

Глава 4. Динамика молекулярных процессов.

Параграф 1. Общие положения.

Анализ результатов кинетической теории газов и теории активных соударений показывает, что общее число соударений много выше, приводящих к превращению. Длительность соударений также значительно меньше среднего времени между ними (10^{-12} – 10^{-13} и 10^{-10} с соответственно), т.е. молекулы могут существовать между соударениями достаточно длительное время, в течение которого систему из двух сталкивающихся частиц можно рассматривать изолированно от других и описывать уравнениями механики. Влияние остальных частиц учитываем только начальными условиями.

В ходе реакции во взаимодействие вступают активные молекулы, имеющие энергию большую или равную энергии активации. На первый взгляд, после их превращения процесс должен был бы остановиться. Но за время между соударениями успевает восстановиться равновесное распределение молекул по энергиям. Следует отметить, что при высоких температурах или низких значениях энергии активации скорость превращения можно сопоставить со скоростью релаксации и надо решать задачу с учетом обоих процессов, более того, в ряде случаев релаксация может быть лимитирующей стадией.

В экзотермических процессах распределение молекул по энергиям в ходе реакции может стать иным, чем начальное, т.к. при отводе тепла меньшем, чем выделение, система нагревается. В эндотермических реакциях – наоборот. Но в большинстве случаев равновесное распределение молекул по энергиям можно считать сохраняющимся в ходе превращения, что позволяет решить задачу о выводе уравнения для расчета константы скорости элементарного процесса на основе молекулярной динамики. Далее элементарным процессом будем считать соударение двух молекул в определенном энергетическом состоянии.

Параграф 2. Бимолекулярные реакции.

В общем виде уравнение реакции можно записать как:

$A_{i,v_A} + B_{j,v_B} \rightarrow C_{l,v_C} + D_{m,v_D} + \Delta E_{i,j,l,m}$, где $\Delta E_{i,j,l,m}$ – изменение внутренней энергии при соударении в результате перехода определенной ее доли в энергию поступательного движения, A, B, C, D – молекулы, v_A, \dots, v_D – скорости их движения, i, j, l, m – характеризующие их наборы квантовых чисел.

В простом случае, когда реакция не происходит, $A = C$ и $B = D$, возможны следующие элементарные акты. При соударении не изменились наборы квантовых чисел. Внутренняя энергия молекул при этом осталась той же, а кинетическая перераспределилась, что соответствует упругому удару.

На рис. 1 показана траектория частицы A , при этом B считаем неподвижной, b – прицельный параметр (расстояние при котором частицы соударяются, аналогично рассмотренному в ТАС), Θ – угол рассеяния, (определяемый начальной скоростью частицы A), k –

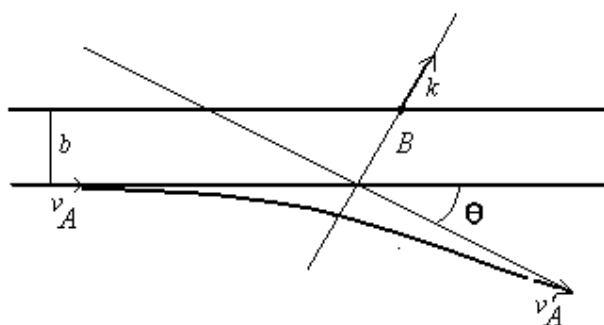


рис. 1

единичный вектор, направленный по биссектрисе угла между асимптотами начальной и конечной траектории. Скорость молекулы A при таком ударе меняется.

Если же хотя бы у одной молекулы изменился набор квантовых чисел, то удар будет неупругим, внутренняя энергия при этом примет другое значение. Возможна ситуация, при которой квантовые числа меняются без изменения внутренней энергии – резонансный удар, а при небольшом изменении внутренней энергии – квазирезонансный удар. При фиксированной скорости частиц

после удара они отразятся друг от друга и рассеются под разными углами по отношению к направлению сближения.

