (37)$$

С другой стороны больцмановское распределение  $f_B(\theta)$  по углам  $\theta$  отклонения направления подхода атома А к молекуле ВС от коллинеарного (см. рис. 7.3) в поле отвечающего этому отклонению потенциала  $\frac{1}{2}K_0^\ddagger\theta^2$  (см. формулу (21)) с учетом того, что практически всегда выполняется неравенство

$$\frac{k_B T}{K_0^\ddagger} \ll 1, \quad (38)$$

имеет вид:

$$f_B(\theta) = \frac{K_0^\ddagger}{2\pi k_B T} \exp\left(-\frac{K_0^\ddagger \theta^2}{2k_B T}\right). \quad (39)$$

Выполнение неравенства (38) позволяет при вычислении нормировочного множителя заменить  $\sin\theta$  на  $\theta$  и распространить интегрирование по углу  $\theta$  до  $+\infty$ . При этом с учетом неравенства (38) средний термический угол атаки атомом А молекулы ВС

$$\langle \theta^2 \rangle = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \theta^2 f_B(\theta) \sin\theta d\theta \approx \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\infty \theta^3 f_B(\theta) d\theta = \frac{2k_B T}{K_0^\ddagger}. \quad (40)$$

Таким образом, в соответствии с (37) в термических условиях реакция может осуществляться, если атом А подходит к молекуле ВС в малом телесном угле

$$\langle \Omega \rangle = \frac{2\pi k_B T}{K_0^\ddagger} \quad (41)$$

и величина  $P_{ster}^\ddagger(T) = \langle \Omega \rangle / 4\pi$  ( $4\pi$  – полный телесный угол) равна вероятности реализации выгодной для реакции конфигурации.

Как отмечалось выше,  $K_0^\ddagger$  имеет порядок величины  $10^{-12}$  эрг/рад<sup>2</sup>. Поэтому при  $T = 300$  К определяемый формулой (35) стерический множитель  $P_{ster}^\ddagger$  имеет величину порядка  $10^{-2}$  в согласии с оценкой в конце предыдущего раздела.

Предэкспонент константы скорости (33) зависит от температуры. Поэтому в соответствии с процедурой, описанной в Разделе 2.4, для сравнения с экспериментальными аррениусовскими параметрами – предэкспонентом А и энергией активации  $E_A$  следует ввести теоретические  $A_{th}^\ddagger$  и  $E_{A,th}^\ddagger$  при средней температуре эксперимента  $\bar{T}$ . Простые выкладки приводят к следующим выражениям для этих величин:

$$A_{th}^{\ddagger} = 4.472 \times 10^{-11} \left( \frac{R_{AB}^{\ddagger} R_{BC}^{\ddagger}}{R_{e,BC}} \right)^2 \frac{1}{K_{\theta}^{\ddagger} \sqrt{\mu}} \left( \frac{\bar{T}}{1000} \right)^{3/2} \exp \left( \frac{S_{vib,s}^{\ddagger}(\bar{T}) - S_{vib,BC}(\bar{T})}{k_B} \right) \text{см}^3/\text{с}. \quad (42)$$

В этой формуле все массы берутся в а.е.м., все длины – в Å, температура – в градусах Кельвина и деформационная силовая постоянная – в  $10^{-12}$  эрг/рад<sup>2</sup>. В показатель экспоненты входят энтропии  $S_{vib,s}^{\ddagger}$  и  $S_{vib,BC}$  валентных колебаний  $C^{\ddagger}$  и колебаний BC (см. (5.35), (5.36) и (5.40)).

Для аррениусовской энергии активации  $E_{A,th}^{\ddagger}$  получим

$$E_{A,th}^{\ddagger} = \Delta U_0^{\ddagger} + \frac{3}{2} k_B \bar{T} + u_{vib,s}^{\ddagger}(\bar{T}) - u_{vib,BC}(\bar{T}), \quad (43)$$

где  $\Delta U_0^{\ddagger}$  дается формулой (36) а  $u_{vib,s}^{\ddagger}(\bar{T})$  и  $u_{vib,BC}(\bar{T})$  – внутренние энергии валентных колебаний  $C^{\ddagger}$  и колебаний BC (см. (5.34), (5.36), (5.39) и (5.41)).

В случае если молекула BC гомоядерная то, как отмечалось в *Разделе 6.3*, выражение (42) для  $A_{th}^{\ddagger}$  надо умножить на число симметрии  $\sigma_{BC} = 2$ . Этот множитель описывает тот факт, что в данном случае имеется два эквивалентных направления атаки молекулы подлетающим атомом. Что касается переходного комплекса, то для него в рассматриваемом случае всегда  $\sigma^{\ddagger} = 1$ . Дело в том, что даже если линейный переходный комплекс геометрически симметричен, то, как отмечалось в *Разделе 6.3*, поворот на угол  $\pi$  вокруг перпендикулярной оси комплекса оси геометрической симметрии меняет направление пути реакции на противоположное и поэтому не является его элементом симметрии.

Наконец, если реагенты и переходный комплекс находятся в вырожденных электронных состояниях со степенями вырождения  $g_{el,A}$ ,  $g_{el,BC}$  и  $g_{el}^{\ddagger}$ , то  $A_{th}^{\ddagger}$  надо дополнительно умножить на электронный множитель

$$P_{el}^{\ddagger} = \frac{g_{el}^{\ddagger}}{g_{el,A} g_{el,BC}}. \quad (44)$$

Электронный множитель равен вероятности того, что при столкновении трехатомная система окажется в адиабатическом электронном состоянии, отвечающем рассматриваемому переходному комплексу.

Посмотрим теперь, как описанная простая теория соотносится с экспериментальными данными для конкретных реакций.

### 7.3. Метод переходного состояния и эксперимент для конкретных реакций атома с двухатомной молекулой

#### 1. Реакция H с H<sub>2</sub>

Реакция H с H<sub>2</sub> и ее изотопные аналоги являются простейшими реакциями обмена. Поэтому в химической кинетике это эталонная реакция, играющая ту же роль, что атом водорода в атомной физике. Первое экспериментальное исследование термической реакции



было проведено в 1930 году (*A. Farkas, 1930*). Практически одновременно с этим Ф. Лондон впервые построил поверхность потенциальной энергии, на которой протекает эта реакция, а Г. Пельцер и Е. Вигнер рассчитали ее константу скорости методом, который впоследствии стал называться методом переходного состояния.

В настоящее время имеется упоминавшаяся выше (см. *Раздел 4.3*) весьма надежная неэмпирическая нижняя электронная адиабатическая потенциальная поверхность системы H<sub>3</sub> – поверхность SLTH [17]. Необходимые для расчетов методом переходного состояния параметры этой потенциальной поверхности в области перевала, а также рассчитанные по фор-

мулам из **Задачи 7.3** частоты  $\omega_s^\ddagger$  и  $\omega_f^\ddagger$ , приведены в Таблице 7.2. В этой таблице приведены также соответствующие величины для потенциальной поверхности LEPS, показанной на рис. 4.7, 4.8. Поскольку реакция (45) проходит через симметричный переходный комплекс, то  $R_{AB}^\ddagger = R_{BC}^\ddagger = R^\ddagger$ , а  $K_{AB}^\ddagger = K_{BC}^\ddagger = K^\ddagger$ .

**Таблица 7.2**

Параметры потенциальной поверхности системы  $N_3$  вблизи седловой точки

Поверхность	$R^\ddagger$ ° А	$E_0$ ккал/моль	$K^\ddagger, 10^5$ дин/см	$K_{AB,BC}^\ddagger, 10^5$ дин/см	$K_0^\ddagger, 10^{-12}$ эрг/рад <sup>2</sup>	$\omega_s^\ddagger$ см <sup>-1</sup>	$\omega_f^\ddagger$ см <sup>-1</sup>
SLTH	0.93	9.8	1.02	1.47	0.71	2048.2	1510.3
LEPS	0.93	9.8	0.92	1.74	0.64	2115.7	2032.5

Из Таблицы 7.2 видно, что потенциальная поверхность LEPS неплохо воспроизводит практически точную поверхность SLTH во всем, кроме ширины потенциального барьера вдоль координаты реакции. При последующих конкретных оценках будут использоваться параметры потенциальной поверхности SLTH.

Прежде чем посмотреть, как соотносятся результаты расчетов по формулам (42), (43) с экспериментальными данными, отметим (см. рис. 6.7–6.9), что для реакции (45) туннельным эффектом можно пренебречь только при температурах выше 600 К. Большинство измерений константы скорости  $k_{H-H_2}(T)$  реакции (45) при таких высоких температурах было проведено в тридцатые годы методом, разработанным А.Фаркашем. На основании результатов этих измерений, суммированных в [11], можно сделать вывод, что в интервале температур  $723 \div 1023$  К

$$k_{H-H_2}(T) = A_{\text{exp}} \exp\left(\frac{E_{A,\text{exp}}}{k_B T}\right), \quad (46)$$

$$A_{\text{exp}} = (0,8 \div 1,6) \times 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}; \quad E_{A,\text{exp}} = 6.6 \div 6.9 \text{ ккал/моль}.$$

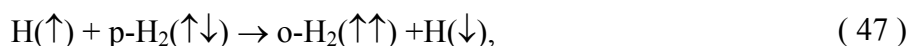
Разработанный А.Фаркашем метод измерения  $k_{H-H_2}(T)$  заслуживает специального обсуждения как яркий пример того, на какие ухищрения, использующие самые тонкие свойства микрочастиц, приходится иногда идти, чтобы измерить константу скорости элементарной химической реакции. В самом деле, с классической химической точки зрения реакция (45) вызывает недоумение – продукты вроде бы не отличаются от реагентов и непонятно, скорость какого химического превращения описывает  $k_{H-H_2}(T)$ .

Однако если иметь в виду квантовую механику, то становится понятным, за что можно зацепиться, чтобы действительно наблюдать за переносом атома Н в реакции (45). В самом деле, у протонов есть спин  $I_p = 1/2$  и в молекуле  $H_2$  спины протонов могут быть параллельны, давая полный спин  $I = 1$ , и антипараллельны, давая полный спин  $I = 0$ . Молекулы с  $I = 1$  называют ортоводородом (o- $H_2$ ), а с  $I = 0$  – параводородом (p- $H_2$ ). Потенциальные взаимодействия ядерных спинов с любыми частицами очень слабы и поэтому на первый взгляд не ясно, как же отличить экспериментально o- $H_2$  от p- $H_2$ . Такое отличие, однако, есть. Как отмечалось в *Разделе 3.3*, принцип Паули приводит к тому, что o- $H_2$  может иметь только нечетные вращательные квантовые числа  $K$ , а p- $H_2$  – только четные.

Указанное обстоятельство приводит к тому (см., например, [10], т.1), что вращательные теплоемкости  $C_{\text{rot}}$  молекул o- $H_2$  и p- $H_2$  при не слишком высоких температурах заметно отличаются. Например при  $T = 300$  К  $C_{\text{rot},o-H_2} = 1.79 \frac{\text{кал}}{\text{моль} \times \text{град}}$ , а  $C_{\text{rot},p-H_2} = 2.19 \frac{\text{кал}}{\text{моль} \times \text{град}}$ . На этом различии вращательных теплоемкостей и основан метод А.Фаркаша измерения  $k_{H-H_2}(T)$ .

Минимальное значение  $K$  для  $p\text{-H}_2$  равно 0, для  $o\text{-H}_2$  -1, а вращательная постоянная  $V_{e\text{H}_2}=61\text{см}^{-1}$ . Поэтому (см. (3.53), (3.54)) минимальная вращательная энергия  $p\text{-H}_2$  равна нулю, а  $o\text{-H}_2 - 122\text{см}^{-1}=175.6\text{ К}$ . Из этого следует, что при полном термодинамическом равновесии при температуре кипения водорода  $T_{b\text{H}_2}\approx 20\text{ К}$  присутствует практически только  $p\text{-H}_2$  – его доля составляет 99.9 %. Общий ход эксперимента был следующим. Сначала получали такой практически чистый  $p\text{-H}_2$  при  $T=T_{b\text{H}_2}$ . Для этого водород охлаждался в присутствии катализатора – древесного угля. Катализатор нужен для того, чтобы ускорить процесс установления термодинамического равновесия, который в этом случае определяется процессом орто-пара конверсии. В чистом водороде при низких температурах этот процесс в силу слабости взаимодействий ядерных спинов идет очень медленно.

Затем катализатор убирали и быстро нагревали полученный  $p\text{-H}_2$  до температур порядка 1000 К. При таких температурах в термодинамическом равновесии относительные концентрации  $o\text{-H}_2$  и  $p\text{-H}_2$  равны соответственно 75 % (статистический вес ядерного спинового состояния равен 3) и 25 % (статистический вес ядерного спинового состояния равен 1). Установление этих равновесных концентраций практически полностью обязано процессу (стрелки указывают направление ядерных спинов)



т.е. интересующей нас обменной реакции (45). Необходимые для протекания реакции (47) свободные атомы водорода получаются в результате термического распада  $\text{H}_2$ . При рассматриваемых температурах их равновесная концентрация уже не слишком мала, практически постоянна и не зависит от соотношения концентраций  $o\text{-H}_2$  и  $p\text{-H}_2$ .

Как отмечалось выше, вращательные теплоемкости  $o\text{-H}_2$  и  $p\text{-H}_2$  немного различаются. Поэтому в процессе установления равновесного соотношения между концентрациями  $o\text{-H}_2$  и  $p\text{-H}_2$  будет меняться полная внутренняя теплоемкость  $C_{\text{int},\text{H}_2}$  исследуемого газа. Скорость этого изменения легко пересчитывается в скорость реакции (47).

Следует отметить, что фактические изменения теплоемкости очень малы. Однако А. Фаркашу удалось измерить скорость этих изменений, измеряя изменение со временем теплопроводности исследуемого газа. Такой подход базируется на том известном факте (см., например, [10], т.1), что теплопроводность  $\chi$  молекулярного газа с плотностью  $n$  и внутренней теплоемкостью  $C_{\text{int}}$  может быть представлена в следующем виде

$$\chi = \chi_{\text{tr}} + C_{\text{int}} \bar{n} \bar{u} \ell_{g-k} a, \quad (48)$$

где  $\chi_{\text{tr}}$  – теплопроводность, обусловленная поступательным движением молекул;  $\bar{u}$  – средняя тепловая скорость молекул;  $\ell_{g-k}$  – газокинетическая длина свободного пробега;  $a$  – численный коэффициент порядка единицы.

Что же дают для константы скорости реакции (45) полученные в предыдущем разделе в рамках метода переходного состояния простые формулы (42), (43)? . Поскольку в реакции участвует гомоядерная молекула, то, как отмечалось ранее, выражение (42) для  $A_{\text{th}}^{\ddagger}$  надо умножить на число симметрии  $\sigma_{\text{H}_2} = 2$ . Атом  $\text{H}$  находится в орбитально невырожденном дублетном состоянии  $^2\text{S}$  (см. Приложение II), а молекула  $\text{H}_2$  – в орбитально невырожденном состоянии  $X^1\Sigma_g$ . Поэтому электронные статистические веса  $g_{\text{el},\text{H}}=2$ , а  $g_{\text{el},\text{H}_2}=1$ . Возникший при сближении этих частиц линейный переходный комплекс находится в орбитально невырожденном дублетном состоянии  $^2\Sigma_g$  (электронные состояния обладающих аксиальной симметрией линейных многоатомных молекул характеризуются теми же квантовыми числами, что и электронные состояния двухатомных молекул) и, следовательно  $g_{\text{el}}^{\ddagger}=2$ . Таким образом, определенный формулой (44) множитель равен  $P_{\text{el}}^{\ddagger}=1$ .

Подставляя в формулы (42), (43) приведенные в Таблице 7.2 параметры, отвечающие потенциальной поверхности SLTH, частоту колебаний  $\omega_{e,H_2}=4401\text{см}^{-1}$  [13] и соответствующую интервалу температур, в котором получены экспериментальные данные (46),  $\bar{T}=860\text{ K}$  и, принимая во внимание сказанное в предыдущем абзаце, найдем, что для реакции (45)

$$A_{th} = 1.94 \times 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}; \quad E_{A,th} = 9.18 \text{ ккал/моль.} \quad (49)$$

Видно, что согласие с экспериментальными данными, особенно учитывая простоту расчетов, вполне удовлетворительное. Проведенные в **Задаче 7.4** расчеты констант скорости реакций  $D + H_2 \rightarrow DH + H$  и  $H + D_2 \rightarrow HD + D$  с использованием параметров той же потенциальной поверхности SLTH также дают хорошее согласие с экспериментом.

## 2. Реакция O с H<sub>2</sub>.

Реакция

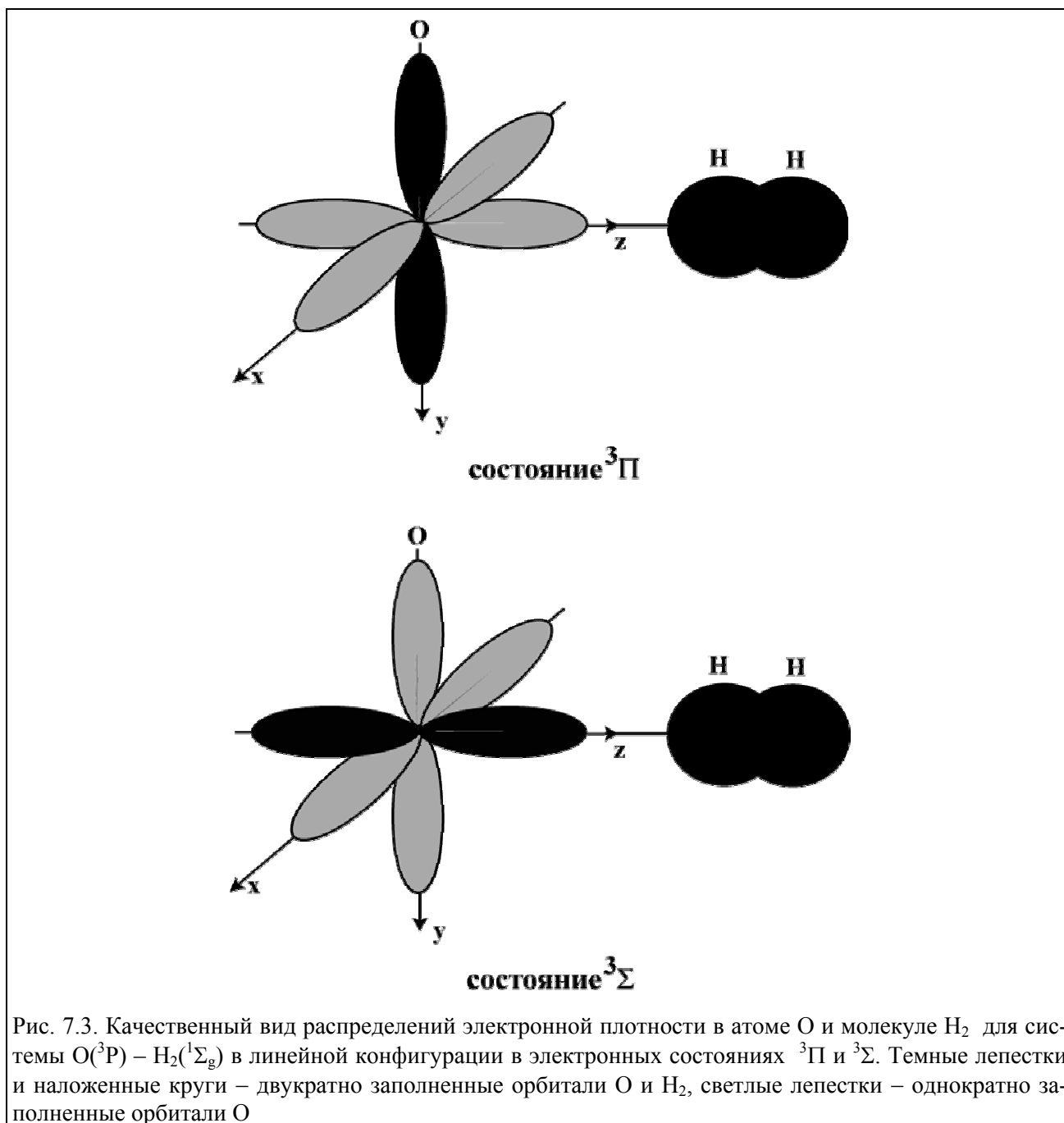


принципиально отличается от рассмотренной выше реакции H с H<sub>2</sub> тем, что основное состояние <sup>3</sup>P атома кислорода трехкратно пространственно вырождено вследствие сферической симметрии электронного гамильтониана свободного атома (см. Приложение 2). При сближении атома O с молекулой H<sub>2</sub> симметрия поля, в котором движутся электроны атома O, понижается, что приводит к расщеплению этого пространственно-вырожденного состояния. При произвольной нелинейной конфигурации O-H<sub>2</sub> возникают три различных потенциальных поверхности. Как показывают многочисленные квантовохимические расчеты (см., например, [33]), пути реакции отвечает линейная конфигурация трех атомов. В этом случае система имеет ту же аксиальную симметрию, что и рассмотренные в Главе 3 двухатомные молекулы. Соответственно в этой конфигурации из исходного трехкратно орбитального вырожденного электронного состояния невзаимодействующих O(<sup>3</sup>P) и H<sub>2</sub>(X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub>) возникают два электронных состояния взаимодействующих атома и молекулы: пространственно двукратно вырожденное состояние <sup>3</sup>Π и пространственно невырожденное состояние <sup>3</sup>Σ. Как и в случае двухатомной молекулы (см. *Раздел 3.3*) состоянию <sup>3</sup>Π отвечают равные ±1 проекции орбитального углового момента электронов на ось O – H – H, а состоянию <sup>3</sup>Σ - проекция, равная нулю.

Поскольку молекула H<sub>2</sub>(X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub>) имеет замкнутую электронную оболочку (два электрона с противоположными спинами на наинизшей молекулярной орбитали 1σ<sub>g</sub>), то, как подробно обсуждалось в *Разделе 4.3*, в обоих упомянутых выше состояниях имеет место обменное отталкивание. Однако на основании общих соображений из Главы 4 можно определить, в каком из этих состояний отталкивание будет слабее (а, следовательно, и потенциальный барьер для реакции ниже). Для этого надо учесть следующее:

- 1) из формулы (4.19) следует, что обменное отталкивание двух двукратно заполненных орбиталей вдвое сильнее обменного отталкивания тех же однократно и двукратно заполненных орбиталей;
- 2) определяющие это отталкивание обменные интегралы тем больше по абсолютной величине, чем сильнее перекрываются соответствующие орбитали;
- 3) атом O имеет внешнюю незаполненную 2p-оболочку, на которой находятся пять электронов.

Если в линейной конфигурации направить ось z от ядра атома O к ближайшему атому H, то внешние электронные орбитали  $\varphi_{2px}(\vec{r})$ ,  $\varphi_{2py}(\vec{r})$  и  $\varphi_{2pz}(\vec{r})$  атома O будут иметь вид лепестков, направленных по соответствующим координатным осям (см. рис.7.3 и Приложение 2).



Действительные орбитали  $\varphi_{2px}(\vec{r})$  и  $\varphi_{2py}(\vec{r})$  являются линейными комбинациями комплексных орбиталей  $\varphi_{2p,+1}(\vec{r})$  и  $\varphi_{2p,-1}(\vec{r})$ , отвечающих проекциям  $\pm 1$  орбитального углового момента электрона на ось  $z$ , а орбиталь  $\varphi_{2pz}(\vec{r})$  совпадает с орбиталью  $\varphi_{2p,0}(\vec{r})$ , отвечающей проекции 0 (см. Приложение II). Учитывая эти обстоятельства, а также принцип Паули, легко показать, что при достаточно больших расстояниях в состоянии <sup>3</sup>Π на орбитали  $\varphi_{2pz}(\vec{r})$  находится один электрон, а в состоянии <sup>3</sup>Σ – два электрона с противоположными спинами. Направленная на ближайший атом H орбиталь  $\varphi_{2pz}$  гораздо сильнее перекрывается с орбиталями H<sub>2</sub>, чем направленные перпендикулярно оси  $z$  орбитали  $\varphi_{2px}(\vec{r})$  и  $\varphi_{2py}(\vec{r})$ . Поэтому обменное отталкивание между H<sub>2</sub> и O определяется в основном электронами атома O, сидящими на орбитали  $\varphi_{2pz}(\vec{r})$ . При этом, поскольку в состоянии <sup>3</sup>Σ на этой орбитали сидит два электрона, а в состоянии <sup>3</sup>Π – один, то, в соответствии с замечанием 1) на предыдущей странице, отталкивание между H<sub>2</sub> и O в первом состоянии будет существенно сильнее, чем во

втором. Иными словами, в линейной конфигурации потенциальная поверхность  ${}^3\Pi$  лежит ниже, чем поверхность  ${}^3\Sigma$ .

При изгибе системы O–H–H аксиальная симметрия электронного гамильтониана пропадает, и потенциальная поверхность  ${}^3\Pi$  расщепляется на две –  ${}^3A'$ , отвечающую четной относительно отражения в плоскости трех ядер электронной волновой функции и  ${}^3A''$ , отвечающую нечетной относительно такого отражения волновой функции. Соответственно этому и деформационные колебания переходного комплекса O–H–H $^\ddagger$  характеризуются, вообще говоря, двумя деформационными силовыми постоянными  $K_{\theta,A'}^\ddagger$  и  $K_{\theta,A''}^\ddagger$ . Можно говорить, что в этом случае имеются два переходных комплекса, отвечающих сливающимся в линейной конфигурации потенциальным поверхностям  ${}^3A'$  и  ${}^3A''$ . Параметры этих переходных комплексов, рассчитанные в [33], приведены в Таблице 7.3.

**Таблица 7.3**

Параметры переходных комплексов реакции (50) в электронных состояниях  ${}^3A'$  и  ${}^3A''$ , рассчитанные в [33]

$R_{OH}^\ddagger$ Å	$R_{HH}^\ddagger$ Å	$E_0$ ккал/моль	$K_{\theta,A'}^\ddagger \cdot 10^{-12}$ эрг/рад <sup>2</sup>	$K_{\theta,A''}^\ddagger \cdot 10^{-12}$ эрг/рад <sup>2</sup>	$\omega_s^\ddagger$ см <sup>-1</sup>	$\omega_r^\ddagger$ см <sup>-1</sup>
1.217	0.915	13.03	0.838	0.315	1631	1847

Реакция (50) изучалась экспериментально в [34] в интервале температур 504 ÷ 923 К ( $\bar{T} = 680$  К). В этой работе получено, что

$$k_{O-H_2}(T) = A_{\text{exp}} \exp\left(\frac{E_{A,\text{exp}}}{k_B T}\right), \quad (51)$$

$$A_{\text{exp}} = (7.2 \pm 0.4) \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}; \quad E_{A,\text{exp}} = 10.43 \pm 0.07 \text{ ккал/моль}.$$

Переходя к расчету  $k_{O-H_2}$  методом переходного состояния, отметим прежде всего, что при приведенном в Таблице 7.3 значения  $\omega_r^\ddagger$  туннельные эффекты в указанном выше экспериментальном интервале температур несущественны. При использовании формул (42), (43) и приведенных в Таблице 7.3 параметров переходных комплексов для расчета аррениусовских параметров  $k_{O-H_2}$  следует, как и в случае реакции H с H<sub>2</sub>, учесть то, что атом реагирует с гомоядерной молекулой, а также электронные статистические веса переходных комплексов и реагентов. В силу первого обстоятельства для обоих переходных комплексов (отвечающих потенциальным поверхностям  ${}^3A'$  и  ${}^3A''$ ) выражение (42) для  $A_{th}^\ddagger$  надо умножить на число симметрии  $\sigma_{H_2} = 2$ . Атом O находится в орбитально трехкратно вырожденном триплетном состоянии  ${}^3P$  (см. Приложение II), а молекула H<sub>2</sub> – в невырожденном состоянии  $X^1\Sigma_g$ . Поэтому электронные статистические веса  $g_{el,O} = 9$ , а  $g_{el,H_2} = 1$ . Каждый из возникающих при сближении этих частиц переходных комплексов в электронных состояниях  ${}^3A'$  и  ${}^3A''$  имеет  $g_{el}^\ddagger = 3$  (трехкратное спиновое вырождение). Таким образом, для реакций, протекающих на потенциальных поверхностях  ${}^3A'$  и  ${}^3A''$  определенный формулой (44) множитель  $P_{el}^\ddagger = 1/3$ .

Очевидно, что поскольку для потенциальных поверхностей  ${}^3A'$  и  ${}^3A''$  различаются только деформационные силовые постоянные в перевальной точке, то рассчитанные по формуле (43) аррениусовские энергии активации для реакций, протекающих на этих поверхностях, совпадают. Полный же предэкспонент при этом равен сумме предэкспонентов констант скорости реакций, протекающих на потенциальных поверхностях  ${}^3A'$  и  ${}^3A''$ .

Подставляя в формулы (42), (43) приведенные в Таблице 7.3 параметры, частоту колебаний  $\omega_{e,H_2}=4401\text{см}^{-1}$  [13] и  $\bar{T}=680\text{К}$  и принимая во внимание сказанное в предыдущем абзаце, найдем, что для реакции (50)

$$A_{th} = 7,2 \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}; \quad E_{A,th} = 11.25 \text{ ккал/моль.} \quad (52)$$

Согласие с экспериментальными результатами в этом случае даже лучше, чем в случае реакции Н с Н<sub>2</sub>.

Приведенные примеры достаточно ярко демонстрируют то, что при наличии надежной информации о поверхностях потенциальной энергии метод переходного состояния при достаточно высоких температурах (где несущественен туннельный эффект) позволяет легко получить хорошие количественные оценки аррениусовских параметров термической константы скорости. Более того, как свидетельствуют многочисленные расчеты (см., например, [3]), даже в случаях реакций с участием многоатомных молекул, где до сих пор информация о потенциальных поверхностях весьма ненадежна, метод переходного состояния дает возможность при минимальных предположениях о характере взаимодействий в области перевала быстро оценить предэкспонент константы скорости и описать его вариации в рядах однотипных реакций.

### **Задачи.**

**Задача 7.1.** Оценить порядок величины статистических сумм  $\bar{F}_{vib}$  типичного молекулярного колебания и  $\bar{F}_{rot}^{(1)}$  типичного молекулярного одномерного вращения.

**Решение.** Колебательная статистическая сумма (см. Приложение III)

$$\bar{F}_{vib} = \frac{1}{1 - \exp(-\hbar\bar{\omega}/k_B T)}$$

где  $\bar{\omega}$  – характерная частота молекулярных колебаний. Как показано ранее (см. *Раздел 3.3* и **Задачу 3.2**)  $\bar{\omega} \sim 1000 \text{ см}^{-1}$ . Таким образом (см. соотношения между единицами энергии в Приложении I)  $\hbar\bar{\omega} \sim 1500 \text{ К}$  и вплоть до очень высоких температур (например, до 3000 К) имеем

$$\bar{F}_{vib} \sim 1.$$

Статистическая сумма для одномерного вращения имеет вид (см. Приложение III):

$$\bar{F}_{rot}^{(1)} = \sqrt{\frac{2\pi k_B T \bar{I}}{\hbar^2}},$$

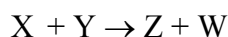
где  $\bar{I}$  – характерный молекулярный момент инерции. Для оценки по порядку величины можно считать, что

$$\bar{I} \sim (10 \text{ а.е.м}) \times (1 \text{ \AA})^2,$$

а  $T=300 \text{ К}$ . Подставляя эти величины момента инерции и температуры и проводя вычисления с использованием приведенных в Приложении I значений постоянных, получим, что

$$\bar{F}_{rot}^{(1)} \sim 10.$$

**Задача 7.2.** Оценить по порядку величины стерические множители для прямых реакций



с участием частиц различной сложности в предположении, что в реагентах и переходном комплексе  $C^\ddagger$  отсутствуют внутренние вращения.



**Решение.** Воспользовавшись результатами предыдущей задачи и формулой (8) имеем

$$P_{\text{ster}} \sim 10^{r^{\ddagger}-r-2},$$

где  $r^{\ddagger}$  – число вращательных степеней свободы переходного комплекса,

$$r = r_X + r_Y,$$

а  $r_X$  и  $r_Y$  – числа вращательных степеней свободы реагентов X и Y. На практике могут встретиться следующие случаи:

1) X - атом,  $r_X=0$ ; Y - двухатомная молекула,  $r_Y=2$ ;  $C^{\ddagger}$  - линейный,  $r^{\ddagger}=2$  -

$$P_{\text{ster}} \sim 10^{-2};$$

2) X - атом,  $r_X=0$ ; Y - двухатомная молекула,  $r_Y=2$ ;  $C^{\ddagger}$  - нелинейный,  $r^{\ddagger}=3$  -

$$P_{\text{ster}} \sim 10^{-1};$$

3) X - атом,  $r_X=0$ ; Y - линейная многоатомная молекула,  $r_Y=2$ ;  $C^{\ddagger}$  - линейный,  $r^{\ddagger}=2$  -

$$P_{\text{ster}} \sim 10^{-2};$$

4) X - атом,  $r_X=0$ ; Y - линейная многоатомная молекула,  $r_Y=2$ ;  $C^{\ddagger}$  - нелинейный,  $r^{\ddagger}=3$  -

$$P_{\text{ster}} \sim 10^{-1};$$

5) X - атом,  $r_X=0$ ; Y - нелинейная многоатомная молекула,  $r_Y=3$ ;  $C^{\ddagger}$  - нелинейный,  $r^{\ddagger}=3$  -

$$P_{\text{ster}} \sim 10^{-2};$$

6) X - двухатомная молекула,  $r_X=2$ ; Y - двухатомная молекула,  $r_Y=2$ ;  $C^{\ddagger}$  - линейный,  $r^{\ddagger}=2$  -

$$P_{\text{ster}} \sim 10^{-4};$$

7) X - двухатомная молекула,  $r_X=2$ ; Y - двухатомная молекула,  $r_Y=2$ ;  $C^{\ddagger}$  - нелинейный,  $r^{\ddagger}=3$  -

$$P_{\text{ster}} \sim 10^{-3};$$

8) X - двухатомная молекула,  $r_X=2$ ; Y - линейная многоатомная молекула,  $r_Y=2$ ;  $C^{\ddagger}$  - линейный,  $r^{\ddagger}=2$  -

$$P_{\text{ster}} \sim 10^{-4};$$

9) X - двухатомная молекула,  $r_X=2$ ; Y - линейная многоатомная молекула,  $r_Y=2$ ;  $C^{\ddagger}$  - нелинейный,  $r^{\ddagger}=3$  -

$$P_{\text{ster}} \sim 10^{-3};$$

10) X - двухатомная молекула,  $r_X=2$ ; Y - нелинейная многоатомная молекула,  $r_Y=3$ ;  $C^{\ddagger}$  - нелинейный,  $r^{\ddagger}=3$  -

$$P_{\text{ster}} \sim 10^{-4};$$

11) X - линейная многоатомная молекула,  $r_X=2$ ; Y - нелинейная многоатомная молекула,  $r_Y=3$ ;  $C^{\ddagger}$  - нелинейный,  $r^{\ddagger}=3$  -

$$P_{\text{ster}} \sim 10^{-4};$$

12) X - нелинейная многоатомная молекула,  $r_X=3$ ; Y - нелинейная многоатомная молекула,  $r_Y=3$ ;  $C^{\ddagger}$  - нелинейный,  $r^{\ddagger}=3$  -

$$P_{\text{ster}} \sim 10^{-5}.$$

Приведенные оценки показывают, что в зависимости от степени сложности реагентов и структуры переходного комплекса  $P_{\text{ster}}$  может меняться в довольно широких пределах.

**Задача 7.3.** Оценить по порядку величины валентную силовую постоянную K и деформационную силовую постоянную  $K_0$  в области перевала поверхности потенциальной энергии.

**Решение.** Как показано в **Задаче 3.2**, энергия электронов в молекулярной системе (в том числе и переходном комплексе  $C^{\ddagger}$ )

$$\mathcal{E}_{el} \sim \frac{\hbar^2}{m_e a^2},$$

где  $a$  – величина порядка линейных размеров системы (порядка  $1\text{Å}$ ). Поскольку  $K$  есть вторая производная от электронной энергии по линейному смещению ядер, то

$$K \sim \frac{\hbar^2}{m_e a^4}.$$

Подставляя в последнее соотношение значения постоянных и  $a = 10^{-8}$  см, получим, что

$$K \sim 10^5 \text{ дин/см.}$$

Оценка деформационной силовой постоянной  $K_\theta$  получается из предыдущей с учетом того, что (см. (19), (20)) угловое смещение ядер  $\delta\theta \sim \delta\ell/a$ , где  $\delta\ell$  – линейное смещение (см. (19), (20)). Поэтому с учетом предыдущего для  $K_\theta$ , являющейся второй производной потенциальной энергии по угловому смещению, имеем

$$K_\theta \sim \frac{\hbar^2}{m_e a^2} \sim 10^{-11} \text{ эрг/рад}^2.$$

Последняя оценка на порядок отличается от характерной величины  $K_\theta$  ( $10^{-12}$  эрг/рад<sup>2</sup>), принятой в основном тексте (см. Таблицы 7.2 и 7.3). Это отличие обязано тому, что фактически потенциальная энергия меняется при угловых смещениях ядер несколько слабее, чем при линейных.

**Задача 7.4.** Определить частоты колебаний линейного переходного комплекса, потенциальная энергия которого вблизи точки перевала дается формулами (18) и (21).

**Решение.** Известно (см., например, [21]), что уравнения движения системы с  $n$  степенями свободы можно представить в виде

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0; \quad i=1, 2 \dots n.$$

Здесь  $q_i$ ,  $\dot{q}_i$  – обобщенные координаты системы и соответствующие этим координатам скорости, а  $L$  – функция Лагранжа, зависящая от обобщенных координат, скоростей и, вообще говоря, времени  $t$ . В нерелятивистской механике функция Лагранжа имеет вид:

$$L = T - U,$$

где  $T$  – кинетическая энергия системы, являющаяся квадратичной формой относительно обобщенных скоростей с коэффициентами, которые, вообще говоря, могут зависеть от обобщенных координат, а  $U$  – потенциальная энергия системы, зависящая только от обобщенных координат.

В силу того, что потенциальная энергия (18), (21) не включает членов, перекрестных по смещениям вдоль осей  $x$ ,  $y$  и  $z$ , функцию Лагранжа рассматриваемой системы можно представить в виде суммы:

$$L = L_x + L_y + L_z,$$

где функции Лагранжа  $L_x$ ,  $L_y$  и  $L_z$  зависят только от смещений ядер и их скоростей вдоль соответствующих осей. Поэтому движения вдоль осей  $x$ ,  $y$  и  $z$  независимо.

Рассмотрим сначала движение системы, отвечающее смещениям вдоль оси  $z$ . С учетом условий Экарта (13) функция Лагранжа  $L_z$  зависит только от двух координат  $\delta z_{AB}$  и  $\delta z_{BC}$  и соответствующих скоростей

$$L_z = T_z - U_z,$$

где  $T_z$  дается формулой (23), а  $U_z$  – формулой (18). Для того чтобы привести  $U_z$  к виду (26), а  $T_z$  к виду кинетической энергии частицы с массой  $\mu$ , определяемой формулой (25), введем сначала вместо  $\delta z_{AB}$ ,  $\delta z_{BC}$  новые обобщенные координаты  $r_1$ ,  $r_2$ . Связь между  $\delta z_{AB}$ ,  $\delta z_{BC}$  и  $r_1$ ,  $r_2$  можно представить в виде

$$\delta z_{AB} = r_1 - r_2 \operatorname{ctg} \eta, \quad \delta z_{BC} = \frac{a}{\sin \eta} r_2.$$

Коэффициент  $a$  и угол  $\eta$  определим из условия, что в новых переменных

$$T_z = \frac{\mu \dot{r}_1^2}{2} + \frac{\mu \dot{r}_2^2}{2}.$$

Простые выкладки дают, что

$$a = \sqrt{\frac{m_A(m_B+m_C)}{(m_A+m_B)m_C}}, \quad \cos \eta = \sqrt{\frac{m_A m_C}{(m_A+m_B)(m_B+m_C)}}.$$

Физический смысл коэффициента  $a$  и угла  $\eta$  будет подробно обсуждаться в следующей главе. В новых переменных потенциальная энергия  $U_z$  имеет вид:

$$U_z = E_0 + \frac{1}{2} K_{11}^{\neq} r_1^2 + \frac{1}{2} K_{22}^{\neq} r_2^2 + K_{12}^{\neq} r_1 r_2,$$

где

$$\begin{aligned} K_{11}^{\neq} &= K_{AB}^{\neq}, \\ K_{22}^{\neq} &= \frac{1}{\sin^2 \eta} (\cos^2 \eta K_{AB}^{\neq} + a^2 K_{BC}^{\neq} - 2 a \cos \eta K_{AB,BC}^{\neq}), \\ K_{12}^{\neq} &= \frac{1}{\sin \eta} (-\cos \eta K_{AB}^{\neq} + a K_{AB,BC}^{\neq}). \end{aligned}$$

Из линейной алгебры известно, что с помощью ортогонального преобразования переменных в квадратичной форме можно исключить перекрестные члены. В рассматриваемом случае это преобразование можно представить в виде (сравни с формулой (3.26)):

$$\begin{aligned} r_1 &= q_s \cos \nu - q_r \sin \nu, \\ r_2 &= q_s \sin \nu + q_r \cos \nu. \end{aligned}$$

При таком ортогональном преобразовании кинетическая энергия  $T_z$  не меняет своего вида

$$T_z = \frac{\mu \dot{q}_s^2}{2} + \frac{\mu \dot{q}_r^2}{2}.$$

Что касается потенциальной энергии  $U_z$ , то в новых переменных она имеет вид:

$$\begin{aligned} U_z &= E_0 + q_s^2 \left( \frac{1}{2} K_{11}^{\neq} \cos^2 \nu + \frac{1}{2} K_{22}^{\neq} \sin^2 \nu + K_{12}^{\neq} \cos \nu \sin \nu \right) + \\ &+ q_r^2 \left( \frac{1}{2} K_{11}^{\neq} \sin^2 \nu + \frac{1}{2} K_{22}^{\neq} \cos^2 \nu - K_{12}^{\neq} \cos \nu \sin \nu \right) + \\ &+ q_s q_r \{ (K_{22}^{\neq} - K_{11}^{\neq}) \cos \nu \sin \nu + K_{12}^{\neq} (\cos^2 \nu - \sin^2 \nu) \}. \end{aligned}$$

Требую, чтобы коэффициент перед перекрестным членом  $q_s q_r$  обратился в нуль, имеем, что

$$\operatorname{tg} 2\nu = \frac{2 K_{12}^{\neq}}{K_{11}^{\neq} - K_{22}^{\neq}}.$$

Предполагая для определенности, что определяемый этой формулой угол  $\nu$  таков, что  $\pi/2 > 2\nu \geq 0$ , получим после простых тригонометрических преобразований, что в новых переменных

$$U_z = E_0 + \frac{1}{2}K_{+}^{\neq} q_s^2 + \frac{1}{2}K_{-}^{\neq} q_r^2,$$

где 
$$K_{+,-}^{\neq} = \frac{1}{2} \left\{ K_{11}^{\neq} + K_{22}^{\neq} \pm \sqrt{(K_{11}^{\neq} - K_{22}^{\neq})^2 + 4 K_{12}^{\neq 2}} \right\}.$$

В области перевала соотношение между силовыми постоянными должно быть таким, чтобы выполнялись неравенства

$$K_{+}^{\neq} > 0, K_{-}^{\neq} < 0.$$

В переменных  $q_r, q_s$  функция Лагранжа  $L_z$  имеет вид суммы :

$$L_z = L_{zs} + L_{zr}.$$

Здесь

$$L_{zs} = \frac{\mu \dot{q}_s^2}{2} - \frac{\mu \omega_s^{\neq 2}}{2} q_s^2, \quad L_{zr} = \frac{\mu \dot{q}_r^2}{2} - E_0 + \frac{\mu \omega_r^{\neq 2}}{2} q_r^2,$$

где

$$\omega_s^{\neq} = \sqrt{\frac{K_{+}^{\neq}}{\mu}}, \quad \omega_r^{\neq} = \sqrt{\frac{-K_{-}^{\neq}}{\mu}}$$

– частота валентных колебаний переходного комплекса и "частота" движения в поле квадратичного потенциального барьера вдоль координаты реакции. Эти движения описываются следующими из приведенных выше уравнений Лагранжа несвязанными друг с другом дифференциальными уравнениями

$$\ddot{q}_s + \omega_s^{\neq 2} q_s = 0, \quad \ddot{q}_r - \omega_r^{\neq 2} q_r = 0$$

и поэтому происходят независимо друг от друга.

Рассмотрим теперь движения, отвечающие смещениям вдоль оси  $x$  (деформационные колебания в плоскости  $xz$ ). Условия Экарта (27) позволяют исключить две переменных из трех, описывающих смещения трех ядер вдоль оси  $x$ , и описать деформационное колебание в плоскости  $xz$  в терминах единственной координаты  $\delta\theta_{xz}$  (см. (19) и Рис.7.26). Соответствующие потенциальная  $U_x$  и кинетическая  $T_x$  энергии даются формулами (21) и (28), функция Лагранжа  $L_x$  имеет вид:

$$L_x = \frac{m_A m_B m_C R_{AB}^{\neq 2} R_{BC}^{\neq 2}}{2M \Gamma^{\neq}} \dot{\delta\theta}_{xz}^2 - \frac{1}{2} K_{\theta}^{\neq} (\delta\theta_{xz})^2.$$

Соответствующее этой функции Лагранжа уравнение движения имеет вид уравнения движения гармонического осциллятора:

$$\ddot{\delta\theta}_{xz} + \omega_d^{\neq 2} \delta\theta_{xz} = 0,$$

где квадрат  $\omega_d^{\neq 2}$  частоты деформационных колебаний дается формулой (30).

Деформационное колебание в плоскости  $yz$  рассматривается аналогично.

**Задача 7.5.** В экспериментах, проведенных в [35] в интервале температур 450 - 750 К получено, что константа скорости реакции



$k_1(T)$  может быть представлена в виде:

$$k_1(T) = A_{1,\text{exp}} \exp\left(\frac{E_{A1,\text{exp}}}{k_B T}\right),$$

$$A_{1,\text{exp}} = (8.1 \pm 2.3) \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}; \quad E_{A1,\text{exp}} = 9.4 \pm 0.3 \text{ ккал/моль},$$

а реакции



$k_2(T)$  – в виде:

$$k_2(T) = A_{2,\text{exp}} \exp\left(\frac{E_{A2,\text{exp}}}{k_B T}\right),$$

$$A_{2,\text{exp}} = (7.3 \pm 1.5) \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}; \quad E_{A2,\text{exp}} = 7.6 \pm 0.2 \text{ ккал/моль}.$$

Рассчитать предэкспоненты и аррениусовские энергии активации этих реакций, методом переходного состояния с использованием параметров потенциальной поверхности SLTH, приведенных в Таблице 7.2 и результатов предыдущей задачи.

**Решение.** Расчеты с использованием параметров потенциальной поверхности SLTH, формул из предыдущей задачи, а также соотношений между единицами энергии из Приложения I дают

$$\begin{aligned} \omega_{1,s}^{\neq} &= 1761 \text{ см}^{-1}, \quad \omega_{1,\Gamma}^{\neq} = 1134 \text{ см}^{-1}; \\ \omega_{2,s}^{\neq} &= 1763 \text{ см}^{-1}, \quad \omega_{2,\Gamma}^{\neq} = 1433 \text{ см}^{-1}; \end{aligned}$$

Средняя температура эксперимента  $\bar{T} = 580 \text{ К}$ . Вигнеровская поправка на туннелирование (4.25) для обеих реакций при такой температуре меньше двух и поэтому можно не учитывать туннельных поправок и проводить расчеты предэкспонента и аррениусовской энергии активации по формулам (42), (43). При этом аналогично случаю реакции  $\text{H}$  с  $\text{H}_2$  выражение для  $A_{\text{th}}^{\neq}$  следует умножить на 2 (числа симметрии  $\sigma_{\text{H}_2} = \sigma_{\text{D}_2} = 2$ ), а  $P_{\text{el}}$  положить равным единице. Учитывая эти соображения, получим по формулам (42), (43), что

$$A_{1,\text{th}}^{\neq} = 9.1 \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}, \quad E_{A1,\text{th}}^{\neq} = 9.7 \text{ ккал/моль};$$

$$A_{2,\text{th}}^{\neq} = 8.1 \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}, \quad E_{A2,\text{th}}^{\neq} = 7.3 \text{ ккал/моль}.$$

Видно, что результаты расчета хорошо воспроизводят экспериментальные данные, как с точки зрения абсолютной величины, так и с точки зрения вариации аррениусовских параметров при изменении изотопного состава реагентов (изотопный эффект). Что касается последнего, то он в основном определяется вариацией энергии активации, обусловленной в свою очередь вариацией  $\omega_{e,\text{BC}}$  и  $\omega_s^{\neq}$  (см. (36)).

## Глава 8. Динамика прямых бимолекулярных реакций

### 8.1. Микроскопические константы скорости реакции атома с двухатомной молекулой

В предыдущих трех главах была подробно рассмотрена простейшая характеристика бимолекулярной реакции – ее термическая (равновесная) константа скорости  $k(T)$ . Эта характеристика достаточна в условиях, когда процессы обмена энергией при молекулярных столкновениях успевают восстанавливать больцмановское распределение реагентов и не требуется информация о распределении продуктов реакции по внутренним состояниям. Однако в настоящее время существует довольно много ситуаций, когда необходима информация о микроскопических константах скорости реакции  $k_{ij,lm}(T)$  (см. (2.29)), которые, как отмечалось в Разделе 2.2, характеризуют:

- 1) распределение продуктов реакции по внутренним состояниям;
- 2) влияние возбуждения различных внутренних степеней свободы реагентов на скорость реакции.

Естественно, микроскопические константы скорости представляют из себя гораздо более сложные характеристики химического превращения, чем термическая константа скорости. Даже представление функциональной зависимости микроскопических констант скорости простыми формулами (типа формулы Аррениуса для  $k(T)$ ), не говоря уже о динамической интерпретации этой зависимости, представляет определенные трудности. Поэтому здесь мы рассмотрим только простейший, но практически важный случай электронно-адиабатической (протекающей на одной поверхности потенциальной энергии) прямой реакции атома А с двухатомной молекулой ВС.

Для такой реакции можно считать, что у атомов нет внутренних состояний, а молекулы находятся в некоторых невырожденных электронных состояниях. Поэтому интересующий нас процесс можно записать в виде:



где  $v, v'$  – колебательные, а  $K, K'$  – вращательные квантовые числа (см. Раздел 3.3). Для полного задания колебательно-вращательного состояния двухатомной молекулы требуется помимо колебательного и вращательного квантовых чисел задать еще  $m$  – квантовое число проекции углового момента ядер на ось  $z$  некоторой системы координат. Но вращательные состояния с заданным  $K$  и различными возможными  $-K \leq m \leq K$  вырождены. Поэтому, как отмечалось в Разделе 2.2 (см. формулы (2.23), (2.24)), по таким вырожденным состояниям реагентов производится усреднение, а продуктов – суммирование, и они явно не рассматриваются. В случае максвелловского распределения молекул по скоростям, характеризуемого температурой  $T$ , скорость процесса (1) описывается микроскопической константой скорости (см. формулу (2.29))  $k_{v,K,v',K'}(T)$ .

Если нас интересует распределение продуктов реакции (1) (молекул АВ) по внутренним колебательно-вращательным состояниям, то обычно эксперимент проводят в условиях, когда молекула ВС имеет больцмановскую колебательно-вращательную функцию распределения

$$f_{BC}^B(v,K) = \frac{(2K+1)}{F_{vib,BC} F_{rot,BC}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_v + \varepsilon_K}{k_B T}\right). \quad (2)$$

Здесь  $F_{vib,BC}$  и  $F_{rot,BC}$  – колебательная и вращательная статистические суммы молекулы ВС (см. Приложение III), а  $\varepsilon_v$  и  $\varepsilon_K$  – ее колебательные и вращательные уровни энергии (см. Раздел 3.3), отсчитываемые от уровня основного колебательно-вращательного состояния. При этом фиксируются молекулы АВ в состояниях с определенными квантовыми числами  $v'$  и  $K'$ . В таком эксперименте измеряют

$$k(T; v', K') = \sum_{v, K} f_{BC}^B(v, K) k_{vK, v'K'}(T). \quad (3)$$

Если же представляет интерес вопрос о том, как возбуждение колебаний и вращений влияет на скорость реакции, то создают молекулы BC в состоянии с определенными квантовыми числами  $v$  и  $K$ , но квантовые состояния продуктов (молекул AB) не фиксируются. При этом измеряются

$$k(v, K; T) = \sum_{v', K'} k_{vK, v'K'}(T). \quad (4)$$

Часто оказывается достаточным фиксировать только колебательные состояния реагентов и продуктов, причем вращательное распределение является больцмановским. В таком случае реакцию записывают в виде



Скорость же этого процесса характеризуется константой

$$k_{v, v'}(T) = \sum_{K, K'} \frac{2K+1}{F_{\text{rot}, BC}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_K}{k_B T}\right) k_{vK, v'K'}(T). \quad (6)$$

При этом распределение образующихся в реакции с участием молекул BC, имеющих больцмановское колебательно-вращательное распределение, молекул AB по колебательным уровням определяется константой скорости (сравни с (3))

$$k(T, v') = \sum_v \frac{1}{F_{\text{vib}, BC}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_v}{k_B T}\right) k_{v, v'}(T). \quad (7)$$

Влияние же исходного колебательного возбуждения BC на скорость реакции описывается (сравни с (4)) константой скорости

$$k(v, T) = \sum_{v'} k_{v, v'}(T). \quad (8)$$

Для определенности ниже будет считаться, что реакция (1) (или (5)) экзотермична. Это означает, что разность энергий основных состояний продуктов и реагентов (см. (2.43))

$$\Delta U_0 < 0. \quad (9)$$

Обычно, (см. ниже *Разделы 8.2, 8.3*) экзотермическая реакция дает колебательно-возбужденные продукты и поэтому для нее наибольший интерес представляют константы скорости  $k(T, v')$ .