На рис. 2 представлена схема опытов с молекулярными пучками. Рассмотрим соударение, приводящее к реакции, в которой A_j является продуктом

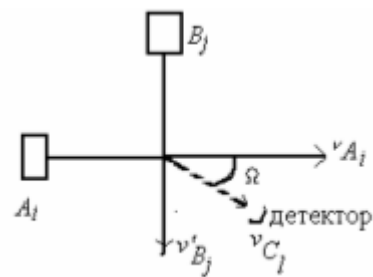


рис. 2

превращения. Поток образующихся частиц попадает на детектор и измеряется. Характеристикой этого процесса является дифференциальное сечение рассеяния – отношение числа молекул A и B в конечных состояниях l и m , рассеянных в некотором направлении в единичный телесный угол к единичному потоку молекул A и B в начальном состоянии i и j . Направление рассеяния задается двумя углами по отношению к вектору скорости. Дифференциальное сечение рассеяния, как функция углов, характеризует соударение в системе центра сталкивающихся масс, $q_{i,j,m,l} = \frac{b}{\sin \Omega} \left| \frac{d\Omega}{db} \right|$, где $d\Omega = \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$, b – прицельный параметр, т.е. расстояние максимального сближения не взаимодействующих молекул.

Число молекул, рассеянных в единицу времени в единице телесного угла в направлении, задаваемом углами φ и ϑ , будет произведением дифференциального сечения на относительный поток молекул A и B (размерность: число молекул, отнесенное к единице площади сечения и времени) в исходном квантовом состоянии: $n = q_{i,j,l,m}(u, \varphi, \vartheta) u[A(u_i)][B(u_j)]$, где $u[A(u_i)][B(u_j)]$ – поток частиц, $q_{i,j,l,m}$ – дифференциальное сечение рассеяния, φ, ϑ – углы, определяющие рассеяние относительно вектора скорости.

Полное сечение рассеяния получим интегрированием по всем телесным

углам: $\sigma_{i,j,l,m}(u) = \int_0^\pi q_{i,j,l,m}(u, \varphi, \vartheta) d\Omega$, а число молекул A , рассеянных в едини-

цу времени во всех направлениях, умножением полного сечения рассеяния на

поток частиц A и B : $\frac{d[A_l]}{dt} = \sigma_{i,j,l,m}(u)u[A_i][B_j]$.

Т.к. относительная скорость движения молекул не является постоянной величиной, следует ввести функцию распределения молекул по скоростям: $f_A(u_A)$ (аналогично и для B). Полная скорость появления молекул A_l равна:

$$\frac{d[A_l]}{dt} = [A_i][B_j] \cdot \int_0^{\infty} \sigma_{i,j,l,m}(u)u f_A(u_A)f_B(u_B)d^3u_A d^3u_B, \text{ где } f_A \text{ и } f_B \text{ – нормиро-}$$

ванные на единицу функции распределения молекул A и B по скоростям. Из статистической термодинамики имеем формулу: $\frac{dN}{N} = fdu$. Допустим, что

функции распределения не зависят от концентраций (вообще говоря, это нестро- го), тогда интеграл в предыдущей формуле должен быть константой

$$\frac{d[A_l]}{dt} = [A_i][B_j]k_{i,j,l,m}, \text{ где } k_{i,j,l,m} = \int_0^{\infty} \sigma_{i,j,l,m}(u)uf_A(u_A)f_B(u_B)d^3u_A d^3u_B. \text{ Т.е.}$$

$k_{i,j,l,m}$ приобретает смысл микроскопической константы скорости. В литерату- ре обозначают ее также как уровневую (*state-to-state*) константу скорости. Ус- пехи спектральной техники и исследований методом скрещенных молекуляр- ных пучков позволяют в настоящее время рассчитывать значения микроскопи- ческой константы скорости.