Обратная эндотермическая равновесная реакция идет при не слишком высоких температурах очень медленно и естественно возникает вопрос об эффективности ее ускорения путем колебательного возбуждения молекул AB, описываемой константой скорости

$$k^-(v', T) = \sum_v k_{v', v}^-(T), \quad (10)$$

где  $k_{v',v}^-(T)$  – константы скорости обратной эндотермической реакции



Воспользовавшись принципом детального равновесия можно найти (см. **Задачу 8.1**), что между  $k(T, v')$  и  $k^-(v', T)$  имеет место следующее соотношение:

$$k^-(v', T) = \left( \frac{\mu}{\mu_{AB-C}} \right)^{3/2} \frac{F_{rot,BC} F_{vib,BC}}{F_{rot,AB}} \exp\left( \frac{\Delta U_0 + \varepsilon_{v'}}{k_B T} \right) k(T, v'). \quad (12)$$

Здесь

$$\mu = \frac{m_A(m_B+m_C)}{M}, \quad \mu_{AB-C} = \frac{m_C(m_A+m_B)}{M}, \quad M = m_A + m_B + m_C, \quad (13)$$

а  $m_A$ ,  $m_B$  и  $m_C$  – массы атомов А, В и С.

Из (12) следует важный вывод – если константа скорости  $k(T, v')$  экзотермической прямой реакции слабо зависит от  $v'$ , то возбуждение колебаний АВ приводит к уменьшению энергии активации обратного эндотермического процесса на величину, близкую к энергии этого колебательного возбуждения. Иногда это выражают словами: "колебательная энергия стопроцентно эффективна в преодолении активационного барьера".

Итак, для ответа на вопросы, касающиеся колебательного распределения продуктов экзотермической реакции и влияние колебательного возбуждения реагентов в эндотермической реакции достаточно знать константу скорости  $k(T, v')$  экзотермической реакции. Какова же экспериментальная информация о колебательных распределениях продуктов прямых экзотермических реакций атома с двухатомной молекулой?

## 8.2. Колебательные распределения продуктов экзотермической реакции атома с двухатомной молекулой

Колебательные распределения образующихся в реакции (5) молекул АВ естественно описывать нормированной на единицу функцией распределения

$$P(T, v') = \frac{k(T, v')}{k(T)}, \quad (14)$$

где  $k(T)$  – термическая константа скорости экзотермической реакции А с ВС. При этом часто удобнее оказывается рассматривать не  $P(T, v')$ , а соответствующую функцию  $P(T, f_{v'})$ , где

$$f_{v'} = \frac{\varepsilon_{v'}}{E_{rel}} \quad (15)$$

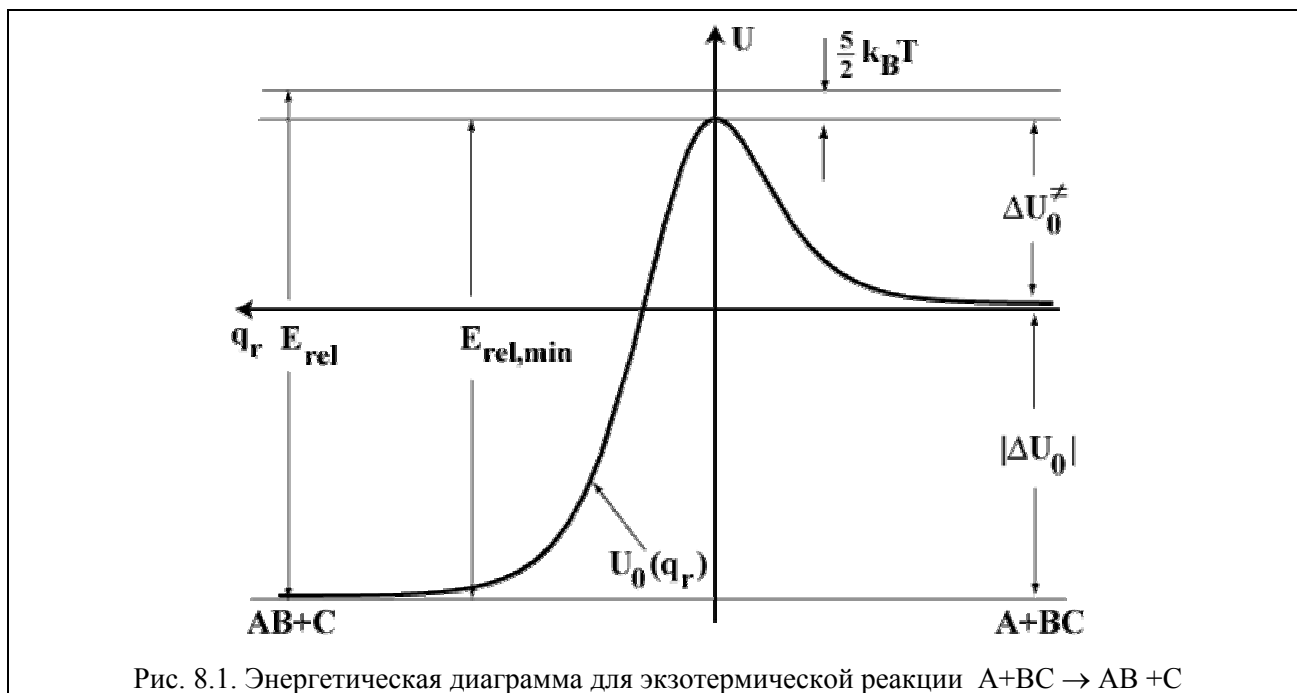
– доля полной выделившейся в результате реакции энергии  $E_{rel}$  (energy release), пошедшая на возбуждение колебаний. Величина  $E_{rel}$  определяется из следующих соображений.

Как показано в *Разделе 6.3*, минимальная энергия, которой должны обладать сталкивающиеся частицы для того, чтобы произошла реакция, равна в пренебрежении туннельными эффектами высоте барьера  $\Delta U_0^\ddagger$  на самой нижней адиабатической колебательно-вращательной потенциальной кривой  $U_0(q_r)$  (см. рис.8.1). Эта потенциальная кривая учитывает энергию нулевых колебаний в переходном состоянии и при  $q_r \rightarrow \pm\infty$  переходит в уровни энергии основных квантовых состояний продуктов и реагентов. Если сталкивающиеся молекулы обладают этой минимальной энергией (система еле-еле переваливает через потенциальный барьер), то, как видно из рис.8.1, в результате реакции высвобождается энергия  $E_{rel, min} = \Delta U_0^\ddagger - \Delta U_0$  (см. (9)). Эта энергия может пойти на возбуждение поступательных, вращательных и колебательных степеней свободы продуктов. Поскольку реакция проводится в термических условиях, то тепловое движение частиц реагентов может в среднем привести к превышению энергии над барьером на величину  $\approx (5/2) k_B T$  (средняя тепловая энергия трех



степеней свободы относительного поступательного движения и двух вращательных степеней свободы молекулы BC). Поэтому обычно полагают, что

$$E_{rel} = \Delta U_0^\ddagger - \Delta U_0 + \frac{5}{2} k_B T. \tag{16}$$



Следует отметить, что для представляющих основной интерес сильно экзотермических реакций (см. примеры в Таблице 8.1) поправка  $(5/2) k_B T$  не очень существенна.

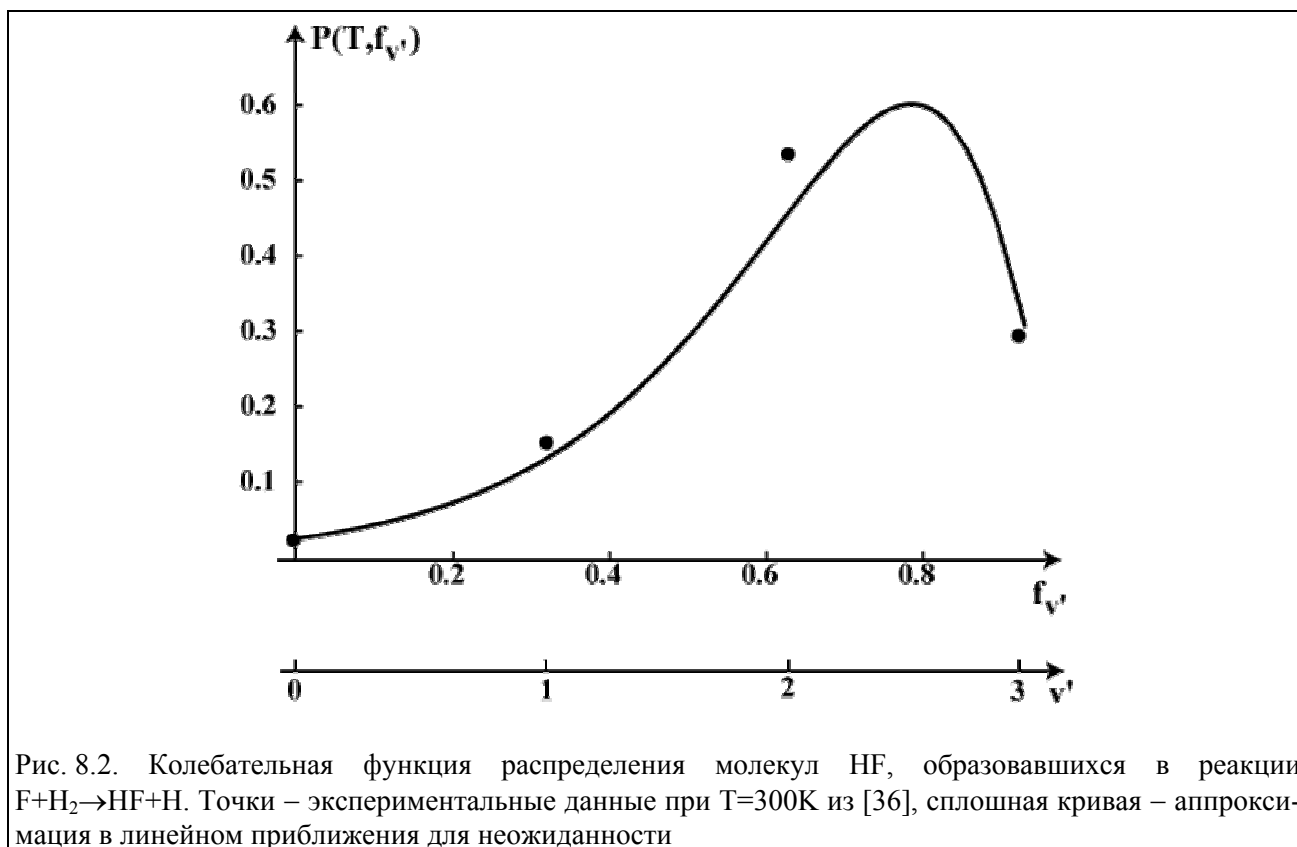
Таблица 8.1

Энергетические характеристики ряда сильно экзотермических реакций

Реакция	$-\Delta U_0$ ккал/моль	$\Delta U_0^\ddagger$ ккал/моль	$E_{rel}$ ккал/моль	$\langle f_{v'} \rangle$	$\lambda_{v'}$	$\alpha_{v'}$
$F+H_2 \rightarrow HF+H$ [36]	31.9	1.6	35.0	0.65	- 7.0	1.12
$H+F_2 \rightarrow HF+F$ [37]	98.2	2.4	102.1	0.53	-	-
$O+CS \rightarrow CO+O$ [38]	85.0	0.5	87.0	0.77	- 10.2	1.07

Примечание к таблице. Все реакции проводились при температуре 300 К. В квадратных скобках в первой колонке даны ссылки на работы, из которых взяты экспериментальные данные по колебательным распределениям продуктов.

Колебательный квант в молекулах-продуктах приведенных в Табл. 8.1 реакций не превышает 12 ккал/моль. Поэтому из Табл. 8.1 видно, что в этих реакциях энергетически возможно образование продуктов в возбужденных колебательных состояниях. В качестве примера на рис. 8.2–8.4 показаны экспериментальные колебательные функции распределения для приведенных в Табл. 8.1 реакций. Большое число других примеров можно найти в обзоре [39].



Из рис. 8.2–8.4 видно, что в сильно экзотермических реакциях атома с двухатомной молекулой преимущественно заселяются возбужденные колебательные состояния. Колебательные функции распределения имеют довольно сложный вид. Поэтому, прежде чем переходить к выяснению динамических причин такого преимущественно колебательного возбуждения продуктов, желательно найти представления экспериментальных колебательных распределений с помощью минимального числа параметров. Вспомним, какую стимулирующую роль сыграла в развитии химической кинетики формула Аррениуса для константы скорости.

Простейшей характеристикой степени колебательного возбуждения молекулы АВ, образовавшейся в сильно экзотермической реакции (1) является средняя доля

$$\langle f_v \rangle = \sum_{f_v} f_v P(T, f_v) \quad (17)$$

выделившейся энергии, пошедшей на возбуждение колебаний. Как видно из Табл. 8.1 для всех трех рассматриваемых здесь примеров эта доля весьма велика. Знание  $\langle f_v \rangle$  позволяет, конечно, сделать вывод о степени колебательного возбуждения АВ, но практически ничего не говорит о форме колебательного распределения.

Простую и достаточно универсальную параметризацию колебательных распределений продуктов экзотермических реакций удалось получить в рамках так называемого теоретико-информационного подхода (*R.D.Levine, R.B.Bernstein, 1972*). Этот подход основан на следующих соображениях. Из квантовой теории известно, что вероятность  $P$  любого процесса можно представить в виде произведения

$$P = F_{\text{din}} \times \rho_f, \quad (18)$$

где  $F_{\text{din}}$  характеризует динамику процесса столкновения, а  $\rho_f$  – плотность энергетических состояний продуктов с энергией вблизи энергии реагентов

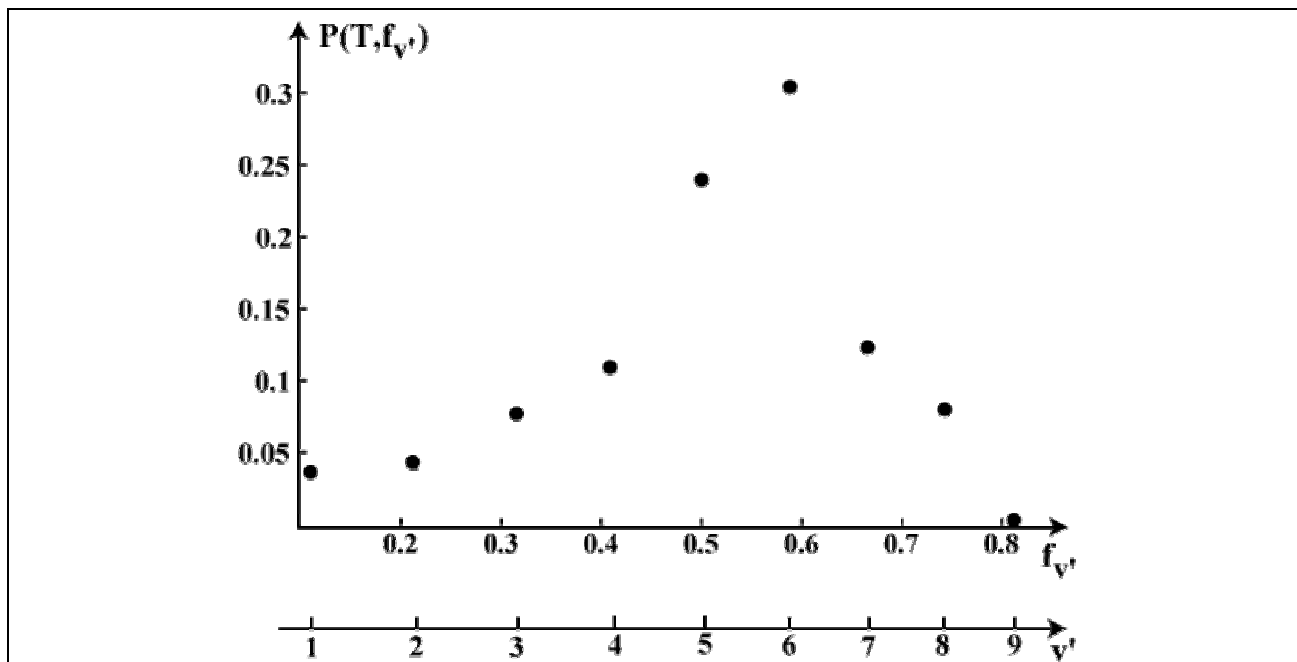


Рис. 8.3. Колебательная функция распределения молекул HF, образовавшихся в реакции  $H+F_2 \rightarrow HF+F$ , полученная в [37] при  $T=300K$

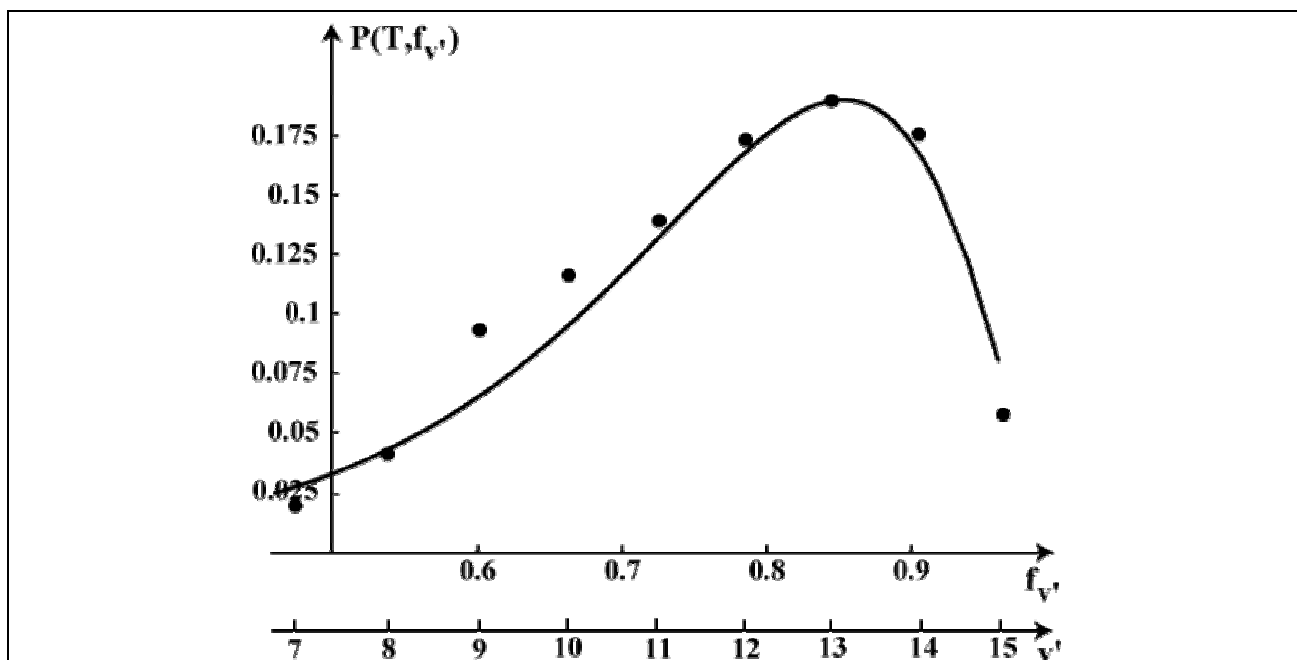


Рис. 8.4. Колебательная функция распределения молекул CO, образовавшихся в реакции  $O+CS \rightarrow CO+S$ . Точки - экспериментальные данные из [38] при  $T=300K$ , сплошная кривая - аппроксимация в линейном приближении для неожиданности

Простейшим примером служит так называемое "золотое правило Ферми" (см., например, [16]). Согласно этому правилу вероятность  $W_{i \rightarrow f}$  перехода в единицу времени из начального квантового состояния  $|i\rangle$  в набор конечных состояний  $|f\rangle$  с энергиями в малом интервале  $dE$  вблизи  $E_f$  под действием возмущения  $V$  дается следующим выражением (см., например, [16]):

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle i | V | f \rangle|^2 \rho_f(E_f), \quad (19)$$

где  $\rho_f(E_f)$  есть плотность конечных состояний.

Предположим теперь, что никаких динамических ограничений (кроме закона сохранения энергии) на рассматриваемый процесс нет. Это означает, что  $F_{\text{din}}$  не зависит от характеристик конечных состояний при заданной полной энергии  $E$ . В таком случае зависимость соответствующей вероятности  $P_0$  от квантовых чисел продуктов полностью определяется плотностью состояний  $\rho_f$ , т.е.

$$P_0 \propto \rho_f. \quad (20)$$

Что это означает в рассматриваемом здесь случае реакции атома с двухатомной молекулой? Прежде всего, следует принять во внимание, что при больших энергосвободных энергиях  $E_{\text{rel}} \gg k_B T$  можно пренебречь термическим энергетическим распределением и считать, что реакция происходит при фиксированной полной энергии, равной  $E_{\text{rel}}$ . Кроме того, следует учесть, что можно с хорошей точностью пренебречь квантованием вращательного движения и считать вращательное квантовое число  $K'$  непрерывной переменной. Тогда число состояний  $dN(p', K', v')$  атома и двухатомной молекулы продуктов в объеме  $V$  с абсолютным значением импульса относительного движения в интервале  $dp'$  вблизи  $p'$ , вращательным квантовым числом молекулы в интервале  $dK'$  вблизи  $K'$  и колебательным квантовым числом молекулы, равным  $v'$ , дается следующим выражением:

$$dN(p', K', v') = \frac{V 4\pi p'^2 dp'}{(2\pi\hbar)^3} 2K' dK' \delta(E_{\text{rel}} - \varepsilon_t' - \varepsilon_{K'} - \varepsilon_{v'}). \quad (21)$$

Здесь  $\frac{V 4\pi p'^2 dp'}{(2\pi\hbar)^3}$  – число квантовых состояний относительного движения (см., например, [16]);  $2K' dK'$  – число квантовых вращательных состояний АВ;  $\delta(E_{\text{rel}} - \varepsilon_t' - \varepsilon_{K'} - \varepsilon_{v'})$ , где  $\varepsilon_t'$  – кинетическая энергия относительного движения продуктов, учитывает закон сохранения энергии. Плотность конечных состояний продуктов с фиксированной колебательной энергией АВ пропорциональна интегралу от  $dN(p', K', v')$  по всем  $p'$  и  $K'$ . Тогда из (20) следует, что и  $P_0(f_{v'})$  – колебательная функция распределения АВ в предположении отсутствия каких либо динамических ограничений пропорциональна этому интегралу. Коэффициент пропорциональности при этом определяется условием нормировки на единицу. Окончательное выражение для  $P_0(f_{v'})$ , полученное в **Задаче 8.2**, имеет вид

$$P_0(f_{v'}) = \frac{5}{2} (1 - f_{v'})^{3/2}. \quad (22)$$

Нормировочный коэффициент в (22) получен в предположении, что возбуждено большое число колебательных состояний АВ и сумму по  $f_{v'}$  можно заменить интегралом. Впрочем, точное значение нормировочного коэффициента не существенно. Существенным является то, что  $P_0(f_{v'})$  довольно резко падает с ростом  $f_{v'}$  (см. Рис. 8.5). Соответствующее же среднее значение доли колебательной энергии  $\langle f_{v'} \rangle_0 = 0,29$ . Тот факт, что при отсутствии динамических ограничений выделяющаяся энергия идет в основном на возбуждение поступательных и вращательных степеней свободы обусловлен просто тем, что плотность квантовых состояний этих степеней свободы гораздо выше, чем плотность состояний колебательной степени свободы.

Встает вопрос, как, имея в виду соотношение (18) и явное выражение (22) для  $P_0(f_{v'})$ , наилучшим образом параметризовать фактор, определяемый динамикой процесса? В рамках теоретико-информационного подхода было предложено использовать для этого введенную в теории информации функцию неожиданности распределения  $I(T, f_{v'})$ , которая определяется следующим образом:

$$I(T, f_{v'}) = - \ln \left[ \frac{P(T, f_{v'})}{P_0(f_{v'})} \right]. \quad (23)$$

Эта функция оправдывает свое название в том смысле, что она обращается в нуль, если истинное колебательное распределение продуктов совпадает с ожидаемым при полном отсутствии информации о динамике процесса распределением  $P_0(f_{v'})$ .

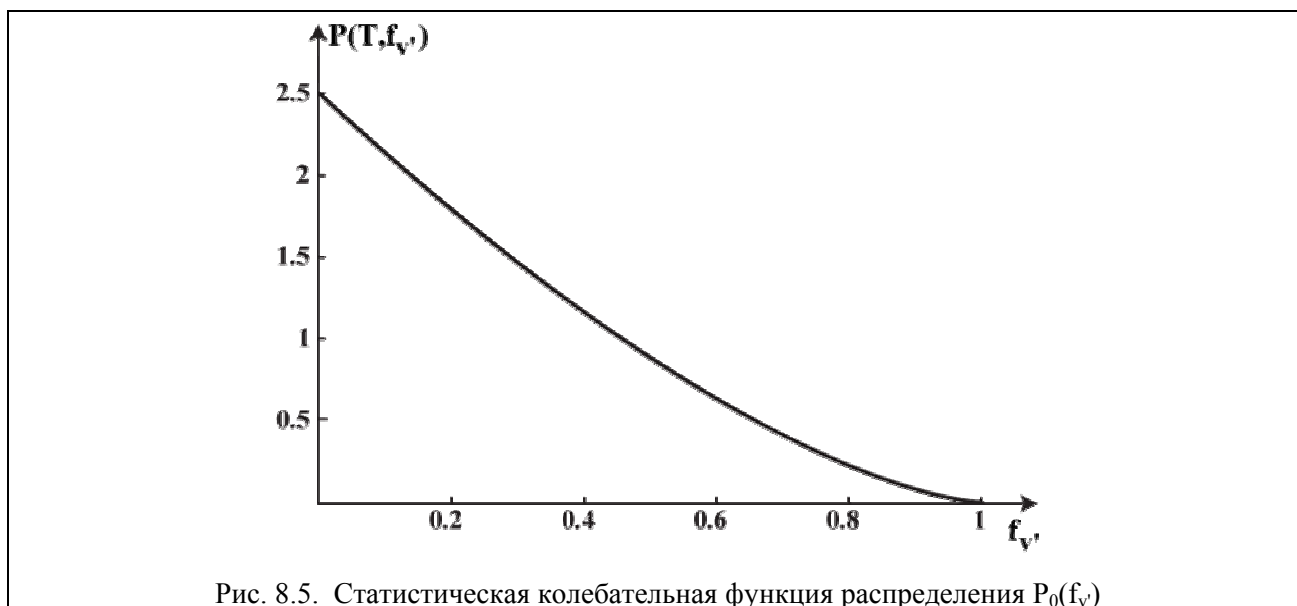


Рис. 8.5. Статистическая колебательная функция распределения  $P_0(f_{v'})$

Оказалось, что для многих экзотермических реакций рассчитанная по экспериментальным данным неожиданность распределения  $I(T, f_{v'})$  линейно зависит от  $f_{v'}$ :

$$I(T, f_{v'}) = I_0(T) + \lambda_{v'}(T) f_{v'}. \quad (24)$$

Примеры такого поведения  $I(T, f_{v'})$  как функции  $f_{v'}$  приведены на рис. 8.6, 8.7.

Из (24) следует, что

$$P(T, f_{v'}) = \exp[-I_0(T)] P_0(f_{v'}) \exp[-\lambda_{v'}(T) f_{v'}]. \quad (25)$$

При этом условии нормировки  $P(T, f_{v'})$  дает, что

$$\exp[ I_0(T) ] = \sum_{v'} P_0(f_{v'}) \exp[-\lambda_{v'}(T) f_{v'}]. \quad (26)$$

Таким образом, при каждом значении температуры весьма сложная функция распределения  $P(T, f_{v'})$  характеризуется всего одним параметром  $\lambda_{v'}(T)$ . При этом для экзотермических реакций практически всегда  $\lambda_{v'} < 0$  и довольно велико по абсолютной величине (см. примеры в Табл. 8.1). Это отвечает тому, что динамические эффекты приводят к преимущественному заселению высоких колебательных уровней продуктов. Качество однопараметрического представления экспериментальной колебательной функции распределения  $P(T, f_{v'})$  функцией (25) с учетом соотношения нормировки (26) оказывается вполне удовлетворительным (см. рис. 8.2, 8.4).

Следует подчеркнуть, что линейная зависимость неожиданности колебательного распределения от  $f_{v'}$  следует рассматривать как эмпирический факт. Эта ситуация аналогична тому, что закон Аррениуса для температурной зависимости термической константы скорости реакции носил эмпирический характер вплоть до конца 20-х годов, когда была понята природа потенциального барьера для химического превращения. В случае линейной зависимо-

сти (24) аналогичной простой динамической интерпретации получить пока что не удалось, хотя попытки и предпринимались. Нет ясного понимания и того, в каких случаях следует ожидать существенно нелинейной зависимости неожиданности от  $f_v$ . Экспериментально такие ситуации встречаются не так уж редко, в частности для экзотермических реакций  $H+X_2$ , где  $X$  – атом галогена. В качестве примера такой существенно нелинейной зависимости на рис. 8.8 приведена рассчитанная по экспериментальным данным из [37] неожиданность колебательного распределения молекул HF, образующихся в реакции  $H+F_2 \rightarrow HF+F$ .

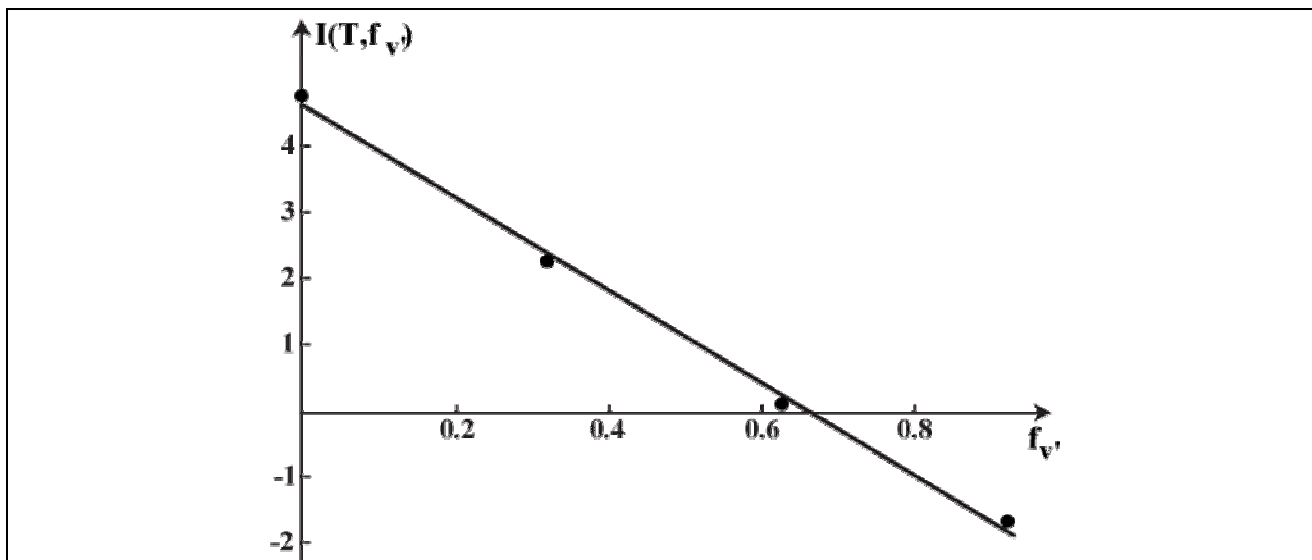


Рис. 8.6. Неожиданность колебательной функции распределения молекул HF, образовавшихся в реакции  $F+H_2 \rightarrow HF+N$ . Точки рассчитаны по экспериментальным данным из [36] при  $T=300K$ , прямая – линейная аппроксимация методом наименьших квадратов, отвечающая  $\lambda_v = -7.0$

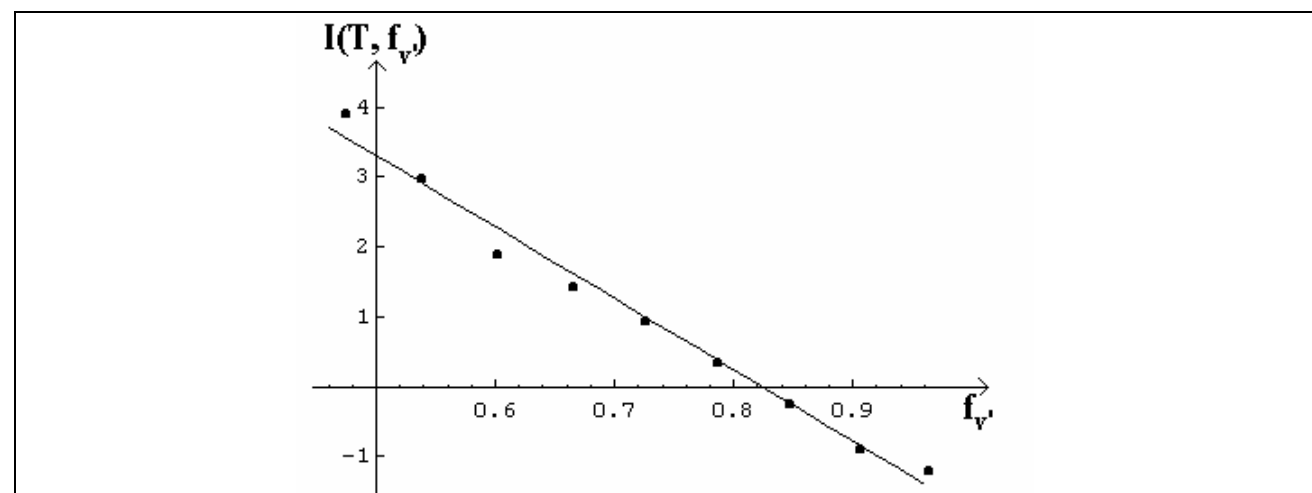


Рис. 8.7. Неожиданность колебательной функции распределения молекул CO, образовавшихся в реакции  $O+CS \rightarrow CO+S$ . Точки рассчитаны по экспериментальным данным из [38] при  $T=300K$ , прямая – линейная аппроксимация методом наименьших квадратов, отвечающая  $\lambda_v = -10.2$

Воспользовавшись следующим из принципа детального равновесия соотношением (12) данные по колебательным распределениям продуктов прямой экзотермической реакции можно использовать для определения влияния колебательного возбуждения реагентов в обратной эндотермической реакции. Для рассмотренных здесь реакций это проделано в **Задаче 8.3**. Оказывается, что динамические эффекты, которые ярко проявляются в прямой экзотер-

мической реакции, весьма слабо сказываются на роли колебательной энергии в промотировании обратной эндотермической реакции.

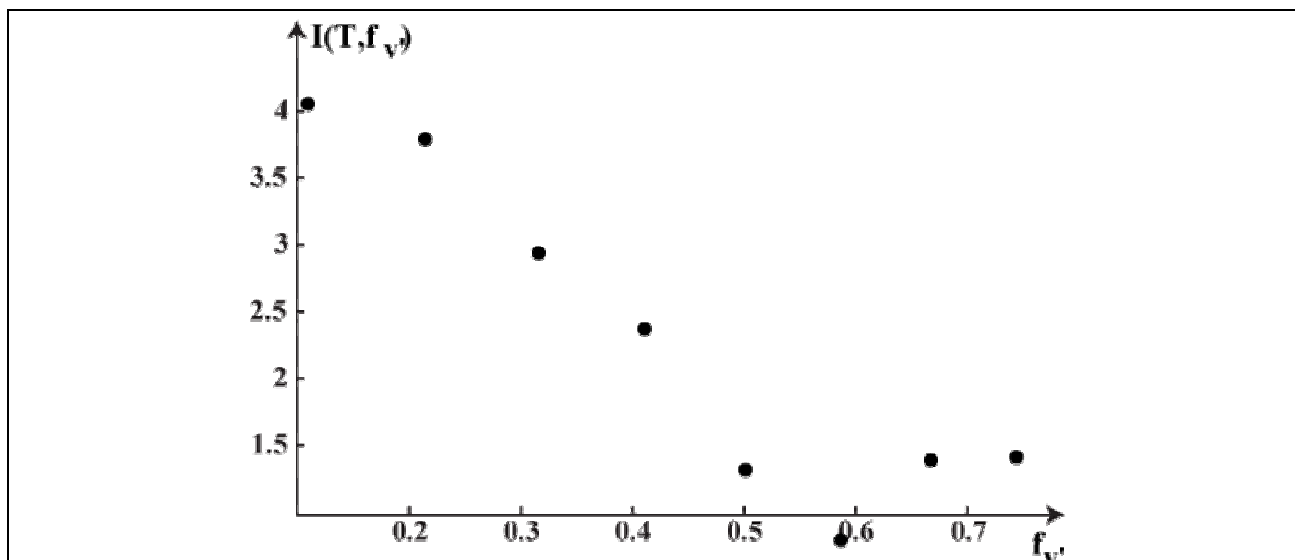


Рис. 8.8. Неожиданность колебательная функция распределения молекул HF, образовавшихся в реакции  $H+F_2 \rightarrow HF+F$ . Точки рассчитаны по экспериментальным данным из [37] при  $T=300K$

Каковы же динамические причины описанного здесь характера колебательных распределений продуктов экзотермических реакций атома с двухатомной молекулой? Оказывается, что на этот вопрос удастся дать вполне определенный качественный ответ, существенно базирующийся на специфических особенностях поверхностей потенциальной энергии для таких реакций.

### 8.3. Динамика экзотермических реакций атома с двухатомной молекулой

Для всех рассмотренных в предыдущем разделе примеров сильно экзотермических реакций атома с двухатомной молекулой путь реакции отвечает коллинеарной конфигурации трех ядер. Поэтому можно надеяться, что основные особенности распределения продуктов таких реакций по колебательным состояниям можно понять в рамках коллинеарной модели, в которой три ядра могут двигаться только вдоль одной прямой, скажем оси  $z$  (см. рис.8.9).

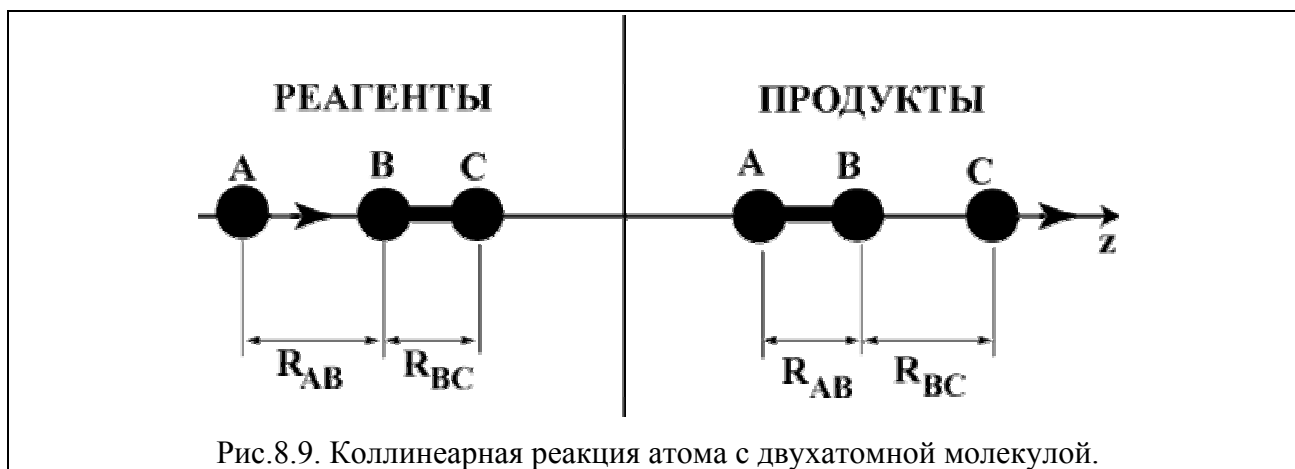


Рис.8.9. Коллинеарная реакция атома с двухатомной молекулой.

Кроме того, в рассматриваемых сильно экзотермических реакциях приходится иметь дело с весьма большими энергиями продуктов (или с большими энергиями реагентов в обратной экзотермической реакции). В такой ситуации квантовые эффекты несущественны, по край-

ней мере, с качественной точки зрения. Поэтому в этом разделе перераспределение энергии в процессе реакции будет обсуждаться в рамках классической механики. В соответствии с этим в энергетических характеристиках реагентов, продуктов и переходного состояния не будут учитываться энергии нулевых колебаний при сохранении тех же обозначений, что и в предыдущем разделе.

Характерные поверхности потенциальной энергии  $U^{(1)}(R_{AB}, R_{BC})$  для прямых реакций такого типа показаны на рис. 4.7–4.10. Здесь мы обсудим подробнее поверхность потенциальной энергии сильно экзотермической реакции, типа изображенной на рис. 4.9, 4.10. Многочисленные расчеты таких потенциальных поверхностей как эмпирическими методами типа метода LEPS (см. *Раздел 4.3*), так и неэмпирическими квантовохимическими методами показали, что они имеют характерный вид, приведенный на рис. 8.10. Важнейшей особенностью поверхности потенциальной энергии, показанной на рис. 8.10 является то, что перевал смещен в долину реагентов  $A+BC$ . При этом, как показывают расчеты, это смещение растет с ростом  $|\Delta U_0|$ . Кроме того подобные реакции имеют, как правило, небольшие (меньше 5 ккал/моль) энергии активации, которые также имеют тенденцию к уменьшению по мере роста  $|\Delta U_0|$ .

Уже исходя из определенных на рис. 8.10 характеристик поверхности потенциальной энергии во всей области потенциального барьера оказывается возможным установить качественную корреляцию между видом поверхности потенциальной энергии и характером перераспределения энергии в процессе реакции.

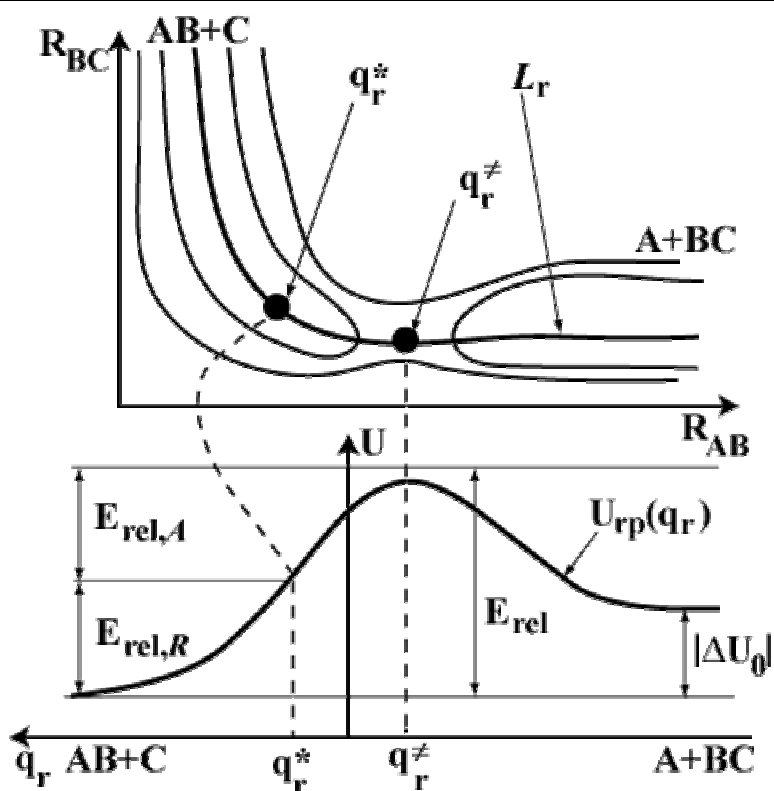


Рис.8.10. Качественный вид поверхности потенциальной энергии  $U^{(1)}(R_{AB}, R_{BC})$  экзотермической коллинеарной реакции  $A+BC \rightarrow AB+C$ . В верхней части рисунка дана контурная карта  $U^{(1)}(R_{AB}, R_{BC})$ , а в нижней – профиль пути реакции

При движении вдоль пути реакции  $L_r$  одновременно меняются оба определенных на рис. 8.9 расстояния  $R_{AB}$  и  $R_{BC}$ . На этом пути можно, однако, ввести некоторую точку  $q_r^*$ , справа от которой в основном изменяется  $R_{AB}$  при почти фиксированном  $R_{BC}$ , а слева мало меняется



$R_{AB}$  и растет  $R_{BC}$ . Такое определение  $q_r^*$  носит чисто качественный характер, но для каждой конкретной поверхности потенциальной энергии позволяет сделать на основании ее топологии достаточно надежный для качественных оценок выбор.

Область изменения координаты реакции от  $q_r^\ddagger$  до  $q_r^*$ , где реагенты А и ВС пройдя перевал продолжают сближаться, притягиваясь друг к другу, называется областью притяжения. В этой области определенная на рис. 8.10 энергия  $E_{rel,A}$  выделяется в основном на степень свободы, отвечающую относительному движению А и В (колебание продукта реакции). Область, где  $q_r > q_r^*$  называется областью отталкивания. В этой области происходит разлет продуктов АВ и С, которые отталкиваются друг от друга. Энергия же  $E_{rel,R}$  идет в основном на степень свободы, отвечающую относительному движению АВ и С.

Роль двух описанных областей выделения энергии в экзотермической реакции описывается параметрами  $A = \frac{E_{rel,A}}{E_{rel}}$  и  $R = \frac{E_{rel,R}}{E_{rel}}$ . При этом те поверхности потенциальной энергии, для которых  $A > R$  называются притягивающими, а те, для которых  $A < R$  -отталкивательными.

По мере роста экзотермики реакции  $|\Delta U_0|$  перевал все более смещается в долину реагентов. При этом растет  $A$ . Если  $A > R$  и энергия выделяется в основном на отвечающую относительному движению А и В степень свободы, которая в продуктах становится колебательной степенью свободы АВ, то в реакции предпочтительно образуются колебательно-возбужденные молекулы. Этот факт проиллюстрирован на рис. 8.11. На нем на фоне контурной карты притягивающей поверхности потенциальной энергии системы  $O + CS$  показана траектория двумерного движения изображающей точки.

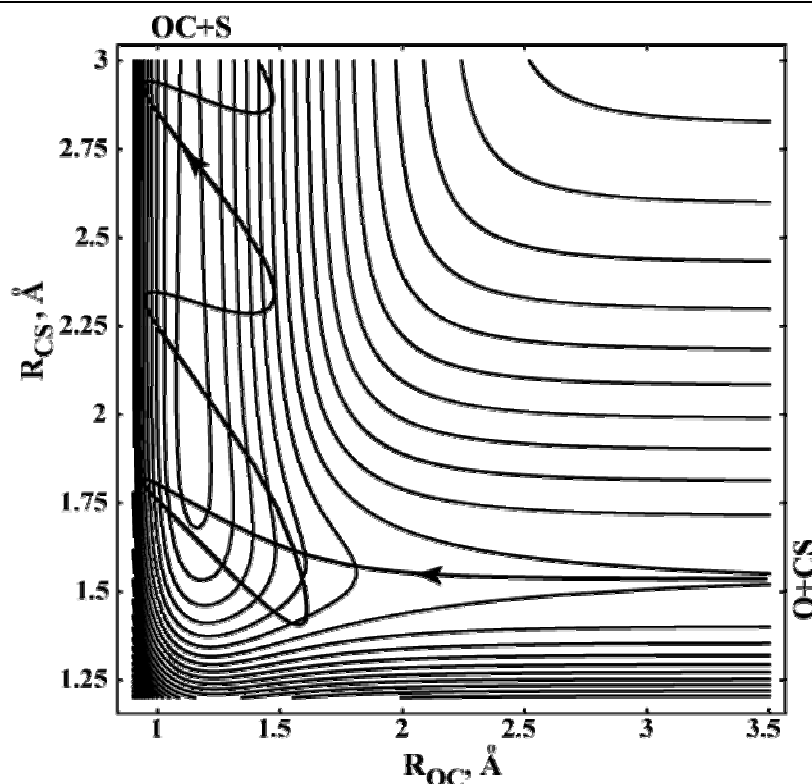


Рис.8.11. Характерная ведущая к реакции траектория изображающей точки (жирная кривая со стрелками) для коллинеарного столкновения атома О с молекулой CS на фоне контурной карты поверхности потенциальной энергии для этой системы

Траектория отвечает начальной энергии относительного движения О и CS, равной 2 ккал/моль и начальной нулевой колебательной энергии CS. Отвечающая этой траектории ко-

лебательная энергия CO составляет примерно 75 ккал/моль, т.е. около 85 % полной выделившейся в результате реакции энергии  $E_{rel}$  (см. Табл. 8.1). Расчет проводился с использованием построенной в [40] методом LEPS потенциальной поверхности с параметрами, подобранными из условий наилучшего воспроизведения экспериментальных данных по колебательным и вращательным распределениям CO.

Многочисленные расчеты методом классических траекторий показали, что в рядах однотипных экзотермических реакций имеет место приближенная пропорциональность средней доли  $\langle f_v \rangle$  выделившейся энергии (см. (17)), пошедшей на возбуждение колебаний величине  $A$ :

$$\langle f_v \rangle = (\text{const}) \cdot A. \quad (27)$$

Иллюстрацией этой пропорциональности могут служить взятые из [37, 41] и приведенные в Табл. 8.2 экспериментальные  $\langle f_v \rangle$  для экзотермических реакций  $H+X_2 \rightarrow HX+X$  ( $X=F, Cl, Br$ ) и соответствующие этим реакциям значения параметра  $A$ .

**Таблица 8.2**

Корреляция между средней долей пошедшей на возбуждение колебаний продуктов энергии и степенью притягивающего характера поверхности потенциальной энергии

X	A	$\langle f_v \rangle$
F	0.75	0.53
Cl	0.45	0.39
Br	0.79	0.55

Следует подчеркнуть, что такое простое соотношение между  $\langle f_v \rangle$  и  $A$  имеет место в рядах однотипных в смысле соотношения масс атомов A, B и C реакций. Однако оказывается, что для одной и той же поверхности потенциальной энергии ( $A$  фиксировано), но разным наборе масс атомов A, B и C, получаются, как показывают расчеты, различные величины  $\langle f_v \rangle$ . Это указывает на ограниченность подхода, основанного на представлении о том, что на колебательное возбуждение идет только энергия, выделяющаяся в области притяжения. Дело в том, что очень часто имеет место смешанное выделение энергии. На возбуждение колебаний АВ идет и часть энергии  $E_{rel,R}$ , которая может оказаться весьма значительной. Отмеченная выше зависимость  $\langle f_v \rangle$  от соотношения масс атомов указывает на то, что для решения вопроса о том, имеет место смешанное выделение энергии или нет, недостаточно знания топологии поверхности потенциальной энергии  $U^{(1)}(R_{AB}, R_{BC})$ . Необходимо более аккуратно разобраться с динамикой рассматриваемых реакций.

С кинематической точки зрения задача о движении системы трех ядер вдоль одной прямой – оси  $z$  (см. рис. 8.9) аналогична задаче о валентных колебаниях линейного трехатомного переходного комплекса (см. *Раздел 7.2* и *Задачу 7.4*). Здесь также вводятся координаты центра масс

$$R = \frac{m_A z_A + m_B z_B + m_C z_C}{M} \quad (28)$$

и характеризующие взаимное расположение ядер расстояния

$$\begin{aligned} R_{AB} &= z_B - z_A, \\ R_{BC} &= z_C - z_B. \end{aligned} \quad (29)$$

При этом кинетическая энергия ядер  $T$  принимает вид суммы кинетических энергий движения центра масс трех ядер  $T_c$  и кинетической энергии  $T_{int}$  внутреннего относительного движения этих ядер. Последняя имеет вид:

$$T_{rel} = \frac{1}{2} \mu \dot{R}_{AB}^2 + \frac{1}{2} \mu_{AB-C} \dot{R}_{BC}^2 + \frac{m_A m_C}{M} \dot{R}_{AB} \dot{R}_{BC} \quad (30)$$

Входящие в (28), (30) величины  $M$ ,  $\mu$  и  $\mu_{AB-C}$  определены формулами (13).

Поскольку поверхность потенциальной энергии зависит только от  $R_{AB}$  и  $R_{BC}$ , то относительное движение ядер происходит независимо от равномерного поступательного движения центра масс. Однако две введенные внутренние степени свободы не очень удобны для качественного анализа относительного движения ядер. Кинетическая энергия  $T_{int}$  включает перекрестный член  $\frac{m_A m_C}{M} \dot{R}_{AB} \dot{R}_{BC}$ , а в случае движения системы с двумя степенями свободы наша интуиция хорошо работает, если его можно представить в виде движения тяжелой

точки по плоскости  $\{X, Y\}$ . Кинетическая энергия такого движения имеет вид  $\frac{m\dot{X}^2}{2} + \frac{m\dot{Y}^2}{2}$ .