Поскольку исходные молекулы будут иметь какое-то распределение мо- лекул по состояниям с различными наборами квантовых чисел, характеризуе- мое функцией распределения $X(i)$, то полная скорость реакции из всех началь- ных состояний во все конечные определится следующим образом:

$$\frac{d[C]}{dt} = [A][B] \sum_{i,j,l,m} X_i^A X_j^B \int_0^{\infty} \sigma_{i,j,l,m}(u)u f_A(u_A)f_B(u_B)d^3u_A d^3u_B.$$

Положим, что распределение молекул по квантовым состояниям, так же как и по скоростям, не зависит от их концентрации. Тогда $\frac{d[C]}{dt} = [A][B]k$, где

макроскопическая константа скорости будет выражаться как

$$k = \sum_{i,j,l,m} X_i^A X_j^B \int_0^{\infty} \sigma_{i,j,l,m}(u) u f_A(u_A) f_B(u_B) d^3 u_A d^3 u_B.$$

На первый взгляд полученная формула не совпадает с уравнением Аррениуса, поскольку отсутствует экспонента с энергией активации в показателе. Однако если вспомним формулу распределения молекул по скоростям движения (по энергии поступательного движения) Максвелла-Больцмана, то становится понятным, что подстановка выражения функции распределения приведет к виду, аналогичному уравнению Аррениуса.

Полученная формула для макроскопической константы скорости позволяет рассчитать ее значение на основании функции распределения и модели для расчета сечения соударения. Тот же результат более строго можно получить из кинетического уравнения Больцмана.

Вывод уравнения константы скорости реакции на основании кинетического уравнения Больцмана.

Повторим допущения, использованные при выводе основной формулы расчета константы скорости по модели соударений.

- Время реакции много больше времени соударения – т.е. между этими событиями существует некий интервал.
- Функция распределения по скоростям не меняется за этот интервал времени.
- Функция распределения для двух частиц вычисляется через произведение функций для каждой из них.
- Отсутствуют флуктуации числа частиц в бесконечно малых объемах.

Для простоты возьмем распределение молекул по энергиям Максвелла-Больцмана. Оно достаточно хорошо выполнимо при больших значениях энергии активации, т.е. для большинства химических реакций:

$$f(v)dv = 4\pi \left(\frac{\mu}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{\mu v^2}{2kT}} v^2 dv. \text{ Тогда константа скорости реакции определя-}$$

ется как: $k = 4\pi \left(\frac{\mu}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} \sigma_R(v) e^{-\frac{\mu v^2}{2kT}} v^3 dv$ и

$\sigma_R(v) = \sum_{i,j,l,m} X_i^A X_j^B \sigma_{i,j,l,m}(u)$. Заменяем $\mu v^2/2$ на ε и тогда

$$k = \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon}{kT} \sigma_R(\varepsilon) e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\frac{\varepsilon}{kT}.$$

Для расчета константы скорости теперь надо задать сечение соударения

$$\sigma = 2\pi \int_0^{\infty} P(u, r) r dr, \text{ где } P - \text{ вероятность реакции.}$$

Самый простой случай – модель жестких сфер. При этом реакция происходит, если энергия соударения больше энергии активации и прицельный параметр не больше диаметра соударения. $P = 0$, если $r > r_1 + r_2$, а в других случаях $P = 1$. В приближении жестких сфер рассмотрим кинетическую энергию частиц (квантовые числа при этом не меняются). Верхний предел интегрирования будет равен $r_1 + r_2$. Тогда в классическом варианте: $\sigma = \pi b_{\text{макс}}^2 = \pi d^2$. При заданных ограничениях сечение реакции определяется как

$$\sigma_R = \begin{cases} 0 & \text{при } \varepsilon < \varepsilon_a \\ \pi d^2 (\varepsilon - \varepsilon_a) & \text{при } \varepsilon \geq \varepsilon_a \end{cases}.$$

Подставляя данные условия в формулу для константы скорости, получим выражение:

$$k = \pi d^2 \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \int_{\varepsilon_a/kT}^{\infty} \frac{\varepsilon}{kT} \frac{\varepsilon - \varepsilon_a}{\varepsilon} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\frac{\varepsilon}{kT}.$$

Вынесем из-под интеграла $e^{-\frac{\varepsilon_a}{kT}}$ и $d\frac{\varepsilon}{kT}$ преобразуем в $d\frac{\varepsilon - \varepsilon_a}{kT}$. В этой операции изменится и предел интегрирования:

$$k = \pi d^2 \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} e^{-\frac{\varepsilon_a}{kT}} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon - \varepsilon_a}{kT} e^{-\frac{\varepsilon - \varepsilon_a}{kT}} d\frac{\varepsilon - \varepsilon_a}{kT}.$$

Данный интеграл равен $\int_0^{\infty} x e^{-x} dx = \Gamma(2) = 1$ и, соответственно, общее ре-

шение имеет вид: $k = d^2 \left(\frac{8\pi kT}{\mu} \right)^{1/2} e^{-\frac{\varepsilon_a}{kT}}$. Результат интегрирования, как и следовало ожидать, уже знакомая нам формула Траутца-Льюиса.

Приложение 1. Зависимость сечения от энергии

Если ε – энергия относительного движения, ε_c – энергия вдоль линии центров, то имеем соотношение:

$$\frac{b^2}{d^2} = \frac{v_a^2}{v^2} = \frac{v^2 - v_c^2}{v^2} = \frac{\varepsilon - \varepsilon_c}{\varepsilon}, \text{ где } v_a \text{ – тангенци-}$$

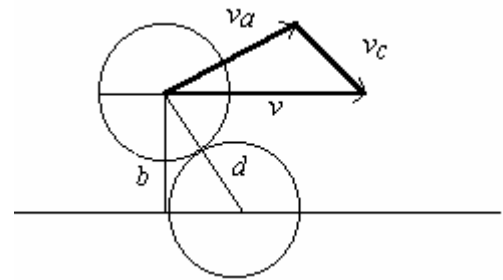


рис. 3

альная составляющая скорости,

v – относительная скорость, а нормальная составляющая скорости частиц

$$v_c = v \frac{\sqrt{(r_1 + r_2)^2 - r^2}}{r_1 + r_2} \text{ (рис. 3). Соударение активно, если } \mu v_c^2 / 2 > E_{\text{актив}} \text{ (} \mu \text{ –}$$

приведенная масса). Отсюда следует выражение: $r^2 < (r_1 + r_2)^2 (1 - 2 E / \mu v^2)$.

Подставив его в формулу для расчета сечения, получим значение последнего

$$\text{для активного соударения } \sigma = 2\pi \int_0^t r dr = \pi (r_1 + r_2)^2 \left(1 - \frac{2E}{\mu v^2} \right) \text{ где}$$

$$t = (r_1 + r_2) \sqrt{1 - \frac{2E}{\mu v^2}}.$$

Квантовомеханическое рассмотрение в приближении жестких сфер при

заданном потенциале взаимодействия частиц $V(r) = \begin{cases} \infty & \text{при } r \leq d \\ 0 & \text{при } r > d \end{cases}$ и при малых

значениях энергии дает сечение соударения: $\sigma_R = 4\pi d^2$, а в пределе больших

энергий $\sigma_R = 2\pi d^2$. Расхождения с классическими вычислениями можно объ-

яснить дифракцией при малых энергиях (де-бройлевская длина волны рассеиваемой частицы больше ее собственных размеров), а при больших энергиях – возникновением дополнительного рассеивания за счет интерференции падающей плоской волны и удаляющейся за центром рассеивания волны. Таким образом, в классической механике сечение соударения точно не может быть рассчитано.

Эта сложная задача решается в развиваемой в последнее время методе молекулярных пучков. Схема установки представлена на рис. 4

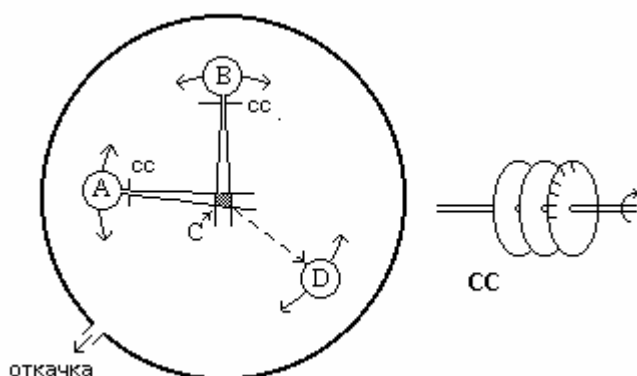


рис. 4

А, В – эффузионные камеры, дающие поток частиц,

Д – детектор отраженных частиц (А, В и D можно перемещать),

С – зона соударений,

СС – селектор частиц по скорости, состоящий из набора дисков с прорезями с разным шагом на вращающемся валу.