Для приведения  $T_{int}$  к такому виду введем новые переменные  $X, Y$ , связанные с переменными  $R_{AB}, R_{BC}$  следующими соотношениями (см. **Задачу 7.4**):

$$R_{AB} = X - \operatorname{ctg} \eta Y, \quad R_{BC} = \frac{a}{\sin \eta} Y, \quad (31)$$

Входящие в (31) постоянные угол  $\eta$  и коэффициент  $a$  определим из условий, что в выражении для  $T_{rel}$  в новых переменных

$$T_{rel} = \frac{1}{2} \mu \dot{X}^2 + \frac{1}{2} \left[ \mu \operatorname{ctg}^2 \eta + \mu_{AB-C} \frac{a^2}{\sin^2 \eta} - 2 a \frac{m_A m_C \cos \eta}{M \sin^2 \eta} \right] \dot{Y}^2 + \left[ a \frac{m_A m_C}{M \sin \eta} - \mu \operatorname{ctg} \eta \right] \dot{X} \dot{Y}, \quad (32)$$

коэффициент перед  $\dot{X} \dot{Y}$  обращается в нуль, а коэффициенты перед  $\dot{X}^2$  и  $\dot{Y}^2$  равны между собой. В результате получим, что

$$a = \sqrt{\frac{m_A(m_B+m_C)}{(m_A+m_B)m_C}}, \quad \cos \eta = \sqrt{\frac{m_A m_C}{(m_A+m_B)(m_B+m_C)}}, \quad (33)$$

и

$$T_{rel} = \frac{\mu \dot{X}^2}{2} + \frac{\mu \dot{Y}^2}{2}. \quad (34)$$

Геометрический смысл преобразования переменных (31) можно понять, определив, во что переходят единичные векторы  $\vec{e}_{AB}$  и  $\vec{e}_{BC}$  вдоль координатных осей системы координат  $\{R_{AB}, R_{BC}\}$  в новой системе координат  $\{X, Y\}$ . Воспользовавшись обратными к (31) соотношениями

$$X = R_{AB} + \frac{\cos \eta}{a} R_{BC}, \quad Y = \frac{\sin \eta}{a} R_{BC}, \quad (35)$$

можно получить (см. рис.8.12), что  $\vec{e}_{AB}$  переходит в единичный вектор  $\vec{e}_X$ , направленный вдоль оси  $X$ , а  $\vec{e}_{BC}$  – в вектор  $\vec{e}_{BC}/a$ , имеющий длину  $1/a$  и направленный под углом  $\eta < \pi/2$  к оси  $X$ .

Таким образом, в координатах  $X, Y$ , которые обычно называют масс-взвешенными координатами, динамика относительного движения трех атомов на одной прямой в поле потен-

циала  $U^{(1)}(R_{AB}, R_{BC})$  сводится к динамике материальной точки с массой  $\mu$ , движущейся по плоскости в поле потенциала

$$U_{mw}(X, Y) = U^{(1)}\left(X - \operatorname{ctg}\eta Y, \frac{a}{\sin\eta} Y\right). \quad (36)$$

Из того, что долина продуктов в переменных  $R_{AB}$ ,  $R_{BC}$  параллельна оси  $R_{BC}$  и рис.8.12 следует, что в переменных  $X$ ,  $Y$  долина продуктов направлена под углом  $\eta < \pi/2$  к оси  $X$ .

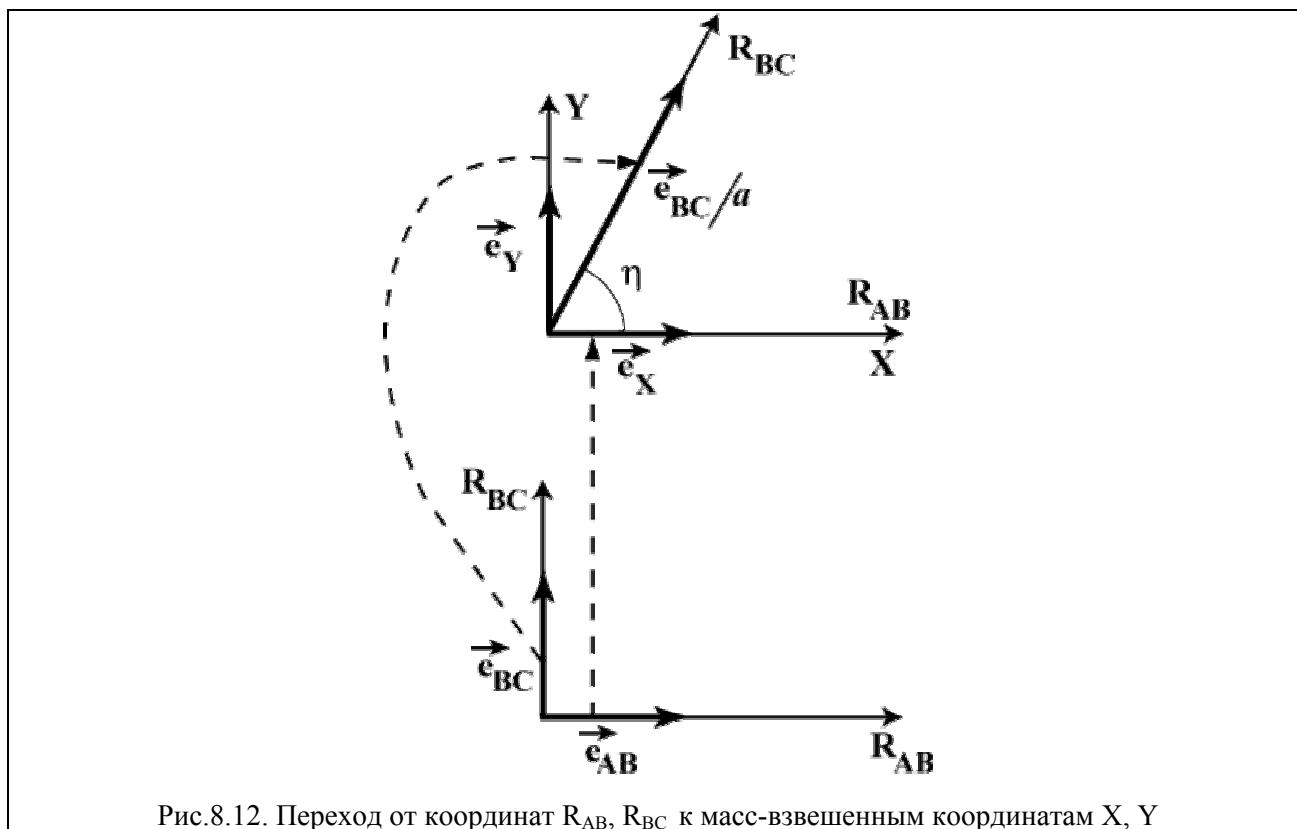


Рис.8.12. Переход от координат  $R_{AB}$ ,  $R_{BC}$  к масс-взвешенным координатам  $X$ ,  $Y$

Кроме того, потенциальная поверхность  $U_{mw}(X, Y)$  растянута вдоль направления долины продуктов в  $1/a$  раз по сравнению с потенциальной поверхностью  $U^{(1)}(R_{AB}, R_{BC})$ . В качестве примера на рис. 8.13 показана контурная карта  $U_{mw}(X, Y)$  для системы  $\text{FH}_2$ , соответствующей потенциальной поверхности  $U^{(1)}(R_{AB}, R_{BC})$ , показанной на рис. 4.9, 4.10. Для рассматриваемой здесь экзотермической реакции  $\text{F} + \text{H}_2 \rightarrow \text{FH} + \text{H}$  угол  $\eta = 46.4^\circ$ , а параметр растяжения  $a = 1.38$ .

Из рис. 8.13 видно, что вследствие того, что в масс-взвешенных координатах долина продуктов не перпендикулярна долине реагентов, заметная часть области отталкивания оказывается там, где продолжается поворот в долину продуктов. Поэтому имеющий место при повороте траектории центробежный эффект приводит к дополнительному переводу части энергии  $E_{\text{rel}, R}$  в колебательную энергию молекулы продукта.

Особенно ярко влияние соотношения масс атомов на эффективность возбуждения колебаний проявляется в реакциях типа  $L + \text{HH} \rightarrow \text{LH} + \text{H}$  и  $\text{H} + \text{HL} \rightarrow \text{HH} + \text{L}$ , где  $L$  – легкий атом (например  $\text{H}$  или  $\text{D}$ ), а  $\text{H}$  – тяжелый атом (например,  $\text{Cl}$  или  $\text{Br}$ ). Рассмотрим это влияние на примере двух модельных экзотермических реакций такого типа, проходящих на одной поверхности потенциальной энергии  $U_{\text{mod}}^{(1)}(R_{AB}, R_{BC})$  с  $\Delta U_0 = -48.5$  ккал/моль, высотой потенциального барьера  $E_0 = 4.9$  ккал/моль и координатами седловой точки  $R_{AB}^\ddagger = 2.27 \text{ \AA}$ ,  $R_{BC}^\ddagger = 2.01 \text{ \AA}$ . Контурная карта этой построенной методом LEPS потенциальной поверхности показана на рис. 8.14.

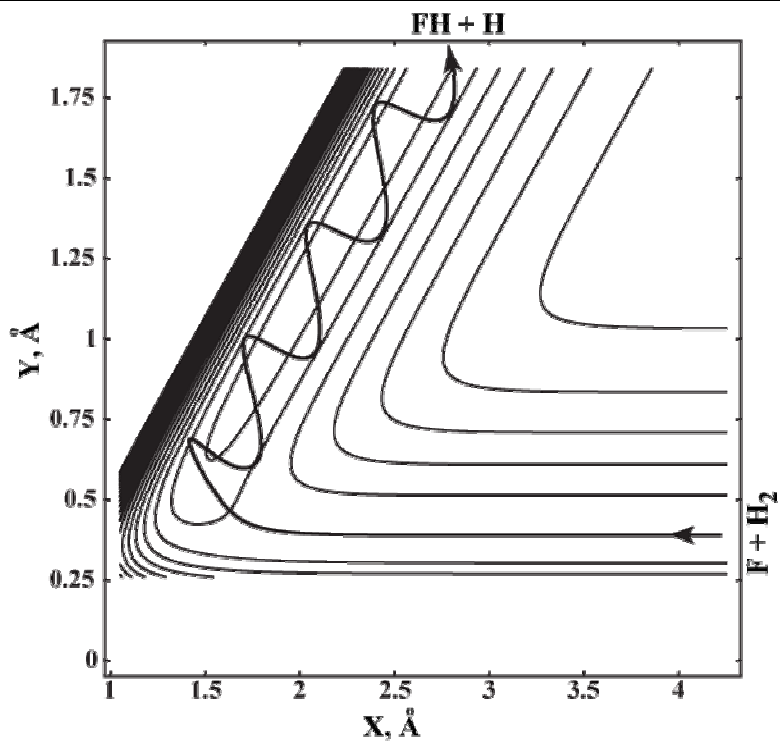


Рис. 8.13. Контурная карта поверхности потенциальной энергии  $U_{mv}(X, Y)$  для реакции  $F + H_2 \rightarrow FH + H$ . Соответствующая  $U^{(1)}(R_{AB}, R_{BC})$  показана на рис. 4.9, 4.10. Жирная кривая со стрелками – ведущая к реакции траектория, отвечающая кинетической энергии относительного движения реагентов F и  $H_2$ , равной 2 ккал/моль, и нулевой колебательной энергии  $H_2$

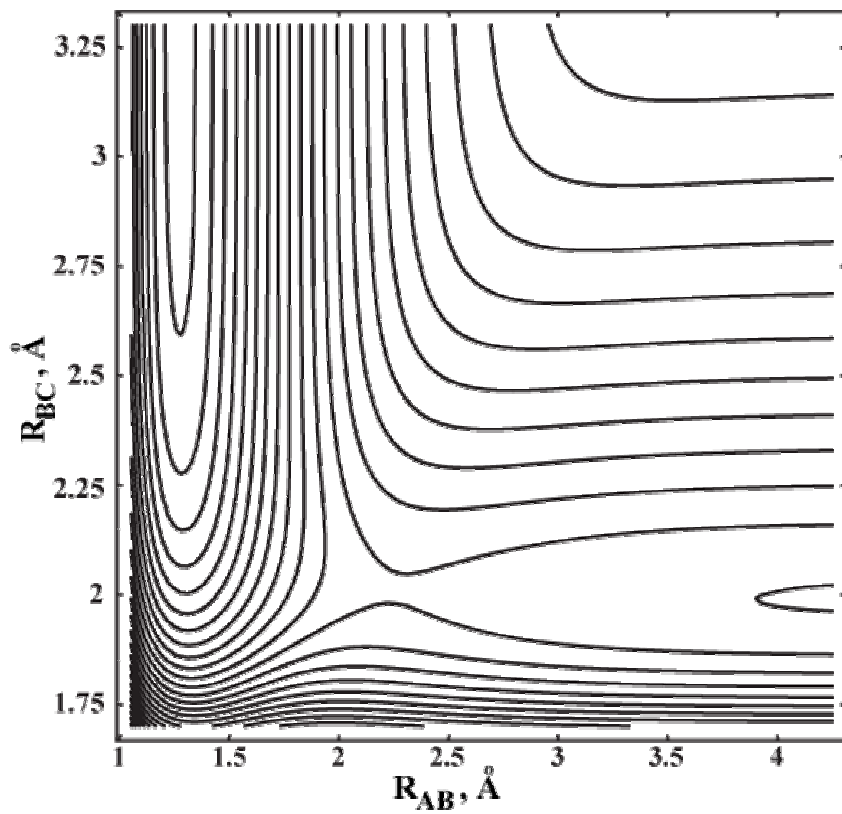


Рис. 8.14. Контурная карта  $U_{mod}^{(1)}(R_{AB}, R_{BC})$  потенциальной поверхности модельной экзотермической реакции

Реакция типа  $L+HH \rightarrow LH+H$  отвечает комбинации масс  $m_A = 1$  а.е.м.,  $m_B = m_C = 35$  а.е.м. В этом случае определяющие масс-взвешенные координаты угол  $\eta_{LHH} = 83,2^\circ$  и масштабный параметр  $a_{LHH} = 0,236$ . Поэтому, как видно из рис.8.15, соответствующая потенциальная поверхность  $U_{mw,mod}^{LHH}(X,Y)$  сильно деформирована по сравнению с  $U_{mod}^{(1)}(R_{AB},R_{BC})$ .

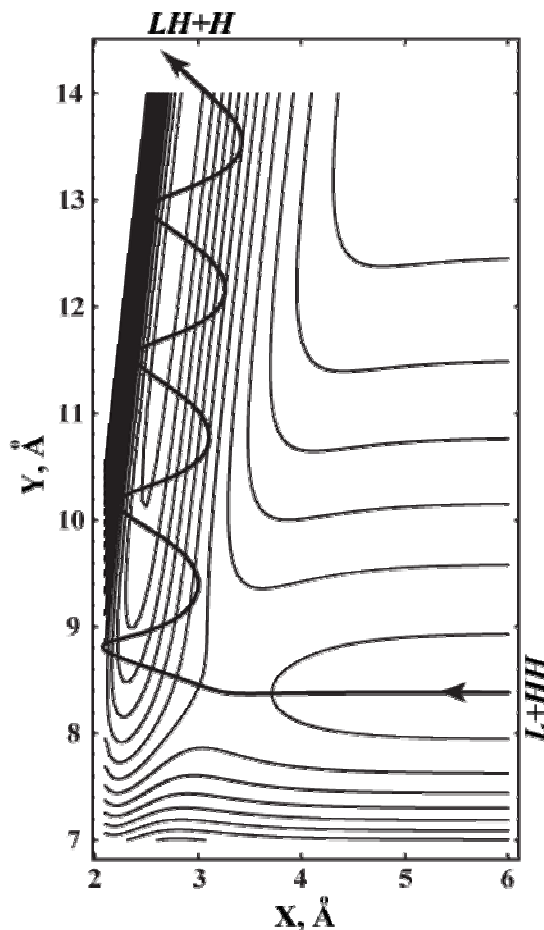


Рис. 8.15. Контурная карта потенциальной поверхности  $U_{mw,mod}^{LHH}(X,Y)$  для модельной экзотермической реакции с массами  $m_A = 1$  а.е.м.,  $m_B = m_C = 35$  а.е.м. Жирная кривая со стрелками – ведущая к реакции траектория, отвечающая кинетической энергии относительного движения реагентов А и ВС, равной 6 ккал/моль, и нулевой колебательной энергии ВС

Угол между долинами реагентов и продуктов остается почти прямым, но долина реагентов становится очень широкой по сравнению с долиной продуктов. Это расширение долины реагентов обязано тому, что, с одной стороны колебания молекулы  $HH$  медленные по сравнению с относительным движением атома  $L$  и молекулы  $HH$ , а с другой – обоим степеням свободы в масс-взвешенных координатах отвечает одна масса практически совпадающая с  $m_A$  масса  $\mu = 0.99$  а.е.м.. В такой ситуации для того, чтобы попасть из широкой долины реагентов в узкую направленную практически перпендикулярно к ней долину продуктов, движущаяся по плоскости тяжелая точка должна практически мгновенно повернуть на угол, близкий к  $\pi/2$ . При этом практически вся энергия отталкивания  $E_{rel,R}$  выделяется в практически прямолинейной долине продуктов и идет на их относительное поступательное движение.

Реакция типа  $H+HL \rightarrow HH+L$  отвечает комбинации масс  $m_A = m_B = 35$  а.е.м.,  $m_C = 1$  а.е.м., Здесь угол  $\eta_{HHL} = \eta_{LHH} = 83.2^\circ$  и масштабный параметр  $a_{HHL} = 1/a_{LHH} = 4.24$ . Соответственно

долина реагентов на показанной на рис.8.16 потенциальной поверхности  $U_{mw,mod}^{HHL}(X,Y)$  сильно сжата по сравнению с долиной продуктов. Теперь поворот тяжелой точки, движущейся из узкой долины реагентов в широкую долину продуктов, происходит довольно плавно, захватывая довольно большую часть области отталкивания. Поэтому можно ожидать, что заметная часть величины  $E_{rel,R}$  вследствие центробежного эффекта пойдет на возбуждение колебаний молекулы продукта.



Рис. 8.16. Контурная карта потенциальной поверхности  $U_{mw,mod}^{LHH}(X,Y)$  для модельной экзотермической реакции с массами,  $m_A = m_B = 35$  а.е.м.,  $m_C = 1$  а.е.м.. Жирная кривая со стрелками – ведущая к реакции траектория, отвечающая кинетической энергии относительного движения реагентов А и ВС, равной 6 ккал/моль, и нулевой колебательной энергии ВС

Приведенные на основании вида поверхностей потенциальной энергии  $U_{mw,mod}^{LHH}(X,Y)$  и  $U_{mw,mod}^{HHL}(X,Y)$  качественные соображения о том, что в случае реакции типа  $H+HL \rightarrow HH+L$  следует ожидать более сильного колебательного возбуждения молекулы продукта, чем в случае реакции типа  $L+HH \rightarrow LH+H$ , подтверждаются и конкретными траекторными расчетами. В частности, в рассматриваемых здесь двух модельных реакциях, траектории, отвечающие кинетической энергии относительного движения А и ВС, равной 6 ккал/моль, и нулевой колебательной энергии ВС ( $E_{rel} = 54.5$  ккал/моль), дают продукты с  $f_{v'}^{(HHL)} = 0.94$  и  $f_{v'}^{(LHH)} = 0.79$ .

В случае сильно экзотермических реакций, которые, как отмечалось выше, идут с малой энергией активации, влияние колебательного возбуждения реагентов на скорость реакции не представляет особого интереса. Эффект же колебательного возбуждения для сильно эндотермических реакций практически полностью определяется, как это следует из обсуждения в Разделе 8.2 (см. формулы (27), (28)), а также Задачи 8.3, множителем  $\exp\left(\frac{\varepsilon_{v'}}{k_B T}\right)$ . Можно сказать, что колебательная энергия практически стопроцентно эффективна в преодолении потенциального барьера таких реакций.

Для термонеutralных и почти термонеutralных реакций, когда выделяющейся в реакции энергии не хватает на существенное возбуждение колебаний, основной интерес представляет влияние колебательного возбуждения реагентов на скорость реакции, или роль колебательной энергии в преодолении потенциального барьера. В этом случае, в отличие от сильно эндотермических реакций, принцип детального равновесия практически ничего не дает – обратная реакция не приводит к заметному колебательному возбуждению продуктов. Необходимо детальное рассмотрение динамики процесса. Одну из важнейших динамических особенностей влияния колебательного возбуждения реагентов на скорость термонеutralных прямых реакций мы обсудим в следующем разделе.

#### **8.4. Колебательно-адиабатическая модель прямых термонеutralных реакций на примере реакции $H+H_2 \rightarrow H_2+H$**

Важнейший экспериментальный факт, касающийся влияния колебательного возбуждения на скорость прямых термонеutralных реакций состоит в том, что, в отличие от сильно эндотермических реакций, колебательная энергия неэффективна в преодолении потенциального барьера. Мы обсудим динамические причины этого на примере реакции  $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$ , которая к настоящему времени детально изучена как экспериментально, так и теоретически (см. обзор [42]).

Для этой реакции удалось измерить не только  $k(v,T)$  (здесь  $v$  – колебательное квантовое число молекулы реагента), но и  $k_{vv}(T)$  – константы скорости реакции из определенных колебательных состояний реагентов в определенные колебательные состояния продуктов. В частности в [43] было получено, что при 300 К  $k(v=1,T) = 5.2 \times 10^{-12}$  см<sup>3</sup>/с. Энергия колебательного кванта  $\hbar\omega_{e,H_2} = 12.57$  ккал/моль [13], что заведомо больше высоты потенциального барьера для рассматриваемой реакции (см. Раздел 7.3, в частности (7.49)). Если считать, что в этом случае, как и в случае сильно эндотермических реакций, колебательная энергия полностью идет на преодоление потенциального барьера, то следовало бы ожидать, что для реакции с участием  $H_2(v=1)$  энергия активации полностью исчезнет и  $k(v=1,T)$  будет близка к предэкспоненту  $A$  термической константы скорости. Однако, как это следует из результатов, полученных в Разделе 7.3, при такой температуре  $A$  имеет величину не меньше  $4 \times 10^{-11}$  см<sup>3</sup>/с. Таким образом, как и отмечалось в начале этого раздела, экспериментальная  $k(v=1,T)$  существенно меньше ожидаемой по аналогии с сильно эндотермическими реакциями.

Чтобы понять малую эффективность колебательной энергии в рассматриваемой реакции воспользуемся, как и в предыдущем разделе, коллинеарной моделью. Однако, поскольку  $\hbar\omega_{e,H_2}$  превышает высоту потенциального барьера  $E_0 = 9.8$  ккал/моль (см. Таблицу 7.2), ясно, что здесь нельзя обойтись без учета квантовых эффектов.

В общем случае квантовая динамика коллинеарной системы с двумя степенями свободы весьма сложна и не поддается простому описанию. Однако склоны перевала потенциальной поверхности  $H_3$  между долинами реагентов и продуктов весьма круты. Поэтому при слабом колебательном возбуждении реагентов и невысокой относительной кинетической энергии движение локализовано в узкой полосе вблизи пути реакции  $L_T$ . Этот путь реакции определен на рис. 8.17 в масс-взвешенных координатах (угол между долинами реагентов и продуктов в этих координатах равен  $60^\circ$ ). Это обстоятельство позволяет надеяться на то, что качественные особенности динамики процесса можно понять в терминах одномерного движения вдоль пути реакции. При этом надо учесть, что движение в полосе вблизи  $L_T$  состоит из поступательного движения вдоль  $L_T$  и малых колебаний перпендикулярно  $L_T$ . В долинах реагентов и продуктов эти колебания переходят в колебания свободных молекул, а в области перевала они подобны симметричным валентным колебаниям стабильной молекулы (см. рис. 7.1).



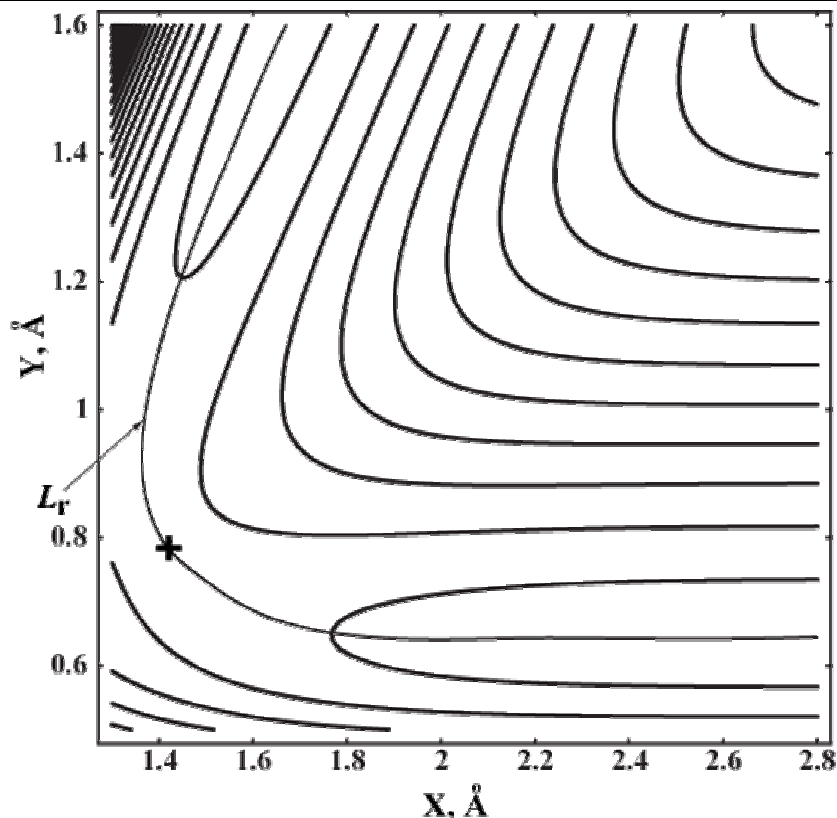


Рис. 8.17. Контурная карта потенциальной поверхности SLTH [17] для системы  $H_3$  в масс-взвешенных координатах. Угол между долинами реагентов и продуктов составляет  $60^\circ$

Отметим, что даже в седловой точке, где химические связи сильно разрыхлены и частота колебаний перпендикулярно  $L_r$  минимальна, она в случае системы  $H_3$  остается весьма высокой (см. Таблицу 7.2). При максвелловском распределении реагентов по скоростям вклад в реакцию вносят в основном столкновения, в которых энергия поступательного движения по координате реакции  $q_r$  в области перевала меньше и порядка характерной тепловой энергии  $k_B T$ . Поэтому поступательное движение вдоль  $L_r$  происходит сравнительно медленно и высокочастотное колебание перпендикулярно  $L_r$  успевает подстраиваться к изменяющемуся с изменением координаты реакции  $q_r$  полю сил.

Как уже отмечалось в *Разделе 6.3* в связи с адиабатической формулировкой квантового метода переходного состояния, эта ситуация аналогична описанной в *Главе 3* ситуации в двухатомной молекуле, где движение легких и быстрых электронов подстраивается к движению ядер. Так же как электроны в двухатомной молекуле, высокочастотное колебание перпендикулярно  $L_r$  создает дополнительный к профилю пути реакции  $U_{gr}(q_r)$  потенциал  $\varepsilon_v(q_r)$  для движения вдоль  $L_r$ . Функции  $\varepsilon_v(q_r)$  равны, очевидно, уровням энергии для движения по координате  $q_{vib}$ , перпендикулярной  $L_r$ , при фиксированном  $q_r$ . За нуль отсчета энергии при этом принимается  $U_{gr}(q_r)$ . В рассматриваемом здесь случае симметричной реакции

$$\varepsilon_v(q_r)|_{q_r \rightarrow \pm\infty} \rightarrow \varepsilon_{v,H_2}, \quad (37)$$

где  $\varepsilon_{v,H_2}$  – колебательная энергия свободной молекулы  $H_2$ , отвечающая колебательному квантовому числу  $v$  и отсчитываемая от минимума потенциальной энергии этой молекулы. При небольших отклонениях от  $L_r$  можно ограничиться квадратичным по  $q_{vib}$  потенциалом системы двух атомов при фиксированном  $q_r$ . В этом случае

$$\varepsilon(q_r) = \hbar\omega(q_r)\left(v + \frac{1}{2}\right), \quad \hbar\omega(q_r)|_{q_r \rightarrow \pm\infty} \rightarrow \hbar\omega_{H_2} = 12,57 \text{ ккал/моль}. \quad (38)$$

Таким образом, мы приходим к тому, что при исследовании реакции Н с Н<sub>2</sub> можно приближенно перейти от двумерного описания коллинеарной реакции к одномерному. Однако это одномерное движение происходит в поле нескольких колебательно-адиабатических потенциальных кривых

$$U_v(q_r) = U_{rp}(q_r) + \hbar\omega(q_r)\left(v + \frac{1}{2}\right). \quad (39)$$

На рис. 8.18 показаны колебательно-адиабатические потенциальные кривые коллинеарной системы Н<sub>3</sub>, рассчитанные по формуле (39) с использованием поверхности потенциальной энергии SLTH [17]. В первую очередь следует отметить, что U<sub>0</sub>(q<sub>r</sub>) имеет уплощенную по сравнению с профилем пути реакции вершину, а U<sub>1</sub>(q<sub>r</sub>) – даже потенциальную яму на вершине. Это можно понять, поскольку U<sub>v</sub>(q<sub>r</sub>) является суммой двух членов, один из которых (U<sub>rp</sub>(q<sub>r</sub>)) имеет максимум при q<sub>r</sub>=0, а другой (ħω(q<sub>r</sub>)(v + 1/2)) – минимум. Последнее обусловлено отмеченным выше максимальным разрыхлением химических связей в седловой точке.

Из рис. 8.18 видно, что при столкновении Н<sub>2</sub>(v=1) с Н возможны три различных неупругих процесса:

- 1) колебательно-адиабатическая реакция, дающая колебательно-возбужденную молекулу продукта (константа скорости k<sub>11</sub><sup>r</sup>);
- 2) колебательно-неадиабатическая реакция, дающая молекулу продукта в основном колебательном состоянии (константа скорости k<sub>10</sub><sup>r</sup>);
- 3) не сопровождающаяся химическим превращением колебательная дезактивация молекулы реагента (константа скорости k<sub>10</sub><sup>d</sup>).

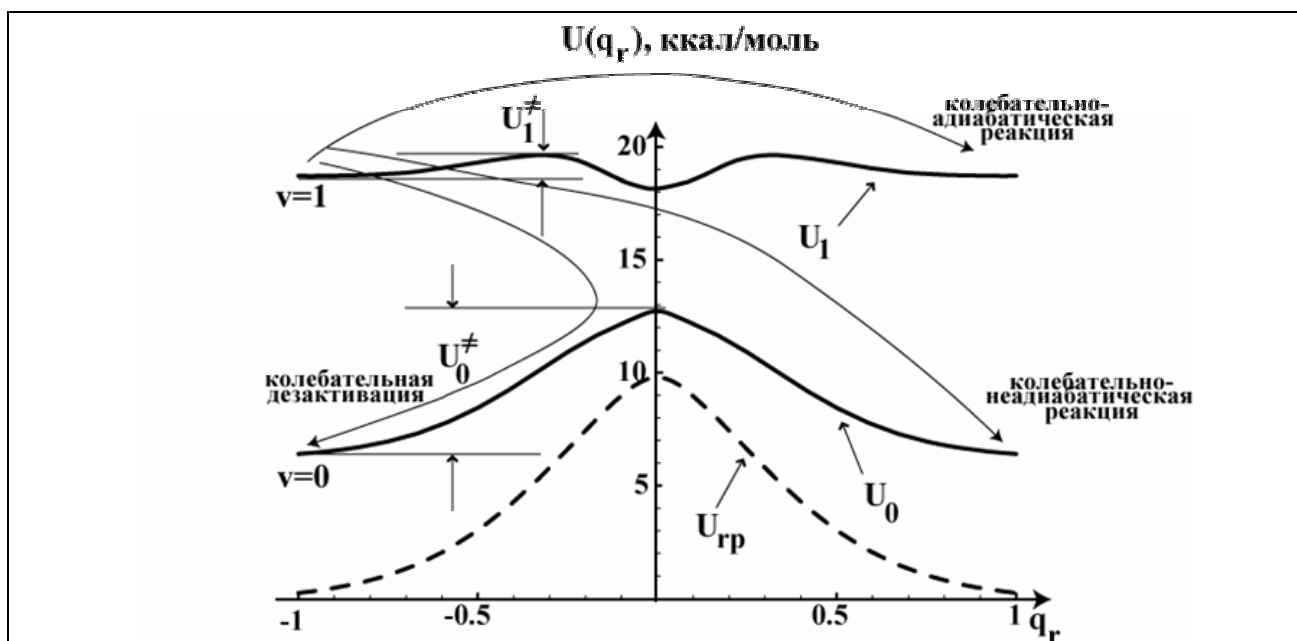


Рис. 8.18. Колебательно-адиабатические потенциальные кривые системы Н<sub>3</sub>, рассчитанные с использованием потенциальной поверхности SLTH [17]

В равновесных условиях при температурах ниже 1000 К колебательные состояния  $H_2$  с  $v > 0$  практически не заселены и поэтому термическая константа скорости  $k(T)$  практически совпадает с  $k_{00}(T)$ . Если бы колебательно-адиабатическая модель реакции была точной, то колебательно-неадиабатическая реакция и колебательная дезактивация вообще не имели бы места. Поэтому в таком случае соотношение констант скорости термической реакции и реакции с участием  $H_2(v=1)$  определялось бы просто разницей определенных на рис. 8.18 высот  $U_0^\ddagger = 6,4$  ккал/моль и  $U_1^\ddagger = 2,5$  ккал/моль колебательно-адиабатических потенциальных барьеров, т.е.

$$\frac{k_{11}^r(T)}{k(T)} \approx \exp\left(\frac{U_0^\ddagger - U_1^\ddagger}{k_B T}\right). \quad (40)$$

При 300 К это соотношение приводит к величине  $k_{11}^r/k \approx 700$ , что качественно согласуется с экспериментом.

Колебательно-адиабатическая модель реакции  $H_2(v=1)$  с  $H_2$  является довольно грубым приближением, и наряду с колебательно-адиабатической реакцией происходят и колебательная дезактивация, и колебательно-неадиабатическая реакция. Однако, как показывают квантовые динамические расчеты и эксперимент (см. [42]),  $k_{10}^r$  и  $k_{10}^d$  существенно меньше, чем  $k_{11}^r$ . Это подтверждает применимость колебательно-адиабатического приближения для описания (по крайней мере качественного) реакции  $H_2(v=1)$  с  $H_2$ .

Рассмотренный пример показывает, что в прямых термонейтральных реакциях в силу эффекта колебательной адиабатичности можно ожидать сравнительно малой эффективности колебательного возбуждения реагентов в ускорении реакции. Если требуется просто ускорить реакцию, то гораздо проще и эффективнее простой термический нагрев газа. Однако, если ставится, например, задача о разделении изотопов с помощью химической реакции, то здесь метод, основанный на ускорении реакции путем возбуждения колебаний лазерным излучением, является, пожалуй, наиболее эффективным. Он основан на том, что частоты колебаний при изотопном замещении изменяются. Поэтому можно так подобрать частоту лазерного излучения, чтобы возбуждались молекулы, содержащие только один из изотопов, а, следовательно, ускорить их реакцию и обогатить этим изотопом продукты.

### Задачи.

**Задача 8.1.** Воспользовавшись принципом детального равновесия (2.45) вывести соотношение (12) между  $k(T, v')$  и  $k^-(v', T)$ .

**Решение.** Константа скорости  $k^-(v', T)$  следующим образом выражается через микроскопические константы скорости  $k_{v'K', vK}^-(T)$  обратной эндотермической реакции  $AB(v', K') + C \rightarrow A + BC(v, K)$ :

$$k^-(v', T) = \sum_v \sum_{K K'} \frac{(2K'+1)}{F_{\text{rot}, AB}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{K'}}{k_B T}\right) k_{v'K', vK}^-(T).$$

С другой стороны в соответствии с (2.45)

$$k_{v'K', vK}^-(T) = \frac{2K+1}{2K'+1} \left(\frac{\mu}{\mu_{AB-C}}\right)^{3/2} \exp\left(\frac{\Delta U_0}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{\varepsilon_{v'} + \varepsilon_{K'} - \varepsilon_v - \varepsilon_K}{k_B T}\right) k_{vK, v'K'}(T).$$

Множитель  $\exp\left(\frac{\Delta U_0}{k_B T}\right)$  появился в этом выражении потому, что в (2.45) входят внутренние энергии реагентов и продуктов, отсчитываемые от общего нулевого уровня, а колебательно-вращательные энергии  $\varepsilon_v + \varepsilon_K$  и  $\varepsilon_{v'} + \varepsilon_{K'}$  отсчитываются соответственно от основных состояний BC и AB. Таким образом выражение для  $k^-(v', T)$  можно переписать в виде

$$k^-(v', T) = \left(\frac{\mu}{\mu_{AB-C}}\right)^{3/2} \exp\left(\frac{\Delta U_0 + \varepsilon_{v'}}{k_B T}\right) \frac{F_{rot,BC} F_{vib,BC}}{F_{rot,AB}} \sum_{K'} \sum_{vK} \frac{2K+1}{F_{rot,BC} F_{vib,BC}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{v'} + \varepsilon_K}{k_B T}\right) k_{vK, v'K'}(T) =$$

$$= \left(\frac{\mu}{\mu_{AB-C}}\right)^{3/2} \exp\left(\frac{\Delta U_0 + \varepsilon_{v'}}{k_B T}\right) \frac{F_{rot,BC} F_{vib,BC}}{F_{rot,AB}} k(T, v').$$

**Задача 8.2.** Вывести выражение (22) для ожидаемого при полном отсутствии информации о динамике процесса колебательного распределения  $P_0(f_{v'})$ .

**Решение.** В соответствии с проведенным в Разделе 8.2 обсуждением функция распределения  $P_0(f_{v'})$  пропорциональна интегралу от определенной формулой (21) величины  $dN(p', K', v')$  по всем  $p'$  и  $K'$  :

$$P_0(f_{v'}) = A \int_0^{\infty} dp' \int_0^{\infty} dK' p'^2 K' \delta(1 - f_{K'} - f_{t'} - f_{v'}).$$

Здесь  $A$  - некоторый коэффициент пропорциональности, который, в конечном счете, будет определен из условия нормировки, а

$$f_{t'} = \frac{\varepsilon_{t'}}{E_{rel}}, \quad f_{K'} = \frac{\varepsilon_{K'}}{E_{rel}}, \quad f_{v'} = \frac{\varepsilon_{v'}}{E_{rel}}$$

- доли полной выделившейся в результате реакции энергии  $E_{rel}$ , пошедшие на поступательные, вращательные и колебательную степени свободы продуктов. Вспомним, что

$$\varepsilon_{t'} = \frac{p'^2}{2\mu_{AB-C}}; \quad \varepsilon_{K'} = \frac{\hbar^2 K'^2}{2\mu_{AB} R_{e,AB}^2},$$

где  $\mu_{AB}$  и  $R_{e,AB}$  - приведенная масса и равновесное расстояние для молекулы AB. Поэтому

$$p'^2 dp' = a \sqrt{\varepsilon_{t'}} d\varepsilon_{t'} = a' \sqrt{f_{t'}} df_{t'}; \quad K' dK' = b d\varepsilon_{K'} = b' df_{K'},$$

где  $a, a', b, b'$  – несущественные для дальнейшего постоянные. Учитывая последние соотношения интегральное выражение для  $P_0(f_{v'})$  можно переписать в виде:

$$P_0(f_{v'}) = A' \int_0^{\infty} df_{t'} \int_0^{\infty} df_{K'} \sqrt{f_{t'}} \delta(1 - f_{v'} - f_{K'} - f_{t'}) = A' \int_0^{\infty} df_{t'} \sqrt{f_{t'}} \Theta(1 - f_{v'} - f_{t'}) = B(1 - f_{v'})^{3/2},$$

где  $A'$  и  $B$  – постоянные. При переходе от двойного интеграла к однократному было использовано известное свойство  $\delta$ -функции:

$$\int_0^{\infty} \delta(y-x) dy = \Theta(x),$$

где  $\Theta(x)$  – ступенчатая функция, определенная формулой (2.37). Из условия нормировки  $P_0(f_{v'})$  на единицу получим, что

$$B = \left[ \frac{f_{v',\max}}{\sum_0^{f_{v',\max}} (1 - f_{v'})^{3/2}} \right]^{-1},$$

где  $f_{v',\max}$  – максимальное меньшее единицы значение  $f_{v'}$ . Если  $E_{\text{rel}} \gg \hbar\omega_{e,AB}$  ( $\omega_{e,AB}$  – частота колебаний АВ), то  $\sum_0^{f_{v',\max}} (1 - f_{v'})^{3/2}$  можно приближенно заменить на  $\int_0^1 (1 - f_{v'})^{3/2} df_{v'} = 2/5$ . В результате получаем окончательно

$$P_0(f_{v'}) = \frac{5}{2} (1 - f_{v'})^{3/2}.$$

**Задача 8.3.** Определить, воспользовавшись следующим из принципа детального равновесия соотношением (12) и линейной аппроксимацией неожиданности колебательного распределения продуктов экзотермических реакций, роль динамических эффектов в промотировании эндотермических реакций  $\text{H} + \text{HF} \rightarrow \text{H}_2 + \text{F}$  и  $\text{CO} + \text{S} \rightarrow \text{O} + \text{CS}$  при 300 К.

**Решение.** Скорость эндотермической реакции  $\text{AB}(v') + \text{C} \rightarrow \text{A} + \text{BC}$  из определенного колебательного состояния АВ во все доступные состояния продуктов характеризуется константой скорости  $k^-(v', T)$ . Воспользовавшись связью (12) между  $k^-(v', T)$  и  $k(T, v')$  – константой скорости экзотермической реакции в определенные колебательные состояния продукта АВ, а также выражениями (14), (25), получим :

$$k^-(v', T) = k(T) \left( \frac{\mu}{\mu_{\text{AB-C}}} \right)^{3/2} \frac{F_{\text{rot,BC}} F_{\text{vib,BC}}}{F_{\text{rot,AB}}} \cdot \exp \left[ \frac{\Delta U_0}{k_B T} - I_0(T) \right] P_0(f_{v'}) \cdot \exp \left[ \frac{\varepsilon_{v'} \alpha_{v'}(T)}{k_B T} \right],$$

где

$$\alpha_{v'}(T) = 1 - \frac{\lambda_{v'}(T) k_B T}{E_{\text{rel}}}.$$

Именно величиной  $\alpha_{v'}(T)$  определяется ускорение эндотермической реакции при колебательном возбуждении молекулы реагента. В литературе величину  $\alpha_{v'}(T)$  называют эффективностью использования колебательной энергии. Однако, в рассматриваемом здесь случае сильно эндотермической реакции, для которой  $\lambda_{v'}(T) < 0$ , эффективность  $\alpha_{v'}(T) > 1$ , что противоречит интуитивному смыслу такого названия. Воспользовавшись данными из Табл. 8.1 получим, что при 300К для реакции  $\text{H} + \text{HF} \rightarrow \text{H}_2 + \text{F}$  величина  $\alpha_{v'} = 1.12$ , а для реакции  $\text{CO} + \text{S} \rightarrow \text{O} + \text{CS}$  величина  $\alpha_{v'} = 1.07$ . Такое малое отличие  $\alpha_{v'}$  от единицы показывает, что динамические эффекты весьма ярко проявляются в прямой экзотермической реакции, но весьма слабо сказываются на роли колебательной энергии в промотировании обратной эндотермической реакции.

## Глава 9. Статистическая теория бимолекулярных реакций, идущих через промежуточный комплекс

### 9.1. Концепция промежуточного комплекса

Предыдущие четыре главы были посвящены прямым бимолекулярным реакциям. Для этих реакций характерно наличие единственного потенциального барьера на профиле пути реакции  $U_{\text{пр}}(q_{\text{r}})$ . Типичными реакциями такого типа являются детально обсуждавшиеся реакции  $\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$  и  $\text{F} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HF} + \text{H}$ , чьи  $U_{\text{пр}}(q_{\text{r}})$  показаны на рис. 4.13, 4.14. Таким видом  $U_{\text{пр}}(q_{\text{r}})$  обусловлено важнейшее динамическое свойство прямых реакций, рассматриваемых в рамках классической механики. Траектория изображающей точки системы, пересекая со стороны реагентов критическую поверхность, разделяющую долины реагентов и продуктов, в подавляющем большинстве случаев обратно в долину продуктов не возвращается. Именно этим фактом, как следует из обсуждения в Главе 5, и обусловлен, в конечном счете, успех метода переходного состояния.

Есть, однако, очень много реакций, на профиле пути которых имеется глубокая потенциальная яма, отвечающая стабильной молекуле. Характерные примеры реакций такого типа представляют реакции  $\text{H} + \text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{Cl}$ ,  $\text{H} + \text{NF}_2 \rightarrow \text{HF} + \text{NF}$  и  $\text{F} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{H} + \text{C}_2\text{H}_3\text{F}$ , качественный вид профилей, пути которых был определен в Главе 4 (см. рис. 4.15–4.17). В этих реакциях стабильными "промежуточными" молекулами (в настоящем контексте их обычно называют промежуточными комплексами) являются молекулы  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{HNF}_2$  и  $\text{C}_2\text{H}_4\text{F}$ . Динамика подобных идущих через промежуточный комплекс реакций представляется гораздо более сложной, чем динамики прямых реакций. Однако и здесь оказывается возможным, основываясь на современных представлениях об особенностях динамики систем с сильно связанными степенями свободы, развить достаточно простую теорию, позволяющую дать интерпретацию широкой совокупности экспериментальных данных. Краткому обсуждению этой теории и посвящена настоящая глава.

Итак, пусть реакция  $\text{X} + \text{Y} \rightarrow \text{Z} + \text{W}$  имеет профиль пути, схематически изображенный на рис.9.1. Наличие потенциальной ямы означает, что в данном случае между долинами реагентов и продуктов есть две седловые точки, с которыми по теории переходного состояния можно ассоциировать два переходных комплекса –  $\text{C}_-^{\ddagger}$  на входе в яму со стороны долины реагентов и  $\text{C}_+^{\ddagger}$  на выходе из ямы в долину продуктов. Если нет потенциального барьера, то положение переходного комплекса можно определить в рамках вариационной теории переходного состояния (см. *Разделы 5.2, 6.3*). Между двумя потенциальными барьерами расположена потенциальная яма, отвечающая промежуточному комплексу  $\text{C}$ . Для простейшей коллинеарной реакции атома с двухатомной молекулой, идущей через промежуточный комплекс, соответствующая изображенному на рис. 9.1 профилю пути реакции контурная карта поверхности потенциальной энергии имеет качественный вид, показанный на рис. 9.2.

Поскольку в подобной реакции при переходе от реагентов к продуктам система атомов проходит конфигурации, отвечающие реальной стабильной молекуле – промежуточному комплексу  $\text{C}$ , то с химической точки зрения такую реакцию естественно представить в виде двух последовательных реакций:



Обозначение  $\text{C}^*$  отражает тот факт, что при переходе из долины реагентов в долину продуктов система попадает в сильно колебательно возбужденные состояния молекулы  $\text{C}$ . Сильное колебательное возбуждение промежуточного комплекса обусловлено тем, что, как видно из рис.9.1, для того, чтобы произошла реакция, отсчитываемая от основного состояния  $\text{C}$  полная энергия  $E$  реагентов  $\text{X} + \text{Y}$  (а, следовательно, и промежуточного комплекса) должна быть

(в пренебрежении туннелированием) не ниже энергии распада (ее называют также пороговой энергией)  $E_-^\ddagger$  этого комплекса на реагенты.

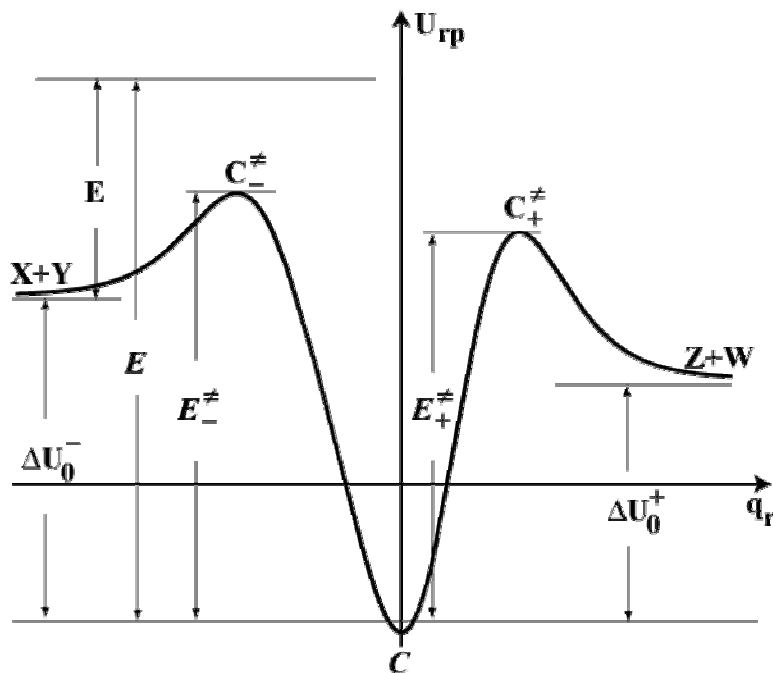


Рис. 9.1. Схематический профиль пути реакции  $X+Y \rightarrow Z+W$ , идущей через промежуточный комплекс  $C$  при полной энергии  $E$ , отсчитываемой от основного состояния реагентов ( $E$  – полная энергия системы, отсчитываемая от основного состояния  $C$ )

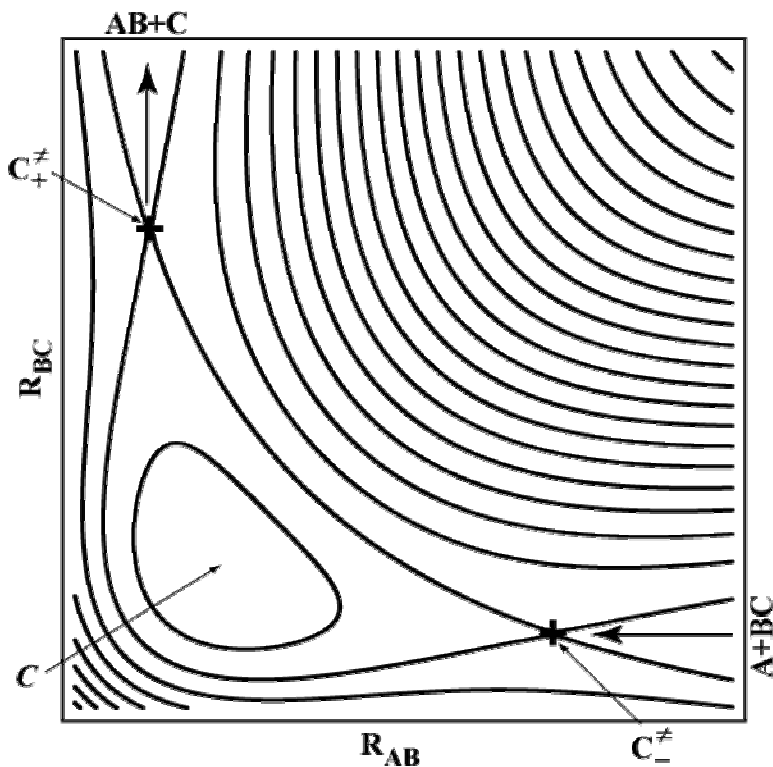


Рис. 9.2. Качественный вид контурной карты поверхности потенциальной энергии для реакции  $A+BC \rightarrow AB+C$ , идущей через промежуточный комплекс  $C = ABC$

Здесь и лежит основное динамическое отличие рассматриваемых в этой главе реакций от прямых реакций. В прямых реакциях в области седловой точки при энергиях, не слишком сильно превышающих высоту потенциального барьера, отвечающая координате реакции степень свободы практически не связана с остальными степенями свободы. При этом сразу же после прохождения седла происходит разлет продуктов и появляющаяся в области разлета сильная связь координаты реакции с другими степенями свободы приводит только к процессам перераспределения энергии между различными степенями свободы продуктов, но не к возвращению системы обратно в долину реагентов (см. Главы 5, 6, особенно *Раздел 6.3*). При наличии же промежуточного комплекса система после прохождения первой седловой области попадает в область сильно колебательно возбужденного промежуточного комплекса. Здесь разлета продуктов не происходит и возникающая сильная связь координаты реакции с другими степенями свободы может приводить к возвращению системы обратно в долину реагентов.

На первый взгляд задача неимоверно усложняется. Однако еще в тридцатые годы Л.С.Кассель (*L.S.Kassel, 1930*) в связи с теорией мономолекулярных реакций и Н.Бор (*N.Bohr, 1936*) в связи с теорией ядерных реакций высказали предположение, что в системе нескольких сильно взаимодействующих частиц происходит быстрый обмен энергией между различными степенями свободы и для описания поведения такой системы можно использовать стандартные методы статистической физики.

В рассматриваемом здесь случае молекулярных столкновений, где, как неоднократно отмечалось ранее, движение ядер неплохо описывается в рамках классической механики, это предположение можно детализировать. Именно, после прохождения седловой области  $S_{\pm}^{\ddagger}$  на входе в промежуточный комплекс происходит быстрое "забывание" всех определяющих траекторию изображающей точки начальных условий в долине реагентов, кроме сохраняющихся полной энергии  $E$  и полного углового момента  $\vec{J}$ . Термин "забывание" здесь надо понимать в том смысле, что за сравнительно короткое время траектории системы, отвечающие очень мало различающимся начальным условиям (при заданных  $E$  и  $\vec{J}$ ), за некоторое небольшое время  $\tau_{st}$  (его называют временем стохастизации) далеко уходят друг от друга. Многочисленные расчеты внутримолекулярной динамики с использованием реалистичных потенциальных поверхностей показывают, что  $\tau_{st}$  имеет величину порядка  $10^{-12}$  с. Затем траектории, прежде чем уйти в долины реагентов или продуктов, практически плотно покрывают всю доступную при заданных  $E$  и  $\vec{J}$  часть фазового пространства промежуточного комплекса. Это означает, что энергия за время  $\tau_{st}$  уходит с координаты реакции на другие степени свободы и должно пройти некоторое время  $\tau_{*+}$  (или  $\tau_{*-}$ ) прежде, чем на координате реакции в области  $S_{+}^{\ddagger}$  (или  $S_{-}^{\ddagger}$ ) снова соберется энергия, достаточная для преодоления потенциального барьера и выхода в долину продуктов (или реагентов). Время  $\tau_{*+}$  (или  $\tau_{*-}$ ) называют временем жизни промежуточного комплекса по отношению к распаду на продукты (или реагенты). Величины  $k^{+} = 1/\tau_{*+}$  и  $k^{-} = 1/\tau_{*-}$  есть не что иное, как константы скорости распада промежуточного комплекса на продукты или реагенты. Как будет показано ниже в этой главе, времена жизни промежуточного комплекса определяются прежде всего числом его степеней свободы и могут достигать очень больших с микроскопической точки зрения значений. По крайней мере, всегда, если имеет место описанная здесь динамическая картина,  $\tau_{*+}$ ,  $\tau_{*-} \gg \tau_{st}$ . Именно поэтому часто говорят не просто о промежуточном комплексе, а о долгоживущем промежуточном комплексе.

Поскольку независимо от условий на входе в промежуточный комплекс (кроме условия сохранения  $E$  и  $\vec{J}$ ) траектории практически одинаковым образом заполняют все доступное фазовое пространство этого комплекса, можно отвлечься от деталей динамики и описывать



состояние промежуточного комплекса статистически. Соответствующее статистическое распределение отвечает равновероятности нахождения системы в любом малом элементе гиперповерхности в фазовом пространстве промежуточного комплекса, определяемой заданными  $E$  и  $\vec{J}$ . В статистической механике такое распределение называют микроканоническим (в отличие от канонического максвелл-больцмановского распределения, которое характеризуется температурой системы), подробнее по этому поводу см. [29, 30]. При этом  $k^+$  (или  $k^-$ ) определяется вероятностью статистической флуктуации, приводящей к концентрации достаточной энергии на координате реакции в области  $C_+^\ddagger$  (или  $C_-^\ddagger$ ) при направлении движения изображающей точки в сторону продуктов (реагентов). Очевидно, что эти вероятности, а, следовательно, и  $k^+$  и  $k^-$  зависят только от полной энергии и углового момента реагентов, образовавших промежуточный комплекс, а также от его структуры и структуры переходных комплексов  $C_+^\ddagger$  и  $C_-^\ddagger$ . Но такая ситуация полностью аналогична той, которая имела место в окрестности седловой точки в прямой реакции. Поэтому с той же точностью метод переходного состояния может быть применен и для расчета констант скорости распада промежуточного комплекса на реагенты и продукты. Разница будет состоять только в том, что вместо канонического распределения, которое использовалось в Главах 5, 6, здесь надо рассматривать микроканоническое распределение. Из проведенного здесь качественного обсуждения ясно видна разница между понятиями переходного комплекса и долгоживущего промежуточного комплекса. В отличие от первого, второй представляет из себя вполне физически реальное образование, которое, в силу его большого времени жизни можно сравнительно легко зарегистрировать экспериментально.

Прежде чем переходить к выводу базирующихся на высказанных выше соображениях формул для сечений и констант скорости, идущих через промежуточный комплекс бимолекулярных реакций, кратко остановимся на вопросе о том, в какой степени обосновано представление о статистическом перераспределении энергии в сильно колебательно возбужденной молекуле. Высказанные предположения о характере движения в такой молекуле весьма близки к эргодической гипотезе в статистической механике. В этой гипотезе постулируется (см. подробнее [29, 30]), что за достаточно большое время траектория системы побывает вблизи любой доступной по законам сохранения точке фазового пространства. Однако в статистической механике эргодическая гипотеза выдвигается для систем, состоящих из макроскопического ( $\sim 10^{23}$ ) числа частиц. В статистической теории реакций часто приходится иметь дело с системами всего с несколькими степенями свободы. Поэтому, несмотря на серьезные успехи этой теории, лежащее в ее основе предположение долгие годы могло рассматриваться только как более или менее правдоподобная гипотеза.

Прорыв, позволивший дать достаточно строгое динамическое обоснование статистической теории химических реакций произошел в совершенно другой области науки – астрофизике. При численном исследовании траекторий динамической системы всего с двумя степенями свободы, моделирующей движение звезды в среднем поле галактики, (*M. Henon, C. Heiles, 1963*) было обнаружено, что при достаточно высоких энергиях траектория изображающей точки практически при всех начальных условиях "забывает" их как раз в том смысле, как было описано выше.

Модель Хенона – Хейлеса отвечает двум связанным кубическим по смещениям взаимодействию гармоническим осцилляторам с одинаковыми частотами и массами. В безразмерных переменных функция Гамильтона  $H_{HH}(x, y, p_x, p_y)$  модели Хенона – Хейлеса ( $x, y$  – координаты осцилляторов,  $p_x, p_y$  – сопряженные им импульсы) имеет вид:

$$H_{HH}(x, y, p_x, p_y) = \frac{1}{2} (p_x^2 + p_y^2) + \frac{1}{2} (x^2 + y^2) + x^2 y - \frac{1}{3} y^3. \quad (2)$$

Соответствующие уравнения движения имеют следующий весьма простой на первый взгляд вид:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= p_x, \quad \frac{dy}{dt} = p_y, \\ \frac{dp_x}{dt} &= \frac{d^2x}{dt^2} = -x - 2xy, \quad \frac{dp_y}{dt} = \frac{d^2y}{dt^2} = -y - x^2 + y^2. \end{aligned} \quad (3)$$

При низких полных энергиях ( $E < 1/8$ ) соответствующие траектории имеют регулярный квазипериодический характер, отвечающий привычной картине молекулярных колебаний вблизи положения равновесия, возмущенных слабым ангармоническим взаимодействием. При повышении полной энергии амплитуды колебаний, а, следовательно, и ангармоническая связь между ними, растут. При  $E = 1/8$  эта ангармоническая связь приводит к качественному изменению характера движения – появляются траектории стохастического типа, практически полностью заполняющие все доступное фазовое пространство. При дальнейшем росте  $E$  такой характер приобретают практически все траектории. Типичные траектории в конфигурационном пространстве при  $E < 1/8$  и  $E > 1/8$  показаны на рис. 9.3 и 9.4. Доступная по закону сохранения энергии область конфигурационного пространства  $\Omega_E$  ограничена замкнутой кривой  $L_E$ , которая определяется уравнением  $\frac{1}{2}(x^2 + y^2) + x^2 y - \frac{1}{3}y^3 = E$ . Видно, что регулярная квазипериодическая траектория не попадает в большую часть этой области. Стохастическая траектория, в соответствии с основным постулатом статистической теории, достаточно плотно покрывает всю область  $\Omega_E$ .

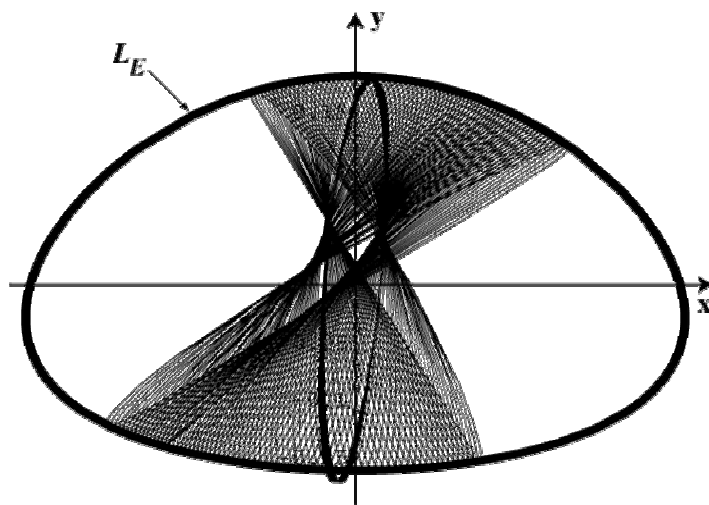


Рис. 9.3. Типичная траектория системы Хенона–Хейлеса в конфигурационном пространстве при низких энергиях, где имеет место регулярное движение. Траектория рассчитана при движении полной энергии  $E=0.0144$  и начальных условиях  $x(0)=y(0)=0$ ,  $p_x(0)=p_y(0)=0.12$  на интервале времени от 0 до 500 (примерно 80 периодов колебаний невозмущенного гармонического осциллятора с равной единице частотой)

За последние тридцать лет возможность стохастического поведения систем с небольшим числом степеней свободы получила обоснование, базирующееся не только на результатах численных расчетов типа показанных на рис. 9.3, 9.4, но и на качественных физических моделях и строгих математических теоремах. Огромную роль в этом сыграли такие отечественные ученые как А.Н.Колмогоров, Б.В.Чириков, В.И.Арнольд и Я.Г.Синай. Интересующиеся этими, одними из наиболее интересных в современной физике и математике, проблемами, могут найти достаточно доступное и подробное изложение в книге [44].



Рис. 9.4. Типичная траектория системы Хенона – Хейлеса в конфигурационном пространстве при высоких энергиях, где имеет место стохастическое движение. Траектория рассчитана при полной энергии  $E=0.16$  и начальных условиях  $x(0)=y(0)=0$ ,  $p_x(0)=p_y(0)=0.4$  на интервале времени от 0 до 500 (примерно 80 периодов колебаний невозмущенного гармонического осциллятора с равной единице частотой)

## 9.2. Сечения и константы скорости бимолекулярных реакций, идущих через промежуточный комплекс

Статистическая теория бимолекулярных химических реакций, базирующаяся на описанных в предыдущем разделе идеях, полностью аналогична модели составного ядра (*N.Bohr, 1936*), которая была детально разработана применительно к процессам деления ядер Дж.А. Уилером (*J.A.Wheeler, 1940*). Однако она была развита только к концу шестидесятых годов (*E.E.Никитин, J.C.Light, 1967*). Вообще говоря, в рамках этой теории можно получить выражения для самых детальных характеристик скорости реакции – дифференциальных сечений  $q_{ab,cd}(\theta, \varphi, \varepsilon_t)$  (см. (2.18)), не усредненных по вырожденным состояниям реагентов и не просуммированных по вырожденным состояниям продуктов. К сожалению, довести аналитические расчеты таких детальных характеристик до конца удастся только для простейших моделей распада промежуточного комплекса, которые не учитывают переходов между внутренними состояниями реагентов в процессе сближения и продуктов в процессе разлета. Для реальных поверхностей потенциальной энергии необходимо явно рассматривать динамику таких переходов.

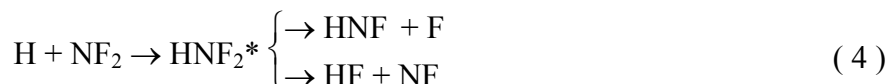
Мы здесь рассмотрим более простую задачу – расчет термических констант скорости реакций, идущих через промежуточный комплекс. В этом случае, как и в случае термических прямых реакций, удастся, воспользовавшись идеями метода переходного состояния при рассмотрении процессов образования и распада комплекса, получить сравнительно простые явные выражения для искомых величин.

Относительное движение молекул при термических энергиях имеет классический характер. Поэтому при больших расстояниях между молекулами, где еще не происходит обмена энергией между поступательными и внутренними степенями свободы, можно ввести траекторию их относительного движения, которая определяется энергией относительного движения  $\varepsilon_t$  и прицельным параметром  $b$ . Эти величины задают абсолютную величину углового

момента относительного движения  $\mathcal{L} = \frac{\sqrt{2\mu\varepsilon_t}b}{\hbar}$  (см. (2.3)), которая может принимать непрерывные значения. При определяющих сечение реакции прицельных параметрах порядка газокинетического радиуса столкновения  $\mathcal{L} \gg 1$ . При этом абсолютная величина  $J$  полного углового момента системы сталкивающихся молекул также велика и может считаться непре-

рывной переменной. Отметим, что далее здесь угловые моменты измеряются в единицах постоянной Планка  $\hbar$  и считаются безразмерными (см. Предисловие).

Всюду ниже для простоты будем предполагать, что при столкновении молекул X и Y возможен единственный канал химического превращения с образованием молекул Z и W. В принципе не так уж редко встречаются идущие через промежуточный комплекс реакции, в которых возможно несколько различных каналов химического превращения, например



Как будет ясно из последующего изложения, в статистической теории наличие нескольких каналов химического превращения может быть учтено.

Итак, пусть реагенты X(i) и Y(j) (i и j - наборы квантовых чисел, характеризующие отсчитываемые от соответствующих основных состояний энергетические уровни  $\epsilon_i$  и  $\epsilon_j$ , подробнее см. *Раздел.2.2*) имеют кинетическую энергию относительного движения  $\epsilon_t$  и сближаются друг с другом по траекториям в тонкой трубке с радиусом (прицельными параметром) в малом интервале  $b \div b+db$  (см. рис. 9.5). Тогда, учитывая обсуждавшуюся в *Разделе 9.1* независимость процессов образования и распада промежуточного комплекса вклад  $d\sigma_{ij,lm}(\epsilon_t, b, J)$  указанных траекторий в сечение реакции, идущей через образование промежуточного комплекса  $C^*(E, J)$  с определенными полной энергией E и абсолютной величиной углового момента в интервале  $J \div J+dJ$ , можно представить в виде (сравни с (2.46)):

$$d\sigma_{ij,lm}(\epsilon_t, b, J) = 2\pi b db \times P_{ij}^{(c)}(b, \epsilon_t, J) dJ \times P_{lm}^+(E, J). \quad (5)$$

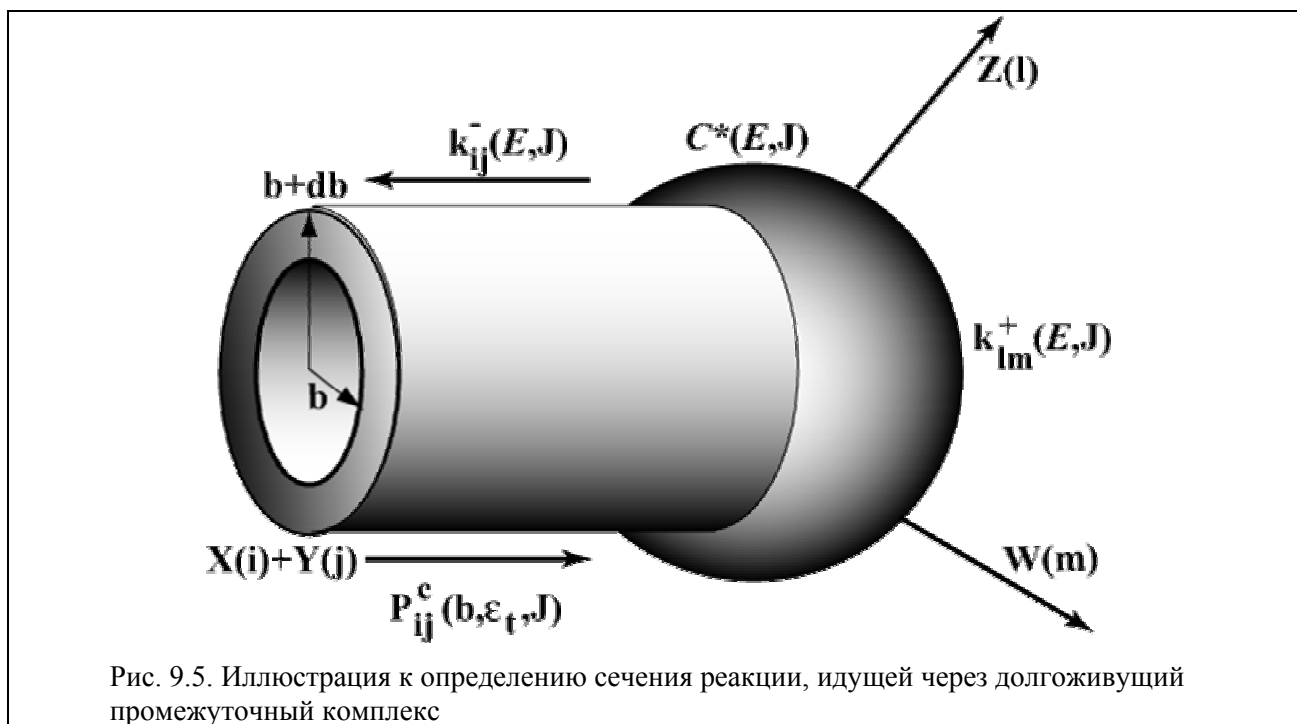
Здесь  $P_{ij}^{(c)}(b, \epsilon_t, J) dJ$  – вероятность образования промежуточного комплекса с энергией (см. рис. 9.1)

$$E = E + \Delta U_0^- = \epsilon_i + \epsilon_j + \epsilon_t + \Delta U_0^-, \quad (6)$$

где E, как и в *Разделе 2.2*, полная энергия системы, отсчитываемая от основного состояния реагентов (см. (2.34), (2.44)), и абсолютной величиной углового момента в интервале  $J \div J+dJ$ , а  $P_{lm}^+(E, J)$  – вероятность распада  $C^*(E, J)$  с образованием Z(l) и W(m). Здесь следует подчеркнуть, что вероятности  $P_{ij}^{(c)}(b, \epsilon_t, J) dJ$  и  $P_{lm}^+(E, J)$  зависят от абсолютной величины полного углового момента системы, потому что рассматриваются сечения, усредненные по ориентациям угловых моментов молекул-реагентов и просуммированные по ориентациям угловых моментов молекул-продуктов.

Очевидно, что

$$P_{lm}^+(E, J) = \frac{k_{lm}^+(E, J)}{\sum_{i'j'} k_{i'j'}^-(E, J) + \sum_{l'm'} k_{l'm'}^+(E, J)}, \quad (7)$$



где  $k_{lm}^+(E,J)$  ( $k_{l'm'}^+(E,J)$ ) и  $k_{ij}^-(E,J)$  – константы скорости ( $s^{-1}$ ) распада  $C^*(E,J)$  соответственно на продукты  $Z(l) + W(m)$  ( $Z(l') + W(m')$ ) и обратно на реагенты  $X(i) + Y(j)$ , а суммирования проводятся по всем состояниям реагентов и продуктов. Для дальнейшего удобно ввести величины (в литературе их называют, в отличие от термических, микроканоническими или микроскопическими константами скорости)

$$k^-(E,J) = \sum_{ij'} k_{ij'}^-(E,J) \tag{8}$$

и

$$k^+(E,J) = \sum_{l'm'} k_{l'm'}^+(E,J), \tag{9}$$

равные полным константам скорости распада  $C^*(E,J)$  с образованием реагентов во всех возможных квантовых состояниях и продуктов во всех возможных квантовых состояниях. Полное сечение реакции, которое получается путем интегрирования  $d\sigma_{ij,lm}(\epsilon_t, b, J)$  по  $dbdJ$ , можно представить в виде

$$\sigma_{ij,lm}(\epsilon_t) = \int_0^\infty \delta\sigma_{ij}^{(c)}(\epsilon_t, J) \frac{k_{lm}^+(E,J)}{k^-(E,J) + k^+(E,J)} dJ, \tag{10}$$

где

$$\delta\sigma_{ij}^{(c)}(\epsilon_t, J) = 2\pi \int_0^\infty b db P_{ij}^{(c)}(b, \epsilon_t, J). \tag{11}$$

Величина  $\delta\sigma_{ij}^{(c)}$  есть полное сечение образования промежуточного комплекса с энергией  $E$  и угловым моментом  $J$ .

Формула (10) включает все возможные упрощения, обусловленные "забыванием" условий образования промежуточного комплекса. Она позволяет рассчитать сечение реакции из определенных квантовых состояний реагентов в определенные квантовые состояния продуктов, если известны константы скорости распада  $C^*(E, J)$  с образованием продуктов в определенных квантовых состояниях и сечения образования комплекса из реагентов в определенных квантовых состояниях. Однако, как отмечалось в начале этого раздела, фактические расчеты такого типа требуют либо слишком сильных упрощающих предположений о взаимодействиях сближающихся реагентов и разлетающихся продуктов, либо явного анализа процессов обмена энергии на этих стадиях. Однако в соответствии с принципом статистической адиабатичности Р. А. Маркуса (см. *Раздел 6.3*) можно надеяться, что эти эффекты можно не учитывать, если мы интересуемся только термической константой скорости реакции  $k_r(T)$ .

Воспользовавшись представлением (2.38) для  $k_r(T)$  и формулой (10) для  $\sigma_{ij,lm}(\epsilon_t)$  получим

$$k_r(T) = \int_0^\infty \delta k^+(T, J) dJ, \quad (12)$$

где

$$\delta k^+(T, J) = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi\mu}} \frac{1}{F_{int,X} F_{int,Y}} \times \int_0^\infty \langle \delta\sigma^{(c)}(E, J) \rangle \frac{k^+(E + \Delta U_0^-, J)}{k^-(E + \Delta U_0^-, J) + k^+(E + \Delta U_0^-, J)} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \frac{\langle \mathcal{E}(E) \rangle dE}{(k_B T)^2}, \quad (13)$$

$$\langle \delta\sigma^{(c)}(E, J) \rangle = \frac{1}{\langle \mathcal{E}(E) \rangle} \sum_{ij} g_i g_j (E - \epsilon_i - \epsilon_j) \delta\sigma_{ij}^{(c)}(E - \epsilon_i - \epsilon_j, J), \quad (14)$$

а  $\langle \mathcal{E}(E) \rangle$  дается формулой (2.36).

Расчет микроканонических констант скорости распада  $C^*(E, J)$  методом переходного состояния будет обсуждаться в следующем разделе. Здесь же мы отметим следующее. Как показывают многочисленные исследования (см. [6, 45–47]), наиболее сложным технически и требующим (особенно в случае, если обратный распаду процесс образования промежуточного комплекса не требует преодоления потенциального барьера) довольно детальной информации о поверхности потенциальной энергии является учет закона сохранения полного углового момента. Именно этим законом сохранения определяется зависимость микроканонических констант скорости распада промежуточного комплекса от  $J$ . Однако, как показывают многочисленные расчеты, в случае реакций с участием многоатомных молекул эта зависимость весьма слаба. Практически все качественные особенности термических реакций, идущих через промежуточный комплекс можно описать (а часто и получить вполне удовлетворительные количественные результаты) считая, что  $k^+$  и  $k^-$  зависят только от  $E$  ( $k^+ = k^+(E)$ ,  $k^- = k^-(E)$ ). Это предположение, которое будет использоваться во всем дальнейшем изложении, приводит к тому, что выражение для  $k_r(T)$  упрощается и принимает вид:

$$k_r(T) = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi\mu}} \frac{1}{F_{int,X} F_{int,Y}} \times \int_0^\infty \langle \sigma^{(c)}(E) \rangle \frac{k^+(E + \Delta U_0^-)}{k^-(E + \Delta U_0^-) + k^+(E + \Delta U_0^-)} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \frac{\langle \mathcal{E}(E) \rangle dE}{(k_B T)^2}, \quad (15)$$

где

$$\langle \sigma^{(c)}(E) \rangle = \int_0^\infty \langle \delta \sigma^{(c)}(E, J) \rangle dJ. \quad (16)$$

Отметим, что формулы (12)–(14) получены при неявном предположении, что идущая через промежуточный комплекс реакция происходит так же, как и прямая реакция – в результате столкновения двух молекул X и Y. Однако теперь время контакта двух реагирующих молекул равно времени жизни промежуточного комплекса  $\tau^* = \frac{1}{k^+ + k^-}$ . Это время может быть весьма велико (см. ниже рис. 9.7–9.9). По крайней мере, само представление о промежуточном комплексе, в котором "забыты" все условия его образования (кроме E и J), имеет смысл, если  $\tau^* \gg \tau_{st}$  ( $\tau_{st}$  – время "размазывания" энергии по всем степеням свободы). Но уже  $\tau_{st}$ , определяемое ангармонической связью между различными гармоническими колебательными модами  $C^*$ , значительно превышает характерный (порядка  $10^{-13}$ – $10^{-14}$ ) период молекулярных колебаний, а, следовательно, и характерное ( $\sim 10^{-13}$  с) время протекания прямой реакции. Поэтому прежде, чем распасться,  $C^*$  может успеть столкнуться с другими молекулами газа. При этом происходит дезактивация богатого энергией комплекса  $C^*$ , что существенно влияет на всю динамику процесса химического превращения.

Таким образом, при достаточно высоких давлениях идущие через промежуточный комплекс реакции нельзя считать чисто бимолекулярными. Это обстоятельство заметно усложняет рассмотрение таких реакций. Оказывается, однако, что основные эффекты столкновений  $C^*$  с молекулами газа можно, по крайней мере, качественно, описать в рамках так называемой модели сильных столкновений (*F.A.Lindemann, 1922*), которая позволяет получить замкнутое выражение для константы скорости реакции. Эта модель состоит в том, что при каждом эффективном с точки зрения обмена энергией столкновении  $C^*$  с другими молекулами газа происходит дезактивация  $C^*$  с образованием имеющей больцмановское распределение по внутренним степеням свободы стабильной молекулы C. При таком предположении дезактивация  $C^*$  может рассматриваться как еще один, кроме распада на продукты и обратно на реагенты, канал химического превращения – образование стабильной молекулы C. Этому каналу соответствует константа скорости  $\Omega_c$ , равная обратному времени между эффективными с точки зрения обмена энергией столкновениями  $C^*$  с молекулами газа. Со-

ответственно  $\frac{k^+(E + \Delta U_0^-)}{k^-(E + \Delta U_0^-) + k^+(E + \Delta U_0^-)}$  в подынтегральном выражении в (15) следует заметить на  $\frac{k^+(E + \Delta U_0^-)}{k^-(E + \Delta U_0^-) + k^+(E + \Delta U_0^-) + \Omega_c}$ .

Частота столкновений  $\Omega_c$  пропорциональна полной плотности  $n$  молекул в газе (или полному давлению газа  $p$ ). В экспериментах довольно часто бывает, что реакция исследуется в условиях, когда реагенты составляют малую примесь в атмосфере какого-то инертного буферного газа  $B$ . Обычно это благородный газ или азот, но используются и многоатомные газы. Всюду ниже для простоты будет иметься в виду именно такая ситуация. В этом случае полная плотность (или полное давление) равны плотности (давлению) буферного газа и  $\Omega_c$  представляют в виде:

$$\Omega_c = n \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu_{CB}}} \beta_c \sigma_{CB}^{(gk)} = p \sqrt{\frac{8}{\pi k_B T \mu_{CB}}} \beta_c \sigma_{C-B}^{(gk)} \quad (17)$$

Здесь  $\mu_{CB}$  – приведенная масса  $C$  и  $B$ ,  $\sigma_{C-B}^{(gk)}$  – сечение их газокинетического столкновения, а  $\beta_c \leq 1$  – так называемая эффективность столкновения. Параметр  $\beta_c$  имеет в значительной степени эмпирический характер, хотя при определенных условиях его можно выразить через вероятности переходов между энергетическими уровнями  $C^*$  при столкновениях с молекулами  $B$ . Анализ экспериментальных данных (см., например, [48]) показывает, что  $\beta_c$  растет, быстро приближаясь к единице при увеличении числа атомов в дезактивирующих молекулах и медленно (примерно как  $T^{-(1+0.5)}$ ) падает с ростом температуры.

Принцип детального равновесия позволяет получить (см. **Задачу 9.1**) следующее соотношение между сечением  $\langle \sigma^{(c)}(E) \rangle$  образования промежуточного комплекса и константой скорости  $k^-(E + \Delta U_0^-)$  его распада на реагенты:

$$\langle \mathcal{E}(E) \rangle \langle \sigma^{(c)}(E) \rangle = \frac{\rho_C(E + \Delta U_0^-) k^-(E + \Delta U_0^-) \pi^2 \hbar^3}{\mu}, \quad (18)$$

Здесь  $\rho_C(E)$  – плотность внутренних квантовых состояний  $C$  –  $\rho_C(E)dE$  равно числу внутренних квантовых состояний с энергиями в интервале  $E \div E + dE$ . Эта величина будет подробно обсуждаться в *Разделе 9.3*.

Воспользовавшись соотношением (18) и учтя, как было сказано выше, эффект столкновительной стабилизации промежуточного комплекса, получим следующее, включающее только константы скорости распада промежуточного комплекса, выражение для зависящей теперь не только от температуры, но и от давления  $k_r(T, p)$ :

$$k_r(T, p) = k_s^{(\infty)}(T) \int_0^\infty f_C(E) \frac{k^+(E + \Delta U_0^-)}{k^-(E + \Delta U_0^-) + k^+(E + \Delta U_0^-) + \Omega_c} dE, \quad (19)$$

где

$$f_C(E) = \frac{k^-(E + \Delta U_0^-) \rho_C(E + \Delta U_0^-) \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)}{\int_0^\infty k^-(E + \Delta U_0^-) \rho_C(E + \Delta U_0^-) \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dE}, \quad (20)$$

а, (сравни с (2.38))



$$\begin{aligned}
 k_s^{(\infty)}(T) &= \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} \frac{1}{F_{int,X} F_{int,Y}} \int_0^{\infty} \langle \sigma^{(c)}(E) \rangle \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \frac{\langle \mathcal{E}(E) \rangle dE}{(k_B T)^2} = \\
 &= \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} \frac{1}{F_{int,X} F_{int,Y}} \int_0^{\infty} k^-(E + \Delta U_0^-) \rho_C(E + \Delta U_0^-) \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \frac{\pi^2 \hbar^3 dE}{\mu (k_B T)^2}.
 \end{aligned}
 \tag{21}$$

Нормированную на единицу функцию  $f_C(E)$  естественно считать функцией распределения по энергиям промежуточных комплексов, образованных из имеющих максвелл-большцмановское распределение реагентов. Физический смысл  $k_s^{(\infty)}(T)$  становится ясным, если учесть, что в результате стабилизирующих столкновений  $C^*$  с молекулами газа происходит реакция присоединения (или рекомбинации)



Поскольку в соответствии с предыдущим "микрoканоническая" константа скорости приводящего к такому продукту канала стабилизации  $C^*$  равна  $\Omega_c$ , то термическая константа скорости  $k_s(T, p)$  процесса присоединения (22) получается заменой в числителе подынтегрального выражения в (19)  $k^+(E + \Delta U_0^-)$  на  $\Omega_c$  -

$$k_s(T, p) = k_s^{(\infty)}(T) \int_0^{\infty} f_C(E) \frac{\Omega_c}{k^-(E + \Delta U_0^-) + k^+(E + \Delta U_0^-) + \Omega_c} dE.
 \tag{23}$$

Поскольку частота эффективных столкновений  $\Omega_c$  пропорциональна полному давлению газа  $p$ , то

$$\left. \frac{\Omega_c}{k^-(E + \Delta U_0^-) + k^+(E + \Delta U_0^-) + \Omega_c} \right|_{p \rightarrow \infty} \rightarrow 1
 \tag{24 a}$$

и, с учетом нормировки функции распределения  $f_C(E)$  на единицу

$$k_s(T, p) \Big|_{p \rightarrow \infty} \rightarrow k_s^{(\infty)}(T).
 \tag{24 б}$$

Формулы (19), (21) и (23) были получены для движения системы ядер по потенциальной поверхности, отвечающей некоторому определенному адиабатическому электронному состоянию системы взаимодействующих атомов. При этом электронные состояния сталкивающихся молекул  $X$  и  $Y$  могут быть вырожденными. Поэтому для сравнения с экспериментом  $k_r(T, p)$ ,  $k_s^{(\infty)}(T)$  и  $k_s(T, p)$ , рассчитанные по формулам (19), (21) и (23), следует умножить на

$$P_{C,el} = \frac{g_{C,el}}{g_{el,X} g_{el,Y}}
 \tag{25}$$

(сравните с (7.44)), где  $g_{C,el}$ ,  $g_{el,X}$  и  $g_{el,Y}$  - кратности вырождения электронного состояния, отвечающего промежуточному комплексу  $C$ , и электронных состояний  $X$  и  $Y$ . Электронный множитель  $P_{C,el}$  равен вероятности попадания системы в отвечающее долгоживущему про-

межуточному комплексу  $C$  электронное состояние. Особенно часто приходится иметь дело с идущими через долгоживущий промежуточный комплекс реакциями двух радикалов со спином  $1/2$  ( $g_{el,X} = g_{el,Y} = 2$ ). Как обсуждалось в *Разделе 4.3* в этом случае притяжение и образование долгоживущего промежуточного комплекса возможно в синглетном электронном состоянии с нулевым спином и  $g_{C,el} = 1$ . Таким образом, для идущей через промежуточный комплекс реакции двух радикалов  $P_{C,el} = 1/4$ .

В заключение этого раздела отметим, что, воспользовавшись принципом детального равновесия, из (23) можно получить (см. **Задачу 9.1**) следующее выражение для константы скорости обратного (22) процесса мономолекулярного распада  $C$



$$k_{uni}(T,p) = \frac{1}{F_{int,C}} \int_0^{\infty} \frac{\Omega_c k^-(E)}{k^-(E) + k^+(E) + \Omega_c} \rho_C(E) \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dE, \quad (27)$$

где  $F_{int,C}$  – внутренняя колебательно-вращательная статистическая сумма  $C$ . При этом константа скорости мономолекулярного распада при бесконечно большом давлении

$$k_{uni}^{(\infty)}(T) = k_{uni}(T) \Big|_{p \rightarrow \infty} = \frac{1}{F_{int,C}} \int_0^{\infty} k^-(E) \rho_C(E) \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dE \quad (28)$$

имеет вид микроканонической константы скорости распада, усредненной по равновесному больцмановскому распределению  $C$ , независящему от наличия процессов распада. Это естественно, поскольку при очень высоких давлениях буферного газа столкновения столь часты, что, несмотря на процессы распада, все время поддерживается больцмановское распределение  $C$  по внутренним состояниям.

Формулы (19)–(22) в рамках принятых предположений описывают все процессы, возможные при столкновении двух молекул, образующих долгоживущий промежуточный комплекс. Более того, как следует из (27), (28), рассматриваемая теория описывает и мономолекулярный распад  $C$  по модели сильных столкновений. Однако для практического применения всех этих формул необходимо знание микроканонических констант скорости распада промежуточного комплекса.

### 9.3. Расчет микроканонической константы скорости распада промежуточного комплекса методом переходного состояния

Как отмечалось выше, при очень высоком давлении в распадающемся промежуточном комплексе (далее будем называть его просто молекулой) все время поддерживается внутреннее больцмановское распределение. Поэтому термическая константа скорости  $k_{uni}^{(\infty)}(T)$  его распада на любые возможные продукты может быть рассчитана в рамках метода переходного состояния. Проводя выкладки, полностью аналогичные тем, которые привели к формуле (5.24) в случае прямой бимолекулярной реакции, получим, что для некоторого канала распада, описываемого микроканонической константой скорости распада  $k(E)$ ,

$$k_{uni}^{(\infty)}(T) = \frac{k_B T}{2\pi\hbar} \frac{F_{int}^{\ddagger}}{F_{int,C}} \exp\left(-\frac{E^{\ddagger}}{k_B T}\right), \quad (29)$$

где  $F_{\text{int}}^{\neq}$  – внутренняя колебательно-вращательная статистическая сумма соответствующего переходного комплекса, а  $E^{\neq}$  – разность энергий основных состояний  $C^{\neq}$  и  $C$  (см. рис. 9.1). В связи с формулой (29) отметим, что в теории мономолекулярных реакций установилась следующая терминология. Если на профиле пути реакции имеется четко выраженный отвечающий седловой точке потенциальный барьер, то локализованный на вершине такого барьера переходный комплекс называется жестким. Если же потенциального барьера нет, как например, при распаде молекулы на два радикала, то переходный комплекс, локализация которого обычно определяется вариационной теорией переходного состояния (см. *Раздел 5.2*), называют разрыхленным. Это название обусловлено тем, что в таком случае в переходном комплексе практически всегда имеется несколько внутренних вращений, отсутствующих в распадающейся молекуле.

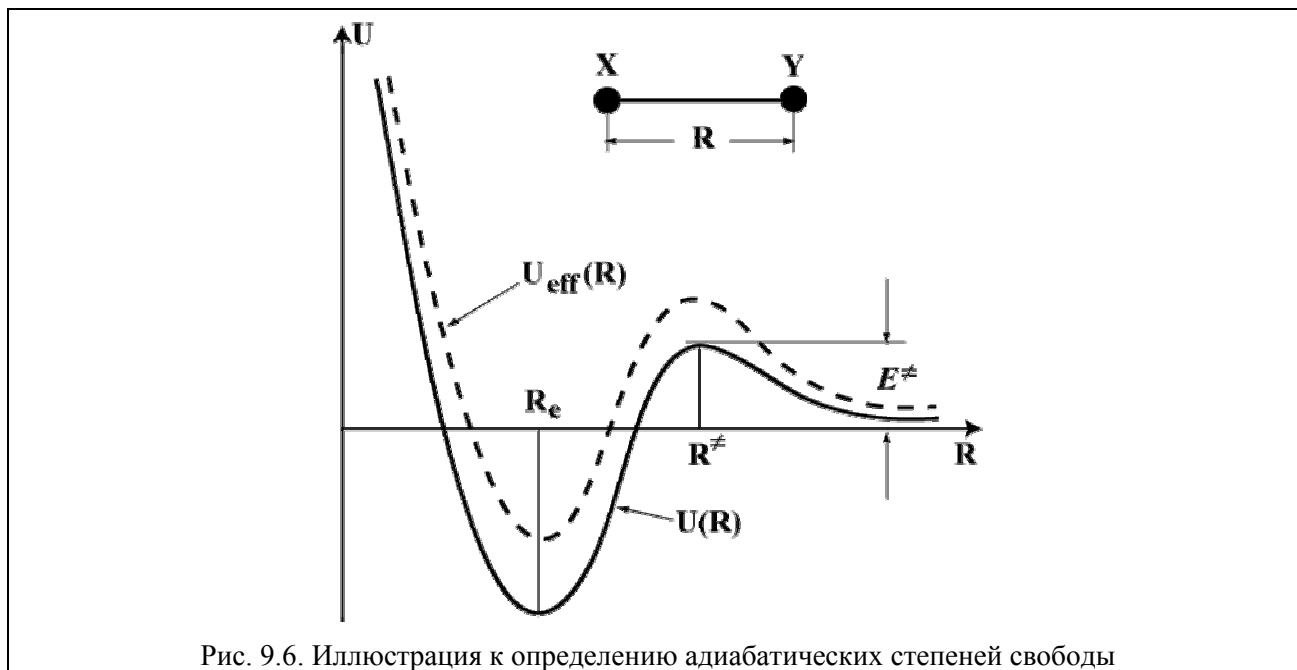
С другой стороны  $k_{\text{uni}}^{(\infty)}(T)$  дается формулой (28) с  $k(E)$  вместо  $k^{\neq}(E)$ . Таким образом, можно надеяться, что путем сопоставления (28) и (29) удастся получить явное выражение для  $k(E)$  по методу переходного состояния. Ранее было сделано существенное приближение – предположено, что микроканоническая константа скорости распада молекулы не зависит от ее полного углового момента  $J$ . Это предположение эквивалентно предположению об особой роли связанных с угловым моментом степеней свободы вращения молекулы как целого. Действительно, в своей оригинальной формулировке базирующаяся на идеях метода переходного состояния теория Райса – Рамспергера – Касселя – Маркуса (РПКМ) (*O.K. Rice, H.C. Ramsperger, L.S. Kassel, 1928; R.A. Marcus, 1951*) расчета микроканонической константы скорости распада разделяет все степени свободы распадающейся молекулы на две группы. К первой группе так называемых активных степеней свободы принадлежат такие степени свободы, обмен энергией между которыми ограничен только законом сохранения энергии. Активными степенями свободы являются колебания и внутренние вращения. Вторую группу составляют так называемые адиабатические степени свободы. Их обмен энергией с активными степенями свободы имеет дополнительные, кроме закона сохранения энергии, ограничения. При этом энергия адиабатических степеней свободы может только частично идти на распад молекулы. Практически всегда адиабатическими степенями свободы являются вращения комплекса как целого, а дополнительные ограничения на обмен энергией с активными степенями свободы обязаны закону сохранения полного углового момента.

Эти свойства вращательных степеней свободы можно проиллюстрировать на следующей простейшей модели. Пусть  $C$  представляет из себя два сравнительно слабо связанных жестких фрагмента  $X$  и  $Y$ , координата реакции распада  $C$  на  $X$  и  $Y$  есть расстояние  $R$  между фрагментами и профиль пути реакции  $U(R)$  имеет ярко выраженный потенциальный барьер (см. рис. 9.6). Тогда вращательное движение рассматриваемой системы неплохо аппроксимируется вращательным движением двухатомной молекулы, имеющей две вращательные степени свободы. При этом по закону сохранения углового момента его абсолютная величина  $J$  не меняется в процессе распада, при котором движение вдоль координаты реакции происходит в эффективном потенциале (см. *Разделы 2.1, 3.3*)  $U_{\text{eff}}(R) = U(R) + \frac{\hbar^2 J^2}{2\mu_{XY} R^2}$ , где  $\mu_{XY}$  – приведенная масса  $X$  и  $Y$ . Распад происходит тогда, когда на активных степенях свободы, не связанных с полным угловым моментом системы, сосредоточена энергия, превышающая не  $E^{\neq}$ , а

$$E_{\text{eff}}^{\neq}(J) = E^{\neq} - E_{\text{ad}}(J) \left( 1 - \frac{R_e^2}{R^{\neq 2}} \right), \quad (30)$$

где  $E_{ad}(J) = \frac{\hbar^2 J^2}{2\mu_{XY}R_e^2}$  – энергия двух адиабатических вращательных степеней свободы комплекса.

Из (30) видно, что только некоторая доля энергии адиабатических вращательных степеней свободы может быть использована для развала молекулы.



Предположение о независимости микрочанонической константы скорости распада от J эквивалентно трем следующим предположениям:

1. движения, отвечающие активным и адиабатическим вращательным степеням свободы, происходят независимо;
2. микрочаноническая константа скорости определяется перераспределением энергии только между активными степенями свободы;
3. понижение эффективной энергии связи в комплексе в результате вращательного возбуждения не влияет на ее энергетическую зависимость.

Отметим, что первое предположение аналогично обычно используемому в статистической термодинамике и методе переходного состояния предположению о независимости колебательного и вращательного движений в молекуле или переходном комплексе (см. *Раздел 5.1*).

Полученное с использованием приведенных предположений выражение для микрочанонической константы скорости дает удовлетворительные количественные результаты только для систем с числом активных степеней свободы существенно превышающим число адиабатических вращений (обычно их три). Кроме того, следует ожидать, что в случае жесткого переходного комплекса результаты будут лучше, чем в случае разрыхленного. Так как локализация разрыхленного переходного комплекса определяется центробежным потенциальным барьером (см. *Разделы 2.3, 5.2*), т.е. фактически не учитываемыми адиабатическими вращениями.

С учетом приведенных предположений статистические суммы  $C$  и  $C^\ddagger$  можно представить в виде произведений статистических сумм адиабатических и активных степеней свободы

$$F_{int}^\ddagger = F_{ad}^\ddagger F_{act}^\ddagger \quad (31)$$

$$F_{int,C} = F_{ad,C} F_{act,C}$$

а выражение (28) для  $k_{uni}^{(\infty)}(T)$  переписать (учитывая, что  $k(E)=0$  при  $E < E^\ddagger$ ) следующим образом:

$$k_{uni}^{(\infty)}(T) = \frac{1}{F_{act,C}} \int_{E^\ddagger}^{\infty} k(E) \rho_{act,C}(E) \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dE =$$

$$= \frac{\exp\left(-\frac{E^\ddagger}{k_B T}\right)}{F_{act,C}} \int_0^{\infty} k(\varepsilon + E^\ddagger) \rho_{act,C}(\varepsilon + E^\ddagger) \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) d\varepsilon. \quad (32)$$

В (32)  $\rho_{act,C}(E)$  – плотность квантовых состояний активных степеней свободы  $C$ , а  $F_{act,C}$  – их статистическая сумма. Ниже предполагается, что  $C$  и  $C^\ddagger$  нелинейны и три степени свободы их вращения как целого являются адиабатическими. Тогда (см. Приложение III) входящее в (29) отношение статистических сумм адиабатических степеней свободы  $C$  и  $C^\ddagger$  дается выражением

$$\frac{F_{ad}^\ddagger}{F_{ad,C}} = \frac{\sigma_C}{\sigma^\ddagger} \sqrt{\frac{B_{1,C} B_{2,C} B_{3,C}}{B_{1^\ddagger} B_{2^\ddagger} B_{3^\ddagger}}}, \quad (33)$$

где  $B_{1,C}, B_{2,C}, B_{3,C}$  – вращательные постоянные  $C$ ,  $B_{1^\ddagger}, B_{2^\ddagger}, B_{3^\ddagger}$  – вращательные постоянные  $C^\ddagger$ , а  $\sigma_C$  и  $\sigma^\ddagger$  – числа симметрии  $C$  и  $C^\ddagger$ . При определении  $\sigma^\ddagger$  следует иметь в виду отмеченные в *Разделе 6.3* различия в определении чисел симметрии стабильных молекул и переходного комплекса. Отметим, что в случае жесткого переходного комплекса  $B_{1^\ddagger}, B_{2^\ddagger}$  и  $B_{3^\ddagger}$ , а, следовательно, и отношение (33), не зависят от температуры. В случае разрыхленного переходного комплекса, структура которого определяется в рамках вариационной теории переходного состояния,  $B_{1^\ddagger}, B_{2^\ddagger}$  и  $B_{3^\ddagger}$  зависят от температуры. Однако (см., например, *Раздел 5.2*), эта зависимость весьма слаба и не будет ниже приниматься во внимание.

Для получения явного выражения для  $k(E)$  путем сопоставления (29) и (32) преобразуем выражение для  $F_{act}^\ddagger$  – статистической суммы активных степеней свободы переходного комплекса. Эту статистическую сумму можно следующим образом выразить через плотность  $\rho_{act}^\ddagger(\varepsilon)$  квантовых состояний активных степеней свободы переходного комплекса при полной энергии  $\varepsilon$ , отсчитываемой от его основного состояния:

$$F_{act}^\ddagger = \lim_{\delta \rightarrow +0} \int_{-\delta}^{\infty} \rho_{act}^\ddagger(\varepsilon) \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) d\varepsilon. \quad (34)$$

Такое включающее предельный переход выражение получается потому, что спектр уровней энергии на самом деле дискретный и поэтому  $\rho_{act}^\ddagger(\varepsilon)$  есть сумма дельта-функций Дирака (определение дельта-функции  $\delta(x)$  и ее свойства можно найти в [16]), одна из которых отвечает основному состоянию с  $\varepsilon=0$ . Например, для одного гармонического осциллятора с частотой  $\omega$  плотность уровней энергии

$$\rho(\varepsilon) = \sum_{v=0}^{\infty} \delta(\varepsilon - v\hbar\omega). \quad (35)$$

Введем полное число квантовых состояний активных степеней свободы  $C^\ddagger$  с полной энергией меньшей или равной  $\varepsilon$

$$W_{\text{act}}^\ddagger(\varepsilon) = \lim_{\delta \rightarrow +0} \int_{-\delta}^{\varepsilon} \rho_{\text{act}}^\ddagger(\varepsilon') d\varepsilon'. \quad (36)$$

Очевидно, что

$$W_{\text{act}}^\ddagger(\varepsilon) = 0 \text{ при } \varepsilon < 0; \quad (37)$$

$$W_{\text{act}}^\ddagger(0) = 1.$$

Проводя в (32) интегрирование по частям и учитывая (34), (35) получим:

$$F_{\text{act}}^\ddagger = \frac{1}{k_B T} \int_0^\infty W_{\text{act}}^\ddagger(\varepsilon) \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) d\varepsilon. \quad (38)$$

Приравнявая (29) и (32) и учитывая (31), (33) и (38), получим:

$$\int_0^\infty \frac{\sigma_C}{\sigma^\ddagger} \sqrt{\frac{B_{1,C} B_{2,C} B_{3,C}}{B_{1,\ddagger} B_{2,\ddagger} B_{3,\ddagger}}} \frac{W_{\text{act}}^\ddagger(\varepsilon)}{2\pi\hbar} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) d\varepsilon = \quad (39)$$

$$= \int_0^\infty k(\varepsilon + E^\ddagger) \rho_{\text{act},C}(\varepsilon + E^\ddagger) \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) d\varepsilon.$$

Отсюда, воспользовавшись теоремой о единственности функции, определяемой преобразованием Лапласа, получим, следующее выражение для микрочанонической константы скорости, учитывая, что  $\varepsilon = E - E^\ddagger$

$$k(E) = \frac{\sigma_C}{\sigma^\ddagger} \sqrt{\frac{B_{1,C} B_{2,C} B_{3,C}}{B_{1,\ddagger} B_{2,\ddagger} B_{3,\ddagger}}} \frac{W_{\text{act}}^\ddagger(E - E^\ddagger)}{2\pi\hbar \rho_{\text{act},C}(E)} \Theta(E - E^\ddagger). \quad (40)$$

Входящая в (40) ступенчатая функция  $\Theta(E - E^\ddagger)$  указывает на то, что  $k(E)$  обращается в нуль при  $E < E^\ddagger$ .

По поводу формулы (40) надо отметить следующее. Число квантовых состояний переходного комплекса  $W_{\text{act}}^\ddagger(E - E^\ddagger)$  является нигде не обращающейся в нуль или бесконечность непрерывной (но, ступенчатой) функцией энергии. Что касается плотности квантовых состояний  $\rho_{\text{act},C}(E)$  активных степеней свободы распадающейся молекулы, то при ее определении для расчета  $k(E)$  входящую в знаменатель плотность состояний  $\rho_{\text{act},C}(E)$  надо знать только при энергиях, превышающих пороговую энергию распада  $E^\ddagger$ . При таких энергиях энергетический спектр молекулы вследствие наличия распада непрерывен и поэтому  $\rho_{\text{act},C}(E)$  также непрерывна и нигде не обращается в нуль. В практических расчетах, которые будут обсуждаться ниже, при расчетах  $\rho_{\text{act},C}(E)$  обязанное распаду уширение уровней энергии лежащих выше порога распада явно не учитывается. В таких моделях с чисто дискретным спек-

тром уровней энергии точная плотность состояний  $\rho_{act,c}(E)$  имеет вид суммы  $\delta$ -функций (см. (35)) и не может использоваться в формуле (40). При этом необходимо учитывать два обстоятельства. Во-первых, внутримолекулярное движение при таких энергиях неплохо описывается классической механикой, в рамках которой  $\rho_{act,c}(E)$  всегда является гладкой функцией. Поэтому все практические используемые приближения для  $\rho_{act,c}(E)$  в той или иной форме базируются на классическом приближении и дают гладкие, нигде не обращающиеся в нуль значения  $\rho_{act,c}(E)$ . Во-вторых, при энергиях выше порога распада спектр дискретных уровней энергии во всех используемых моделях очень плотен, и в качестве истинных учитывающих уширение вследствие распада величины  $\rho_{act,c}(E)$  можно использовать модельные плотности дискретных состояний, усредненные по некоторому малому, но включающему достаточно большое число состояний интервалу энергии. Упомянутые выше приближенные полуклассические методы расчета  $\rho_{act,c}(E)$  неявно включают такую процедуру усреднения.

Итак, микроканоническая константа скорости распада молекулы определяется плотностью квантовых состояний активных степеней свободы молекулы и числом квантовых состояний активных степеней свободы переходного комплекса с энергией меньше заданной. Расчету этих величин посвящена весьма обширная литература (см., например, [6, 54–47]). Общий вывод из проведенных к настоящему времени исследований состоит в том, что для систем с большим числом активных степеней свободы вполне удовлетворительные результаты получаются, если моделировать эти системы наборами из  $s$  гармонических осцилляторов и  $g$  независимых внутренних одномерных ротаторов. Как показано в **Задаче 9.2**, для такой модели числа и плотности состояний всей системы можно представить в виде:

$$\rho(E) = \int_0^E \rho_{vib}(E - E_r) \rho_{rot}(E_r) dE_r = \int_0^E \rho_{rot}(E - E_v) \rho_{vib}(E_v) dE_v, \quad (41)$$

$$W(E) = \int_0^E W_{vib}(E - E_r) \rho_{rot}(E_r) dE_r = \int_0^E W_{rot}(E - E_v) \rho_{vib}(E_v) dE_v. \quad (42)$$

Здесь  $W_{vib}(E_v)$  и  $\rho_{vib}(E_v)$  – число и плотность квантовых состояний системы  $s$  гармонических осцилляторов с колебательной энергией  $E_v$ , а  $W_{rot}(E_r)$  и  $\rho_{rot}(E_r)$  – число и плотность квантовых состояний системы  $g$  независимых одномерных ротаторов с вращательной энергией  $E_r$ .

Заметим, что функцию  $G(x) = \int_0^x f(t)g(t-x)dt$  в литературе называют сверткой функций  $f$  и  $g$ .

Рассмотрим сначала число и плотность квантовых состояний системы осцилляторов. На первый взгляд возможность пренебрежения ангармоническими эффектами при расчете числа и плотности квантовых состояний с колебательной энергией, превышающей энергию ее распада, кажется неожиданной. Ведь, как подробно обсуждалось в *Разделе 9.1*, именно обязанная ангармонизму молекулярных колебаний сильная связь между колебательными степенями свободы обуславливает основное условие применимости статистического подхода – быстрое "размазывание" энергии по всем этим степеням свободы. Однако основной вклад в числа и плотности состояний вносят такие состояния, в которых энергия примерно поровну распределена между всеми степенями свободы. В таком случае, если число атомов в распадающейся молекуле превышает 5 ( $s > 10$ ), то даже при энергии порядка 100 ккал/моль (типичной энергии распада молекулы), на каждой из колебательных степеней свободы сосредоточено не более 10 ккал/моль. Это означает, что при характерной частоте молекулярных колебаний  $\bar{\omega} \sim 1000 \text{ см}^{-1}$  в среднем каждый из молекулярных осцилляторов возбужден не выше, чем на третий-четвертый уровень. Но при таких энергиях возбуждения ангармониче-

ские сдвиги уровней еще весьма малы ( $\sim 10^{-2} \hbar \bar{\omega}$ ), и не влияют существенно на плотность и число квантовых состояний. Подчеркнем, однако, что соответствующее таким сдвигам время перераспределения энергии между различными нормальными колебаниями  $\sim 10^{-12}$  с и обеспечивает возможность применения статистической теории.