Ориентация частиц в пространстве может быть осуществлена наложением электромагнитного поля. Таким методом можно определять сечение и его зависимость от энергии. Отметим, что сечение соударения зависит от механизма элементарного акта. Для бимолекулярных взаимодействий различают реакции, проходящие через долгоживущий комплекс (рис. 5) и прямые.

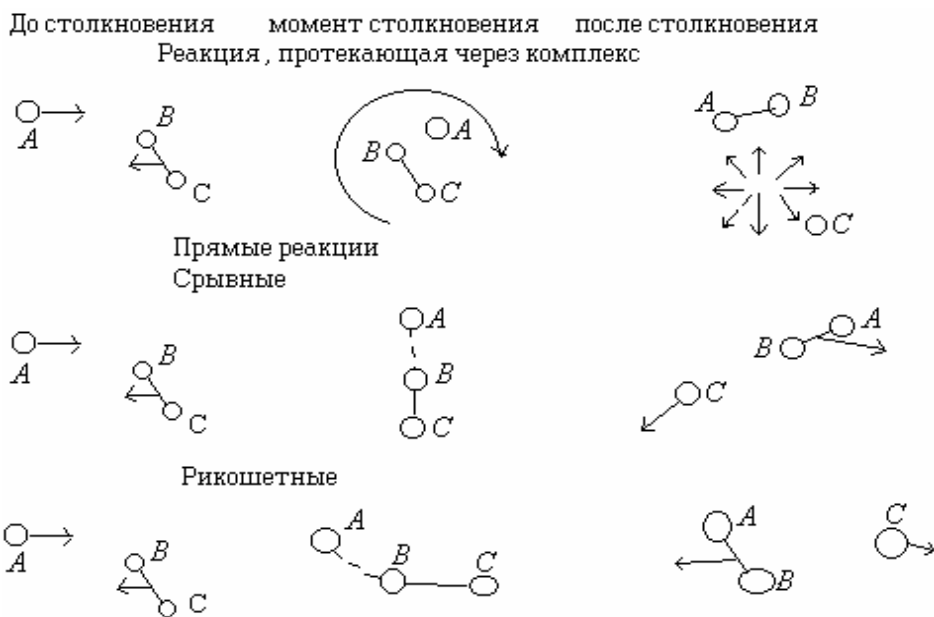


рис. 5

В реакциях, протекающих через образование комплекса, время жизни промежуточного соединения достаточно для нескольких вращений и колебаний и рассеяние продуктов происходит с равной вероятностью по всем направлениям. Так протекает процесс $Cs + RbCl$, для которого подходит классическая модель сфер.

И в реакции $KCl + NaBr \rightarrow KBr + NaCl$ образуется устойчивый комплекс (расчет методом классических траекторий (рис. 6)). За время жизни комплекса происходит более 10 колебаний и вращений, т.е. достаточно для перераспределения энергии и начальные условия к моменту распада будут забыты.