В результате многочисленных аналитических и численных исследований в настоящее время имеется простая и достаточно надежная схема расчета числа и плотности квантовых состояний системы с гармонических осцилляторов. Эта схема исходит из следующих соображений. В классическом пределе число квантовых состояний системы с гармонических осцилляторов с энергией меньше  $E_v$  равно объему фазового пространства этой системы с полной энергией меньше  $E_v$ , деленному на  $(2\pi\hbar)^s$  – объем минимальной квантовой ячейки фазового пространства системы с  $s$  степенями свободы:

$$W_{\text{vib}}^{(\text{cl})}(E_v) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^s} \int_{-\infty}^{\infty} dp_1 dq_1 \int_{-\infty}^{\infty} dp_2 dq_2 \dots \int_{-\infty}^{\infty} dp_s dq_s \Theta \left[ E_v - \sum_{j=1}^s \left( \frac{p_j^2}{2m_j} + \frac{m_j \omega_j^2 q_j^2}{2} \right) \right]. \quad (43)$$

Здесь  $q_j$  и  $p_j$  – координата и импульс  $j$ -го осциллятора, а  $m_j$  и  $\omega_j$  – его масса и частота.  $2s$ -мерный интеграл (43) сводится к объему  $2s$ -мерной сферы с радиусом  $\sim \sqrt{E_v}$  и окончательно

$$W_{\text{vib}}^{(\text{cl})}(E_v) = \frac{E_v^s}{s \Gamma(s+1) \prod_{j=1}^s \hbar \omega_j}, \quad (44)$$

где  $\Gamma(x)$  – гамма-функция Эйлера.

Отметим существенный дефект классического приближения (44) –  $W_{\text{vib}}^{(\text{cl})}(E_v)$  при  $E_v \rightarrow 0$  стремится к нулю, а не к единице, как должно быть в квантовой механике. Ведь  $E_v=0$  отвечает одному основному квантовому состоянию рассматриваемой системы гармонических осцилляторов.

Заметим, что в выражение для классического числа состояний входит энергия, отсчитываемая от минимума потенциальной энергии, а квантовое число колебательных состояний зависит от энергии, отсчитываемой от основного квантового состояния системы, лежащего на энергию нулевых колебаний

$$\varepsilon_z = \sum_{j=1}^s \frac{\hbar \omega_j}{2} \quad (45)$$

выше. Поэтому было предположено (*R.A.Marcus, O.K.Rice, 1951*), что система квантовых осцилляторов с энергией  $E_v$ , отсчитываемой от уровня энергии основного состояния, имеет число состояний близкое к числу состояний системы классических осцилляторов с энергией меньшей, чем  $E_v + \varepsilon_z$ , а не  $E_v$ . В результате получается полуклассическая формула Маркуса – Райса для числа состояний

$$W_{\text{vib}}^{(\text{sc})}(E_v) = \frac{(E_v + \varepsilon_z)^s}{s \Gamma(s+1) \prod_{j=1}^s \hbar \omega_j}. \quad (46)$$



Соответствующая плотность числа квантовых состояний получается дифференцированием (46) по  $E_v$  и имеет вид

$$\rho_{\text{vib}}^{(\text{sc})}(E_v) = \frac{(E_v + \varepsilon_z)^{s-1}}{\Gamma(s) \prod_{j=1}^s \hbar \omega_j} \quad (47)$$

Полуклассическое приближение дает неплохие качественные результаты и вполне пригодно для проведения простых оценок. Однако Г.З. Уиттену и Б.С. Рабиновичу (*G.Z. Witten, B.S. Rabinovitch, 1963*) удалось, проанализировав результаты многочисленных точных расчетов числа квантовых состояний системы осцилляторов, показать, что очень хорошие результаты получаются, если в  $W_{\text{vib}}^{(\text{sc})}(E_v)$  модифицировать энергию нулевых колебаний. С учетом интерполяционной поправки (*J. Troe, 1973*), обеспечивающей обращение числа состояний в единицу при  $E_v \rightarrow 0$ , число состояний  $W_{\text{vib}}^{(\text{WR})}(E_v)$  в приближении Уиттена – Рабиновича имеет вид

$$W_{\text{vib}}^{(\text{WR})}(E_v) = \frac{\Gamma(s+1) \prod_{j=1}^s \hbar \omega_j + [E_v + a_v(E_v/\varepsilon_z)\varepsilon_z]^s - [a_v(0)\varepsilon_z]^s}{\Gamma(s+1) \prod_{j=1}^s \hbar \omega_j} \quad (48)$$

Входящая в (48) функция  $a_v(x)$  дается выражением:

$$a_v(x) = 1 - \beta w(x), \quad (49)$$

где

$$\beta = (s-1) \frac{\sum_{j=1}^s \omega_j^2}{\left( \sum_{j=1}^s \omega_j \right)^2}, \quad (50)$$

$$w(x) = \begin{cases} (5,00x + 2,73x^{1/2} + 3,51)^{-1} & \text{при } 0 \leq x \leq 1 \\ \exp(-2,419x^{1/4}) & \text{при } 1 \leq x \end{cases} \quad (51)$$

Выражение для плотности квантовых состояний системы  $s$  гармонических осцилляторов  $\rho_{\text{vib}}^{(\text{WR})}(E_v)$  в приближении Уиттена – Рабиновича получается дифференцированием  $W_{\text{vib}}^{(\text{WR})}(E_v)$  по  $E_v$  и имеет вид

$$\rho_{\text{vib}}^{(\text{WR})}(E_v) = \frac{[E_v + a_v(E_v/\varepsilon_z)\varepsilon_z]^{s-1}}{\Gamma(s) \prod_{j=1}^s \hbar \omega_j} [1 - \beta w'(E_v/\varepsilon_z)], \quad (52)$$

где

$$w'(x) = \begin{cases} -(5,00 + 1,365x^{-1/2})[w(x)]^2 & \text{при } 0 \leq x \leq 1 \\ -0,605x^{-3/4} w(x) & \text{при } 1 \leq x \end{cases} \quad (53)$$

Следует подчеркнуть, что  $W_{\text{vib}}^{(\text{WR})}(E_v)$ , полученная путем модификации классического числа состояний (44), является гладкой функцией  $E_v$ . Точные числа состояний в силу квантованности колебательных уровней энергии системы гармонических осцилляторов должны быть ступенчатыми. Поэтому, когда говорят о том, что  $W_{\text{vib}}^{(\text{WR})}(E_v)$  дает хорошее приближение, то это надо понимать в том смысле, что  $W_{\text{vib}}^{(\text{WR})}(E_v)$  хорошо аппроксимирует сглаженное по чисто квантовым флуктуациям число состояний. Именно поэтому приближение Уиттена – Рабиновича дает особенно хорошие результаты при расчете термических констант скорости типа (19), (23), (27) при не слишком низких температурах, где имеет место усреднение по достаточно широкому энергетическому интервалу.

При анализе реакций с участием сложных молекул часто приходится иметь дело с тем, что в промежуточном и переходных комплексах наряду с колебаниями имеются внутренние движения с большой амплитудой порядка размеров молекулы. Как отмечено выше, при отсутствии достаточно надежных данных о потенциальных поверхностях такие движения с большой амплитудой обычно моделируют совокупностью  $r$  независимых одномерных свободных ротаторов. Такие ротаторы с хорошей точностью можно считать классическими. Выражения для соответствующих числа  $W_{\text{rot}}(E_r)$  и плотности  $\rho_{\text{rot}}(E_r)$  квантовых состояний системы свободных одномерных ротаторов с полной энергией  $E_r$  получены в **Задаче 9.3** и имеют вид

$$W_{\text{rot}}(E_r) = \frac{\pi^{r/2} E_r^{r/2}}{\Gamma\left(\frac{r}{2}+1\right) \sqrt{\prod_{k=1}^r A_k}}, \quad (54)$$

$$\rho_{\text{rot}}(E_r) = \frac{\pi^{r/2} E_r^{(r-2)/2}}{\Gamma\left(\frac{r}{2}\right) \sqrt{\prod_{k=1}^r A_k}}. \quad (55)$$

В (54), (55)

$$A_k = \frac{\hbar^2}{2I_k}, \quad (56)$$

– вращательная постоянная  $k$ -го свободного одномерного ротатора ( $I_k$  – соответствующий момент инерции).

Что касается значений полного числа и плотности квантовых состояний, то выражения для них получаются, если и для вращательных и для колебательных числа и плотности состояний использовать классическое приближение (см. (44), (54), (55)) и воспользоваться формулами (41), (42) (см. **Задачу 9.4**). Учитывая, что вращения не имеют нулевой энергии и воспользовавшись соображениями, аналогичными тем, которые привели к формулам (48) и (52) Г.З. Уиттен и Б.С. Рабинович предложили следующие приближенные выражения для сглаженных числа и плотности состояний системы  $s$  гармонических осцилляторов и  $r$  свободных одномерных ротаторов:

$$W_{vr}^{(WR)}(E) = 1 + \frac{\pi^{r/2} \{ [E + a_{vr}(E/\varepsilon_z)\varepsilon_z]^{(2s+r)/2} - [a_{vr}(0)\varepsilon_z]^{(2s+r)/2} \}}{\Gamma\left(s + \frac{r}{2} + 1\right) \prod_{j=1}^s \hbar\omega_j \sqrt{\prod_{k=1}^r A_k}}, \quad (57)$$

$$\rho_{vr}^{(WR)}(E) = \frac{\pi^{r/2} [E + a_{vr}(E/\varepsilon_z)\varepsilon_z]^{(2s-2+r)/2}}{\Gamma\left(s + \frac{r}{2}\right) \prod_{j=1}^s \hbar\omega_j \sqrt{\prod_{k=1}^r A_k}} \left[ 1 - \frac{2s+r}{2s} \beta w'(E/\varepsilon_z) \right]. \quad (58)$$

Входящая в (57), (58) поправочная функция  $a_{vr}(x)$  имеет вид:

$$a_{vr}(x) = 1 - \frac{2s+r}{2s} \beta w(x), \quad (59)$$

где параметр  $\beta$  и функция  $w(x)$  определены формулами (50) и (51), а входящая в (58) функция  $w'(x)$  определена формулой (53).

Формулы (40), (57), (58) позволяют получить достаточно надежные оценки микроскопических констант скорости распада промежуточного комплекса, если известны структура, энергетика и колебательные частоты промежуточного и переходного комплексов.

В заключение этой главы подчеркнем еще раз, что в рамках статистической теории удастся свести задачу расчета констант скорости самых различных идущих через долгоживущий промежуточный комплекс реакций к расчету микроскопических констант скорости распада этого комплекса. Вместе с описанным в последнем *Разделе 9.3* основанном на методе переходного состояния подходе к расчету микроскопических констант скорости распада промежуточного комплекса эта теория дает сравнительно простой инструмент анализа конкретных химических процессов. Краткому обсуждению ряда конкретных приложений статистической теории посвящена следующая глава.

### Задачи.

**Задача 9.1.** Воспользовавшись принципом детального равновесия, получить соотношение (18) между сечением  $\langle \sigma^{(c)}(E) \rangle$  образования промежуточного комплекса и микроканонической константой скорости  $k^-(E)$  его распада на реагенты.

### Решение.

В пределе высоких давлений  $\Omega_c \rightarrow \infty$  константы скорости образования промежуточного комплекса  $k_s^{(\infty)}(T)$  и обратного его распада на реагенты  $k_{uni}^{(\infty)}(T)$  даются следующими выражениями (см. (21), (28)):

$$k_s^{(\infty)}(T) = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi\mu}} \frac{1}{F_{int,X} F_{int,Y}} \int_0^\infty \langle \sigma^{(c)}(E) \rangle \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \frac{\langle \mathcal{E}(E) \rangle dE}{(k_B T)^2},$$

$$k_{uni}^{(\infty)}(T) = \frac{1}{F_{int,C}} \int_0^\infty k^-(E) \rho_C(E) \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dE.$$

С другой стороны в соответствии с принципом детального равновесия (см., например, (5.26), (5.31))

$$k_S^{(\infty)}(T) = \frac{F_{tr,C} F_{int,C}}{F_{tr,X} F_{tr,Y} F_{int,X} F_{int,Y}} \exp\left(\frac{\Delta U_0^-}{k_B T}\right) k_{uni}^{(\infty)}(T),$$

где  $F_{tr,C}$ ,  $F_{tr,X}$  и  $F_{tr,Y}$  – трансляционные статистические суммы промежуточного комплекса и реагентов. Из этих трех соотношений и того факта, что в силу закона сохранения энергии  $k^-(E)=0$  при  $E < \Delta U_0^-$ , получим после замены переменной интегрирования  $E = E + \Delta U_0^-$  и подстановки явных выражений для трансляционных статистических сумм (см. (6)), что

$$\int_0^{\infty} \left[ \langle \mathcal{E}(E) \rangle \langle \sigma^{(c)}(E) \rangle - \frac{\rho_C(E + \Delta U_0^-) k^-(E + \Delta U_0^-) \pi^2 \hbar^3}{\mu} \right] \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dE = 0.$$

Из этого соотношения по теореме единственности функции, определяемой преобразованием Лапласа, следует формула (18).

**Задача 9.2.** Выразить плотность  $\rho(E)$  и число  $W(E)$  квантовых состояний молекулярной системы, состоящей из не взаимодействующих между собой систем молекулярных колебаний и внутренних молекулярных вращений, через плотности состояний  $\rho_{vib}(E_v)$  и  $\rho_{rot}(E_r)$  и числа состояний  $W_{vib}(E_v)$  и  $W_{rot}(E_r)$  (доказать равенства (41), (42)).

**Решение.**

Для плотности состояний в малом интервале энергий  $dE_v$  вблизи  $E_v$  имеется

$$dN_v(E_v) = \rho_{vib}(E_v) dE_v$$

квантовых состояний колебательной подсистемы, а в малом интервале энергий  $dE_r$  вблизи  $E_r$

$$dN_r(E_r) = \rho_{rot}(E_r) dE_r$$

квантовых состояний вращательной подсистемы. Различные квантовые состояния составной системы получаются как совокупности всевозможных различных пар состояний, одно из которых принадлежит колебательной подсистеме, а другое – вращательной. Поэтому в соответствующем малом элементе двумерного энергетического пространства  $dE_v dE_r$  лежит

$$d^2N(E_v, E_r) = dN_v(E_v) dN_r(E_r) = \rho_{vib}(E_v) \rho_{rot}(E_r) dE_v dE_r$$

квантовых состояний составной системы с полной энергией вблизи  $E = E_v + E_r$ . Будем теперь характеризовать энергетическое состояние составной системы не энергиями  $E_v$  и  $E_r$ , а полной энергией  $E$  и, скажем, колебательной энергией  $E_v$ , т.е. произведем замену переменных

$$E_v = E_v; E_r = E - E_v.$$

При такой замене переменных

$$dE_v dE_r = dE dE_v$$

и

$$d^2N(E, E_v) = \rho_{vib}(E_v) \rho_{rot}(E - E_v) dE dE_v.$$

При этом полное число состояний составной системы в интервале энергий  $dE$  вблизи значения  $E$  полной энергии получается интегрированием последнего выражения по всем допустимым значениям  $E_v$  от 0 до  $E$ :

$$dN(E) = \rho(E) dE = \left\{ \int_0^E \rho_{vib}(E_v) \rho_{rot}(E - E_v) dE_v \right\} dE.$$

Это и доказывает второе из равенств (41). Первое получается заменой переменных  $E_v = E - E_r$  в последнем интеграле.

По определению число квантовых состояний составной системы

$$W(E) = \int_0^E \rho(E') dE' = \int_0^E dE' \int_0^{E'} \rho_{\text{vib}}(E_v) \rho_{\text{rot}}(E' - E_v) dE_v.$$

Геометрически на плоскости  $\{E', E_v\}$  область интегрирования в этом двумерном интеграле представляет собой равнобедренный прямоугольный треугольник  $\Delta$ , ограниченный прямыми  $E' = E$ ,  $E_v = 0$  и  $E' = E_v$ . Произведем замену переменных интегрирования с единичным якобианом

$$E' = E_v^* + E_r; \quad E_v^* = E_v.$$

В новых переменных область интегрирования представляет из себя равнобедренный прямоугольный треугольник  $\Delta^*$ , ограниченный прямыми  $E_v^* = 0$ ,  $E_r = 0$  и  $E_v^* = E - E_r$ . Поэтому в новых переменных выражение для  $W(E)$  можно переписать в виде следующего повторного интеграла:

$$W(E) = \int_0^E \rho_{\text{vib}}(E_v^*) dE_v^* \int_0^{E - E_v^*} \rho_{\text{rot}}(E_r) dE_r.$$

Но внутренний интеграл по  $dE_r$  есть не что иное, как число квантовых состояний  $W_{\text{rot}}(E - E_v^*)$  вращательной подсистемы. Это и доказывает второе из равенств (42). Первое получается аналогично, если стартовать с первого равенства (41).

**Задача 9.3.** Найти число квантовых состояний системы  $r$  невзаимодействующих классических одномерных ротаторов с моментами инерции  $I_1, I_2, \dots, I_r$  (доказать (54))

**Решение.** Функция Гамильтона  $H_k$  одномерного ротатора с моментом инерции  $I_k$  имеет вид

$$H_k = A_k J_k^2,$$

где  $A_k = \frac{\hbar^2}{2I_k}$  – вращательная постоянная ротатора, а  $J_k$  – его угловой момент (импульс ротатора) в единицах  $\hbar$ . Канонически сопряженная  $J_k$  координата – угол  $\phi_k$ , изменяется в интервале от 0 до  $2\pi$ .

Получим искомые выражения по индукции. Число квантовых  $W_1(\epsilon_1)$  состояний одного классического ротатора с энергией, не превышающей  $\epsilon_1$ , есть деленный на  $2\pi\hbar$  объем области фазового пространства ротатора, в которой  $H_1 < \epsilon_1$  и дается выражением:

$$W_1(\epsilon_1) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_0^{2\pi} d\phi_1 \int_{-\infty}^{\infty} \Theta(A_1 J_1^2 - \epsilon_1) \hbar dJ_1 = 2 \left( \frac{\epsilon_1}{A_1} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{\pi^{1/2} \epsilon_1^{1/2}}{\Gamma\left(\frac{1}{2} + 1\right) A_1^{1/2}},$$

совпадающим с (54). Соответствующая плотность состояний получается дифференцированием  $W_1(\epsilon_1)$  по  $\epsilon_1$

$$\rho_1(\epsilon_1) = \left[ \pi^{1/2} \epsilon_1^{-1/2} \right] / \left[ \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) A_1^{1/2} \right].$$

Формулы (54), (55) верны для одного ротатора. Предположим, что они верны для  $r-1$  ротатора. Докажем, что в этом случае они верны и для  $r$ -ротаторов. С этой целью воспользуемся результатами предыдущей задачи (проведенное в ней доказательство не использует никаких специфических свойств двух невзаимодействующих подсистем) и запишем число состояний  $W_r(E)$  системы  $r$ -ротаторов в виде свертки числа состояний  $W_{r-1}(E_{r-1})$  системы  $r-1$  ротаторов и плотности состояний  $\rho_1(\epsilon_1)$  одного ротатора:

$$W_r(E) = \int_0^E W_{r-1}(E-\varepsilon_1) \rho_1(\varepsilon_1) d\varepsilon_1 = \int_0^E \frac{\pi^{(r-1)/2} (E-\varepsilon_1)^{(r-1)/2}}{\Gamma\left(\frac{r+1}{2}\right) \sqrt{\prod_{k=2}^r A_k}} \frac{\pi^{1/2} \varepsilon_1^{-1/2}}{\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) \sqrt{A_1}} d\varepsilon_1.$$

Заменой переменной интегрирования  $\varepsilon_1 = xE$  этот интеграл сводится к интегралу Эйлера первого рода (бэ́та-функции)

$$\int_0^1 x^{-1/2} (1-x)^{(r-1)/2} dx = \left[ \Gamma\left(\frac{r+1}{2}\right) \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) \right] / \left[ \Gamma\left(\frac{r}{2} + 1\right) \right].$$

В результате получается выражение, совпадающее с (54).

**Задача 9.4.** Найти число квантовых состояний системы, состоящей из  $s$  классических не взаимодействующих между собой осцилляторов с частотами  $\omega_1, \dots, \omega_s$  и  $r$  классических не взаимодействующих между собой и с осцилляторами одномерных ротаторов с вращательными постоянными  $A_1, \dots, A_r$ .

**Решение.**

Воспользуемся результатами **Задачи 9.2** и представим полное число состояний  $W_{vr}(E)$  в виде свертки полученного в предыдущей задаче числа вращательных состояний  $W_{rot}(E_r)$  и плотности колебательных состояний  $\rho_v(E_v)$  получающейся дифференцированием по  $E_v$  выражения (44) для числа колебательных состояний:

$$W_{vr}(E) = \int_0^E W_{rot}(E - E_v) \rho_{vib}(E_v) dE_v = \int_0^E \frac{\pi^{r/2} (E - E_v)^{r/2}}{\Gamma\left(\frac{r}{2} + 1\right) \sqrt{\prod_{k=1}^r A_k}} \frac{E_v^{(s-1)}}{\Gamma(s) \prod_{j=1}^s \hbar \omega_j} dE_v.$$

Также как и в предыдущей задаче, путем замены  $E_v = Ex$  интеграл сводится к бэ́та-функции

$$\int_0^1 x^{(s-1)} (1-x)^{r/2} dx = \left[ \Gamma\left(1 + \frac{r}{2}\right) \Gamma(s) \right] / \left[ \Gamma\left(s + \frac{r}{2} + 1\right) \right]$$

и в результате получается следующее выражение для  $W_{vr}(E)$ :

$$W_{vr}(E) = \frac{\pi^{r/2} E^{(2s+r)/2}}{\Gamma\left(s + \frac{r}{2} + 1\right) \prod_{j=1}^s \hbar \omega_j \sqrt{\prod_{k=1}^r A_k}}.$$

## Глава 10. Применение статистической теории к анализу конкретных идущих через промежуточный комплекс реакций

### 10.1. Характерные свойства микроканонической константы скорости распада промежуточного комплекса

Прежде, чем переходить к применению статистической теории к анализу конкретных реакций, обсудим характерные свойства микроканонической константы скорости  $k(E)$  распада промежуточного комплекса (ниже он часто будет называться молекулой). Порядок величины  $k(E)$  и ее зависимость от энергии  $E$ , пороговой энергии  $E^\ddagger$ , числа степеней свободы распадающейся молекулы и структуры переходного комплекса оцениваются в рамках двух простых моделей. Более того, как будет продемонстрировано в *Разделах 10.2, 10.3*, эти модели при должном, базирующемся либо на химической интуиции, либо на результатах квантовохимических расчетов, выборе параметров переходных комплексов, позволяют дать вполне адекватное описание многих конкретных реакций.

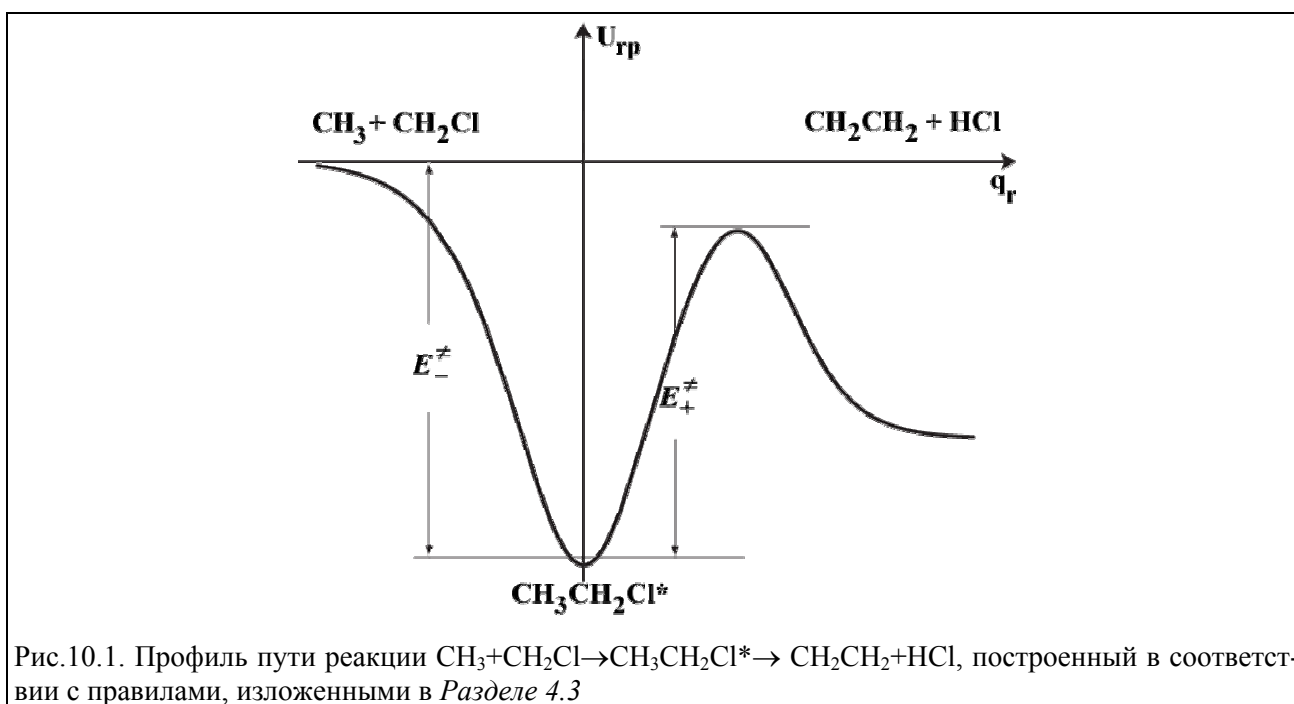


Рис.10.1. Профиль пути реакции  $\text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}^* \rightarrow \text{CH}_2\text{CH}_2 + \text{HCl}$ , построенный в соответствии с правилами, изложенными в *Разделе 4.3*

Первая модель отвечает ситуации, когда на профиле пути реакции из области стабильной молекулы в область продуктов имеется потенциальный барьер. Такой путь реакции имеют, например, распады  $\text{NHf}_2 \rightarrow \text{HF} + \text{NF}$  (см. рис. 4.16) и  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F} \rightarrow \text{CH}_2\text{CHF} + \text{H}$  (см. рис 4.17) а также  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_2\text{CH}_2 + \text{HCl}$  (см. рис. 10.1).

В этой модели жесткого переходного комплекса принимаются следующие предположения:

- 1) распадающаяся молекула и переходный комплекс нелинейны и в них отсутствуют внутренние вращения (жесткие молекула и переходный комплекс);
- 2) числа и плотности состояний рассчитываются в приближении Уиттена – Рабиновича.

Вторая модель отвечает в некотором смысле обратному предельному случаю полностью разрыхленного переходного комплекса и относится к распаду молекулы на два радикала, при котором на профиле пути реакции отсутствует потенциальный барьер. Примерами здесь могут служить распады  $\text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_2\text{Cl} + \text{H}$  (см. рис. 4.15),  $\text{HNF}_2 \rightarrow \text{NF}_2 + \text{H}$  (см. рис. 4.16) и  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{Cl}$  (см. рис. 10.1).

Эта модель полностью разрыхленного переходного комплекса основывается на следующих предположениях:

- 1) в распадающейся нелинейной молекуле и молекулах продуктов X и Y отсутствуют внутренние вращения (жесткие молекулы);
- 2) координата реакции распада отвечает расстоянию R между центрами масс продуктов X и Y и переходный комплекс локализован на расстоянии R<sup>‡</sup> между ними, которое отвечает максимуму свободной энергии в модели закручивания в сферически симметричном потенциале ван-дер-ваальсова взаимодействия между X и Y ( см. *Раздел 2.3* и формулу (5.51));
- 3) взаимодействие между X и Y в переходном комплексе очень слабое и поэтому совокупность его s<sup>‡</sup> колебаний совпадает с совокупностью колебаний в свободных X и Y, а совокупность его активных внутренних вращений состоит из вращений свободных X и Y как целых за вычетом их симбатного вращения вокруг направления координаты реакции;
- 4) адиабатические вращения переходного комплекса как целого моделируются вращениями симметрического жесткого волчка, две равные между собой вращательные постоянные которого равны вращательной постоянной двухатомной молекулы с приведенной массой, равной приведенной массе X и Y и равновесным межъядерным расстоянием, равным R<sup>‡</sup>, а третья отвечает симбатному вращению свободных X и Y как целых вокруг направления координаты реакции;
- 5) в переходном комплексе вращения свободных X и Y как целых моделируются набором соответствующего числа независимых одномерных вращений с вращательными постоянными подобранными так, чтобы вращательная статистическая сумма соответствующих активных внутренних вращений и вращения C<sup>‡</sup> как целого равнялась произведению вращательных статистических сумм свободных X и Y как целых и статистической суммы описанной в предыдущем предположении "двухатомной молекулы";
- 6) число симметрии переходного комплекса σ<sup>‡</sup> = σ<sub>X</sub>σ<sub>Y</sub>, где σ<sub>X</sub> и σ<sub>Y</sub> – числа симметрии X и Y;
- 7) числа и плотности состояний рассчитываются в приближении Уиттена – Рабиновича.

Предположение 5 приводит к тому, что некоторые вращательные постоянные одномерных внутренних ротаторов оказываются больше соответствующих вращательных постоянных свободных X и Y. Это приближенно отражает ограничения доступной при заданной энергии области фазового пространства, налагаемые законом сохранения углового момента в реальных жестких волчках. Конкретный пример задания вращательных постоянных в рамках данной модели разбирается в **Задаче 10.1**.

Обсудим сначала модель жесткого переходного комплекса. Воспользовавшись формулами (9.40), (9.48) и (9.52) приходим к тому, что микроканоническая константа скорости распада в этой модели имеет вид:

$$k(E) = \bar{v} \frac{\sigma_C}{\sigma^\ddagger} \sqrt{\frac{B_{1,C} B_{2,C} B_{3,C}}{B_1^\ddagger B_2^\ddagger B_3^\ddagger}} \times \Gamma(s) \prod_{j=1}^{s-1} \frac{\hbar \omega_{j,k}^\ddagger + \{E - E^\ddagger + a_v^\ddagger [(E - E^\ddagger) / \varepsilon_z^\ddagger] \varepsilon_z^\ddagger\}^{s-1} - [a_v^\ddagger(0) \varepsilon_z]^{s-1}}{[E + a_v(E/\varepsilon_z) \varepsilon_z]^{s-1} [1 - \beta w'(E/\varepsilon_z)]} \Theta(E - E^\ddagger). \tag{1}$$

Здесь  $B_{i,C}$  и  $B_k^\ddagger$  – вращательные постоянные адиабатических вращений распадающейся молекулы и переходного комплекса;  $\sigma_C$  и  $\sigma^\ddagger$  – их числа симметрии;  $\varepsilon_z$  и  $\varepsilon_z^\ddagger$  – энергии нулевых колебаний молекулы и переходного комплекса;  $a_v$  и  $a_v^\ddagger$  – определяемые параметрами  $\beta$  и  $\beta^\ddagger$  поправочные функции Уиттена – Рабиновича для молекулы и переходного комплекса,



$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi} \left( \prod_{j=1}^s \omega_j / \prod_{k=1}^{s-1} \omega_k^{\neq} \right), \quad (2)$$

где  $\omega_j$  и  $\omega_k^{\neq}$  – циклические частоты колебаний молекулы и переходного комплекса. "Средняя" частота колебаний  $\bar{\nu}$  имеет характерный для молекулярных колебаний порядок величины  $10^{13} \div 10^{14} \text{ с}^{-1}$ .

Многочисленные расчеты показали (см. пример на рис. 10.2), что формула (1) качественно правильно воспроизводит порядок величины микроскопической константы скорости распада, идущего через жесткий переходный комплекс, и ее зависимость от энергии.

Начнем с характера энергетической зависимости микроскопической константы скорости распада. Из (1) следует, что при больших  $s$  и

$$(E - E^{\neq})/E < 1 \quad (3)$$

имеет место резкий рост микроскопической константы скорости с ростом энергии, обусловленный ростом числа квантовых состояний переходного комплекса. Этот факт иллюстрирует рис. 10.2, где показана зависимость  $k$  от  $E - E^{\neq}$  для распада восьмиатомной молекулы



идущего через жесткий четырехцентровый переходный комплекс. В расчетах использовались приведенные в Таблице 10.1 параметры, соответствующие модели распада, предложенной в [49]. На рис. 10.2 показаны также результаты проведенных в [49] более аккуратных расчетов.

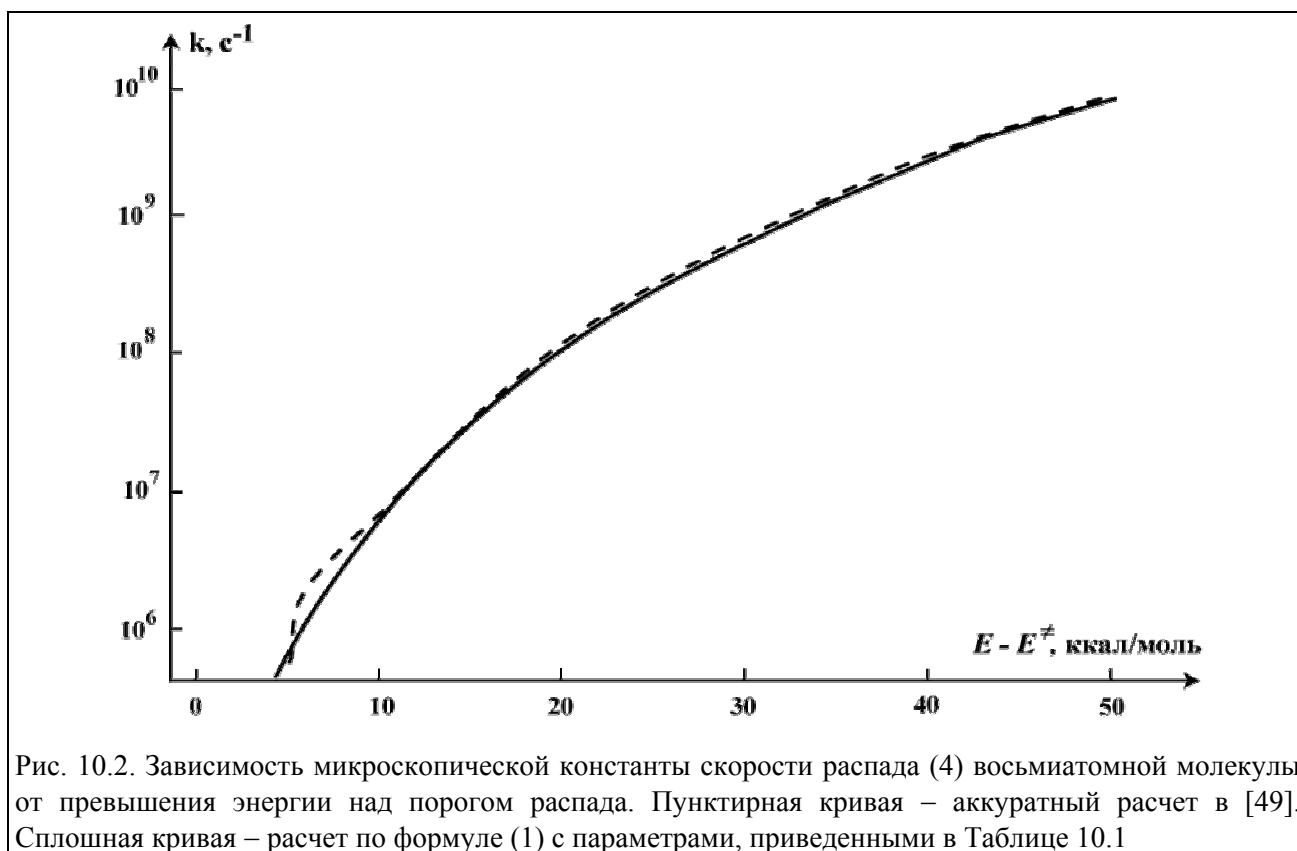


Рис. 10.2. Зависимость микроскопической константы скорости распада (4) восьмиатомной молекулы от превышения энергии над порогом распада. Пунктирная кривая – аккуратный расчет в [49]. Сплошная кривая – расчет по формуле (1) с параметрами, приведенными в Таблице 10.1

При выполнении неравенства (3) в скобках в (1) стоит величина, существенно меньшая единицы (надо иметь в виду, что всегда  $\varepsilon_z^{\neq} < \varepsilon_z$ ). Поэтому уже для распада трехатомной мо-

лекулы ( $s=3$ ) микроканоническая константа скорости распада, рассчитанная по формуле (1) (следовательно – и для более реалистичных моделей) заметно меньше обратного времени стохастизации ( $\sim 10^{12} \text{ с}^{-1}$ ) и, тем более – характерной частоты молекулярных колебаний ( $\sim 10^{13} \div 10^{14} \text{ с}^{-1}$ ) и уменьшается с увеличением числа атомов в молекуле.

Таблица 10.1

Параметры промежуточного и переходных комплексов для реакции  
 $\text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}^* \rightarrow \text{CH}_2\text{CH}_2 + \text{HCl}$

	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	$\text{C}^\ddagger$ для распада $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}^* \rightarrow$ $\text{CH}_2\text{CH}_2 + \text{HCl}$	$\text{C}^\ddagger$ для распада $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}^* \rightarrow$ $\text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{Cl}$
$E^\ddagger$ , ккал/моль	–	55.0	88.4
Электронный множитель $P_{\text{C},\text{el}}$	1/4	–	–
Число симметрии $\sigma$	1	1/2	12
Вращательные постоянные адиабатических вращений, $\text{см}^{-1}$	1.04 0.18 0.16	0.77 0.21 0.18	$0.011T^{1/3}$ $0.011T^{1/3}$ 0.41
$s$	18	17	12
$\epsilon_z$ , ккал/моль	40	35.7	33.5
Параметр Уиттена – Рабиновича $\beta$	1.273	1.257	1.123
$\bar{\nu}$	–	$4.2 \times 10^{13}$	$3.1 \times 10^{26}$
$r$	0	0	5
Вращательные постоянные активных вращений, $\text{см}^{-1}$	–	–	5.26; 30.22 30.22; 1.48 30.22
Сечение передачи энергии $\beta_c \sigma_{\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}-\text{CF}_4}^{\text{gk}}, \text{Å}^2$	95.0	–	–

Примечание к таблице. В выражения для вращательных постоянных адиабатических вращений  $\text{C}^\ddagger$  для распада  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}^* \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{Cl}$  входит температура  $T$  в К.

Этот вывод иллюстрируется на рис. 10.3, где показана зависимость  $k$  при  $E - E^\ddagger = 3$  ккал/моль (термическая энергия при 1500 К) от числа  $\mathcal{N}$  атомов в молекуле. При расчетах для  $E^\ddagger$  принималось то же значение, что и в рассмотренной выше модели реакции (4). Что касается наборов частот колебаний молекулы и переходного комплекса, то принималось, что все частоты в молекуле (переходном комплексе) равны между собой и равны среднему арифметическому частот колебаний молекулы (переходного комплекса) в модели реакции (4). Резкое падение константы скорости распада с ростом числа степеней свободы отражает то обстоятельство, что при увеличении этого числа уменьшается средняя энергия, приходящаяся на одну степень свободы, и резко увеличивается время, необходимое для того, чтобы достаточное количество энергии (превышающее  $E^\ddagger$ ) собралось на координате реакции. Этими же статистическими соображениями объясняется и иллюстрируемое на рис. 10.4 резкое уменьшение константы скорости распада с ростом  $E^\ddagger$  при фиксированных  $s$ ,  $E - E^\ddagger$  и частотах распадающейся молекулы и переходного комплекса.

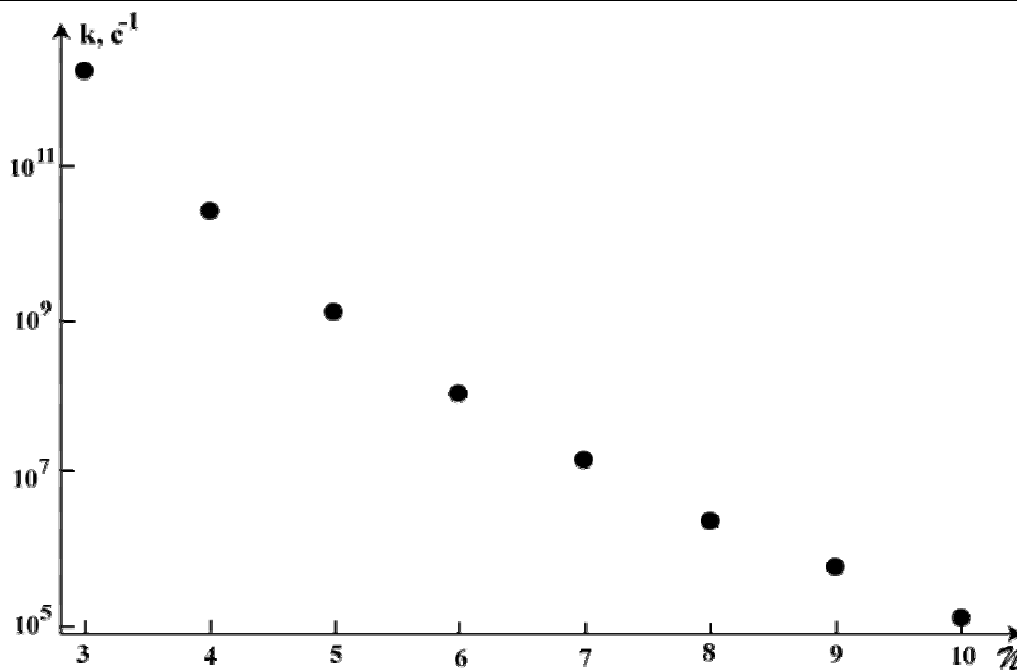


Рис. 10.3. Зависимость микроканонической константы скорости распада  $k$  от числа  $\mathcal{N}$  атомов в распадающейся молекуле в модели жесткого переходного комплекса при  $E - E^\ddagger = 3$  ккал/моль,  $E^\ddagger = 55$  ккал/моль, всех  $\omega_i$  равных между собой и равных  $1555 \text{ cm}^{-1}$  (средняя частота колебаний в  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  в предыдущем примере), а всех  $\omega_j^\ddagger$  равных между собой и равных  $1470 \text{ cm}^{-1}$  (средняя частота колебаний в переходном комплексе в предыдущем примере)

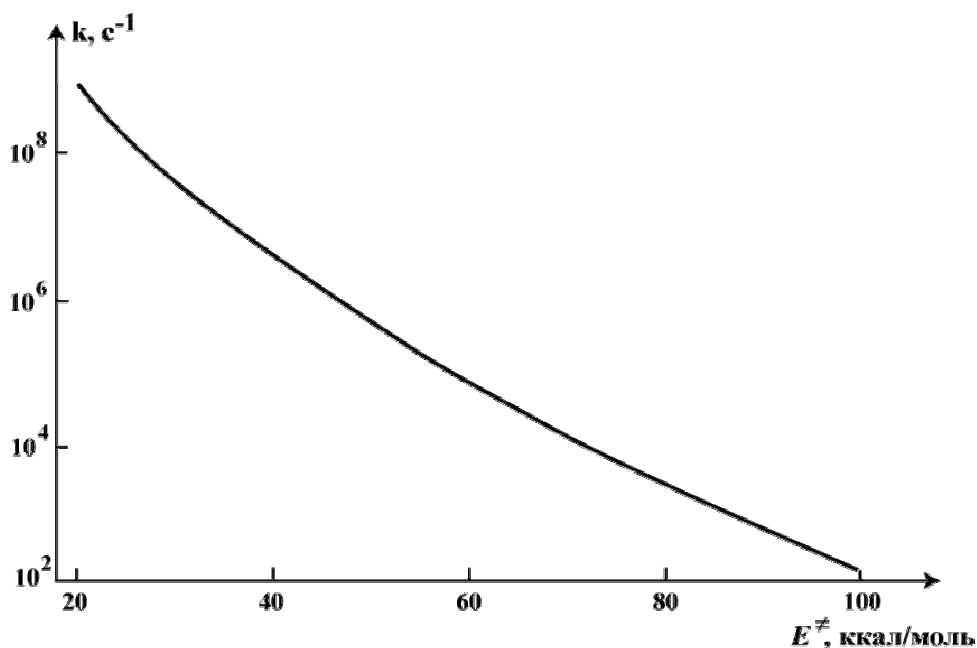


Рис. 10.4. Зависимость микроканонической константы скорости распада от  $E^\ddagger$  при  $E - E^\ddagger = 3$  ккал/моль,  $\bar{\nu} = 4.2 \times 10^{13} \text{ c}^{-1}$ ,  $\epsilon_z = 40$  ккал/моль,  $\beta = 1.273$ ,  $\epsilon_z^\ddagger = 35.7$  ккал/моль,  $\beta^\ddagger = 1.257$  и  $\mathcal{N} = 8$  ( $s = 18$ )

Для модели полностью разрыхленного переходного комплекса, в которой имеет место соотношение  $s^\ddagger + r^\ddagger = s - 1$  ( $s$  – число активных колебаний в  $\text{C}$ , а  $s^\ddagger$  и  $r^\ddagger$  – числа активных колебаний и вращений в  $\text{C}^\ddagger$ ) явному выражению для  $k(E)$  можно придать ту же структуру, что и (1):

$$\begin{aligned}
 k(E) = \frac{\sigma_c}{\sigma^\ddagger} \sqrt{\frac{B_{1,c} B_{2,c} B_{3,c}}{B_1^\ddagger B_2^\ddagger B_3^\ddagger}} \bar{\nu} \left\{ \Gamma\left(s^\ddagger + \frac{r^\ddagger}{2} + 1\right) \prod_{j=1}^{s^\ddagger} \hbar\omega_j^\ddagger \prod_{k=1}^{r^\ddagger} A_k^\ddagger \pi^{-r^\ddagger/2} + \right. \\
 \left. + \prod_{k=1}^{r^\ddagger} A_k^{\ddagger 1/2} \left[ (E - E^\ddagger + a_{vr}^\ddagger [(E - E^\ddagger)/\varepsilon_z^\ddagger] \varepsilon_z^\ddagger)^{\frac{2s^\ddagger + r^\ddagger}{2}} - [a_{vr}^\ddagger(0) \varepsilon_z^\ddagger]^{\frac{2s^\ddagger + r^\ddagger}{2}} \right] \right\} \times \\
 \times \frac{1}{[E + a_v(E/\varepsilon_z) \varepsilon_z]^{s-1} [1 - \beta w'(E/\varepsilon_z)]} \Theta(E - E^\ddagger)
 \end{aligned} \tag{5}$$

где

$$\bar{\nu} = \frac{\pi^{r^\ddagger/2} \Gamma(s) \prod_{i=1}^s \hbar\omega_i}{2\pi\hbar \Gamma\left(s^\ddagger + \frac{r^\ddagger}{2} + 1\right) \prod_{j=1}^{s^\ddagger} \hbar\omega_j^\ddagger \prod_{k=1}^{r^\ddagger} A_k^\ddagger}, \tag{6}$$

$A_k^\ddagger$  – вращательные постоянные активных внутренних одномерных вращений. Остальные обозначения имеют тот же смысл, что и в (1). Здесь имеющая размерность  $\text{см}^{-1}$  "частота"  $\bar{\nu}$  существенно превышает характерную частоту молекулярных колебаний (см. Таблицу 10.1) и не имеет, в отличие от (2), простого физического смысла.

Из сравнения (5) с (1) следует, что в случае полностью разрыхленного переходного комплекса зависимости микроканонической константы скорости распада от энергии над порогом распада, пороговой энергии и числа степеней свободы, имеют тот же качественный характер, что и в подробно разобранным выше случае жесткого переходного комплекса. Качественное отличие модели полностью разрыхленного переходного комплекса от модели жесткого переходного комплекса состоит в том, что в первой некоторые колебания в распадающейся молекуле заменяются на внутренние вращения в переходном комплексе. Это может приводить к существенному увеличению  $k(E)$  по сравнению с той, которая получается в рамках модели жесткого переходного комплекса (см. **Задачу 10.2**). Причина такого увеличения состоит в том, что вращательные постоянные всегда гораздо меньше молекулярных колебательных квантов, и поэтому при одной и той же энергии число состояний  $n$  вращательных степеней свободы может существенно превышать число состояний  $n$  колебательных степеней свободы. Это является отражением того же энтропийного эффекта, который обсуждался в *Разделе 7.1* в связи с прямыми реакциями.

Рассмотрим теперь подробнее применение описанных здесь моделей к анализу некоторых конкретных химических процессов.

### 10.2. Реакции соединения

Рассмотрим сначала термическую реакцию через долгоживущий промежуточный комплекс, в которой всеми каналами распада этого комплекса, кроме обратного распада на реагенты, можно пренебречь. Это может быть обусловлено либо сильной эндотермичностью таких каналов ( $\Delta U_0^+ > \Delta U_0^-$  на рис. 9.1), либо тем, что для их реализации требуется преодоление высокого потенциального барьера ( $E_+^\ddagger > E_-^\ddagger$  на рис. 9.1). В этом случае протекают две

химические реакции – (9.22), приводящая к образованию стабилизированного комплекса **C** и обратная ей реакция мономолекулярного распада (9.26). Типичными реакциями образования стабилизированного комплекса (реакциями соединения) являются реакции присоединения по двойной связи, например



и реакции рекомбинации радикалов, например



Реакции (7) и (8) будут использованы в этом *Разделе* для иллюстрации общих соотношений, поэтому остановимся подробнее на том, как они здесь моделируются.

Реакция (7) идет через жесткий переходный комплекс (качественный профиль пути для этой реакции см. на рис. 4.17 в **Задаче 4.3**). Для этой реакции используется описанная в *Разделе 10.1* простая модель переходного комплекса  $\text{C}_\ddagger$  для распада  $\text{CH}_3\text{CHF} \rightarrow \text{H} + \text{CH}_2\text{CHF}$ , в которой  $k^-(E)$  дается формулой (1). Параметры  $\text{C}_\ddagger$  выбраны в соответствии с моделью реакции, принятой в [20] и приведены в Таблице 10.2.

Реакция (8) идет через разрыхленный переходный комплекс и описывается в рамках в рамках модели полностью разрыхленного  $\text{C}_\ddagger$ , в которой  $k^-(E)$  дается формулой (5). Параметры вращательных степеней свободы  $\text{C}_\ddagger$  для распада  $\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_3$ , приведенные в Таблице 10.2, были определены в соответствии с предположениями в *Разделе 10.1* аналогично тому, как это сделано в **Задаче 10.1** для распада  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{Cl}$ .

**Таблица 10.2**

Параметры молекулы продукта и переходного комплекса для реакции присоединения по двойной связи (7) и реакции рекомбинации радикалов (8)

	$\text{CH}_3\text{CHF}$	$\text{C}_\ddagger$ для распада $\text{CH}_3\text{CHF}^* \rightarrow$ $\text{CH}_2\text{CHF} + \text{H}$	$\text{C}_2\text{H}_6$	$\text{C}_\ddagger$ для распада $\text{C}_2\text{H}_6^* \rightarrow$ $\text{CH}_3 + \text{CH}_3$
$E_\ddagger^-$ , ккал/моль	–	38.0	–	89.0
$\Delta U_0^-$ , ккал/моль	32.3	–	89.0	–
Электронный множитель $P_{\text{C},\text{el}}$	1	–	1/4	–
Число симметрии $\sigma$	1	1	6	36
Вращательные постоянные адиабатических вращений, $\text{см}^{-1}$	1.38	1.33	0.66	$0.023T^{1/3}$
	0.28	0.28	0.66	$0.023T^{1/3}$
	0.33	0.31	2.68	2.41
Число активных колебаний $s$	15	14	18	12
$\varepsilon_z$ , ккал/моль	32.6	26.1	45.1	36.74
Параметр Уиттена – Рабиновича $\beta$	1.30	1.44	1.19	1.076
$\bar{\nu}$	–	$7.7 \times 10^{14}$	–	$3.7 \times 10^{25}$
Число активных вращений $r$	0	0	0	5

Вращательные постоянные активных вращений, см <sup>-1</sup>	–	–	–	9.62; 30.22 30.22; 30.22 30.22
Сечение передачи энергии $\beta_c \sigma_{C-B}^{(gk) \circ} \text{Å}^2$	78.5	–	78.5	–

Примечание к таблице. В выражения для вращательных постоянных адиабатических вращений  $C_{-}^{\neq}$  для распада  $C_2H_6^* \rightarrow CH_3 + CH_3$  входит температура  $T$  в К.

В формальной кинетике уравнение для скорости накопления продукта реакции (9.22) записываются в виде

$$\frac{dn_C}{dt} = k_s n_X n_Y. \tag{9}$$

Это уравнение имеет вид уравнения реакции второго порядка, но константа скорости  $k_s$  зависит не только от температуры, но и от полного давления. Эта константа скорости дается формулой (9.23), в которой константа скорости  $k^+(E + \Delta U_0^-)$  положена равной нулю (есть только распад  $C^*$  на реагенты). В (9.23) входит пропорциональная давлению газа частота  $\Omega_c$  дезактивирующих столкновений  $C^*$  с молекулами газа. Это могут быть и сами молекулы реагентов и молекулы продуктов, так что нельзя говорить, что реакция (9.22) с формально-кинетической точки зрения имеет какой-то определенный порядок.

Для обсуждения зависимости  $k_s$  от давления учтем принятое в *Разделе 9.3* предположение о том, что распад комплекса определяется перераспределением энергии только между активными степенями свободы. Тогда аналогично (9.32) в выражении (9.20) для функции распределения  $f_C(E)$  плотность состояний  $\rho_C(E + \Delta U_0^-)$  можно заменить на плотность состояний  $\rho_{act,C}(E + \Delta U_0^-)$  только активных степеней свободы и переписать формулу (9.23) с опущенной величиной  $k^+(E + \Delta U_0^-)$  в виде

$$k_s(T, p) = k_s^{(\infty)}(T) \frac{k}{k_{\infty}}(T, p) \tag{10}$$

Описывающая зависимость  $k_s$  от давления функция  $\frac{k}{k_{\infty}}(T, p)$  дается выражением:

$$\frac{k}{k_{\infty}}(T, p) = \frac{\int_{E_{-}^{\neq}}^{\infty} \frac{\Omega_c k^-(E)}{k^-(E) + \Omega_c} \rho_{act,C}(E) \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dE}{\int_{E_{-}^{\neq}}^{\infty} k^-(E) \rho_{act,C}(E) \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dE}. \tag{11}$$

При выводе (10), (11) учтено соотношение (9.6) между энергиями  $E$  и  $E$ , а также то обстоятельство, что (см. (9.40))  $k^-(E) = 0$  при  $E < E_{-}^{\neq}$ .

Из (11) следует, что функция  $\frac{k}{k_\infty}(T, p)$  пропорциональна  $\Omega_c$  (и, следовательно,  $p$ ) при очень малых давлениях и асимптотически стремится к единице при  $p \rightarrow \infty$ . Сравнение (10), (11) с (9.27) показывает, что, если принять те же, что и выше, предположения о характере перераспределения энергии в молекуле и переходном комплексе, то зависимость константы скорости мономолекулярного распада (9.26) от давления описывается той же функцией  $\frac{k}{k_\infty}(T, p)$ :

$$k_{\text{uni}}(T, p) = k_{\text{uni}}^{(\infty)}(T) \frac{k}{k_\infty}(T, p), \quad (12)$$

где  $k_{\text{uni}}^{(\infty)}(T)$  дается формулой (9.32) или, в рамках метода переходного состояния – формулой (9.29).

Из сказанного следует, что масштаб  $k_s(T, p)$  определяется константой скорости  $k_s^{(\infty)}(T)$  равновесной реакции соединения. Константа скорости  $k_s^{(\infty)}(T)$  "не чувствует" присутствия в процессе промежуточной частицы – высоко возбужденной молекулы, и может быть легко рассчитана в рамках стандартного метода переходного состояния для прямых бимолекулярных реакций (см. Главы 5–7). Специфика процесса соединения, связанная с конкуренцией процессов обратного распада высоко возбужденной молекулы на реагенты и стабилизации этой молекулы при столкновениях с молекулами буферного газа, содержится в функции  $\frac{k}{k_\infty}(T, p)$ . В качестве примера типичной зависимости  $\frac{k}{k_\infty}$  от давления на рис. 10.5 показана зависимость  $\frac{k}{k_\infty}$  от давления при  $T = 500$  К для реакции (7) (такие кривые называются кривыми перехода).

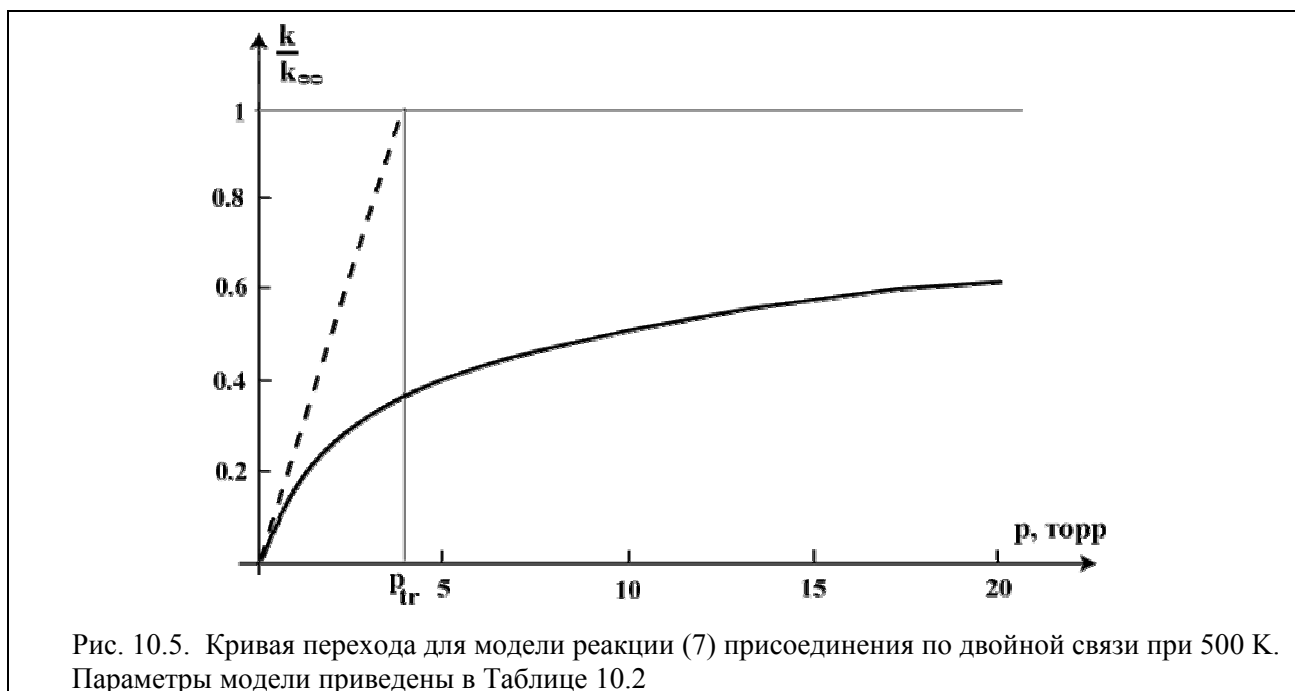


Рис. 10.5. Кривая перехода для модели реакции (7) присоединения по двойной связи при 500 К. Параметры модели приведены в Таблице 10.2

Важнейшей качественной характеристикой кривой перехода является давление, при котором происходит заметное отклонение зависимости  $\frac{k}{k_\infty}$  от давления от линейной (давление

ние перехода). В экспериментальных исследованиях в качестве давления перехода обычно используют  $p_{1/2}$ -давление, при котором  $\frac{k}{k_{\infty}} = 1/2$ . С физической точки зрения естественнее дать определение для давления перехода в терминах, отражающих причину происхождения кривой перехода – конкуренцию между процессами распада высоко возбужденной молекулы и ее стабилизации столкновениями.

Для того чтобы дать такое определение, рассмотрим сначала подробнее реакцию соединения в пределе низких давлений. В этом пределе процесс лимитируется редкими стабилизирующими столкновениями – высоко возбужденная молекула успевает раньше развалиться на реагенты, чем произойдет такое столкновение. Очень часто, учитывая лимитирующий характер стабилизирующих столкновений в пределе низких давлений, явно выделяют зависимость скорости образования продукта присоединения от концентрации буферного газа и вместо (9) записывают формально-кинетическое уравнение в виде

$$\frac{dn_C}{dt} = k^{(3)} n_X n_Y n_B. \quad (13)$$

С другой стороны процесс образования высоко возбужденной молекулы "не знает" об обратном ее распаде. Поэтому в пределе низких давлений входящую в (9) константу скорости присоединения  $k_{s,0}$  можно записать в виде произведения определяемой структурой реагентов и переходного комплекса равновесную константу скорости соединения  $k_{s,\infty}$  на вероятность  $P_{stab}$  стабилизации высоко возбужденной молекулы:

$$k_{s,0} = k_{s,\infty} P_{stab}. \quad (14)$$

При этом

$$P_{stab} = \frac{\langle \tau^* \rangle}{\tau_c}, \quad (15)$$

где  $\langle \tau^* \rangle$  – среднее время жизни высоко возбужденной молекулы, образовавшейся из имеющих максвелл-большцмановское распределение реагентов, а  $\tau_c = 1/\Omega_c$  – время между стабилизирующими столкновениями этой молекулы с другими молекулами газа. Обратное время между стабилизирующими столкновениями равно  $\Omega_c \sim n_B$ . Поэтому, сравнивая (9) с (13) и учитывая выражение (9.17) для  $\Omega_c$  получим следующее выражение для константы скорости присоединения третьего порядка  $k^{(3)}$ :

$$k^{(3)} = k_{s,\infty} \langle \tau^* \rangle \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu_{CB}}} \beta_c \sigma_{C-B}^{(gk)}. \quad (16)$$

Константа скорости третьего порядка  $k^{(3)}$  имеет размерность  $\text{см}^6/\text{с}$ . В простейшем случае рекомбинации двух валентно-ненасыщенных атомов  $\langle \tau^* \rangle$  имеет порядок величины периода молекулярных колебаний  $10^{-13} \div 10^{-14}$  с, а соответственно  $k^{(3)} - 10^{-33} \div 10^{-34} \text{ см}^6/\text{с}$ .

В случае реакции присоединения с участием многоатомных молекул вследствие "размазывания" энергии по большому числу степеней свободы  $\langle \tau^* \rangle$  должно быть гораздо больше, чем в случае двух атомов. Для получения явного выражения для этой величины заметим, что в пределе низких давлений выражение (11) принимает следующий вид:



$$\frac{k}{k_{\infty}}(T,p)|_{p \rightarrow 0} = \Omega_c \frac{\int_{E_{-}^{\neq}}^{\infty} \rho_{act,C}(E) \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dE}{\int_{E_{-}^{\neq}}^{\infty} k^{-}(E) \rho_{act,C}(E) \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dE} \quad (17)$$

Сопоставляя (17) с (14) и (15) и учитывая (9.32) и (9.29) получим, что

$$\langle \tau^* \rangle = (v_{-}^{\neq})^{-1} \frac{\int_{E_{-}^{\neq} + \varepsilon}^{\infty} \rho_{act,C}(E_{-}^{\neq} + \varepsilon) \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) d\varepsilon}{F_{act,C}}, \quad (18)$$

где

$$v_{-}^{\neq} = \frac{k_B T}{2\pi\hbar} \frac{F_{int,-}^{\neq}}{F_{int,C}} \quad (19)$$

– предэкспонент (называемый частотным фактором) равновесной константы скорости мономолекулярного распада  $C$  на реагенты  $X$  и  $Y$ . В случае жесткого переходного комплекса  $v_{-}^{\neq}$  имеет порядок величины  $10^{13} \div 10^{14} \text{ c}^{-1}$ , если же переходный комплекс разрыхленный, то  $v_{-}^{\neq}$  может достигать  $10^{16} \div 10^{17} \text{ c}^{-1}$  (см. **Задачу 10.3**). В частности для реакции рекомбинации радикалов (8) расчет с параметрами  $C_{-}^{\neq}$ , приведенными в Таблице 10.2 дает частотный фактор, приведенный на Рис. 10.6.

При выполнении условия

$$E_{-}^{\neq} + \varepsilon_z > \frac{2s+r-2}{2} k_B T \quad (20)$$

входящая в интеграл в знаменателе плотность состояний  $\rho_{act,C}(E_{-}^{\neq} + \varepsilon)$  как функция  $\varepsilon$  меняется гораздо медленнее, чем  $\exp(-\varepsilon/k_B T)$ . Условие (20) выполняется практически всегда и поэтому в интеграле в (18) с удовлетворительной точностью можно заменить  $\rho_{act,C}(E_{-}^{\neq} + \varepsilon)$  на постоянную величину  $\rho_{act,C}(E_{-}^{\neq})$ . В результате выражение для  $\langle \tau^* \rangle$  принимает следующий вид:

$$\langle \tau^* \rangle = (v_{-}^{\neq})^{-1} \frac{\rho_{act,C}(E_{-}^{\neq}) k_B T}{F_{act,C}} \quad (21)$$

Числитель дроби в (21) примерно равен числу квантовых состояний активных степеней свободы молекулы продукта в интервале энергий  $k_B T$  вблизи порога диссоциации. Статистическая же сумма  $F_{act,C}$  в знаменателе по порядку величины равна числу квантовых состоя-

ний в интервале энергий  $k_B T$  вблизи нулевой энергии. Таким образом, учитывая, что при достаточно большом числе степеней свободы плотность их квантовых состояний резко растет с ростом энергии (см. (9.52), (9.55), (9.58)), то на основании (21) можно ожидать, что  $\langle \tau^* \rangle \gg (v_-^\ddagger)^{-1}$ . При этом даже при рекомбинации двух многоатомных радикалов, где  $(v_-^\ddagger)^{-1}$  может достигать  $10^{-17}$  с (см. рис. 10.6 и **Задачу 10.3**), величина  $\langle \tau^* \rangle$  существенно превышает  $10^{-13}$  с, т.е. характерное время жизни имеющей достаточную для распада энергию двухатомной молекулы.

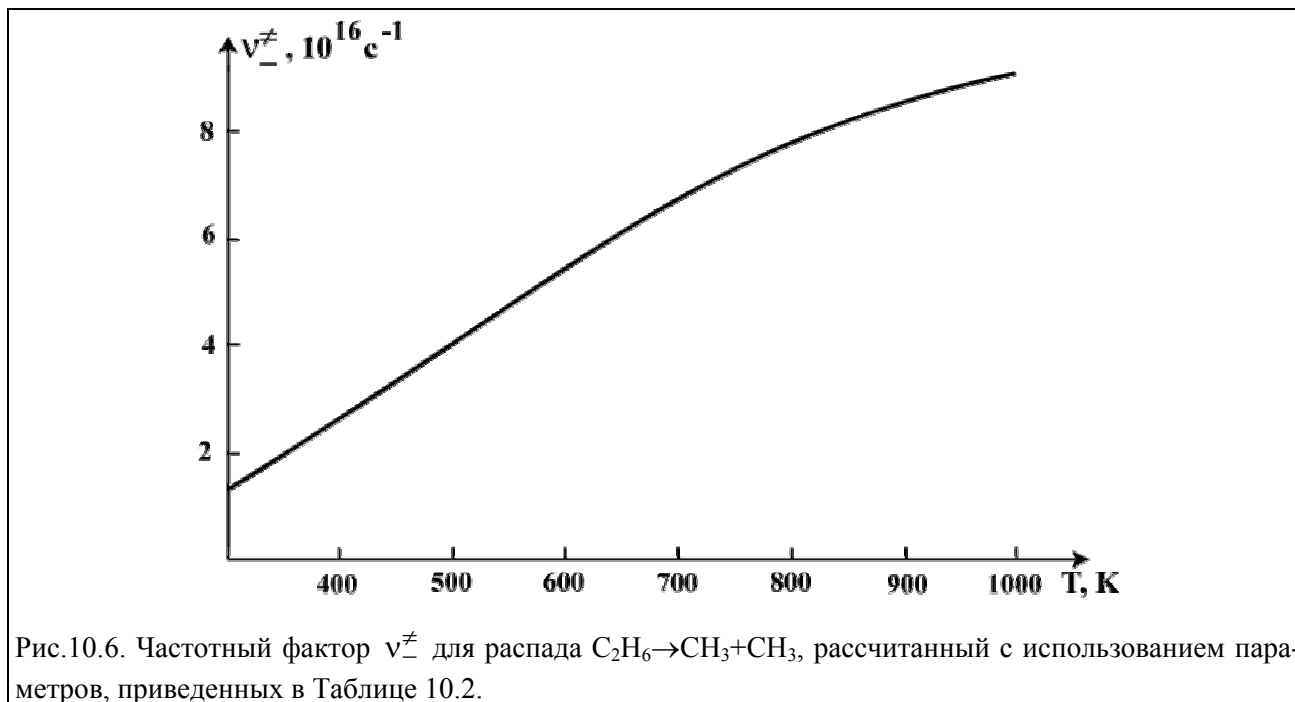


Рис.10.6. Частотный фактор  $v_-^\ddagger$  для распада  $\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_3$ , рассчитанный с использованием параметров, приведенных в Таблице 10.2.

Этот вывод иллюстрируется на рис. 10.7, 10.8, где показаны температурные зависимости рассчитанных по формуле (21) значений  $\langle \tau^* \rangle$  для реакции (7), (8) с параметрами, приведенными в Таблице 10.2. Резкое падение  $\langle \tau^* \rangle$  с увеличением температуры обязано отмеченному в *Разделе 10.1* росту микроскопической константы скорости распада с ростом энергии. Чем выше температура, тем все более высокие энергии  $C^*$  вносят вклад в среднюю скорость обратного распада  $C^*$  на реагенты.

При практически одинаковом характере зависимости  $\langle \tau^* \rangle$  от температуры для реакций соединения, идущих через жесткий и разрыхленный переходные комплексы, температурные зависимости, определяемые формулой (16)  $k^{(3)}$  для этих реакций, могут быть существенно различными.

Для жесткого переходного комплекса реакция соединения идет с преодолением потенциального барьера (см. рис.4.17). Поэтому входящая в (16) величина  $k_{s,\infty}$  имеет положительную (аррениусовскую) температурную зависимость и существенно меньше характерной константы скорости газокинетических столкновений. При этом происходит компенсация отрицательной температурной зависимости  $\langle \tau^* \rangle$ , что затрудняет определение температурной зависимости  $k^{(3)}$ . В частности, как видно из рис. 10.9, для реакции (7) при увеличении температуры  $k^{(3)}$  проходит через максимум.

В случае не требующей преодоления потенциального барьера рекомбинации двух радикалов, характер зависимости константы скорости рекомбинации третьего порядка от температуры практически такой же, как  $\langle \tau^* \rangle$ , т.е. имеет место довольно резкое падение  $k^{(3)} \sim \langle \tau^* \rangle$  с ростом температуры (см. рис. 10.10). Что касается порядка величины  $k^{(3)}$ , то для ре-

комбинации радикалов он может меняться в широких пределах, практически всегда превосходя  $10^{-33}$  см<sup>6</sup>/с.

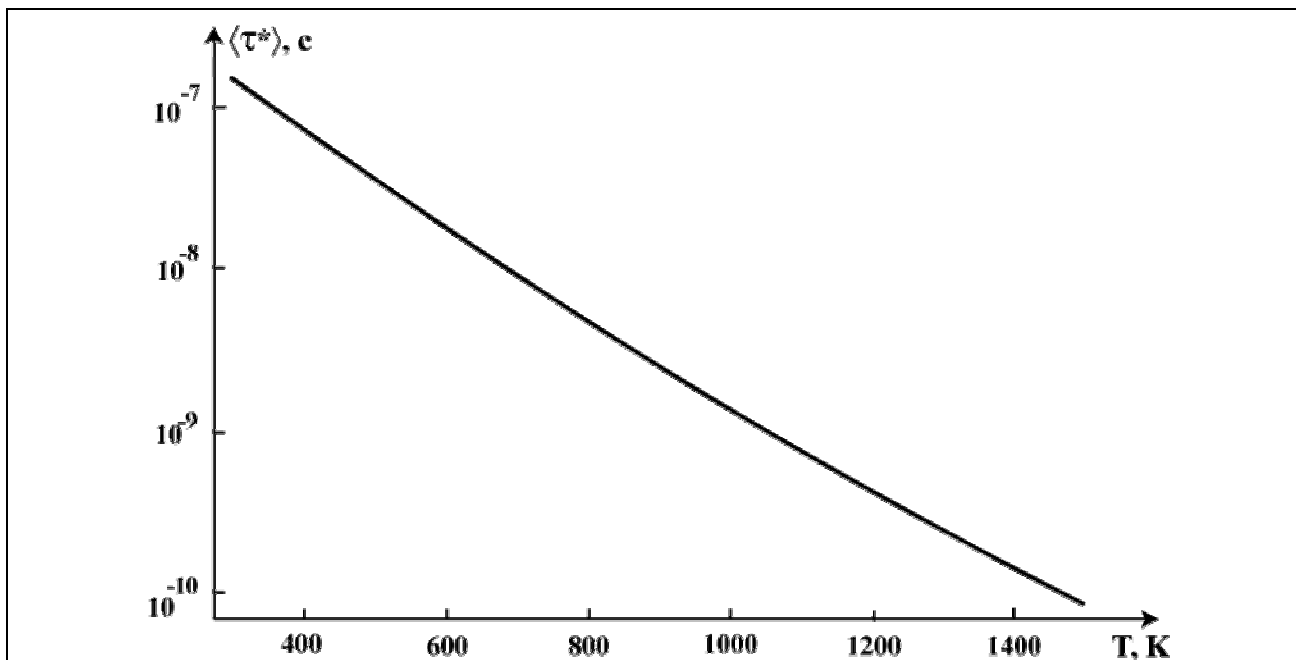


Рис. 10.7. Зависимость рассчитанного по формуле (21) среднего времени жизни  $\langle \tau^* \rangle$  высоко возбужденного радикала  $\text{CH}_3\text{CHF}^*$  в реакции (7) от температуры. Параметры модели приведены в Таблице 10.2

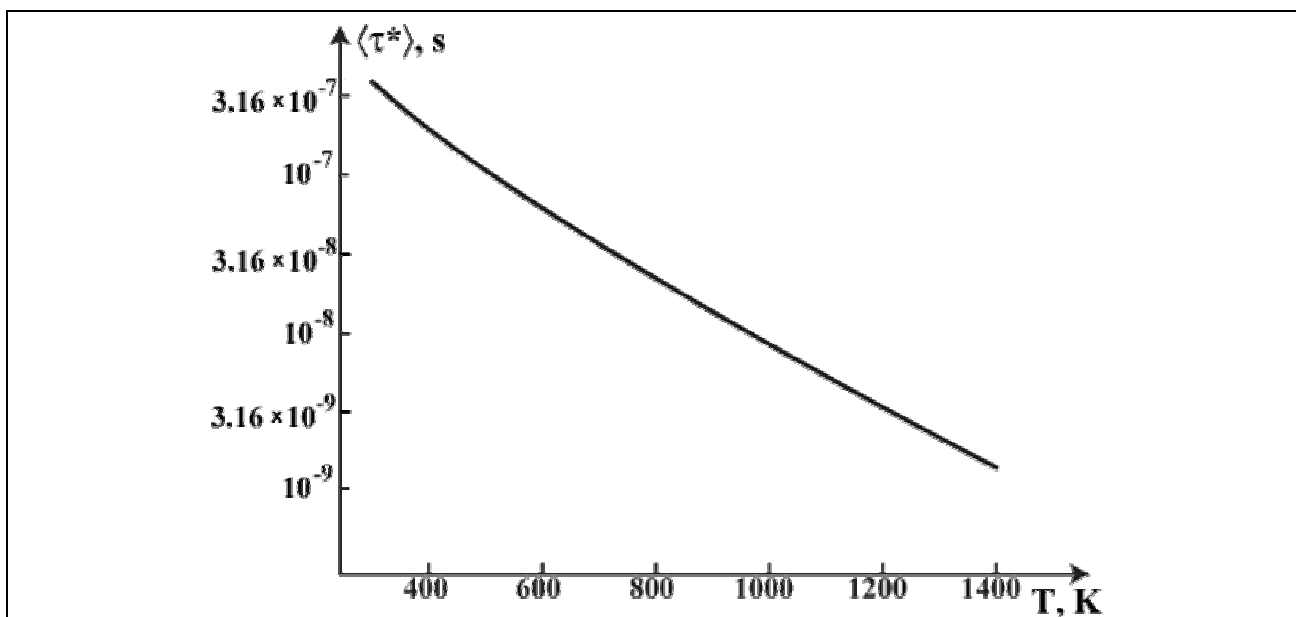


Рис. 10.8. Зависимость рассчитанного по формуле (21) среднего времени жизни  $\langle \tau^* \rangle$  высоко возбужденного радикала  $\text{C}_2\text{H}_6^*$  в реакции (8) от температуры. Параметры модели приведены в Таблице 10.2

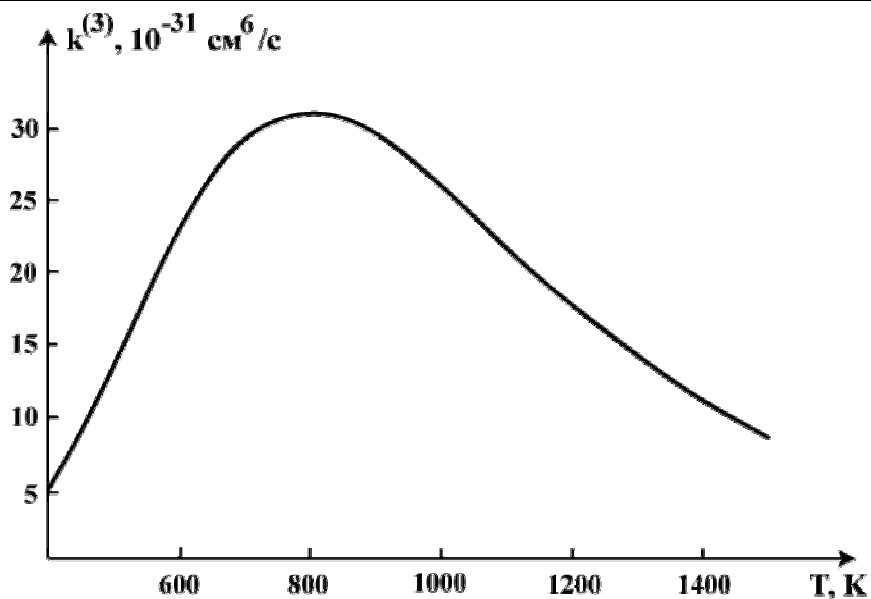


Рис. 10.9. Температурная зависимость  $k^{(3)}$  для реакции (7), рассчитанная с использованием параметров, приведенных в Таблице 10.2

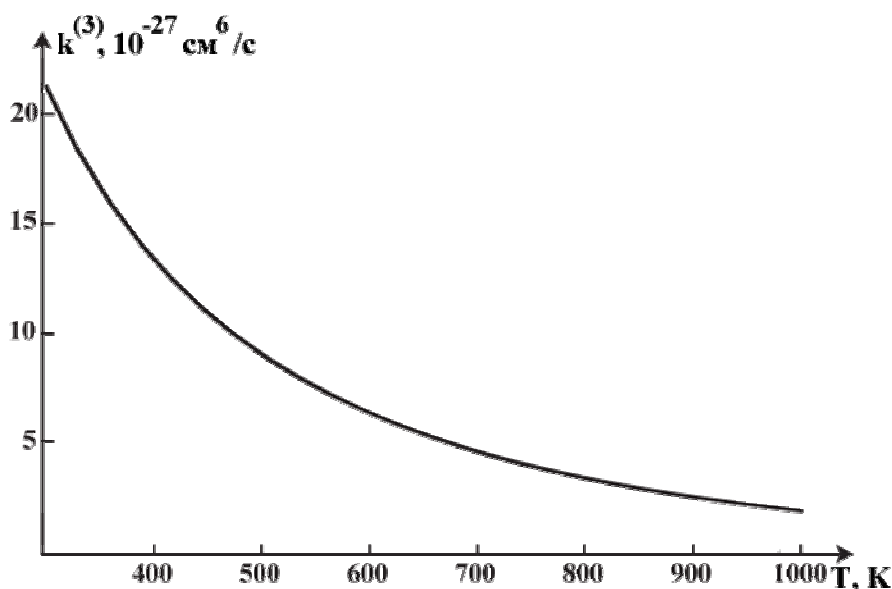


Рис. 10.10. Температурная зависимость  $k^{(3)}$  для реакции (8), рассчитанная с использованием параметров, приведенных в Таблице 10.2

Вернемся теперь к определению давления  $p_{tr}$ , при котором происходит переход от режима низких Давлений к режиму высоких давлений. Из вышесказанного очевидно, что это имеет место при  $\langle \tau^* \rangle \approx \tau_c$  ( $P_{stab} \approx 1$ ). Поэтому естественно определить переходное давление  $p_{tr}$  соотношением

$$\langle \tau^* \rangle / \tau_c = \langle \tau^* \rangle \Omega_c = 1. \tag{22}$$

Из (21) и (9.17) получается следующее выражение для  $p_{tr}$ :

$$p_{tr} = v_{-}^{\neq} \sqrt{\frac{\pi k_B T \mu_{CB}}{8}} \frac{1}{\beta_c \sigma_{C-B}^{(gk)}} \frac{F_{act,C}}{\rho_{act,C}(E_{-}^{\neq}) k_B T} \tag{23}$$

Для оценок эту формулу удобно представить в виде

$$p_{tr} = 3.59 \times 10^8 \times \frac{v_{-}^{\ddagger}}{10^{13}} \sqrt{\frac{\mu_{CB}}{T}} \frac{1}{\beta_c \sigma_{C-B}^{(gk)}} \frac{F_{act,c}}{\rho_{act,c}(E_{-}^{\ddagger})}. \quad (24)$$

В (24) значение  $v_{-}^{\ddagger}$  должно измеряться в  $\text{с}^{-1}$ ,  $T$  – в К,  $\mu_{CB}$  – в а.е.м.,  $\sigma_{C-B}^{(gk)}$  – в  $\text{Å}^2$  и  $\rho_{act,c}(E_{-}^{\ddagger})$  – в  $(\text{ккал/моль})^{-1}$ . Графически переходное давление равно значению давления, при котором прямая, касательная к переходной кривой в точке  $p=0$ , пересекается с прямой  $\frac{k}{k_{\infty}}=1$  (см. рис. 10.5).

Из (23), (24) следует, что переходное давление резко, как  $1/\rho_{act,c}(E_{-}^{\ddagger})$ , падает с увеличением числа степеней свободы системы и пороговой энергии  $E_{-}^{\ddagger}$  и растет пропорционально  $v_{-}^{\ddagger}$  при переходе от жесткого переходного комплекса к разрыхленному. Что касается температурной зависимости  $p_{tr}$ , то можно видеть, исходя из выражения (19) для  $v_{-}^{\ddagger}$ , что она определяется в основном температурной зависимостью  $F_{act,-}^{\ddagger}$  и является положительной. Физическая причина такого поведения  $p_{tr}$  обусловлена тем, что микроскопическая константа скорости распада при фиксированной энергии уменьшается с ростом числа степеней свободы, а при фиксированном числе степеней свободы растет с ростом энергии. При большом числе степеней свободы положительная температурная зависимость может быть довольно сильной. Это иллюстрируется рис. 10.11, где показана рассчитанная по формуле (24) зависимость от температуры  $p_{tr}$  для реакции (7).

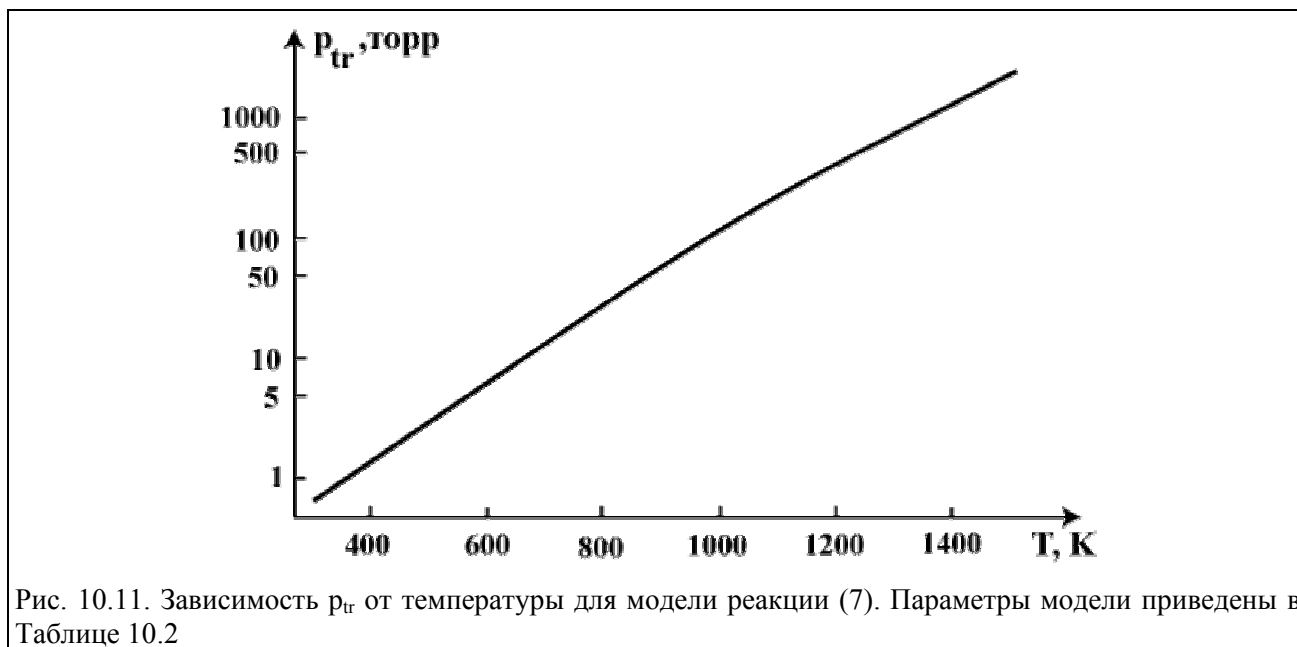


Рис. 10.11. Зависимость  $p_{tr}$  от температуры для модели реакции (7). Параметры модели приведены в Таблице 10.2

### 10.3. Процессы химической активации

Бимолекулярные реакции, идущие через долгоживущий промежуточный комплекс, называются процессами химической активации. Этот термин отражает тот факт, что значительная часть необходимой для распада промежуточного комплекса энергии (и вся эта энер-

гия при  $E_{-}^{\neq} = \Delta U_0^{-} \geq E_{+}^{\neq}$ , см. рис. 9.1) набирается за счет выделяющейся энергии химической связи, а не за счет термического возбуждения, как при мономолекулярном распаде.

Прежде чем переходить к обсуждению различных возможных ситуаций, отметим, что, как и в предыдущем *Разделе 10.2*, здесь принимается предположение о том, что распад комплекса определяется перераспределением энергии только между активными степенями свободы. Поэтому в выражение (9.20) для функции распределения  $f_C(E)$  и в выражения (9.19) для константы скорости реакции  $k_r(T)$  и (9.23) для константы скорости стабилизации  $k_s(T)$  вместо плотности состояний  $\rho_C(E + \Delta U_0^{-})$  следует подставить плотность состояний  $\rho_{act,C}(E + \Delta U_0^{-})$  активных степеней свободы. При этом для дальнейшего эти выражения удобно переписать в терминах отсчитываемой от основного состояния промежуточного комплекса энергии  $E$  с учетом электронного множителя (см. (9.25)) и того, что  $k^{\pm}(E)=0$  при  $E < E_{\pm}^{\neq}$ :

$$f_C(E) = \frac{k^{-}(E)\rho_{C,act}(E)\exp\left(-\frac{E-E_{-}^{\neq}}{k_B T}\right)}{\int_{E_{-}^{\neq}}^{\infty} k^{-}(E)\rho_{C,act}(E)\exp\left(-\frac{E-E_{-}^{\neq}}{k_B T}\right)dE}, \quad (25)$$

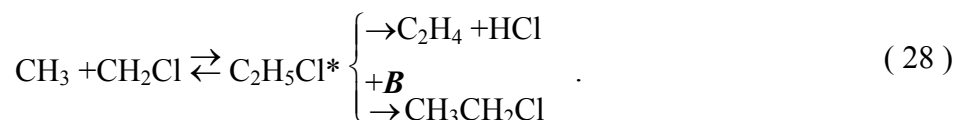
$$k_r(T, p) = P_{C,el} k_S^{(\infty)}(T) \int_{\max(E_{-}^{\neq}, E_{+}^{\neq})}^{\infty} f_C(E) \frac{k^{+}(E)}{k^{-}(E)+k^{+}(E)+\Omega_c} dE, \quad (26)$$

$$k_s(T, p) = P_{C,el} k_S^{(\infty)}(T) \int_{E_{-}^{\neq}}^{\infty} f_C(E) \frac{\Omega_c}{k^{-}(E)+k^{+}(E)+\Omega_c} dE, \quad (27)$$

Входящие в эти формулы микроканонические константы скорости распада даются выражением (9.40). В этих выражениях содержатся все эффекты конкуренции различных каналов гибели промежуточного комплекса. Здесь для примера рассмотрим два из них.

### **Конкуренция распада промежуточного комплекса на продукты и его стабилизации**

Классические исследования химической активации были выполнены для процессов, в которых промежуточный комплекс образуется в результате рекомбинации радикалов ( $E_{-}^{\neq} = \Delta U_0^{-}$  на рис.9.1), причем пороговая энергия  $E_{+}^{\neq}$  распада  $C$  на продукты существенно меньше, чем  $E_{-}^{\neq}$ . Типичным примером такого процесса является реакция



Профиль пути этой реакции, построенный в соответствии с правилами, обсуждавшимися в *Разделе 4.3*, показан на рис. 10.1. В проведенных ниже в качестве иллюстрации оценках различных характеристик реакции (28) использовались описанные в *Разделе 10.1* модели полностью разрыхленного переходного комплекса для  $C_{-}^{\ddagger}$  и жесткого переходного комплекса для  $C_{+}^{\ddagger}$ . Необходимые для расчетов параметры этой модели реакции (28), являющейся упрощенным вариантом модели, принятой в [49], приведены в Таблице 10.1.

Особый интерес к реакциям такого типа обусловлен тем, что в них образуются  $C^*$  с энергиями в малом по сравнению с  $E_{-}^{\ddagger} - E_{+}^{\ddagger}$  интервале  $\delta\epsilon^*$  вблизи  $E_{-}^{\ddagger}$ . Действительно, определенная формулой (25) функция распределения  $f_C(E)$  образовавшихся промежуточных ком-

плексов по энергиям пропорциональна произведению  $k^{-}(E) \times \exp\left(-\frac{E - E_{-}^{\ddagger}}{k_B T}\right)$ , первый множитель в котором при большом числе степеней свободы растет с ростом  $E - E_{-}^{\ddagger}$  (см. обсуждение в *Разделе 10.1*), а второй падает. Поэтому  $f_C(E)$  имеет довольно хорошо выраженный максимум при  $E_m = E_{-}^{\ddagger} + \epsilon_m$ . При этом  $\epsilon_m$  и ширина функции распределения  $\delta\epsilon^*$  имеют величину порядка тепловой энергии переходного комплекса. Поскольку больцмановская экспонента спадает все медленнее с ростом температуры, то по мере роста температуры  $f_C(E)$  уширяется, а положение его максимума сдвигается в сторону больших  $E$ .

Все эти свойства функции распределения по энергиям образующихся промежуточных комплексов видны на рис. 10.12, где показаны значения  $f_C$  при  $T=300, 600$  и  $1000$  К для процесса (28), рассчитанные в рамках описанной выше модели с параметрами, приведенными в Таблице 10.1. Входящие в Таблицу 10.1 характеристики трех адиабатических и пяти активных вращательных степеней свободы переходного комплекса  $C_{-}^{\ddagger}$  определены в **Задаче 10.1**. Из рис. 10.12 видно, что для этой реакции при  $T = 300$  и  $600$  К и  $\epsilon_m$  и  $\delta\epsilon^*$  малы по сравнению с  $E_{-}^{\ddagger} - E_{+}^{\ddagger} = 33.4$  ккал/моль. По мере роста температуры  $f_C(E)$  заметно уширяется, а ее максимум сдвигается в сторону больших энергий. При  $T=1000$  К  $\delta\epsilon^*$  достигает уже  $14.4$  ккал/моль, а  $\epsilon_m=9.6$  ккал/моль.

В описанной ситуации в пределах ширины функции распределения  $f_C(E)$  превышение энергии промежуточного комплекса над порогом распада на продукты заметно больше, чем превышение над порогом распада на реагенты. Так что, учитывая продемонстрированный в *Разделе 10.1* резкий рост микроскопической константы скорости распада с ростом превышения энергии над порогом (см. рис. 10.2), можно ожидать, что в этой области энергий  $k^{+}(E) \gg k^{-}(E)$ . Например, даже в случае реакции (28) при  $1000$  К, когда функция распределения  $C_2H_5Cl^*$  по энергиям сильно смещена в сторону высоких энергий (см. рис. 10.12),  $k^{+}(E_{-}^{\ddagger} + \epsilon_m) = 3.6 \times 10^9 \text{ c}^{-1}$ , а  $k^{-}(E_{-}^{\ddagger} + \epsilon_m) = 2.3 \times 10^8 \text{ c}^{-1}$ .

Из сказанного следует, что для реакций рассматриваемого типа в знаменателях подынтегральных выражений в (26), (27) можно с хорошей точностью пренебречь  $k^{-}(E)$  сравнению с  $k^{+}(E)$ . При этом сразу же получается, что

$$k_t(T, p) \Big|_{p \rightarrow 0} \rightarrow k_s^{(\infty)}(T). \quad (29)$$

При отсутствии влияния стабилизирующих столкновений константа скорости идущей через промежуточный комплекс химической реакции с  $E_{-}^{\ddagger} > E_{+}^{\ddagger}$  равна равновесной константе скорости присоединения. В частности, этот вывод имеет место для экзотермических реакций радикалов с образованием радикалов (см. *Раздел 4.3*), а также для многих экзотермических

ионно-молекулярных реакций, на профиле пути которых, как правило, нет потенциальных барьеров. Отметим, что фактически этот результат статистической теории объясняет, почему в случае экзотермических реакций радикалов и ионно-молекулярных реакций описанная в Разделе 2.3 простейшая модель поглощающей сферы часто дает вполне удовлетворительные результаты.

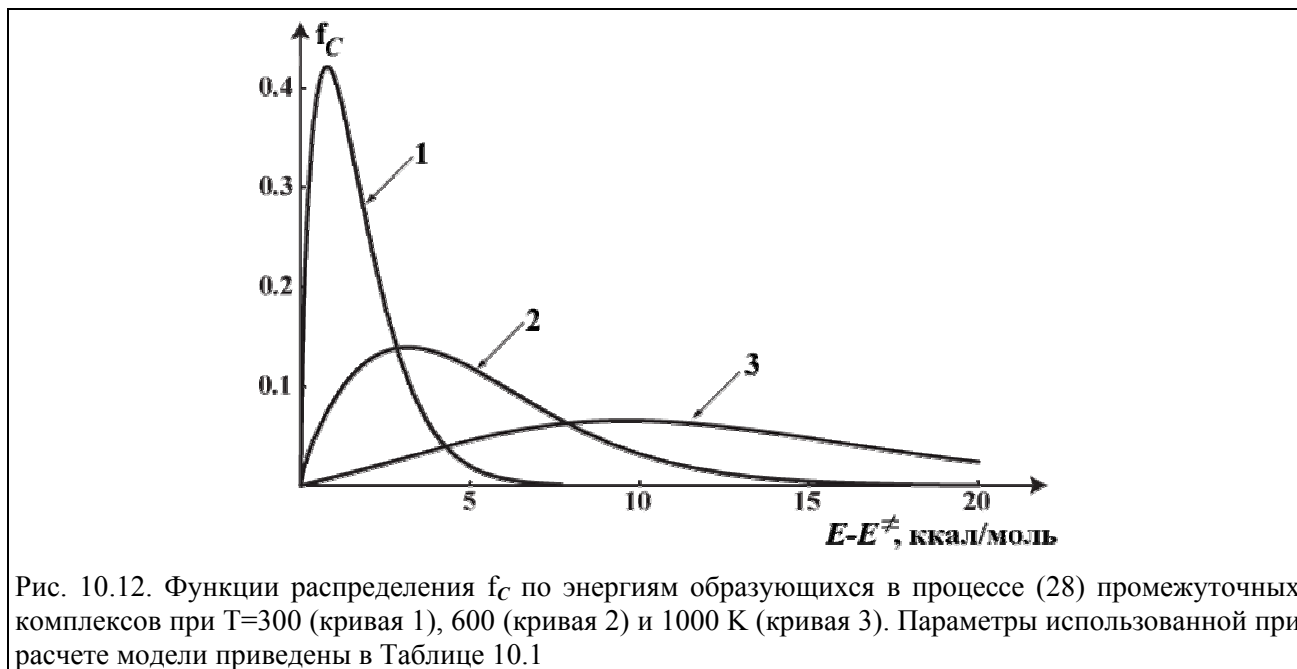


Рис. 10.12. Функции распределения  $f_C$  по энергиям образующихся в процессе (28) промежуточных комплексов при  $T=300$  (кривая 1),  $600$  (кривая 2) и  $1000$  К (кривая 3). Параметры использованной при расчете модели приведены в Таблице 10.1

С ростом давления начинается конкуренция между распадом  $C^*$  на продукты и его стабилизацией при столкновениях. Эту конкуренцию можно описывать в терминах эффективной константы скорости распада  $C^*$  на продукты

$$k_a(T,p) = \Omega_c \frac{k_r(T,p)}{k_s(T,p)} \quad (30)$$

Удобство этой эффективной константы скорости состоит в том, что из (25)-(27) с учетом того, что  $E_-^\ddagger > E_+^\ddagger$  следует, что в пределе низких давлений

$$k_a(T,p=0) = \langle 1/k^+ \rangle^{-1}, \quad (31)$$

а в пределе высоких давлений

$$k_a(T,p=\infty) = \langle k^+ \rangle. \quad (32)$$

Здесь  $\langle \dots \rangle$  означает усреднение по функции распределения образовавшихся промежуточных комплексов  $f_C(E)$ . В пределе очень узкой  $f_C(E) = \delta(E - E_m)$

$$\langle 1/k^+ \rangle^{-1} = \langle k^+ \rangle = k^+(E_m). \quad (33)$$

Поэтому различие между  $k_a(T,p=0)$  и  $k_a(T,p=\infty)$  характеризует ширину функции распределения образовавшихся промежуточных комплексов по энергиям. Поскольку, как отмечалось выше,  $f_C(E)$  уширяется, а ее максимум сдвигается в сторону больших энергий по мере роста  $T$ , то с ростом  $T$  одновременно растут и каждая из величин  $k_a(T,p=0)$  и  $k_a(T,p=\infty)$  и разность между ними. Рост этот в типичных ситуациях не очень резкий, что иллюстрируется на рис. 10.13.



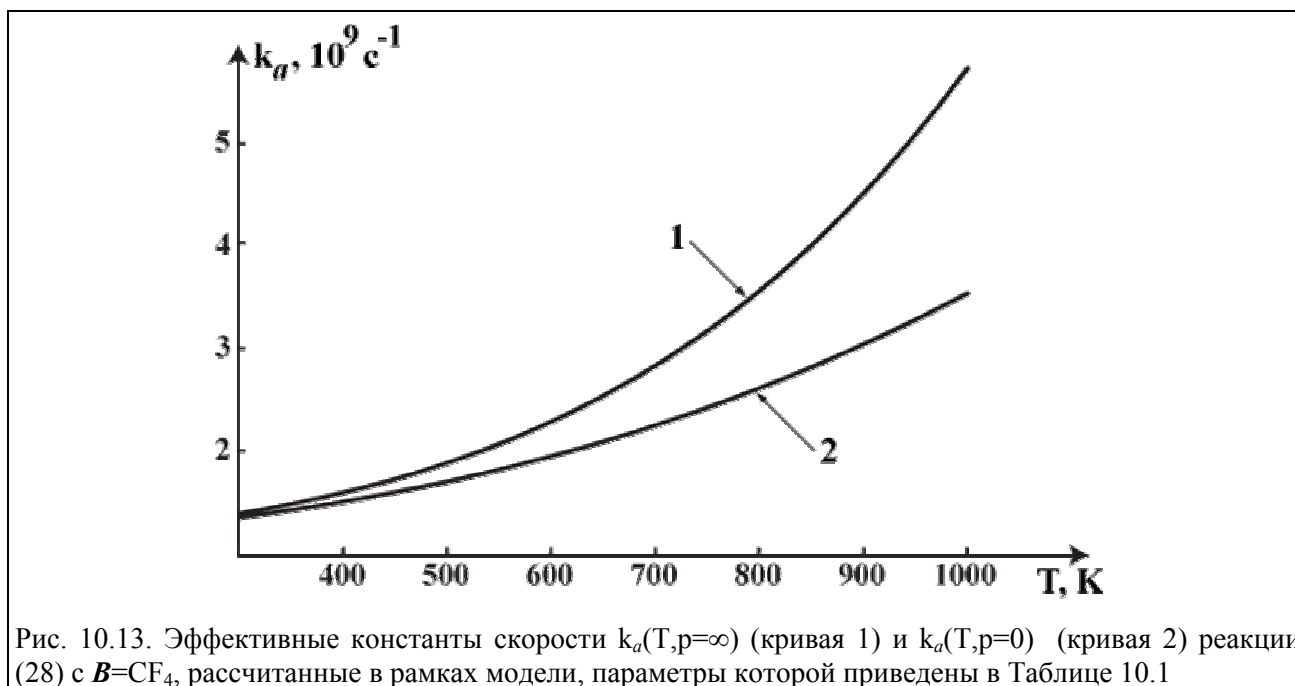


Рис. 10.13. Эффективные константы скорости  $k_a(T, p=\infty)$  (кривая 1) и  $k_a(T, p=0)$  (кривая 2) реакции (28) с  $B=CF_4$ , рассчитанные в рамках модели, параметры которой приведены в Таблице 10.1

Таким образом, измерения  $k_a(T, p)|_{p \rightarrow 0}$  и  $k_a(T, p)|_{p \rightarrow \infty}$  позволяют получить информацию о микроскопических константах скорости распада  $C^*$ , которая не может быть получена при исследовании его мономолекулярного распада в термических условиях. Их абсолютные величины характеризуют порядок величины  $k^+$  при энергиях в узком интервале существенно выше  $E_+^\ddagger$ , недоступных в термических условиях. Обусловленное ненулевой шириной определяемой микроскопической константой скорости обратного распада  $C^* f_C(E)$  (см. (25)) дает информацию о величине  $k^-$  при тех же энергиях.

Исследование зависимости  $k_a$  от давления позволяет получить информацию и о важнейшей величине, определяющей условия применимости статистической теории – времени стохастизации  $\tau_{st}$ , за которое происходит перераспределение энергии в сильно возбужденном промежуточном комплексе (см. *Раздел 9.1*). Если давление становится таким большим, что  $\Omega_c \tau_{st} \geq 1$ , то энергия не успевает перераспределяться за время между столкновениями и характер химической перестройки в промежуточном комплексе радикально меняется. Поэтому следует ожидать, что при таких давлениях  $k_a$ , вместо того, чтобы асимптотически стремиться к предельному значению  $\langle k^+ \rangle$ , начнет снова заметно изменяться (вероятнее всего уменьшаться). В проведенных экспериментальных исследованиях таких аномалий в зависимости  $k_a$  от давления не было обнаружено вплоть до давлений, которым отвечает  $\Omega_c \sim 10^{12} \text{ c}^{-1}$ . Этот результат находится в согласии с тем, что, как показывают многочисленные динамические расчеты, типичное время стохастизации имеет величину порядка  $10^{-12} \text{ c}$ .

#### **Конкуренция распада промежуточного комплекса на продукты и его распада на реагенты**

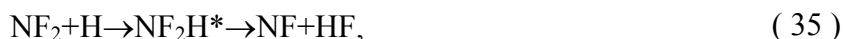
Пусть реагируют два радикала, а одним из продуктов является молекула с замкнутой электронной оболочкой, но  $E_-^\ddagger$  лишь незначительно превышает  $E_+^\ddagger$ . Поскольку  $C_-^\ddagger$  – разрыхленный, а  $C_+^\ddagger$  – жесткий, то в такой ситуации  $k^-(E_-^\ddagger + \epsilon_m)$  (как и выше  $E_-^\ddagger + \epsilon_m$  отвечает максимуму функции распределения  $f_C(E)$  образовавшихся промежуточных комплексов по энергиям) может быть сравнима с  $k^+(E_-^\ddagger + \epsilon_m)$  и даже превосходить ее. Таким образом, если эксперименты проводятся при низких давлениях, когда

$$\Omega_c \ll k^-(E_-^\ddagger + \epsilon_m); k^+(E_-^\ddagger + \epsilon_m), \quad (34)$$

то величина термической константы скорости реакции  $k_r(T, p=0)$  (26) определяется конкуренцией процессов распада комплекса на продукты и обратно на реагенты.

Поскольку  $E_+^\ddagger < E_-^\ddagger$ , то энергия активации рассматриваемого процесса равна нулю. Обычно считается, что константа скорости реакции без энергии активации имеет величину порядка константы скорости газокинетических столкновений (см. (2.55), (2.57)). Однако из выражения (26) видно, что если  $k^-(E_-^\ddagger + \epsilon_m) \gg k^+(E_-^\ddagger + \epsilon_m)$  то  $k_r(T, p=0)$  может быть существенно меньше  $k_s^{(\infty)}(T)$ , имеющей величину порядка константы скорости газокинетических столкновений. Более того, такая малая константа скорости реакции может, в противоречии со стандартными представлениями, иметь отрицательную температурную зависимость. Это обусловлено тем, что, как следует из (5), при  $E_+^\ddagger < E_-^\ddagger$  микроканоническая константа скорости  $k^-(E)$  растет с энергией быстрее, чем  $k^+(E)$ .

Примером подобной реакции может служить экспериментально исследованная в [12] при низких давлениях реакция



для которой при низких давлениях было получено, что константа скорости имеет малую величину и отрицательную температурную зависимость (см. рис. 10.14). Профиль пути реакции (35), показанный на рис. 4.16, отвечает разрыхленному  $C_-^\ddagger$  и жесткому  $C_+^\ddagger$ . Это позволяет считать, что такой характер константы скорости обусловлен описанной выше конкуренцией процессов распада промежуточного комплекса  $\text{NF}_2\text{H}^*$  на продукты и обратно на реагенты.

**Таблица 10.3**

Параметры промежуточного и переходных комплексов для реакции  
 $\text{NF}_2 + \text{H} \rightarrow \text{NF}_2\text{H}^* \rightarrow \text{NF} + \text{HF}$

	$\text{NF}_2\text{H}$	$C_+^\ddagger$ для распада $\text{NF}_2\text{H}^* \rightarrow \text{NF} + \text{HF}$	$C_-^\ddagger$ для распада $\text{NF}_2\text{H}^* \rightarrow \text{NF}_2 + \text{H}$
$E^\ddagger$ , ккал/моль	–	73.6	77.0
Электронный множитель $P_{C,el}$	1/4	–	–
Число симметрии $\sigma$	1	1/2	2
Вращательные постоянные адиабатических вращений, $\text{см}^{-1}$	1.80	1.80	$0.217T^{1/3}$
	0.37	0.37	$0.217T^{1/3}$
	0.32	0.32	0.34
s	6	5	3
$\epsilon_z$ , ккал/моль	11.8	10.1	3.7
Параметр Уиттена – Рабиновича $\beta$	1.160	1.256	0.707
$\bar{\nu}$	–	$4.2 \times 10^{13}$	$2.2 \times 10^{20}$
r	0	0	2
Вращательные постоянные активных вращений, $\text{см}^{-1}$	–	–	7.38
	–	–	1.26

Примечание к таблице. В выражения для вращательных постоянных адиабатических вращений  $C_{\pm}^{\neq}$  для распада  $\text{NF}_2\text{H}^* \rightarrow \text{NF}_2 + \text{H}$  входит температура  $T$  в К.