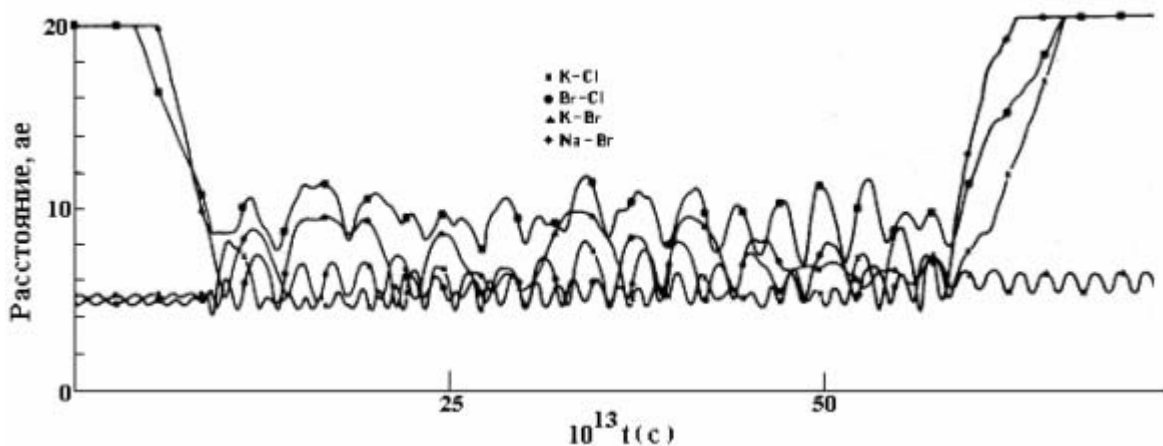


рис. 6

В прямых реакциях возможны срывные и рикошетные механизмы. В пер-

вых налетающая частица A отрывает от BC частицу B и продолжает движение в общем прежнем направлении, C также продолжает двигаться в этом же направлении. Подобный процесс наблюдается, например, при взаимодействии $K + I_2$. В опытах с молекулярными пучками установлено, что KI с малой скоростью отражается в переднюю по отношению к потоку K полусферу. Такие реакции характеризуются большими сечениями соударения (127 \AA^2). По классической теории соударений это даст увеличение скорости на несколько порядков.

На рис. 7 и последующих цифры соответствуют скорости рассеивающихся частиц (энергии поступательного движения), т.е. интенсивности рассеяния.

Отсюда следует, что большая часть энергии реакции переходит во внутреннее возбуждение продукта KI , при увеличении энергии сталкивающихся частиц сечение будет уменьшаться.

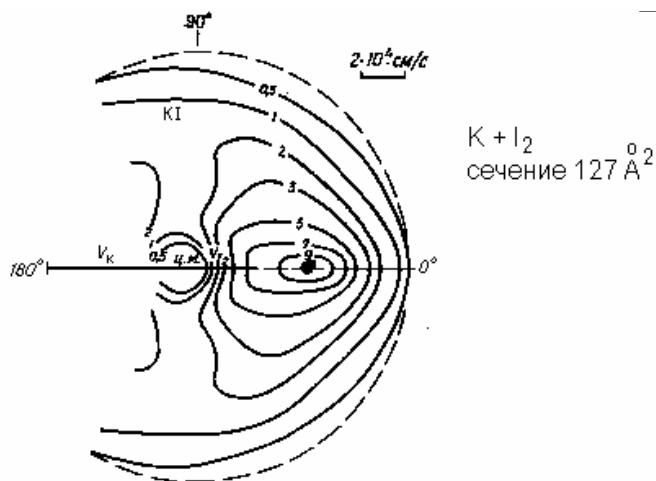


рис. 7

Частный случай срывных реакций – гарпунный механизм, когда идет перескок электрона с образованием ионной пары. Кроме приведенного выше, так протекают $K + Br_2$, $Na + Cl_2 \rightarrow NaCl_2^- \rightarrow NaCl + Cl$, $K + CF_3I \rightarrow K + CF_3 + I$. Оценим расстояние, на котором энергетически выгоден переход электрона от K к Br_2 . Начнем с определения энергии взаимодействия. Вкладов в энергию в системе $K + Br_2 \rightarrow K^+ + Br_2^-$ три. Первый из них – энергия ионизации, I , атомов K . Второй – сродство к электрону, E_{ea} , молекулы Br_2 . Третий вклад представляет кулоновское взаимодействие между образовавшимися ионами, при расстоянии между ними, равном R , определяемое как: $-e^2/4\pi\epsilon_0 R$. Перескок электрона происходит при условии, когда сумма всех трех вкладов изменяется от положительного значения к отрицательному (т.е. при этом сумма должна быть равной

нулю). Изменение энергии при переходе на расстоянии R равно

$$E = I - E_{ea} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}. \text{ Энергия ионизации } I \text{ больше, чем } E_{ea}, \text{ поэтому } E \text{ станет}$$

отрицательной при R меньше критической величины R^* . При нахождении частиц на таком расстоянии происходит гарпунный перенос электрона от K к Br_2 .