Использованные при расчетах по формулам (26), (1) и (5) параметры молекулы  $\text{NF}_2\text{H}$ , жесткого переходного комплекса  $C_{+}^{\neq}$  и полностью разрыхленного переходного комплекса  $C_{-}^{\neq}$  приведены в Таблице 10.3. Параметры  $C_{\pm}^{\neq}$  определены в соответствии с предположениями, приведенными в Разделе 10.1, аналогично тому, как это было сделано в в **Задаче 10.1** для реакции (28). Что касается  $C_{+}^{\neq}$ , то вращательные постоянные его адиабатических вращений как целого были положены равными соответствующим постоянным  $\text{NF}_2\text{H}$ . Как показывают многочисленные расчеты (и, в частности, рассмотренные выше примеры) в случае жесткого переходного комплекса множитель  $\sqrt{\frac{B_{1,c} B_{2,c} B_{3,c}}{B_1^{\neq} B_2^{\neq} B_3^{\neq}}}$  обычно мало отличается от единицы. Число симметрии  $\sigma^{\neq} = 1/2$  для этого переходного комплекса учитывает то, что в  $\text{NF}_2\text{H}$  есть два эквивалентных атома F, которые могут образовать связь с H и молекулу HF. Пороговая энергия  $E_{-}^{\neq}$  для реакции (34) известна из литературы. Что касается пороговой энергии  $E_{+}^{\neq}$ , то это был единственный параметр, который подбирался для согласования результатов расчета с экспериментом. Оказалось, что в рамках модели полностью разрыхленного  $C_{-}^{\neq}$  и жесткого  $C_{+}^{\neq}$  можно подобрать такое значение  $E_{-}^{\neq}$ , при котором неплохо воспроизводятся экспериментальные данные (см. рис. 10.14).

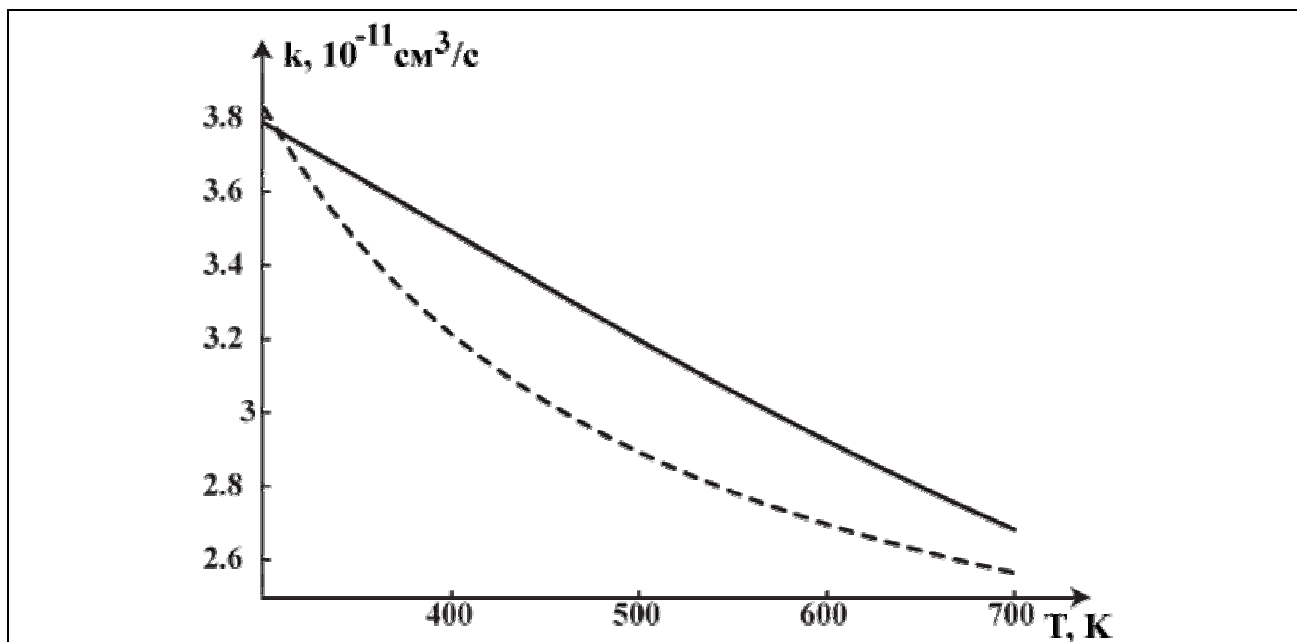


Рис. 10.14. Термическая константа скорости реакции  $\text{NF}_2 + \text{H} \rightarrow \text{NF} + \text{HF}$  при низких давлениях. Сплошная линия – расчет с использованием параметров, приведенных в Таблице 10.3, пунктир – эксперимент [12]

Рассчитанная константа скорости реакции  $k_i(T, p=0)$  примерно на порядок меньше, чем учитывающая электронный множитель константа скорости захвата в соответствующем дисперсионном потенциале (при  $T=300$  К последняя равна примерно  $2.8 \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$ , см. Раздел 2.4 после формулы (2.72)) и имеет довольно заметную отрицательную температурную зависимость. То, что это действительно обусловлено описанным выше механизмом иллюстриру-

ется на рис. 10.15. На этом рисунке приведены микроканонические константы скорости  $k^-$  и  $k^+$ , рассчитанные при энергиях  $E_-^\ddagger + \varepsilon_m(T)$ , отвечающих максимумам функции распределения  $f_C(E)$  промежуточных комплексов по энергиям при различных температурах. Во всем интервале температур  $k^-$  более чем на порядок, превышает  $k^+$  и быстрее растет с ростом температуры.

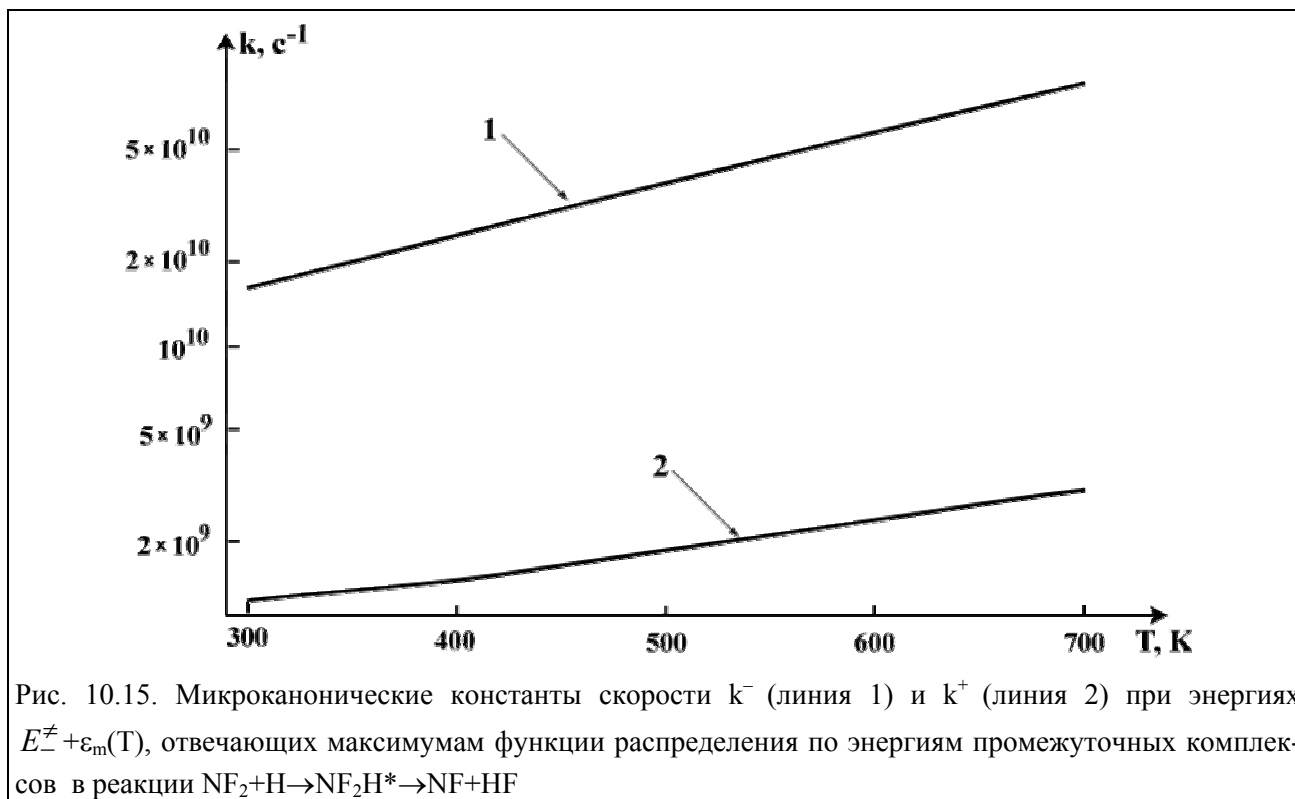


Рис. 10.15. Микроканонические константы скорости  $k^-$  (линия 1) и  $k^+$  (линия 2) при энергиях  $E_-^\ddagger + \varepsilon_m(T)$ , отвечающих максимумам функции распределения по энергиям промежуточных комплексов в реакции  $\text{NF}_2 + \text{H} \rightarrow \text{NF}_2\text{H}^* \rightarrow \text{NF} + \text{HF}$

А что случится, когда  $E_+^\ddagger$  станет больше, чем  $E_-^\ddagger$ ? Оказывается (см. **Задачу 10.4**), что в этом случае при низких давлениях термическая реакция "забывает" о существовании долгоживущего промежуточного комплекса и  $k_r(T, p=0)$  дается стандартной формулой (5.24) метода переходного состояния для прямых бимолекулярных реакций. В эту формулу входят статистическая сумма  $S_+^\ddagger$  и разность энергий основных состояний  $C_+^\ddagger$  и реагентов.

### Задачи.

**Задача 10.1.** Определить вращательные постоянные адиабатических и активных вращений модели предельно разрыхленного переходного комплекса для распада  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{Cl}$ .

**Решение.** Начнем с адиабатических вращений переходного комплекса как целого. В соответствии с предположениями в *Разделе 10.1* два из этих вращений отвечают вращениям двухатомной молекулы с приведенной массой  $\mu^\ddagger$ , равной приведенной массе  $\text{CH}_3$  и  $\text{CH}_2\text{Cl}$  и равновесным межъядерным расстоянием, равным (см. (5.51))

$$R^\ddagger = \left( \frac{3C}{k_B T} \right)^{1/6},$$

где  $C$  – постоянная дисперсионного взаимодействия ( $-C/R^6$ ) радикалов  $\text{CH}_3$  и  $\text{CH}_2\text{Cl}$ . Достаточно точная для настоящей задачи оценка  $C$  получается, если воспользоваться формулой (2.70). Оценку входящих в нее поляризуемостей  $\alpha_{\text{CH}_3}$  и  $\alpha_{\text{CH}_2\text{Cl}}$  радикалов  $\text{CH}_3$  и  $\text{CH}_2\text{Cl}$

можно получить, воспользовавшись приведенными в [13]  $\alpha_{\text{CH}_4} = 2.6 \text{ \AA}^3$ ,  $\alpha_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 6.5 \text{ \AA}^3$ ,  $\alpha_{\text{H}} = 0.67 \text{ \AA}^3$  и  $\alpha_{\text{Cl}} = 2. \text{ \AA}^3$ :

$$\alpha_{\text{CH}_3} \approx \alpha_{\text{CH}_4} - \alpha_{\text{H}} = 1.93 \text{ \AA}^3; \quad \alpha_{\text{CH}_2\text{Cl}} \approx \alpha_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} - \alpha_{\text{Cl}} = 4.3 \text{ \AA}^3.$$

Принимая во внимание, что потенциалы ионизации

$$I_{\text{CH}_3} = 9.84 \text{ эВ}; \quad I_{\text{CH}_2\text{Cl}} = 9.6 \text{ эВ},$$

получим  $C = 7.02 \times 10^5 \text{ K} \times \text{ \AA}^6$  и  $R^\# = 11.3 \text{ T}^{-1/6} \text{ \AA}$ , где T берется в К. Вращательная постоянная соответствующей "двухатомной молекулы"

$$B^\# = \frac{\hbar^2}{2\mu^\# R^{\#2}} = 0.011 \text{ T}^{1/3}.$$

Радикал  $\text{CH}_3$  представляет из себя плоский равносторонний треугольник с расстоянием  $r_{\text{C-H}} = 1.08 \text{ \AA}$ . Для оценки вращательных постоянных радикала  $\text{CH}_2\text{Cl}$  он предполагается плоским с углами между связями, равными  $2\pi/3$ , тем же расстоянием  $r_{\text{C-H}}$  и  $r_{\text{C-Cl}} = 1.8 \text{ \AA}$ . Соответствующие такой геометрии главные моменты инерции

$$I_{1,\text{CH}_3} = 3.5 \text{ \AA}^2 \times \text{ а.е.м.}; \quad I_{2,\text{CH}_3} = I_{3,\text{CH}_3} = 1.75 \text{ \AA}^2 \times \text{ а.е.м.};$$

$$I_{1,\text{CH}_2\text{Cl}} = 37.5 \text{ \AA}^2 \times \text{ а.е.м.}; \quad I_{2,\text{CH}_2\text{Cl}} = 35.75 \text{ \AA}^2 \times \text{ а.е.м.}; \quad I_{3,\text{CH}_2\text{Cl}} = 1.75 \text{ \AA}^2 \times \text{ а.е.м.}$$

Максимальные моменты инерции  $I_1$  отвечают вращениям вокруг оси, перпендикулярной плоскости радикала, а остальные моменты инерции – вращениям вокруг двух взаимно перпендикулярных осей, лежащих в плоскости радикала. Соответствующие вращательные постоянные ( $A_j = \frac{\hbar^2}{2I_j}$ ) имеют следующие значения:

$$A_{1,\text{CH}_3} = 4.81 \text{ см}^{-1}; \quad A_{2,\text{CH}_3} = A_{3,\text{CH}_3} = 9.62 \text{ см}^{-1};$$

$$A_{1,\text{CH}_2\text{Cl}} = 0.45 \text{ см}^{-1}; \quad A_{2,\text{CH}_2\text{Cl}} = 0.47 \text{ см}^{-1}; \quad A_{3,\text{CH}_2\text{Cl}} = 9.62 \text{ см}^{-1}.$$

Принимая во внимание структуру молекулы  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$  естественно предположить, что при образовании связи С–С радикалы  $\text{CH}_3$  и  $\text{CH}_2\text{Cl}$  сближаются таким образом, что их плоскости параллельны. В таком случае при моделировании вращений  $\text{CH}_3$  и  $\text{CH}_2\text{Cl}$  в переходном состоянии независимыми одномерными вращениями естественно считать, что имеют место вращения плоских  $\text{CH}_3$  и  $\text{CH}_2\text{Cl}$  вокруг перпендикулярной их плоскостям оси с моментами инерции  $I_{1,\text{CH}_3}$  и  $I_{1,\text{CH}_2\text{Cl}}$  и четыре независимых вращения вокруг осей, лежащих в плоскостях  $\text{CH}_3$  и  $\text{CH}_2\text{Cl}$ .

Рассмотрим сначала два первых вращения. Введем углы поворота  $\phi_{\text{CH}_3}$  и  $\phi_{\text{CH}_2\text{Cl}}$  поворота радикалов вокруг перпендикулярной их плоскостям оси. Сопряженными этим углам импульсами являются отвечающие вращениям вокруг этой оси моменты количества движения  $\hbar M_{\text{CH}_3}$  и  $\hbar M_{\text{CH}_2\text{Cl}}$ . Соответствующая функция Гамильтона  $\text{H}_{\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{Cl}}$  имеет вид:

$$\text{H}_{\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{Cl}} = \frac{\hbar^2 M_{\text{CH}_3}^2}{2 I_{1,\text{CH}_3}} + \frac{\hbar^2 M_{\text{CH}_2\text{Cl}}^2}{2 I_{1,\text{CH}_2\text{Cl}}}.$$

В задаче о столкновении двух сферически симметричных частиц (см. *Раздел 2.1*) переходом к новым переменным – координатам центра масс и радиус-вектору между частицами, можно полное движение системы свести к движению двух частиц как целого с суммарной массой и

относительному движению с приведенной массой. Функция Гамильтона  $\text{HCH}_3\text{-CH}_2\text{Cl}$  имеет тот же формальный вид, что и кинетическая энергия двух сферически симметричных частиц. Поэтому, если ввести новые переменные

$$\varphi_{\text{rel}} = \varphi_{\text{CH}_3} - \varphi_{\text{CH}_2\text{Cl}}$$

-- угол поворота группы  $\text{CH}_3$  относительно группы  $\text{CH}_2\text{Cl}$  и

$$\varphi = \frac{I_{1,\text{CH}_3}\varphi_{\text{CH}_3} + I_{1,\text{CH}_2\text{Cl}}\varphi_{\text{CH}_2\text{Cl}}}{I_{1,\text{CH}_3} + I_{1,\text{CH}_2\text{Cl}}}$$

– угол симбатного поворота двух групп, то  $\text{HCH}_3\text{-CH}_2\text{Cl}$  принимает вид:

$$\text{HCH}_3\text{-CH}_2\text{Cl} = \frac{\hbar^2 M^2}{2 I_1} + \frac{\hbar^2 M_{\text{rel}}^2}{2 I_{1,\text{rel}}}.$$

Здесь

$$I_1 = I_{1,\text{CH}_3} + I_{1,\text{CH}_2\text{Cl}}; \quad I_{1,\text{rel}} = \frac{I_{1,\text{CH}_3} I_{1,\text{CH}_2\text{Cl}}}{I_{1,\text{CH}_3} + I_{1,\text{CH}_2\text{Cl}}}.$$

Поскольку вращение на угол  $\varphi$  отвечает вращению системы  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{Cl}$  как целого, то его следует включить в совокупность адиабатических вращений. Соответствующая вращательная постоянная

$$B_1^\neq = \frac{\hbar^2}{2 I_1} = \frac{A_{1,\text{CH}_3} A_{1,\text{CH}_2\text{Cl}}}{A_{1,\text{CH}_3} + A_{1,\text{CH}_2\text{Cl}}} = 0.41 \text{ см}^{-1}.$$

Относительное же вращение на угол  $\varphi_{\text{rel}}$  следует включить в совокупность активных внутренних вращений. Соответствующая вращательная постоянная

$$A_1^\neq = \frac{\hbar^2}{2 I_{1,\text{rel}}} = A_{1,\text{CH}_3} + A_{1,\text{CH}_2\text{Cl}} = 5.26 \text{ см}^{-1}.$$

Что касается остальных четырех активных внутренних вращений, то, как отмечалось в *Разделе 10.1*, их вращательными постоянными следует выбрать так, чтобы вращательная статистическая сумма всех активных внутренних вращений и вращения  $\text{C}^\neq$  как целого равнялась произведению вращательных статистических сумм свободных  $\text{CH}_3$  и  $\text{CH}_2\text{Cl}$  как целых и статистической суммы двухатомной молекулы с определенной выше вращательной постоянной  $B^\neq$ . Можно проверить, воспользовавшись явными выражениями для вращательных статистических сумм, что при заданных  $B_1^\neq$  и  $A_1^\neq$  эти вращательные постоянные определяются следующим образом:

$$A_2^\neq = A_3^\neq = \pi A_{2,\text{CH}_3} = 30.22 \text{ см}^{-1}; \quad A_4^\neq = \pi A_{2,\text{CH}_2\text{Cl}} = 1.48 \text{ см}^{-1}; \quad A_5^\neq = \pi A_{3,\text{CH}_2\text{Cl}} = 30.22 \text{ см}^{-1}.$$

**Задача 10.2.** Оценить изменение микроканонической константы скорости распада промежуточного комплекса при замене в переходном состоянии активного "мягкого" колебания на активное внутреннее вращение. Предполагать, что в распадающейся молекуле нет внутренних вращений и число ее колебательных степеней свободы  $s \gg 1$ .

**Решение.** Под "мягкими" колебаниями понимают деформационные и крутильные колебания с частотами  $100 \div 500 \text{ см}^{-1}$ . Именно по поводу таких степеней свободы часто возникает вопрос о том, не лучше ли считать соответствующие степени свободы активными внутренними вращениями. Пусть в жестком переходном комплексе  $\text{C}_\text{R}^\neq$  одно "мягкое" колебание с частотой  $\omega^\neq$  заменяется на внутреннее вращение с вращательной постоянной  $A^\neq$ , а все остальные его характеристики остаются неизменными. Воспользуемся формулами (5), (6). Принимая во

внимание, что  $s \gg 1$ , можно приближенно считать, что энергии нулевых колебаний в  $C_R^\ddagger$  и отличающемся от него заменой одного "мягкого" колебания на внутреннее вращение переходном комплексе  $C_L^\ddagger$  одинаковы. Кроме того, для оценки по порядку величины можно не учитывать членов, обеспечивающих равенство единице числа состояний переходного комплекса при нулевой энергии, и положить функции Уиттена – Рабиновича  $a_v^\ddagger$  и  $a_{vr}^\ddagger$  равными единице. Тогда микроканоническая константа скорости распада  $k_L(E)$  через переходный комплекс  $C_L^\ddagger$  следующим образом связана с  $k_R(E)$  – микроканонической константой скорости распада через переходный комплекс  $C_R^\ddagger$ :

$$k_L(E) \approx g(E) k_R(E),$$

где

$$g(E) = \sqrt{\pi s} \frac{\hbar \omega^\ddagger}{\sqrt{A^\ddagger} \sqrt{E - E^\ddagger + \varepsilon_z^\ddagger}}$$

При получении выражения для  $g(E)$  гамма-функции были аппроксимированы асимптотической формулой Стирлинга. Пусть, как в рассмотренном в *Разделе 10.2* распаде  $\text{CH}_3\text{CHF} \rightarrow \text{H} + \text{CH}_2\text{CHF}$ ,  $s=15$ , а  $\varepsilon_z^\ddagger = 26$  ккал/моль. Тогда при замене колебания с  $\omega^\ddagger = 300 \text{ см}^{-1}$  на внутреннее вращение с  $A^\ddagger = 3 \text{ см}^{-1}$ ,  $g(E) \approx 10$  в определяющем термические реакции интервале энергий от  $E = E^\ddagger$  до  $E = E^\ddagger + 10$  ккал/моль. Такое увеличение примерно на порядок на одну заменяемую на внутреннее вращение колебательную степень свободы переходного комплекса весьма типично.

**Задача 10.3.** Оценить по порядку величины частотный фактор  $v_-^\ddagger$  константы скорости мономолекулярного распада (см. (18)).

**Решение.** Рассмотрим распад нелинейной молекулы  $C$  через нелинейный переходный комплекс  $C_-^\ddagger$ . Пусть в  $C$  имеется  $s$  колебаний и  $r$  активных внутренних вращений, а в  $C_-^\ddagger$  –  $s^\ddagger$  колебаний и  $r^\ddagger$  активных внутренних вращений.

Введем, аналогично тому, как это было сделано в *Разделе 7.1*, средние статистические суммы  $\bar{F}_{\text{vib}}$  для одной колебательной степени свободы и  $\bar{F}_{\text{rot}}^{(1)}$  для одной вращательной. Тогда с учетом очевидного соотношения

$$s^\ddagger + r^\ddagger = s + r - 1$$

из (18) для  $v_-^\ddagger$  получается следующая оценка:

$$v_-^\ddagger \approx v_{\text{rig}}^\ddagger \left( \bar{F}_{\text{rot}}^{(1)} / \bar{F}_{\text{vib}} \right)^{r^\ddagger - r},$$

где

$$v_{\text{rig}}^\ddagger = \frac{k_B T}{2\pi\hbar \bar{F}_{\text{vib}}}.$$

Частотный фактор  $v_{\text{rig}}^\ddagger$  отвечает распаду через жесткий переходный комплекс, для которого  $r^\ddagger = r$ , т.е. при переходе от  $C$  к  $C_-^\ddagger$  не происходит качественного изменения характера химических связей. Колебательная статистическая сумма

$$\bar{F}_{\text{vib}} \approx \begin{cases} \frac{k_B T}{\hbar \bar{\omega}} & \text{при } k_B T > \hbar \bar{\omega} \\ 1 & \text{при } k_B T < \hbar \bar{\omega}, \end{cases}$$

где  $\bar{\omega}$  – характерная молекулярная частота. Поэтому, поскольку в обычных в газовой кинетике условиях  $\hbar\bar{\omega}$  не более, чем на порядок превышает  $k_B T$ , а характерная частота молекулярных колебаний имеет величину порядка  $10^{14} \text{ c}^{-1}$ , то  $v_{\text{rig}}^{\neq}$  имеет величину порядка  $10^{13} \div 10^{14} \text{ c}^{-1}$ .

Если же переходный комплекс – разрыхленный и  $r^{\neq} > r$ , то учитывая *Раздел 7.1*

$$\bar{F}_{\text{vib}} \sim 1, \bar{F}_{\text{rot}}^{(1)} \sim 10,$$

приходим к выводу, что здесь  $v_{\text{rig}}^{\neq}$  может существенно превышать  $v_{\text{rig}}^{\neq}$ . В экстремальном случае распада жесткой молекулы ( $r=0$ ) на два нелинейных радикала, идущего через максимально разрыхленный комплекс ( $r^{\neq}=5$ , см. **Задачу 10.1**) оценка по полученной формуле приводит к выводу, что  $v_{\text{rig}}^{\neq}$  может достигать  $10^{18} \div 10^{19} \text{ c}^{-1}$ . Это, конечно завышенная оценка, но, например, для распада  $\text{CF}_6 \rightarrow \text{CF}_3 + \text{CF}_3$  эксперимент дает, что  $v_{\text{rig}}^{\neq} = 10^{17.6} \text{ c}^{-1}$ .

**Задача 10.4.** Показать, что если  $E_+^{\neq}$  превышает  $E_-^{\neq}$  настолько, что  $k^-(E_+^{\neq} + k_B T) \gg \gg k^+(E_+^{\neq} + k_B T)$ , то в пределе низких давлений термическая константа скорости реакции

$$k_r(T, p=0) = P_{C,el} \frac{k_B T}{2\pi\hbar} \frac{F_+^{\neq}}{F_X F_Y} \exp\left(-\frac{\Delta U_{0,+}^{\neq}}{k_B T}\right),$$

где  $F_+^{\neq}$ ,  $F_X$  и  $F_Y$  – статистические суммы переходного комплекса  $C_+^{\neq}$  и реагентов X и Y, а  $\Delta U_{0,+}^{\neq} = E_+^{\neq} - \Delta U_0^-$  (см. рис.9.1).

**Решение.** При выполнении условий задачи можно, подставив выражение (25) для  $f_C(E)$ , выразив  $k_S^{(\infty)}(T)$  по стандартной формуле метода переходного состояния (5.24) и пренебрегая  $k^+(E)$  в знаменателе подынтегрального выражения, переписать формулу (26) в виде

$$k_r(T, p=0) = P_{C,el} \frac{k_B T}{2\pi\hbar} \frac{F_{\text{int},-}^{\neq} F_{\text{tr}}^{\neq}}{F_X F_Y} \exp\left(-\frac{E_-^{\neq} - \Delta U_0^-}{k_B T}\right) \frac{\exp\left(\frac{E_-^{\neq}}{k_B T}\right)}{F_{\text{act},C}} \int_{E_+^{\neq}}^{\infty} k^+(E) \rho_{\text{act},C}(E) \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dE \times$$

$$\times \left\{ \frac{\exp\left(\frac{E_-^{\neq}}{k_B T}\right)}{F_{\text{act},C}} \int_{E_-^{\neq}}^{\infty} k^-(E) \rho_{\text{act},C}(E) \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dE \right\}^{-1}.$$

Входящие в эту формулу интегралы можно выразить через статистические суммы, воспользовавшись методом переходного состояния (см. (9.29), (9.32)):



$$\int_{E_+^{\neq}}^{\infty} k^+(E) \rho_{\text{act},c}(E) \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dE = F_{\text{act},c} \frac{k_B T}{2\pi\hbar} \frac{F_{\text{int},+}^{\neq}}{F_{\text{int},c}} \exp\left(-\frac{E_+^{\neq}}{k_B T}\right),$$

$$\int_{E_-^{\neq}}^{\infty} k^-(E) \rho_{\text{act},c}(E) \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dE = F_{\text{act},c} \frac{k_B T}{2\pi\hbar} \frac{F_{\text{int},-}^{\neq}}{F_{\text{int},c}} \exp\left(-\frac{E_-^{\neq}}{k_B T}\right).$$

Подставляя эти выражения для интегралов в выражение для  $k_r(T, p=0)$ , приходим к искомой формуле метода переходного состояния.

## Приложение I

## Единицы физических величин

Подробное обсуждение различных используемых в физике и химии систем единиц физических величин можно найти в [13, 48, 50, 51]. Здесь мы кратко обсудим только те единицы, которые относятся к вопросам, рассмотренным в лекциях.

Как уже отмечалось в предисловии, в химической кинетике (а также и в молекулярной физике) оказывается неудобным строго придерживаться какой-либо одной системы физических единиц. Наиболее употребительной в общей теории микроскопических нерелятивистских систем являются гауссова или симметричная система единиц СГС. В ней в качестве основных единиц используются единица длины – 1 сантиметр (см), единица массы – 1 грамм (г) и единица времени 1 секунда (с). Все общие формулы в этих лекциях написаны в системе СГС.

При практических расчетах в молекулярной физике очень удобна система атомных единиц Хартри. В принадлежащей к классу естественных систем единиц системе атомных единиц Хартри положены равными единице три мировых постоянных: заряд электрона  $e$ , постоянная Планка  $\hbar$  и масса электрона  $m_e$ . Из этих трех величин можно построить только одну комбинацию с заданной размерностью, которая и является единицей измерения (а.е.) для физической величины с этой размерностью. Переход в формулах к атомным единицам (а.е.) осуществляется путем формального приравнивания  $e=m_e=\hbar=1$ . Удобство системы атомных единиц состоит в том, что в этих единицах значения характеристик молекулярных систем по порядку величины не сильно отличаются от единицы. Наконец, с 1 января 1980 г. в качестве эталона, рекомендованного, в частности, для использования в преподавании, принята Международная система единиц СИ. Система СИ базируется на семи основных единицах: единице длины – метре (м), единице массы – килограмме (кг), единице времени – секунде (с), единице силы тока – ампере (А), единице силы света – канделе (кд) и единице количества вещества – моле (моль). Эта система весьма удобна во всевозможных технических приложениях, однако мало приспособлена для описания микроскопических процессов (подробное обсуждение последнего можно найти в [52]).

Помимо единиц, принадлежащих какой либо последовательно построенной системе, на практике широко используются всевозможные так называемые внесистемные единицы. Типичным примером такой единицы является широко используемая единица количества теплоты калория (кал).

Ниже даны таблицы важнейших для молекулярной физики фундаментальных физических постоянных, а также переводных множителей между различными единицами физических величин, встречающихся в этих лекциях.

Таблица III.1.

Важнейшие физические постоянные.  $x(y)=x \times 10^y$ .

Заряд электрона $e$	4.80324(-10) СГСЭ 1.60218(-19) Кл	Скорость света $c$	$2.99792(10) \frac{\text{см}}{\text{с}}$ $2.99792(8) \frac{\text{м}}{\text{с}}$
Масса электрона $m_e$	9.10939(-28) г 9.10939(-31) кг 5.48580(-4) а.е.м.	Постоянная тонкой структуры $\alpha=e^2/\hbar c$	7.29735(-3) 1/137.036

Атомная единица массы $M(^{12}\text{C})/12$ а.е.м.	1.66054(-24) г 1.66054(-27) кг	Магнетон Бора $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e c}$	$9.27402(-21) \frac{\text{эрг}}{\text{Гс}}$ $9.27402(-24) \frac{\text{Дж}}{\text{Тл}}$
а.е.м/ $m_e$	1.8229(3)	Постоянная Больцмана $k_B$	$1.38066(-16) \frac{\text{эрг}}{\text{К}}$ $1.38066(-23) \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$
Масса протона $m_p$	1.67262(-24) г 1.67262(-27) кг	Универсальная газовая постоянная R	$8.31451 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \times \text{моль}}$ $82.0577 \frac{\text{см}^3 \times \text{атм}}{\text{К} \times \text{моль}}$ $1.9859 \frac{\text{кал}}{\text{К} \times \text{моль}}$
$m_p/m_e$	1.8362(3)	Число Авогадро $N_A$	6.02214(23)
Постоянная Планка h	6.62608(-27) эрг×с 6.62608(-34) Дж×с	Объем 1 моля идеального газа при $T=273.15 \text{ К}$ , $p=1 \text{ атм}$ $V_m$	$2.2414(4) \text{ см}^3$ $2.2414(-2) \text{ м}^3$
$\hbar = \frac{h}{2\pi}$	1.05457(-27) эрг×с 1.05457(-34) Дж×с	Число Лошмидта (плотность идеального газа при $T=273.15 \text{ К}$ , $p=1 \text{ атм}$ ), $L = \frac{N_A}{V_m}$	$2.6868(19) \text{ см}^{-3}$ $2.6868(25) \text{ м}^{-3}$

**Таблица III.2.**

Переводные множители для единиц энергии.

	эВ <sup>а)</sup>	эрг <sup>б)</sup>	$\frac{\text{кал}}{\text{моль}}$ <sup>в)</sup>	$\frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$ <sup>г)</sup>	см <sup>-1</sup> <sup>д)</sup>	К <sup>е)</sup>	а. е.	МГц <sup>ж)</sup>
1 эВ	1	$1,60 \times 10^{-12}$	$2,305 \times 10^4$	$9,649 \times 10^4$	$8,066 \times 10^3$	$11,604 \times 10^3$	$3,675 \times 10^{-2}$	$2,418 \times 10^8$
1 эрг	$6,242 \times 10^{11}$	1	$1,438 \times 10^{16}$	$6,022 \times 10^{16}$	$5,034 \times 10^{15}$	$7,243 \times 10^{15}$	$2,294 \times 10^{10}$	$1,509 \times 10^{20}$
$\frac{1 \text{ кал}}{\text{моль}}$	$4,338 \times 10^{-5}$	$6,954 \times 10^{-17}$	1	4,187	$3,500 \times 10^{-1}$	$5,036 \times 10^{-1}$	$1,595 \times 10^{-6}$	$1,049 \times 10^4$
$\frac{1 \text{ Дж}}{\text{моль}}$	$1,036 \times 10^{-5}$	$1,661 \times 10^{-17}$	$2,388 \times 10^{-1}$	1	$8,359 \times 10^{-2}$	$1,203 \times 10^{-1}$	$3,809 \times 10^{-7}$	
1 см <sup>-1</sup>	$1,240 \times 10^{-4}$	$1,986 \times 10^{-16}$	2,857	$1,196 \times 10^1$	1	1,439	$4,557 \times 10^{-6}$	$2,998 \times 10^4$
1 К	$8,618 \times 10^{-5}$	$1,381 \times 10^{-16}$	1,986	8,313	$6,949 \times 10^{-1}$	1	$3,167 \times 10^{-6}$	$2,084 \times 10^4$
1 а.е.	$2,721 \times 10^1$	$4,359 \times 10^{-11}$	$6,270 \times 10^5$	$2,625 \times 10^6$	$2,194 \times 10^5$	$3,158 \times 10^5$	1	$6,580 \times 10^9$
1 МГц	$4,136 \times 10^{-9}$	$6,626 \times 10^{-21}$	$9,531 \times 10^{-5}$		$3,336 \times 10^{-5}$	$4,799 \times 10^{-5}$	$1,520 \times 10^{-10}$	1

<sup>а)</sup> 1 эВ - кинетическая энергия, которую приобретает электрон после прохождения разности потенциалов 1 В. Единица широко используется в физике газового разряда и плазмы, а также в электронной и рентгеновской спектроскопии. <sup>б)</sup> Эрг - единица энергии в системе СГС, 1эрг = 10<sup>-7</sup> Дж (Дж - единица энергии в системе СИ). <sup>в)</sup> 1 кал/моль - энергия, приходящаяся на одну частицу, если 1 моль (N<sub>A</sub>) идеального газа таких частиц имеет внутреннюю энергию, равную 1кал. Единица широко используется в химической термодинамике и химической кинетике. <sup>г)</sup> 1 Дж/моль - энергия, приходящаяся на одну частицу, если 1 моль (N<sub>A</sub>) идеального газа таких частиц имеет внутреннюю энергию, равную 1 Дж. Дж/моль - единица в системе СИ. <sup>д)</sup> 1 см<sup>-1</sup> - энергия светового кванта, имеющего длину волны 1 см. Единица широко используется в атомно-молекулярной спектроскопии. <sup>е)</sup> 1 К – равен 2/3 средней тепловой энергии молекулы идеального классического одноатомного газа с температурой 1К. <sup>ж)</sup> 1 МГц – энергия светового кванта, имеющего частоту 1МГц. Единица широко используется в радиоспектроскопии.

**Таблица III.3.**

Переводные множители для единиц давления

	эрг/см <sup>3</sup> <sup>а)</sup>	Па <sup>б)</sup>	атм	мм.рт.ст (торр)
1 эрг/см <sup>3</sup>	1	10 <sup>-1</sup>	$9,869 \times 10^{-7}$	$7,501 \times 10^{-4}$
1 Па	10	1	$9,869 \times 10^{-6}$	$7,501 \times 10^{-3}$
1 атм	$1,013 \times 10^6$	$1,013 \times 10^5$	1	$7,600 \times 10^2$
1 мм.рт.ст (торр)	$1,333 \times 10^3$	$1,333 \times 10^2$	$1,316 \times 10^{-3}$	1

<sup>а)</sup> Эрг/см<sup>3</sup> - единица давления в системе СГС. <sup>б)</sup> Па - единица давления в системе СИ.

**Таблица III.4.**

Переводные множители для единиц сечения рассеяния

	см <sup>2</sup>	Å <sup>2</sup>	а.е.
1 см <sup>2</sup>	1	10 <sup>16</sup>	3,571×10 <sup>16</sup>
1 Å <sup>2</sup>	10 <sup>-16</sup>	1	3.571
1 а.е.	2,800×10 <sup>-17</sup>	2,800×10 <sup>-1</sup>	1

**Таблица III.5.**

Переводные множители для единиц константы скорости бимолекулярной реакции

	$\frac{\text{см}^3}{\text{с}}$ а)	$\frac{\text{см}^3}{\text{моль} \times \text{с}}$ б)	$\frac{\text{л}}{\text{с}}$ в)	$\frac{\text{л}}{\text{моль} \times \text{с}}$ г)	$\frac{1}{\text{атм} \times \text{с}}$ д)	$\frac{1}{\text{торр} \times \text{с}}$ е)
$1 \frac{\text{см}^3}{\text{с}}$	1	$6,022 \times 10^{23}$	$10^{-3}$	$6,022 \times 10^{20}$	$\frac{7,339 \times 10^{21}}{\text{T}}$	$\frac{9,656 \times 10^{18}}{\text{T}}$
$1 \frac{\text{см}^3}{\text{моль} \times \text{с}}$	$1,661 \times 10^{-24}$	1	$1,661 \times 10^{-27}$	$10^{-3}$	$\frac{1,219 \times 10^{-2}}{\text{T}}$	$\frac{1,604 \times 10^{-5}}{\text{T}}$
$1 \frac{\text{л}}{\text{с}}$	$10^3$	$6.022 \times 10^{26}$	1	$6,022 \times 10^{23}$	$\frac{7,339 \times 10^{24}}{\text{T}}$	$\frac{9,656 \times 10^{21}}{\text{T}}$
$1 \frac{\text{л}}{\text{моль} \times \text{с}}$	$1,661 \times 10^{-21}$	$10^3$	$1,661 \times 10^{-24}$	1	$\frac{1,219 \times 10^1}{\text{T}}$	$\frac{1,604 \times 10^{-2}}{\text{T}}$
$1 \frac{1}{\text{атм} \times \text{с}}$	$1,363 \times 10^{-22} \text{T}$	$8,206 \times 10^1 \text{T}$	$1,363 \times 10^{-25} \text{T}$	$8,206 \times 10^{-2} \text{T}$	1	$1,316 \times 10^{-3}$
$1 \frac{1}{\text{торр} \times \text{с}}$	$1,036 \times 10^{-19} \text{T}$	$6,235 \times 10^4 \text{T}$	$1,036 \times 10^{-21} \text{T}$	$6,235 \times 10^1 \text{T}$	$7,600 \times 10^2$	1

а) В качестве единицы концентрации используется число частиц в 1 см<sup>3</sup>. б) В качестве единицы концентрации используется число молей в 1 см<sup>3</sup>. в) В качестве единицы концентрации используется число частиц в 1л= 10<sup>3</sup> см<sup>3</sup>. г) В качестве единицы концентрации используется число молей в 1л= 10<sup>3</sup> см<sup>3</sup>. д) Концентрация частиц определяется парциальным давлением, измеряемым в атм, Т – температура в К. е) Концентрация частиц определяется парциальным давлением, измеряемым в торр, Т – температура в К.

**Таблица III.6.**

Переводные множители для единиц константы скорости тримолекулярной реакции

	$\frac{\text{см}^6}{\text{с}}$ а)	$\frac{\text{см}^6}{\text{моль}^2 \times \text{с}}$ б)	$\frac{\text{л}^2}{\text{с}}$ в)	$\frac{\text{л}^2}{\text{моль}^2 \times \text{с}}$ г)	$\frac{1}{\text{атм}^2 \times \text{с}}$ д)	$\frac{1}{\text{торр}^2 \times \text{с}}$ е)
	1	2	3	4	5	6
$1 \frac{\text{см}^6}{\text{с}}$	1	$3.626 \times 10^{47}$	$10^{-6}$	$3.626 \times 10^{41}$	$\frac{5.386 \times 10^{43}}{\text{T}^2}$	$\frac{9.324 \times 10^{37}}{\text{T}^2}$
$1 \frac{\text{см}^6}{\text{моль}^2 \times \text{с}}$	$2.758 \times 10^{-48}$	1	$2.758 \times 10^{-42}$	$10^{-6}$	$\frac{1.486 \times 10^{-4}}{\text{T}^2}$	$\frac{2.573 \times 10^{-10}}{\text{T}^2}$

$1 \frac{\text{л}^2}{\text{с}}$	$10^6$	$3.626 \times 10^{53}$	1	$3.626 \times 10^{47}$	$\frac{5.386 \times 10^{49}}{\text{T}^2}$	$\frac{9.324 \times 10^{43}}{\text{T}^2}$
$1 \frac{\text{л}^2}{\text{моль}^2 \times \text{с}}$	$2.758 \times 10^{-42}$	$10^6$	$2.758 \times 10^{-48}$	1	$\frac{1.486 \times 10^2}{\text{T}^2}$	$\frac{2.573 \times 10^{-4}}{\text{T}}$
$1 \frac{1}{\text{атм}^2 \times \text{с}}$	$1.856 \times 10^{-44} \text{T}^2$	$6.734 \times 10^3 \text{T}^2$	$1.856 \times 10^{-50} \text{T}^2$	$6.734 \times 10^{-3} \text{T}^2$	1	$1.732 \times 10^{-6}$
$1 \frac{1}{\text{торр}^2 \times \text{с}}$	$1.073 \times 10^{-38} \text{T}^2$	$3.887 \times 10^9 \text{T}^2$	$1.073 \times 10^{-38} \text{T}^2$	$3.887 \times 10^3 \text{T}^2$	$5.776 \times 10^5$	1

а) Концентрация измеряется числом молекул в  $1 \text{ см}^3$  б) Концентрация измеряется числом молей в  $1 \text{ см}^3$  в) Концентрация измеряется числом молекул в  $1 \text{ л} = 10^3 \text{ см}^3$ . г) Концентрация измеряется числом молей в  $1 \text{ л} = 10^3 \text{ см}^3$ . д) Концентрация определяется парциальным давлением, измеряемым в атм, T – температура в К. е) Концентрация определяется парциальным давлением, измеряемым в торр, T – температура в К.

**Таблица III.7.**

## Атомные единицы

Электрический заряд $e$	$4.8032 \times 10^{-10}$ ед. СГСЭ	Электрический диполь- ный момент, $ea_0$	$2.5418 \times 10^{-18}$ ед.СГСЭ×см 2.5418 D (дебай)
Масса $m_e$	$9.1094 \times 10^{-28}$ г	Поляризуемость, Объем, $a_0^3$	$1.4819(-25) \text{ см}^3$
Угловой момент $\hbar$	$1.0546 \times 10^{-27}$ эрг×с	Напряженность электри- ческого поля, $m_e^2 e^5 / \hbar^4$	$1.7153 \times 10^7 \frac{\text{ед.СГСЭ}}{\text{см}^2}$ $5.1571 \times 10^{11} \text{ В/м}$
Длина $a_0 = \hbar^2 / (m_e e^2)$	$5.2918 \times 10^{-9}$ см	Сечение $a_0^2$	$2.8003 \times 10^{-17} \text{ см}^2$
Скорость $\frac{e^2}{\hbar} = \alpha c$	$2.1877 \times 10^8 \frac{\text{см}}{\text{с}}$	Валентная силовая постоянная $(m_e^3 e^8) / \hbar^6$	$1.5569 \times 10^6 \frac{\text{эрг}}{\text{см}^2}$
Энергия $(m_e e^4) / \hbar^2$	$4.3598 \times 10^{-11}$ эрг 27.2092 эВ	Бимолекулярная константа скорости $(e^2 a_0^2) / \hbar$	$6.1262 \times 10^{-9} \frac{\text{см}^3}{\text{с}}$
Время $\hbar^3 / (m_e e^4)$	$2.4191 \times 10^{-17}$ с	Тримолекулярная константа скорости $(e^2 a_0^5) / \hbar$	$9.0785 \times 10^{-34} \frac{\text{см}^6}{\text{с}}$
Частота $(m_e e^4) / \hbar^3$	$4.1338 \times 10^{16} \text{ с}^{-1}$		

## Приложение II.

## Классификация газофазных химических реакций

**1. Классификация реакций с точки зрения формальной кинетики.***Реакции первого порядка*

Скорость убыли концентрации [X] реагента X пропорциональна [X]:

$$\frac{d[X]}{dt} = -k^{(1)}[X]. \quad (2)$$

Коэффициент пропорциональности - константа скорости  $k^{(1)}$ , предполагается независимой от [X] и имеет размерность  $[c^{-1}]$ .

*Реакции второго порядка.*

Скорости изменения концентраций [X] и [Y] пропорциональны их произведению:

$$\frac{d[X]}{dt} = \frac{d[Y]}{dt} = -k^{(2)}[X][Y]. \quad (4)$$

Константа скорости  $k^{(2)}$  предполагается независимой от [X] и [Y]. Размерность константы скорости  $k^{(2)}$  зависит от единиц, в которых измеряются концентрации. Различные варианты, встречающиеся в литературе, приведены в Таблице П1.5.

*Реакции третьего порядка.*

Скорости изменения концентраций [X], [Y] и [Z] пропорциональны их произведению:

$$\frac{d[X]}{dt} = \frac{d[Y]}{dt} = \frac{d[Z]}{dt} = -k^{(3)}[X][Y][Z]. \quad (6)$$

Константа скорости  $k^{(3)}$  предполагается независимой от [X], [Y] и [Z]. Размерность константы скорости  $k^{(3)}$  зависит от единиц, в которых измеряются концентрации. Различные варианты, встречающиеся в литературе, приведены в Таблице П1.6.

**2. Газо-кинетическая классификация (молекулярность) реакций***Мономолекулярные реакции*

В мономолекулярных реакциях химическое превращение происходит в одной молекуле газа X и может иметь место только если эта молекула имеет достаточную внутреннюю энергию. Для набора этой энергии необходимы столкновения с другими молекулами газа. Поэтому с формально-кинетической точки зрения мономолекулярная реакция не имеет какого-то определенного порядка. Конкретнее, в формальном кинетическом уравнении мономолекулярной реакции

$$\frac{d[X]}{dt} = -k_{uni}[X] \quad (7)$$

константа скорости  $k_{uni}$  зависит от полного давления  $p$  (полной плотности  $n$ ) и состава газовой смеси. В пределах низкой и высокой плотностей (давлений)

$$k_{uni}(p)|_{p \rightarrow \infty} \rightarrow k_{uni}^{(\infty)},$$

$$k_{uni}(p)|_{p \rightarrow 0} \rightarrow \frac{p}{k_B T} k_{uni}^{(2)},$$
( 8 )

где  $k_{uni}^{(\infty)}$  и  $k_{uni}^{(2)}$  не зависят от  $p$  ( $n$ ). Индекс (2) у  $k_{uni}^{(2)}$  означает, что в пределе низких давлений мономолекулярная реакция имеет второй порядок. Следует отметить, что  $k_{uni}^{(2)}$  зависит, вообще говоря, от состава газовой смеси.

### ***Бимолекулярные реакции***

В бимолекулярных реакциях химическое превращение происходит при столкновении двух молекул. Если

$$\tau_{col} \ll \tau_{kin},$$
( 9 )

где  $\tau_{col}$  и  $\tau_{kin}$  - время столкновения и время между столкновениями в газе, то бимолекулярная реакция с точки зрения формальной кинетики имеет второй порядок. Если

$$\tau_{col} \gtrsim \tau_{kin},$$
( 10 )

то столкновения с третьими частицами могут принимать участие в процессе химической трансформации и порядок реакции становится неопределенным.

### ***Тримолекулярные реакции***

В тримолекулярных реакциях химическое превращение происходит при столкновении трех молекул. Такие реакции, в которых одновременно происходит химическая трансформация всех трех сталкивающихся молекул, весьма редки. Большинство же тримолекулярных реакций - это реакции рекомбинации и присоединения



в которых молекула  $M$  уносит выделяющуюся при образовании химических связей энергию. С точки зрения формальной кинетики реакции рекомбинации и присоединения имеют неопределенный порядок, который меняется от третьего при низких давлениях до второго при высоких. Физическая причина такого поведения констант скорости тримолекулярных аналогична причине зависимости от давления констант скорости обратных мономолекулярных реакций распада.

## **Химическая классификация**

### ***Двухцентровые реакции***

В этих реакциях



образуется или разрывается связь между двумя химическими группами  $X$  и  $Y$ . Эти процессы могут сопровождаться изменением характера химических связей в  $X$  и  $Y$ . Если  $X$  и  $Y$  радикалы, то образуемая (или разрываемая) связь имеет ковалентную природу и реакции ( 12 )



называются реакциями рекомбинации разрыва связи. Типичным примером таких реакций являются реакции



Если, по крайней мере, одна из молекул X и Y химически насыщена (имеет замкнутую электронную оболочку), то образующаяся (разрываемая) связь имеет электростатическую или координационную природу. В этом случае реакции (12) называются реакциями образования или распада комплекса. Типичный пример такой реакции -



Для реакций рекомбинации и образования комплекса аррениусовская энергия активации

$$E_A \approx 0. \quad (15)$$

Что касается энтальпии  $\Delta H_0^0$  таких процессов, то обычно

$$\Delta H_0^0 > 40 \text{ ккал/моль для реакции разрыва связи} \quad (16)$$

и

$$\Delta H_0^0 < 40 \text{ ккал/моль для распада комплекса} \quad (17)$$

### **Трехцентровые реакции**

В этих реакциях модифицируется природа двух химических связей. Здесь возможны три случая.

а) Полный разрыв одной старой связи и образование одной новой:



Таковы реакции отрыва, например

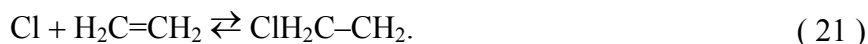


и замещения, например

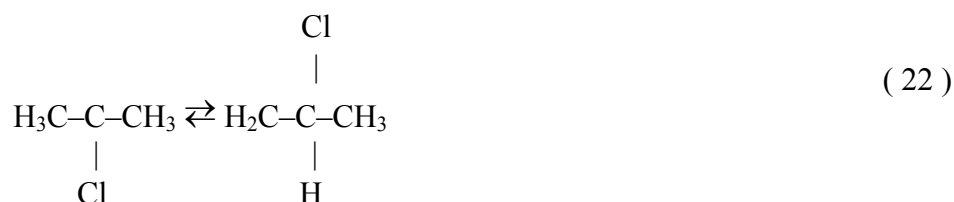


Реакции такого типа часто называют обменными реакциями.

б) Уменьшение или увеличение порядка кратной связи сопровождающееся образованием или разрывом другой связи. Большинство таких реакций являются реакциями присоединения радикалов к ненасыщенным углеводородам или обратными реакциями распад углеводородных радикалов, например



в) Изомеризация многоатомных свободных радикалов, например

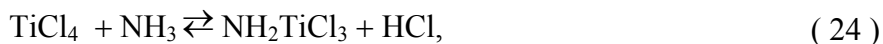


Характерной особенностью трехцентровых реакций является участие в них свободных радикалов.

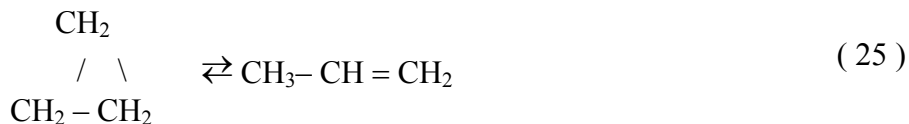
Аррениусовская энергия активации для экзотермического направления трехцентровых бимолекулярных реакций типов а) и б) обычно не превышает 15 ккал/моль. Для реакций изомеризации аррениусовская энергия активации  $E_A$  может быть существенно выше. В ряду химически однотипных экзотермических трехцентровых реакций  $E_A$  уменьшается с ростом  $|\Delta H_0^0|$  (правило Поляни – Семенова).