Это позволяет определить сечение взаимодействия как $\sigma^* = \pi R^{*2}$. Тогда

$$P = \frac{\sigma^*}{\sigma} = \frac{R^{*2}}{d^2} = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d(I - E_{ea})} \right)^2. \text{ Величина } d = R(K) + R(Br_2) = 4\text{\AA},$$

$I = 420 \text{ кДж/моль } (7,0 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}), E_{ea} = 250 \text{ кДж/моль } (4,2 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}).$ Расчет R^* дает значение $8,22\text{\AA}$. Т.е. $P = 4,22$, что согласуется с опытом: $4,8$. Подобный расчет для реакции с I_2 ($E_{ea} = 243,5 \text{ кДж/моль}, d = 3,7\text{\AA}$) дает значения $R^* = 7,8\text{\AA}$ и сечения 190\AA^2 , что также неплохо согласуется с опытом в молекулярных пучках.

При рикошетном механизме частица A захватывает B и отражается в общем обратном направлении как и в модели жестких сфер. Тоже происходит и с остатком C частицы BC . Примером служит реакция $K + ICH_3$. Здесь KI отражается в заднюю полусферу и с большей скоростью, чем в реакции $K + I_2$.

График рассеивания частиц аналогичен приведенному на рис. 7 с поворотом на 180° . Для таких реакций сечения малы – порядка нескольких десятков \AA^2 . За счет малого сечения соударение близко к удару жестких шаров, что приводит к рикошету. Расчет по методу, описанному выше, дает значения $R^* = 3,4\text{\AA}$ ($d = 5\text{\AA}$), сечение 36\AA^2 , и $P = 0,46$. Соударение происходит при малом значении прицельного параметра и будет существенен вклад отталкивания исходных частиц, что и приводит к рикошету.

Различия механизмов можно объяснить тем, что кинетические энергии йода и йодистого метила распределены неодинаково. При одной и той же скорости поступательная энергия комплекса KI_2 будет в $1,6$ раза выше. Разной будет способность передавать поступательную энергию. При соударении разных

частиц время релаксации поступательной энергии определяется формулой:

$$\tau = \frac{3(m_A + m_B)^2}{4 \cdot 4m_A m_B} \frac{1}{z}, \text{ где } z - \text{ число соударений. Чем}$$

больше разница в массе частиц, тем больше время релаксации и тем менее вероятно перераспределение поступательной энергии. В данном случае при взаимодействии с I_2 вероятность передачи энергии в 1,8 раз меньше (рис. 8) Таким зависимостям можно

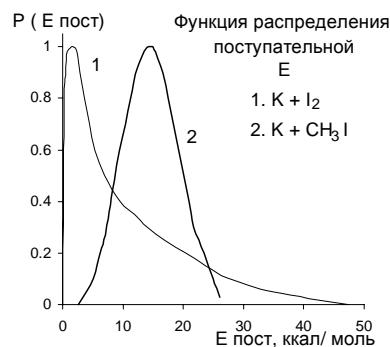


рис. 8

дать объяснения на основе рассмотрения потенциалов межмолекулярного взаимодействия.

На рис. 9 приведена зависимость полного сечения рассеяния от скорости движения (в логарифмических координатах наклон равен $-2/5$, что соответствует потенциалу притяжения б), рис. 10 отражает влияние поступательной энергии на

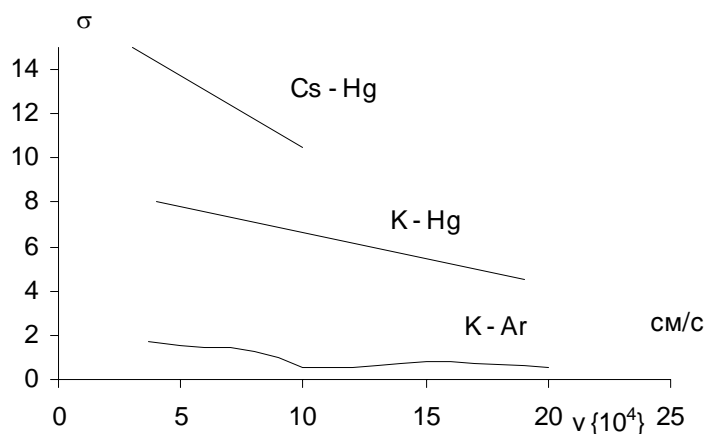


рис. 9

полные сечения для двух реакций: $K + CH_3I$ (кривая с максимумом) и $K + HCl$. Для последней значение сечения увеличено в 15 раз для сопоставимости кривых.