### *Четырехцентровые реакции*

В четырехцентровых реакциях две связи рвутся и две новые связи образуются. Это может произойти как при столкновении двух химически насыщенных молекул (реакции двойного обмена), например



так и при изомеризации, например



Аррениусовские энергии активации экзотермических четырехцентровых реакций варьируются в очень широких пределах. Если между реагентами не образуются координационные связи, то для экзотермических реакций двойного обмена

$$E_A > 20 \text{ ккал/моль} \quad (26)$$

и могут достигать 50-60 ккал/моль. Образование координационных связей приводит к понижению  $E_A$ , иногда вплоть до нуля.

Приложение III.

Структура и квантовые числа атома

Для атома при рассмотрении в системе центра масс его электронная волновая функция и электронные уровни энергии не зависят от координат ядра, атом имеет только электронные внутренние квантовые состояния. Какие же квантовые числа отвечают этим состояниям?

Чтобы ответить на этот вопрос заметим прежде всего, что хорошим нулевым приближением для атома является приближение центрального поля – предполагается, что каждый электрон движется независимо от других в поле сферически симметричного потенциала  $V(r)$  ( $r$  – расстояние от электрона до ядра), создаваемом ядром и остальными электронами. Качественный вид  $V(r)$  показан на рис.ПШ.1. При малых расстояниях до ядра, где экранирование заряда ядра  $Z$  другими электронами незначительно,  $V(r) \cong -\frac{Ze^2}{r}$ . При больших расстояниях до ядра, где положительный заряд ядра заэкранирован отрицательными зарядами других электронов  $V(r) \cong -\frac{e^2}{r}$ .

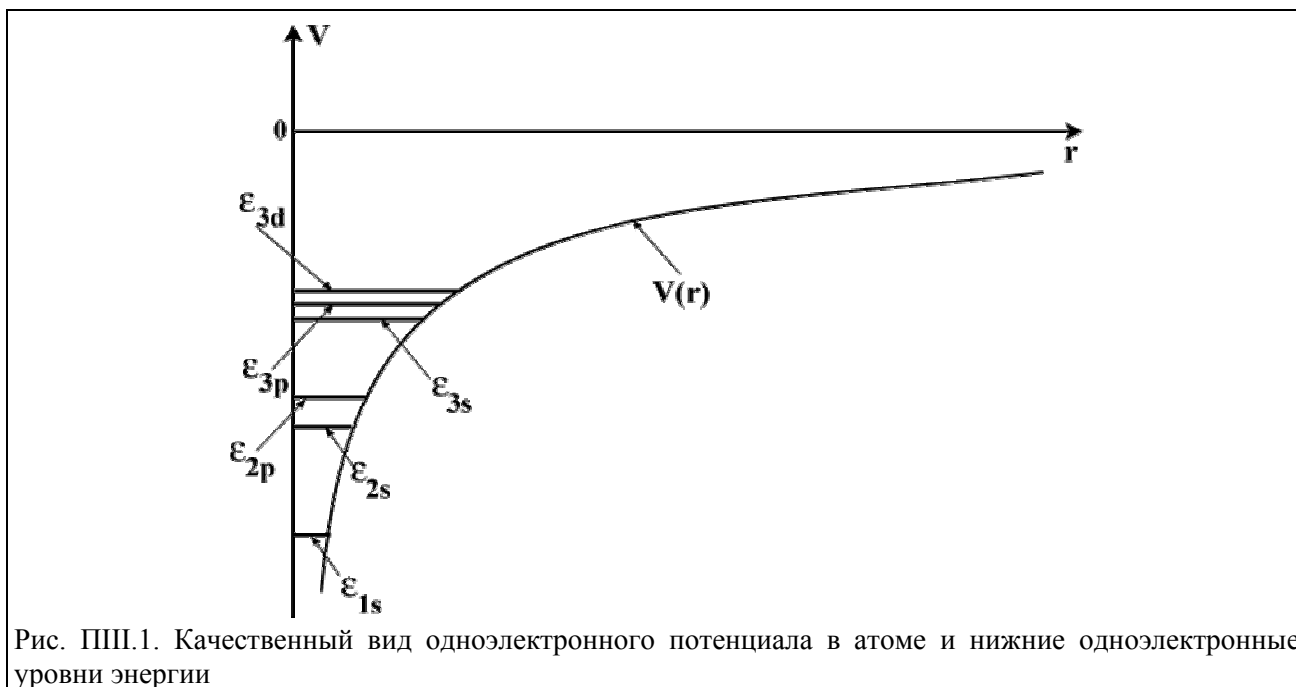


Рис. ПШ.1. Качественный вид одноэлектронного потенциала в атоме и нижние одноэлектронные уровни энергии

В сферически симметричном поле одноэлектронные уровни энергии характеризуются главным  $n$  и орбитальным  $\ell$  квантовыми числами (ниже уровень энергии  $\epsilon_{n\ell}$ ), причем  $0 \leq \ell \leq n-1$ ;  $n=1, 2, \dots$ . Кроме того есть магнитное квантовое число  $m$  – проекция углового орбитального момента на некоторое неподвижное направление в пространстве (обычно его выбирают за ось  $z$  системы координат, в которой рассматривается электронное движение). При этом  $-\ell \leq m \leq \ell$ . По историческим причинам уровни энергии с  $\ell = 0$  называются  $s$ -уровнями, с  $\ell = 1$  -  $p$ -уровнями, с  $\ell = 2$  -  $d$ -уровнями. Относительное расположение нижних уровней энергии  $\epsilon_{n\ell}$  показано на рис. ПШ.1.

Соответствующие одноэлектронные волновые функции  $\psi_{n\ell m}(\vec{r})$ , которые часто называют атомными орбиталями (АО), представляются в виде:

$$\psi_{n\ell m}(\vec{r}) = \psi_{n\ell}(r) Y_{\ell m}(\theta, \varphi), \tag{1}$$

где  $\theta, \varphi$  – азимутальный и полярный углы вектора  $\vec{r}$  в выбранной системе координат,  $Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$  – сферическая функция, а  $\psi_{n\ell}(r)$  – радиальная АО.

По принципу Паули на каждом уровне  $\varepsilon_{n\ell}$  может находиться не более  $2(2\ell + 1)$  электронов. При этом в приближении центрального поля каждому уровню энергии атома с  $N$  электронами соответствует определенный набор чисел заполнения уровней  $\varepsilon_{n\ell} - (n_1\ell_1)^{N_1} (n_2\ell_2)^{N_2} \dots (n_k\ell_k)^{N_k}$ ,  $N_1 + N_2 \dots N_k = N$ . Этот набор чисел заполнения называют конфигурацией. Соответствующий уровень энергии  $N$  электронов

$$\mathcal{E} [(n_1\ell_1)^{N_1} (n_2\ell_2)^{N_2} \dots (n_k\ell_k)^{N_k}] = N_1 \varepsilon_{n_1\ell_1} + N_2 \varepsilon_{n_2\ell_2} + \dots N_k \varepsilon_{n_k\ell_k}. \quad (2)$$

Этот уровень энергии все еще многократно вырожден, так как вследствие независимости движения электронов даже несмотря на ограничения, налагаемые принципом Паули, ему отвечает много различных возможных наборов  $m_\ell$  и  $m_s$  – проекций спинов электронов на ось  $z$ .

На самом деле электроны не движутся независимо – между ними есть кулоновское взаимодействие. Часть этого взаимодействия учтена в эффективном сферически симметричном потенциале  $V(r)$ . Однако оставшаяся часть приводит к взаимной корреляции движения электронов (эту часть так и называют корреляционным взаимодействием). Поэтому конфигурация на самом деле расщепляется на несколько уровней энергии, которые принято называть термами. Расщепление между термами, принадлежащими одной конфигурации составляет обычно единицы эВ.

Термы, помимо конфигурации, из которой они возникли, характеризуются определенными значениями полного орбитального углового момента электронов  $L$  и полного спина  $S$ . По историческим причинам для термов используются обозначения  $^{2S+1}W$ , причем  $W=S$  при  $L=0$ ,  $W=P$  при  $L=1$ ,  $W=D$  при  $L=2$ . В пренебрежении релятивистскими эффектами  $L$  и  $S$  – точные квантовые числа поскольку:

- 1) полный нерелятивистский гамильтониан атома не меняется, если совершить одновременный поворот всех электронов на один и тот же угол вокруг любой оси, проходящей через ядро;
- 2) спиновые переменные электронов не входят в гамильтониан атома и появление квантового спинового числа (мультиплетности) связано с принципом Паули и тождественностью электронов.

Возможные для заданной конфигурации значения квантовых чисел  $L$  и  $S$  обычно сложно найти, воспользовавшись квантовомеханическими правилами сложения угловых моментов с учетом ограничений, налагаемых принципом Паули. Возникает вопрос, можно ли без конкретных расчетов определить, какой из возникших термов имеет самую низкую энергию? Ответ на этот вопрос дают правила Гунда (*F. Hund, 1925*):

- 1) самую низкую энергию имеет терм с максимальным значением  $S$  (наибольшей мультиплетностью);
- 2) из двух термов с одинаковой мультиплетностью ниже по энергии лежит тот, у которого меньше значение  $L$ .

Первое правила Гунда основано на принципе Паули. Дело в том, что этот принцип запрещает двум электронам с параллельными спинами находиться на одной орбите. Поэтому вероятность нахождения двух электронов с параллельными спинами в одной точке пространства равна нулю. Следовательно, маловероятно, что такие электроны окажутся близко друг от друга. Так что в состоянии с большим полным спином (много электронов с параллельными спинами) электроны в среднем находятся дальше друг от друга, чем в состоянии с меньшим полным спином. Поэтому в состоянии с большим полным спином в среднем меньше кулоновское отталкивание между электронами и оно имеет меньшую энергию.

Качественное объяснение второго правила Гунда состоит в следующем. Большому значению  $L$  отвечают состояния, в которых больше электронов имеют орбитальные угловые моменты, направленные в одну сторону, а меньшему – в которых больше электронов имеют орбитальные угловые моменты, направленные в противоположные стороны. Электроны с направленными в одну сторону орбитальными угловыми моментами "убегают" друг от друга и в среднем расстояния между ними больше, чем между электронами с противоположно направленными орбитальными угловыми моментами, которые движутся навстречу друг другу. Соответственно и кулоновское отталкивание в первом случае в среднем меньше, чем во втором.

Хотя термы с ненулевыми  $L$  и  $S$  имеют довольно высокую степень вырождения, дальнейшего их расщепления без учета релятивистского спин-орбитального взаимодействия  $V_{rel}$  не происходит. Как отмечалось в *Разделе 3.1*  $V_{rel}$  "зацепляет" орбитальное и спиновое движение электронов. Поэтому при учете релятивистских эффектов точным квантовым числом является  $j$  – квантовое число полного электронного момента количества движения атома. Если спин-орбитальное взаимодействие мало по сравнению с расщеплением между термами, то электронные состояния с определенным значением  $j$  можно строить из состояний, отвечающих одному терму – LS-связь или связь Рассел – Саундерса (*H.Rassel, F.Saunders, 1925*). При этом в соответствии с квантово-механическим правилом сложения угловых моментов терм с определенными значениями  $L$  и  $S$  расщепляется на совокупность так называемых уровней тонкой структуры, которым отвечают следующие целые или полуцелые значения  $j$ :

$$L + S \geq j \geq |L - S|. \quad (3)$$

Квантовое число  $j$  уровня тонкой структуры указывают в качестве нижнего правого индекса в обозначении терма. Например, уровень тонкой структуры, с  $j=2$ , возникший из терма  $^3P$ , обозначается  $^3P_2$ .

Из (3.8) следует, что спин-орбитальное взаимодействие очень резко растет с увеличением заряда ядра  $Z$ , т.к. с ростом  $Z$  растет скорость движения электрона по орбите, а соответствующий ток и эффективное магнитное поле, "цепляющееся" за его спин. Например, можно показать, что для одного электрона в поле ядра с зарядом  $Z$  спин-орбитальное взаимодействие  $\sim Z^4$ . Поэтому если для атома  $C$  расщепление между уровнями тонкой структуры составляет величину  $\sim 10 \text{ см}^{-1}$ , то для  $O$  –  $\sim 100 \text{ см}^{-1}$ , для  $Cl$  –  $\sim 1000 \text{ см}^{-1}$ , а для  $I$  –  $\sim 1$  эВ. Для атома  $I$  релятивистские эффекты уже столь велики, что кроме обсуждавшегося выше спин-орбитального взаимодействия следует учитывать зависимость массы электрона от его скорости, что заметно влияет на распределение электронной плотности.

Описанных представлений о структуре атома достаточно для понимания материала лекций. Систематическое изложение вопросов, связанных со структурой атома можно найти, например, в [ 21 ].

Приложение IV.

**Неадиабатические переходы между пересекающимися электронными термами на примере диссоциации молекулы KCl**

Количественный анализ нарушения адиабатического приближения в области квазипересечения адиабатических термов был впервые проведен Л.Д.Ландау и К. Зинером (Л.Д.Ландау, С.Зенер, 1932). Они предположили прежде всего, что относительное движение ядер в этой области можно считать классическим, т.е. оно описывается не волновой функцией, а траекторией – зависимостью расстояния между ядрами R от времени t. В то же время электронная подсистема – в данном случае это два взаимодействующих между собой адиабатических или адиабатических состояния, считается квантовой. В этом (его часто называют полуклассическим) приближении переходы между состояниями квантовой подсистемы обусловлены тем, что электронный гамильтониан  $H_{el}$ , зависящий от R, становится функцией времени. При этом динамика электронной подсистемы описывается временным уравнением Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \Phi_{el}(t)}{\partial t} = H_{el}(t) \Phi_{el}(t), \tag{36}$$

где  $\Phi_{el}(t)$  - зависящая от времени волновая функция электронной подсистемы.

Кроме предположения о классичности движения ядер Л.Д.Ландау и К.Зинер приняли, что область квазипересечения очень узка, и поэтому в ней можно пренебречь зависимостью  $\Phi_{1d}$  и  $\Phi_{2d}$  от R(а следовательно и от t), считать скорость относительного движения ядер постоянной и равной  $u_c$ -

$$R(t) - R_c = u_c (t - t_c), \tag{37}$$

аппроксимировать адиабатические термы линейными функциями R, а следовательно, времени

$$\begin{aligned} U_{1d}(t) &= -F_1 [R(t) - R_c] + U_c = -F_1 u_c (t - t_c) + U_c, \\ U_{2d}(t) &= -F_2 [R(t) - R_c] + U_c = -F_2 u_c (t - t_c) + U_c, \end{aligned} \tag{38}$$

и пренебречь зависимостью  $H_{12}$  от R, а, следовательно, и от времени

$$H_{12}(R) = H_{12}(R_c) = V_c, \tag{39}$$

В (38)  $F_1$  и  $F_2$  – силы, характеризующие наклон адиабатических термов в точке  $R_c$ , а  $U_c$  – энергия адиабатических состояний в точке пересечения их потенциальных кривых.

Поскольку учитывается связь только двух электронных состояний, зависящую от времени электронную волновую функцию естественно искать в виде линейной комбинации функций  $\Phi_{1d}$  и  $\Phi_{2d}$  с зависящими от времени коэффициентами. Эту линейную комбинацию удобно взять в следующем виде:

$$\Phi_{el}(t) = b_1(t) \exp\left\{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_c}^t U_{1d}(t') dt'\right\} \Phi_{1d} + b_2(t) \exp\left\{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_c}^t U_{2d}(t') dt'\right\} \Phi_{2d}. \tag{40}$$

Подставляя (40) во временное уравнение Шредингера (36), умножая слева попеременно на  $\Phi_{1d}^*$  и  $\Phi_{2d}^*$ , интегрируя по электронным пространственным переменным и суммируя по электронным спиновым переменным, и учитывая, что диагональные матричные элементы  $H_{el}(t)$  даются формулами (38), а недиагональный – формулой (39), получим следующую систему связанных уравнений для коэффициентов  $b_1(t)$  и  $b_2(t)$ :

$$\begin{aligned}
 i\hbar \frac{db_1}{dt} &= V_c \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \int_{t_c}^t \Delta F_{uc}(t'-t_c) dt' \right\} b_2, \\
 i\hbar \frac{db_2}{dt} &= V_c \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \int_{t_c}^t \Delta F_{uc}(t'-t_c) dt' \right\} b_1,
 \end{aligned}
 \tag{41}$$

где  $\Delta F = F_2 - F_1$ .

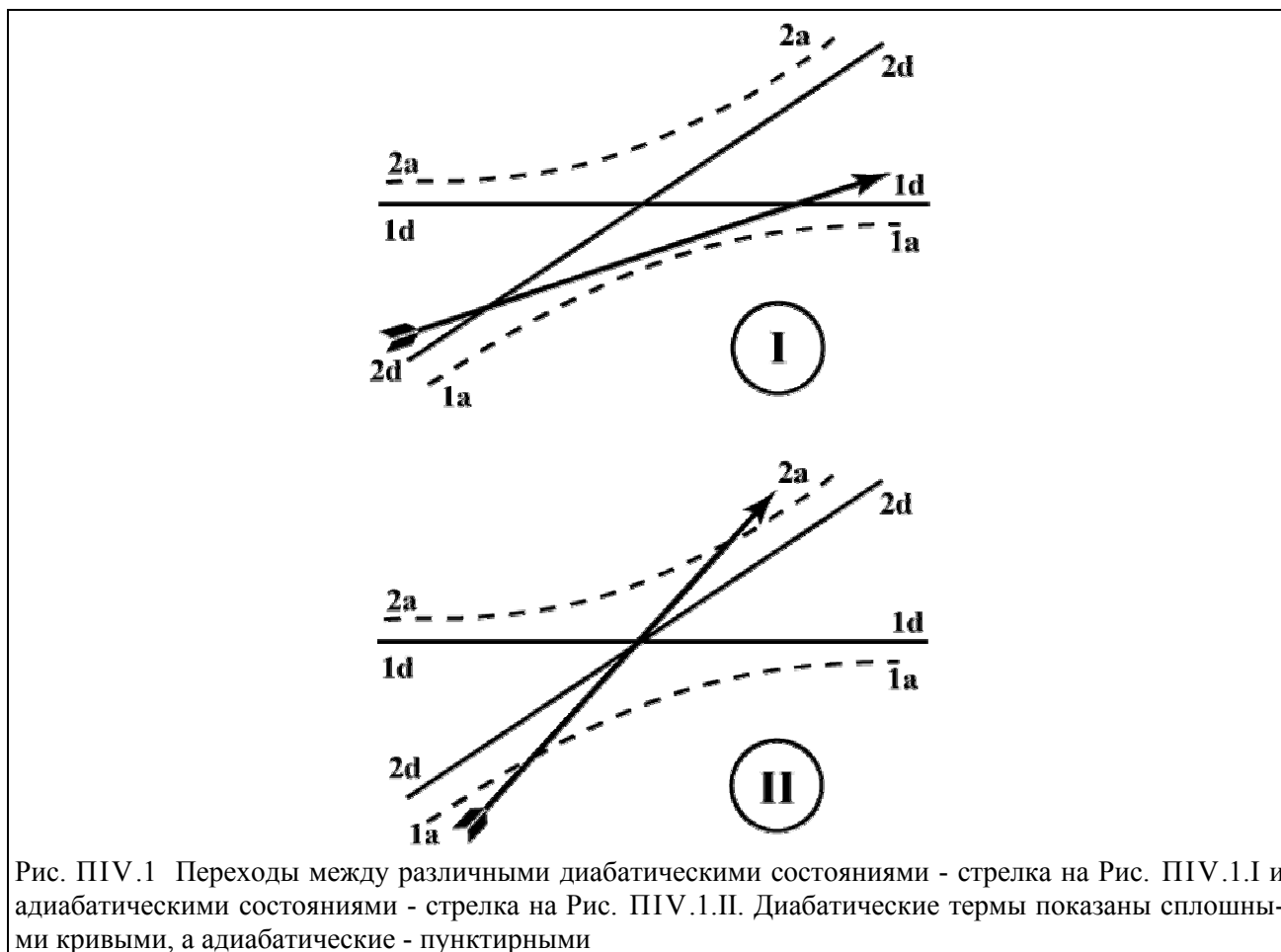


Рис. ПIV.1 Переходы между различными диабатическими состояниями - стрелка на Рис. ПIV.1.I и адиабатическими состояниями - стрелка на Рис. ПIV.1.II. Диабатические термы показаны сплошными кривыми, а адиабатические - пунктирными

В соответствии с правилами квантовой механики вероятность  $\mathcal{P}_j(t)$  того, что рассматриваемая система в момент времени  $t$  будет обнаружена в диабатическом состоянии, характеризуемом волновой функцией  $\Phi_{jd}$  ( $j=1,2$ ), получается интегрированием по всем пространственным электронным переменным и суммированием по всем спиновым переменным произведения  $\Phi_{ej}^* \Phi_{jd}$  и возведением результата в квадрат по модулю. Поэтому из (40) с учетом того, что диабатические электронные функции нормированы и взаимно ортогональны следует, что

$$\mathcal{P}_j(t) = |b_j(t)|^2 .
 \tag{42}$$

Пусть теперь при больших отрицательных  $t$  (вдали от области квазипересечения со стороны малых  $R$ ) рассмотренная в Разделе 3.2 молекула KCl с энергией  $\mathcal{E}$  находилась в адиабатическом состоянии 1a, совпадающим с диабатическим ионным состоянием 2d, и ядра удалялись друг от друга. Это соответствует тому, что при таких временах, которые есте-

ственно отождествить с  $-\infty$ , с точностью до несущественного фазового множителя можно положить

$$b_2(-\infty) = 1, b_1(-\infty) = 0. \quad (43)$$

Тогда, очевидно, вероятность того, что молекула распадется на нейтральные атомы, равна вероятности перехода  $P_{2d,1d}$  между ионным (2d) и ковалентным (1d) состояниями (см. рис. ПIV.1), которая, в свою очередь, дается соотношением

$$P_{2d,1d} = |b_1(\infty)|^2. \quad (44)$$

Вспомним теперь, что вне области квазипересечения со стороны малых  $R$  адиабатическое состояние  $1a$  имеет ионный характер и совпадает с диабатическим состоянием  $2d$ , а со стороны больших  $R$  оно имеет ковалентный характер и совпадает с диабатическим состоянием  $2d$ . Поэтому очевидно, что

$$P_{2d,1d} = P_{1a,1a}, \quad (45)$$

где  $P_{1a,1a}$  – вероятность остаться в исходном адиабатическом состоянии  $1a$ , т.е. распасться на нейтральные атомы.

Будем считать, что взаимодействие  $V_c$  между ионным и ковалентным состояниями мало. Тогда вероятность перехода  $P_{2d,1d}$  можно рассчитать в первом порядке теории возмущений по  $V_c$ . Поскольку при малом  $V_c$  отклонение  $b_2(t)$  от начального равного единице значения мало, то для получения  $b_1(t)$  в первом порядке по  $V_c$  следует в первом из уравнений (41) заменить  $b_2(t)$  его начальным значением  $b_2(-\infty) = 1$ . Тогда это уравнение легко интегрируется и с учетом начальных условий (43) для  $b_1(\infty)$  получается следующее выражение:

$$b_1(\infty) = -i \frac{V_c}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \int_{t_c}^t \Delta F_{uc}(t'-t_c) dt' \right\} dt. \quad (46)$$

Интеграл в (46) легко берется. В результате получаем следующее выражение для вероятности перехода между диабатическими термами:

$$P_{2d,1d} = P_{1a,1a} = \gamma, \quad (47)$$

где так называемый параметр Ландау – Зинера

$$\gamma = \frac{2\pi V_c^2}{\hbar |\Delta F|_{u_c}}. \quad (48)$$

Система уравнений (41) допускает и точное решение при произвольных значениях  $V_c$ . При этом вероятность  $P_{2d,2d}$  остаться на диабатическом терме  $2d$ , равная вероятности  $P_{1a,2a}$  перехода между адиабатическими термами  $1a$  и  $2a$  (см. рис. ПIV.1) дается выражением:

$$P_{2d,2d} = P_{1a,2a} = \exp(-\gamma). \quad (49)$$

В силу того, что сумма вероятностей всех возможных переходов равна 1, точное выражение (49) для вероятности перехода между адиабатическими термами согласуется при малых значениях параметра Ландау – Зинера с формулой (47), полученной для малых  $\gamma$ .

Из (49) следует что при малых скоростях или больших силах связи  $V_c$ , когда  $\gamma \gg 1$ , вероятность перехода между адиабатическими состояниями (или, что то же, вероятность остаться в исходном диабатическом состоянии) мала. В этом случае хорошо выполняется адиабатическое приближение. Наоборот, как видно из (47), если скорость движения ядер велика или сила связи  $V_c$  мала, так что  $\gamma \ll 1$ , то мала вероятность перехода между диабатиче-



скими состояниями (или, что то же, вероятность остаться в исходном адиабатическом состоянии). В этом случае движение ядер происходит по адиабатическим термам и происходит сильное нарушение адиабатического приближения. Именно по этой причине был введен термин "адиабатические термы", как имеющий смысл, противоположный термину "адиабатические терм".

Дадим теперь количественную оценку вероятности адиабатической диссоциации KCl на нейтральные атомы. Как отмечалось в *Разделе 3.2* адиабатический ионный и ковалентный

термы пересекаются при  $R_c \cong 20 \text{ \AA}$  и  $H_{12}(R_c) = V_c \cong 3 \times 10^{-6} \text{ эВ}$ . На таких больших расстояниях ковалентный адиабатический терм практически плоский и поэтому разность сил  $|\Delta F|$  полностью определяется ионным адиабатическим термом и равна, очевидно,  $\frac{e^2}{R_c^2}$ . Пусть  $\mathcal{E}$  на

рис.3.2 превышает уровень энергии невзаимодействующих нейтральных атомов на, скажем  $\Delta \mathcal{E} = 0.6 \text{ ккал/моль}$ , чему соответствует относительная скорость ядер в точке  $R_c$ , равная

$\sqrt{\frac{2 \Delta \mathcal{E}}{\mu}}$ . Подстановка всех приведенных значений параметров в формулу ( 47 ) дает вероятность остаться в исходном адиабатическом состоянии  $P_{1a,1a} = 4.4 \times 10^{-7}$ . Таким образом, проведенный теоретический анализ приводит к согласующемуся с опытом выводу – при диссоциации KCl происходит сильное нарушение адиабатического приближения, в результате чего в основном образуются ионы, а не нейтральные атомы.

## Приложение V.

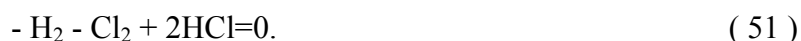
## Химическое равновесие в идеальных газах

Пусть имеется смесь идеальных газов, состоящих из молекул  $X_1 \dots X_n$ . Между этими молекулами происходят  $m$  химических реакций, описываемых системой  $m$  стехиометрических уравнений

$$\sum_{i=1}^n v_i^{(1)} X_i = 0; \dots \sum_{i=1}^n v_i^{(m)} X_i = 0. \quad (50)$$

Здесь  $v_i^{(j)}$  – стехиометрические коэффициенты, которые являются целыми отрицательными числами для реагентов (убыль) и целыми положительными числами для продуктов (прибыль) и равны нулю, если молекула  $X_i$  не участвует в  $j$ -той реакции. Формально любая линейная комбинация стехиометрических уравнений также является допустимым стехиометрическим уравнением.

Этим обстоятельством часто пользуются для получения стехиометрических уравнений, включающих только такие молекулы, которые присутствуют в заметных концентрациях в момент смешения исходных реагентов и после завершения реакции. Например, для реакции хлорирования водорода таким уравнением является



Это стехиометрическое уравнение имеет весьма далекое отношение к реальному механизму этой неразветвленной радикально-цепной реакции. Однако оно может быть использовано для определения равновесных концентраций основного продукта (HCl) и основных исходных реагентов ( $H_2$  и  $Cl_2$ ) после окончания реакции.

С другой стороны, всегда можно найти такую систему стехиометрических уравнений, что каждое из них отвечает химическому превращению, происходящему при реальном взаимодействии входящих в него молекул. Такие реакции обычно называют элементарными. Как уже отмечалось в Главе 1, в газовой фазе круг элементарных реакций весьма ограничен. Это бимолекулярные реакции, имеющие стехиометрическое уравнение



мономолекулярные реакции распада молекул со стехиометрическим уравнением

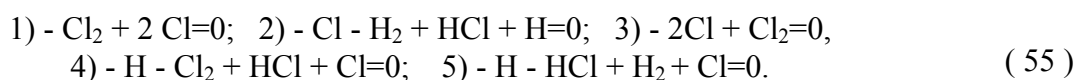


и имеющие стехиометрическое уравнение



мономолекулярные реакции изомеризации, а также реакции, обратные реакциям (3)-(5), чьи стехиометрические уравнения получаются заменой всех знаков в (3)-(5) на обратные.

В частности система стехиометрических уравнений, отвечающих истинному механизму реакции хлорирования водорода в темноте имеет вид:



При этом сложение уравнений 2) и 4) дает стехиометрическое уравнение брутто-реакции (2).

В общей теории химического равновесия доказывается, что если в системе одновременно идет несколько химических реакций, то в условиях термодинамического равновесия имеет место равновесие для каждой подсистемы, в которой идет только одна из этих реак-

ций. Поэтому, принимая во внимание все вышесказанное, в газофазной кинетике достаточно рассмотреть равновесие для реакции, описываемой стехиометрическим уравнением

$$v_1 X_1 + v_2 X_2 + v_3 X_3 + v_4 X_4 = 0, \quad (56)$$

где стехиометрические коэффициенты могут принимать значения  $\pm 2$ ,  $\pm 1$  и  $0$ .

Газофазные реакции обычно проводятся при постоянном объеме системы. Поэтому при рассмотрении условий равновесия для реакции, описываемой стехиометрическим уравнением (7) удобно использовать термодинамический потенциал, являющийся функцией температуры  $T$ , объема  $V$  и чисел молекул  $N_1 \dots N_4$  - свободную энергию Гельмгольца  $\mathcal{A}(T, V, N_1 \dots N_4)$ . В состоянии термодинамического равновесия при фиксированных  $T$  и  $V$  свободная энергия Гельмгольца имеет минимум как функция чисел молекул.

Необходимым условием минимума  $\mathcal{A}$  для реакции (7) является равенство нулю ее полной производной по одному из  $N_i$  (пусть это будет  $N_1$ ) при постоянных  $T$  и  $V$ . Изменения  $dN_i$  чисел молекул в процессе реакции связаны между собой стехиометрическим уравнением, в частности

$$dN_i = \frac{v_i}{v_1} dN_1 \quad (57)$$

С учетом этого соотношения условие минимума  $\mathcal{A}$  принимает вид:

$$\left(\frac{d\mathcal{A}}{dN_1}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial\mathcal{A}}{\partial N_1}\right)_{T,V} + \frac{v_2}{v_1} \left(\frac{\partial\mathcal{A}}{\partial N_2}\right)_{T,V} + \frac{v_3}{v_1} \left(\frac{\partial\mathcal{A}}{\partial N_3}\right)_{T,V} + \frac{v_4}{v_1} \left(\frac{\partial\mathcal{A}}{\partial N_4}\right)_{T,V} = 0. \quad (58)$$

Величина  $\left(\frac{d\mathcal{A}}{dN_i}\right)_{T,V}$  называется химическим потенциалом. Наряду с принятой здесь формулировкой условий химического равновесия с использованием свободной энергии Гельмгольца, условия химического равновесия часто формулируются с использованием свободной энергии Гиббса  $\mathcal{G}(T, p, \mathcal{M}_1 \dots \mathcal{M}_4)$ , где  $p$  - давление,  $\mathcal{M}_i = N_i/N_A$  - число молей и  $N_A$  - число Авогадро. Условия химического равновесия при этом имеют вид уравнения (9), в которое вместо  $\left(\frac{d\mathcal{A}}{dN_i}\right)_{T,V}$  подставлены  $\left(\frac{d\mathcal{G}}{d\mathcal{M}_i}\right)_{T,p}$ . При этом для химического потенциала

$\left(\frac{d\mathcal{G}}{d\mathcal{M}_i}\right)_{T,p}$  используется обозначение  $\mu_i$ . Очень часто в литературе одно и то же обозначение

$\mu_i$  используется и для  $\left(\frac{d\mathcal{A}}{dN_i}\right)_{T,V}$  и для  $\left(\frac{d\mathcal{G}}{d\mathcal{M}_i}\right)_{T,p}$ . Здесь, чтобы избежать путаницы, химический потенциал, определяемый через свободную энергию Гельмгольца, будет обозначаться  $a_i$ , а через свободную энергию Гиббса -  $g_i$ .

Химический потенциал  $a_i$  ( $g_i$ ) имеет физический смысл изменения свободной энергии Гельмгольца  $\mathcal{A}$  (свободной энергии Гиббса  $\mathcal{G}$ ) при добавлении в систему одной молекулы (одного моля молекул) сорта  $i$  при фиксированных  $T$ ,  $V$  ( $T$ ,  $p$ ) и числах прочих молекул (числах молей прочих молекул). Иногда эту величину называют парциальной свободной энергией Гельмгольца (парциальной свободной энергией Гиббса).

Используя введенное обозначение для химического потенциала и сокращая на  $v_1$ , условие химического равновесия (9) можно переписать в виде

$$\sum_{i=1}^4 v_i a_i = 0. \quad (59)$$

Из статистической термодинамике следует, что для смеси идеальных газов  $X_1 \dots X_4$

$$\mathcal{A}(T, V, N_1, \dots, N_4) = \sum_{i=1}^4 \mathcal{A}_i, \quad (60)$$

где свободная энергия Гельмгольца газа  $X_i$

$$\mathcal{A}_i = - N_i k_B T \ln \left[ \frac{eV}{N_i} F_i \exp \left( - \frac{\varepsilon_{0,i}}{k_B T} \right) \right]. \quad (61)$$

Здесь  $e$  – основание натурального логарифма,  $\varepsilon_{0,i}$  – энергия основного состояния  $X_i$  и  $F_i$  – полная статистическая сумма  $X_i$ , приходящаяся на единицу объема. Отсюда, проводя дифференцирование по  $N_i$ , получим:

$$a_i = k_B T \ln n_i - k_B T \ln F_i + \varepsilon_{0,i}, \quad (62)$$

где  $n_i = \frac{N_i}{V}$  – плотность молекул  $X_i$ . Комбинируя (10) и (13) получаем условие химического равновесия в виде

$$\prod_{i=1}^4 n_i^{\nu_i} = \mathcal{K}(T), \quad (63)$$

где  $n_i$  – равновесная плотность молекул сорта  $i$ . Зависящая только от температуры величина  $\mathcal{K}(T)$  называется константой равновесия реакции и дается выражением

$$\mathcal{K}(T) = \prod_{i=1}^4 F_i^{\nu_i} \exp \left( - \frac{\Delta U_0}{k_B T} \right). \quad (64)$$

где

$$\Delta U_0 = \sum_{i=1}^4 \nu_i \varepsilon_{0,i} \quad (65)$$

Во многих случаях константу равновесия удобно представить в терминах химических потенциалов. Это представление базируется на понятии стандартного состояния. Под стандартным состоянием газа из молекул сорта  $i$  понимается такое состояние, в котором характеризующее концентрацию молекул величина равна единице. В используемой здесь системе СГС, где концентрация измеряется в числах молекул в  $1 \text{ см}^3$ , стандартное состояние отвечает 1 молекуле в  $1 \text{ см}^3$ . Принимая это во внимание, представим (13) в виде

$$a_i = k_B T \ln (n_i/n_0) + a_i, \quad (66)$$

где

$$n_0 = 1 \text{ см}^{-3},$$

$$a_i = a_i|_{n_i=n_0} = - k_B T \ln (F_i/n_0) + \varepsilon_{0,i} \quad (67)$$

Тогда (15) можно переписать в виде

$$\mathcal{K}(T) = n_0^{\Delta \nu} \exp \left( - \frac{\Delta a}{k_B T} \right) \quad (68)$$

где

$$\Delta \nu = \sum_{i=1}^4 \nu_i, \quad (20a)$$

$$\Delta a = \sum_{i=1}^4 \nu_i a_i. \quad (69b)$$

Здесь несколько слов следует сказать по поводу размерностей в (18), (19). Формулы (12)–(15) написаны в системе СГС. Поэтому константа равновесия  $\mathcal{K}(T)$  имеет размерность  $\left[\frac{1}{\text{см}^3}\right]^{\Delta \nu}$ . Эта размерность в (15) обеспечивается тем, что в нее входят имеющие размерность  $\left[\frac{1}{\text{см}^3}\right]$  статистические суммы молекул на единицу объема. Величина  $a_i$  имеет размерность [эрг] и является парциальной свободной энергией Гельмгольца в стандартном состоянии, отвечающем 1 молекуле сорта  $i$  в  $1 \text{ см}^3$ . В книгах по химической термодинамике численно равные единице размерные коэффициенты  $1/n_0$  в логарифме в (18), и  $n_0^{\Delta \nu}$  в (19) обычно опускают, что делается и в этих лекциях. Во избежание недоразумений надо всегда аккуратно выяснять, в каких единицах измеряется концентрация реагирующих газов, и использовать соответствующие парциальные химические потенциалы в стандартных состояниях, отвечающих единичным концентрациям.

В формуле (19) можно явно выделить энтропийный и энергетический вклады в  $\Delta a$ . Действительно, свободная энергия  $\mathcal{A}_i$  частиц сорта  $i$  следующим образом выражается через их внутреннюю энергию  $\mathcal{U}_i$  и энтропию  $\mathcal{S}_i$ :

$$\mathcal{A}_i = \mathcal{U}_i - T \mathcal{S}_i, \quad (70)$$

Дифференцируя (21) по  $N_i$ , получим аналогичное выражение для  $a_i$ :

$$a_i = u_i - T s_i. \quad (71)$$

Здесь  $u_i = \frac{\partial \mathcal{U}_i}{\partial N_i}$  – парциальная внутренняя энергия в эргах а  $s_i = \frac{\partial \mathcal{S}_i}{\partial N_i}$  – парциальная энтропия в стандартном состоянии, отвечающем одной молекуле сорта  $i$  в  $1 \text{ см}^3$ . Поскольку  $\left(\frac{\partial^2 \mathcal{A}_i}{\partial N_i \partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial^2 \mathcal{A}_i}{\partial T \partial N_i}\right)_V$ , то парциальная внутренняя энергия  $u_i$  и энтропия  $s_i$  выражаются через  $a_i$  так же, как  $\mathcal{U}_i$  и  $\mathcal{S}_i$  выражаются через  $\mathcal{A}_i$ :

$$u_i = - T^2 \frac{d}{dT} \left( \frac{a_i}{T} \right), \quad (72)$$

$$s_i = - \frac{d}{dT} a_i. \quad (73)$$

Подставляя (22) в (20б), а затем в (19), получаем следующее выражение для константы равновесия в терминах изменения парциальных внутренней энергии

$$\Delta u = \sum_{i=1}^4 \nu_i u_i \quad (74)$$

и энтропии

$$\Delta s = \sum_{i=1}^4 \nu_i s_i \quad (75)$$

(как было сказано выше, размерный множитель опущен):

$$z(T) = \exp\left(\frac{\Delta s}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{\Delta u}{k_B T}\right). \quad (76)$$

Соотношение (14) называется законом действия масс (или законом действующих масс) и было впервые получено К.Гульдбергом и П.Вааге (*K.Guldberg, P.Waage, 1864*) из кинетических соображений, аналогично тому, как это было сделано в *Разделе 2.2* для элементарной бимолекулярной реакции (см. (2.40)-(2.42)). Следует подчеркнуть, однако, что это чисто термодинамическое соотношение, определяемое только структурой реагентов и продуктов и допустимым стехиометрическим уравнением. Оно не имеет прямой связи с реальным сложным механизмом химического превращения.

В соотношениях (14), (15), (19) и (27) содержится вся теория химических равновесий в газах. Что касается конкретных расчетов этих равновесий, то здесь имеется два подхода.

Первый подход базируется на формуле (15) и состоит в прямом расчете статистических сумм реагентов и продуктов и разности энергий основных состояний системы невзаимодействующих молекул продуктов и реагентов  $\Delta U_0$  (16). Из обсуждения в Главах 4 и 5 следует, что с теоретической точки определение  $\Delta U_0$  для элементарной реакции сводится в конечном счете к расчету электронных поверхностей потенциальной энергии, на которой происходит реакция. Однако эта величина может быть определена и из термохимических и спектроскопических экспериментальных данных. Что касается полной молекулярной статистической суммы на единицу объема, то она обычно при не слишком высоких температурах может быть представлена в виде произведения

$$F = F_{tr} F_{rot} F_{rot,int} F_{vib} F_{el}. \quad (77)$$

Явные выражения для различных статистических сумм приведены в Таблице IV.1.

**Таблица IV.1.**

Статистические суммы.

Тип движения	Число степеней свободы	Обозначение статистической суммы	Выражение для статистической суммы
1	2	3	4
Поступательное движение частицы с массой $m$	3	$F_{tr}$	$\left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}$
Вращение линейной молекулы с вращательной постоянной $B$ и числом симметрии $\sigma$ <sup>1), 2)</sup>	2	$F_{rot}$	$\frac{k_B T}{\sigma B}$
1	2	3	4
Вращение нелинейной молекулы с вращательными постоянными $A_1, A_2, A_3$ и числом симметрии $\sigma$ <sup>1), 2)</sup>	3	$F_{rot}$	$\frac{[\pi(k_B T)^3]^{1/2}}{(A_1 A_2 A_3)^{1/2} \sigma}$
Внутренние свободные одномерные вращения с вращательными постоянными $A_1, \dots, A_r$ <sup>1), 3)</sup>	$r$	$F_{rot,int}$	$\prod_{i=1}^r \left(\frac{\pi k_B T}{A_i}\right)^{1/2}$

Колебания с частотами $\omega_1 \dots \omega_s$	s	$F_{vib}$	$\prod_{i=1}^s \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega_i}{k_B T}\right) \right]^{-1}$
Электронное движение - $\gamma$ низколежащих электронных состояний с энергиями $\varepsilon_0 \dots \varepsilon_{\gamma-1}$ и кратностями электронного вырождения $g_0 \dots g_{\gamma-1}$ <sup>4)</sup>	-	$F_{el}$	$\sum_{\beta=0}^{\gamma-1} g_{\beta} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{\beta}-\varepsilon_0}{k_B T}\right)$

<sup>1)</sup> Вращательная постоянная  $A$  связана с моментом инерции  $I$  соотношением  $A = \hbar^2/2I$ . <sup>2)</sup> Числа симметрии для молекул различной симметрии приведены в Таблице IV.2. <sup>3)</sup> Если потенциальный барьер для внутреннего одномерного вращения превышает  $k_B T$ , то говорят о заторможенном вращении. Статистическая сумма заторможенного вращения существенно зависит от структуры потенциальной поверхности молекулы и может быть рассчитана только численно. <sup>4)</sup> Структура электронных уровней молекул такова, что при обычных в газовой кинетике температурах, при которых еще мала роль ионизации, обычно достаточно учесть вклад только уровней тонкой структуры, на которые расщепляется терм основного электронного состояния молекулы.

**Таблица IV.2**

Числа симметрии молекул различной симметрии

Группа симметрии	$\sigma$	Группа симметрии	$\sigma$
$C_{\infty v}, C_1, C_i, C_s$	1	$D_3, D_{3d}, D_{3h}$	6
$D_{\infty h}, C_2, C_{2v}, C_{2h}$	2	$D_4, D_{4d}, D_{4h}$	12
$C_3, C_{3v}, C_{3h}$	3	$D_6, D_{6d}, D_{6h}$	12
$C_4, C_{4v}, C_{4h}$	4	$S_6$	3
$C_6, C_{6v}, C_{6h}$	6	$T, T_d$	12
$D_2, D_{2d}, D_{2h}$	4	$O_h$	24

Второй подход исходит из формул (18) или (26) и использует тот факт, что парциальная свободная энергия Гельмгольца  $a_i$  газа из молекул сорта  $i$  в стандартном состоянии может быть в принципе получена путем макроскопических термодимических измерений, позволяющих определить энергетические и энтропийные характеристики реагирующих молекул.

Результаты таких измерений обычно приводятся для 1 моля частиц в стандартном состоянии, отвечающем давлению газа  $p_0=1\text{атм}$ . Поэтому для использования этих данных в формулах (19) или (27) следует найти связь между определенной формулой (18) величиной  $a_i$  (парциальной свободной энергией Гельмгольца в стандартном состоянии 1 молекула в  $1\text{см}^3$ ) и величиной

$$g_i = g_i|_{p_i=p_0} \tag{78}$$

– парциальной свободной энергией Гиббса в стандартном состоянии, отвечающем давлению 1 атм. Для того, чтобы найти эту связь, следует воспользоваться тем, что

$$g_i = A_i + p_i V \tag{79}$$

и представить с помощью уравнения состояния идеального газа входящее в это выражение  $A_i$  (см. (12)) как функцию давления  $p_i$  и числа молей  $\mathcal{M}_i$ . Продифференцировав полученное

выражение по  $\mathcal{M}_i$ , получим следующее выражение для парциальной свободной энергии Гиббса  $g_i$

$$g_i(T, p_i) = R_k T \ln p_i - R_k T \ln R_p T + R_k T \ln N_A + N_A a_i, \quad (80)$$

В этой формуле присутствуют универсальные газовые постоянные  $R_k$  и  $R_p$ , отвечающие различным единицам давления и энергии. Постоянная  $R_k = N_A k_B = 0.019859 \frac{\text{ккал}}{\text{град} \times \text{моль}}$  соответствует выбору 1 ккал в качестве единицы энергии. При этом, если за единицу длины взят 1 см, то единица давления есть  $1 \frac{\text{ккал}}{\text{см}^3}$ . Постоянная же  $R_p = 82.0577 \frac{\text{см}^3 \text{атм}}{\text{К} \times \text{моль}}$  соответствует выбору 1 атм в качестве единицы давления и  $1 \text{ см}^3$  в качестве единицы объема. При этом единица энергии есть  $1 \text{ атм} \times \text{см}^3$ . Из (31) следует, что парциальная свободная энергия Гиббса в стандартном состоянии ( $p_0=1 \text{ атм}$ ) дается выражением

$$g_i(T) = - R_k T \ln R_p T + R_k T \ln N_A + N_A a_i. \quad (81)$$

Соответствующие же  $g_i(T)$  парциальные мольные энтропия  $S_i^0$  и энтальпия  $H_i^0$  газа молекул сорта  $i$  в стандартном состоянии имеют вид:

$$H_i^0 = - T^2 \frac{d}{dT} \frac{g_i}{T} = N_A u_i + R_k T, \quad (82)$$

$$S_i^0 = - \frac{dg_i}{dT} = N_A s_i + R_k \ln R_p T - R_k \ln N_A + R_k. \quad (83)$$

Здесь  $u_i$  и  $s_i$  – определенные формулами (23) и (24) парциальные внутренняя энергия и энтропия для стандартного состояния, отвечающего одной молекуле в  $1 \text{ см}^3$ .

В справочниках обычно приводятся абсолютные значения парциальных мольных энтропий  $S_i^0$  и энтальпии образования  $\Delta H_{f,i}^0$ . Последнее однако не приводит к трудностям, поскольку в выражении (27) для константы равновесия входит определенное формулой (25) изменение  $\Delta u$  парциальной внутренней энергии, которое связано с изменением парциальной мольной энтропии

$$\Delta H^0 = \sum_{i=1}^4 \nu_i H_i^0 = \sum_{i=1}^4 \nu_i \Delta H_{f,i}^0 \quad (84)$$

следующим из (33) соотношением :

$$\Delta H^0 = N_A \Delta u + \Delta \nu R_k T, \quad (85)$$

где  $\Delta \nu$  определено формулой (20а).



## Литература

1. *А.И.Воронин, В.И.Ошеров.* Динамика молекулярных реакций. М., Наука, 1990.
2. *В.Н.Кондратьев, Е.Е.Никитин.* Химические процессы в газах. М., Наука, 1981.
3. *В.Н.Кондратьев, Е.Е.Никитин, А.И.Резников, С.Я.Уманский.* Термические бимолекулярные процессы в газах. М., Наука, 1976.
4. *Г.Эйринг, С.Г.Лин, С.М.Лин.* Основы химической кинетики. М., Мир, 1983.
5. *Е.Е.Никитин, Б.М.Смирнов.* Атомно-молекулярные процессы в задачах с решениями. М., Наука, 1988.
6. *Е.Е.Никитин.* Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. М., Химия, 1970.
7. *С. Глестон, К.Лейдлер, Г.Эйринг.* Теория абсолютных скоростей реакций. М., ИЛ, 1948.
8. *Г.Эйринг, Дж.Уолтер, Дж.Кимбалл.* Квантовая химия. М., ИЛ, 1948.
9. *И.А.Семиохин, В.В.Страхов, А.И.Осинов.* Кинетика химических реакций. М. Изд-во МГУ, 1995.
10. *Э.А.Мелвин-Хьюз.* Физическая химия, т. I, II. М., ИЛ, 1962.
11. *В.Н.Кондратьев.* Константы скорости газозаменных реакций. М., Наука, 1970.
12. *В.Б.Розенштейн, Ю.Р.Беджанян, С.Я.Уманский, Ю.М.Гершензон.* Хим. физика, 6, 1659 (1987).
13. *А.А.Радциг, Б.М.Смирнов.* Справочник по атомной и молекулярной физике. М., Атомиздат, 1980.
14. *R.E.Olson, F.T. Smith, E. Bauer.* Appl. Opt., 10, 1848 (1971).
15. *R.J. Le Roy.* Journ. Chem. Phys., 52, 2683 (1970).
16. *Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц.* Квантовая механика. М., Наука, 1989.
17. *P.Siegbahn, B.Liu.* Journ. Chem. Phys., 68, 2457 (1978). *D.G.Truhlar, C.I.Horowitz.* Journ. Chem. Phys., 68, 2466 (1978).
18. *S.H. Bauer, E. Ossa.* Journ. Chem. Phys., 45, 434 (1966).
19. *A. Lifshitz, M. Bidani, H.F. Carrol.* Journ. Chem. Phys., 79, 2742 (1983).
20. *W.L. Hase, K.C.Bhalla.* Journ. Chem. Phys., 75, 2807 (1981).
21. *Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц.* Механика. М., Наука, 1973.
22. *P.Pechukas.* Ann. Rev. Phys. Chem., 32, 159 (1981).
23. *Ф.Банкер.* Симметрия молекул и молекулярная спектроскопия. М., Мир, 1981.
24. *С.Бенсон.* Термохимическая кинетика. М., Мир, 1971.
25. *E.L.Wong, A.E.Potter.* Can. Journ. Chem., 45, 367 (1967).
26. *Д.И.Блохинцев.* Основы квантовой механики. М., Наука, 1976.
27. *В.М.Галицкий, Б.М.Карнаков, В.И.Коган.* Задачи по квантовой механике. М., Наука, 1981.
28. *В.И.Гольданский, Л.И.Трахтенберг, В.Н.Флеров.* Туннельные явления в химической физике. М., Наука, 1986.
29. *Р.Кубо.* Статистическая механика. М., Мир, 1967.
30. *Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц.* Статистическая физика. Часть 1. М., Наука, 1976.
31. *G.C.Schatz.* Journ. Chem. Phys., 79, 5386 (1983).
32. *М.В.Волькенштейн, Л.А.Грибов, М.А.Ельяшевич, Б.И.Степанов.* Колебания молекул. М., Наука, 1974.
33. *T.J.Truhlar, D.G.Truhlar, B.C.Garret.* Journ. Chem. Phys., 88, 6983 (1988).
34. *J.B.Sutherland, J.V.Michael, A.N.Pirraglia, et al.* Twenty-first Symposium (Intern.) on Combustion. The Combustion Institute, Pittsburg, 1988, p.929.
35. *A.A.Westenberg, N.de Haas.* Journ. Chem. Phys., 47, 1393 (1967).
36. *D.S.Perry, J.C.Polyanyi.* Chem.Phys., 12, 419 (1976).
37. *J.C.Polanyi, J.J.Sloan.* J.Chem.Phys., 57, 4988 (1972).
38. *G.Hancock, B.A.Ridley, I.W.M. Smith.* J.Chem.Soc. Far. Trans., 68, 2117 (1972).
39. *Г.Л.Васильев, Е.Ф.Макаров, В.Л.Тальрозе.* Химия плазмы. Вып.9. М., Энергоиздат, 1982, с.3.
40. *M.L.Costen, G.Hancock, A.J.Orr-Ewing, D.Summerfield.* Journ.Chem.Phys. 100, 2754 (1994).
41. *P.J.Kuntz, E.M.Nemeth, J.C.Polanyi, S.D.Rosner, C.E.Young.* J.Chem.Phys., 44, 1168, (1966).
42. *Ю.М.Гершензон, А.В.Иванов, В.Б.Розенштейн, С.Я.Уманский.* ИНТ Сер. : Кинетика. Катализ т. 24, Изд-во ВИНТИ, Москва, 1991, с.3.
43. *E.B.Gordon, B.I.Ivanov, A.P.Perminov, et al.* Chem.Phys.Lett., 58, 425 (1978).

44. *Г.М.Заславский, Р.З.Сагдеев.* Введение в нелинейную физику. От маятника до турбулентности и хаоса. М., Наука, 1988.
45. *П.Робинсон, К.Холбрук.* Мономолекулярные реакции. М., Мир, 1975.
46. *Н.М.Кузнецов.* Кинетика мономолекулярных реакций. М., Наука, 1982.
47. *Е.Е.Никитин, С.Я.Уманский.* В сборнике: Современные проблемы квантовой химии. Ленинград, Наука, 1991, с.3.
48. Физико-химические процессы в газовой динамике. Справочник. Т.1. Москва. Изд-во МГУ, 1995.
49. *J.C.Hassler, D.W.Setser.* J.Chem.Phys., 45, 3246, (1966).
50. *Л.А.Сена.* Единицы физических величин и их размерности. М., Наука, 1977.
51. Физические величины. Справочник. Ред. - И.С.Григорьев, Е.З.Мейлихов. М., Энергоатомиздат, 1991.
52. *Д.В.Сивухин* Успехи физ. наук. 129, 335 (1979).