Очевидно, что классическое описание сечения одним значением весьма приближенно.

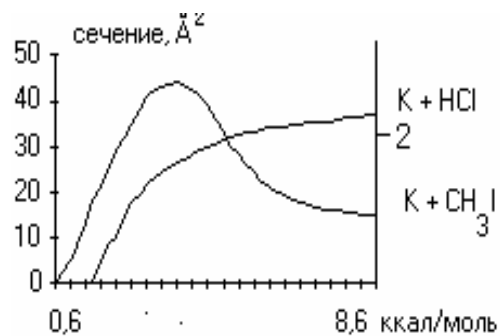


рис. 10

Для взаимодействия $K + CH_3I$ обнаружено также, что конфигурация соударения $K \dots CH_3 \dots I$ мало активна, а для реакции $K + CF_3I$ активен удар K со стороны группы CF_3 . В прямых реакциях могут наблюдаться и боковые рассея-

ния продуктов. Так, для реакции $K + CCl_4$ продукт реакции, KCl , регистрируется преимущественно под углом 90° .

На рис. 11 приведены результаты для взаимодействия этилена и атома фтора. Для процесса $C + SF_6$ наиболее вероятно рассеяние под углами 0 и 180° (рис. 12). Эти результаты свидетельствуют об образовании долго живущего промежуточного комплекса, за время существования которого возможно его вращение.

Более сложной является картина взаимодействия Ne и H_2 (рис. 13). Наибольшее значение сечения характерно при угле встречи 60° , хотя взаимодействие эффективно и встрече под углом

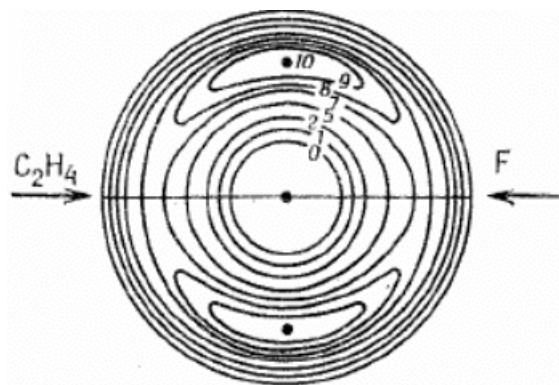


рис. 11

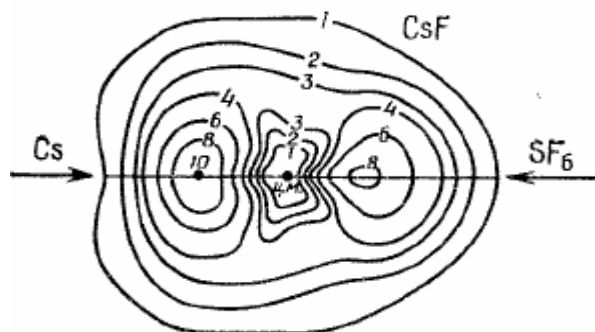


рис. 12

120° . Представления о вероятных механизмах позволяют понять некоторые особенности реакций. Выше упоминалось, что для реакции $K + CF_3I$ активен

удар K со стороны группы CF_3 . Предполагают, что при этом электрон переходит на группу CF_3 и затем по механизму гарпунирования захватывает атом йода

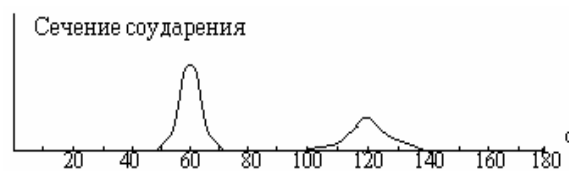


рис. 13

вместе с электроном. При изменении энергии частиц механизм может меняться. Так, при повышении кинетической энергии механизм реакции, протекающий через долгоживущий комплекс, переходит в прямой.

Таким образом, рассмотренная модель молекулярных соударений и метод молекулярных пучков позволяет рассчитать константу скорости, зная функции распределения и сечение реакции. Но для этого нам надо задавать значение пороговой энергии. Можно определять его из опыта, но пока мы не представляем

способа расчета энергии активации по свойствам реагирующей системы.