

## Глава 7. Расчеты ППЭ

### Параграф 1. Расчеты ППЭ.

Расчеты ППЭ проводят тремя основными методами:

- неэмпирические квантовомеханические расчеты,
- полуэмпирические методы, основанные на частичном использовании опытных данных,
- эмпирические корреляционные уравнения.

#### Неэмпирические квантовомеханические расчеты.

При квантовомеханическом описании надо учитывать, что при протекании реакции меняются межъядерные расстояния и распределение электронной плотности. Для системы из  $N$  ядер требуется  $3N$  координат. Если рассматривать внутреннюю энергию, исключая энергию перемещений и вращения системы как целого (6 координат), то положение ядер и их энергия определяются  $3N-6$  координатами. В реакции начальное состояние характеризуется набором  $q_1, q_2, \dots, q_{3N-6}$  координат, а конечное:  $q'_1, q'_2, \dots, q'_{3N-6}$  координат. Если есть ограничения на перемещения ядер ( $a$ ), то координат  $3N-(6-a)$ , где  $a$  – число таких ограничений. Каждому набору координат соответствует определенная энергия. В ходе реакции система перемещается из точки фазового пространства, характеризуемой набором координат и импульсов начального состояния, в точку конечного состояния. Такой переход рассматриваем как движение изображающей точки по поверхности потенциальной энергии.

Определение ее вида и энергетических характеристик, как функции расстояния между ядрами, получаем как результат решения электронного уравнения Шредингера.

Сначала напишем стационарное (отсутствует зависимость от времени) уравнение Шредингера для системы ядер и электронов:  $H\psi(r, R) = E\psi(r, R)$ , где  $r$  и  $R$  – наборы координат электронов и ядер,  $\psi(r, R)$  – волновая функция и  $E$  – энергия. Полный гамильтониан равен:  $H = T_e + T_n + V_{ee} + V_{en} + V_{nn}$ . Здесь пер-

вое слагаемое – кинетическая энергия электронов ( $e$ ), второе – кинетическая энергия ядер ( $n$ ), а последующие – потенциальная энергия взаимодействия двух типов частиц. Кинетическую энергию определяют импульсы частиц, а потенциальную задаем по закону Кулона, пренебрегая более слабыми взаимодействиями. В системе атомных единиц (масса электрона и его абсолютная заряд равны 1) составляющие энергии системы  $k$  ядер и  $N$  электронов приобретают вид:

кинетическая энергия ядер	$T_n = \sum_{\alpha=1}^k \frac{1}{2M_{\alpha}} p_{\alpha}^2$
кинетическая энергия электронов	$T_e = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} p_i^2$
энергия взаимодействия электронов между собой, где $i$ и $j$ – индексы электронов	$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{i,j}}$
энергия взаимодействия ядер между собой, где $\alpha$ и $\beta$ – индексы ядер, (в последних двух уравнениях для того, чтобы не учитывать частицу дважды, вводим множитель $1/2$ )	$V_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha, \beta}}$
энергия взаимодействия электронов и ядер	$V_{en} = - \sum_{i, \alpha} \frac{Z_{\alpha}}{R_{i, \alpha}}$

При решении задачи используют приближение Борна-Опенгеймера (более строгое - адиабатическое приближение, если учитывать возмущение за счет кинетической энергии ядер). Полагается что, поскольку движение ядер существенно более медленное, чем электронов, электроны в поле фиксированных ядер находятся в состоянии, зависящем от положения ядер. А ядра находятся в создаваемом электронами поле, усредненном по всем положениям электронов. Это дает возможность разделить задачу и решать электронную задачу с оператором  $H_e = T_e + V_{ee} + V_{en} + V_{nn}$ . Собственное значение этого оператора будет функцией координат ядер, а эта функция будет представлять тот потенциал, в котором движутся ядра. Графическое представление этой функции есть не что иное, как поверхность потенциальной энергии, т.е. поверхность в  $3N - 5$ - мер-

ном пространстве.

Для более глубокого изучения излагаемого здесь кратко материала следует обратиться к специальной литературе, например, монографии: Г.Эйринг, С.Г.Лин, С.М.Лин и Н.Ф.Степанов (наиболее систематическое изложение квантомеханической задачи) - см. список литературы.

### Свойства $U(R)$ .

По определению сила:  $F = -\nabla U$ . При расстоянии  $R$  между атомами А и В  $F_r = -\frac{\partial U}{\partial R}$ . При  $F = 0$  наблюдается стационарная точка на ППЭ. Характерные свойства этих точек определяются матрицей вторых производных (гессиан):

$K = \frac{\partial^2 U}{\partial R_{\alpha,\beta} \partial R_{\beta,\gamma}}$ . Находя собственные значения матрицы  $(K - \omega^2)U = 0$ , полу-

чаем  $3N-6$  величин, соответствующих частотам нормальных колебаний,  $\omega$ . Если все  $\omega_i^2 > 0$ , то имеется минимум (стабильная конфигурация). Седловая точка (переходное состояние) наблюдается, если хотя бы одно значение  $\omega_i^2 < 0$ . Если все  $\omega_i^2 < 0$ , то будет иметься максимум.

Расчет  $U(R)$  позволяет определить поверхности потенциальной энергии взаимодействия ядер и электронов с переменными  $U$  и  $q_i$ . Потенциальная энергия системы будет функцией расстояния между ядрами. Данному расположению ядер будет соответствовать своя энергия электронов, включающая кинетическую составляющую, энергии взаимодействия электронов между собой и с ядрами, а также энергию отталкивания ядер. Если изменится положение ядер, то изменится и электронная энергия, зависящая от координат ядер. Однако, возможно, что не всякое колебание вдоль координаты реакции переведет активированный комплекс через переходное состояние. Например, центробежный эффект вращения может также влиять на распад комплекса. В некоторых случаях комплекс вращается слишком медленно, а иногда быстро, но не по оси, соответствующей распаду активированного комплекса.

Стремительный рост возможностей вычислительной техники, создание программных продуктов, позволяющих проводить квантомеханические вычис-

ления различными методами, позволили проводить расчет поверхности потенциальной энергии для систем с достаточно большим числом атомов даже на персональных компьютерах и с хорошей точностью.

### Полуэмпирические методы.

Полуэмпирические расчеты начаты работой Лондона (1929 г), предложившего формулу потенциальной энергии для молекулы  $H_2$ :  $U = A + \alpha$ , где  $A$  – вклад кулоновского взаимодействия,  $\alpha$  – энергия обменного взаимодействия электронов. Для системы из трех атомов  $X, Y, Z$

$$U_{xyz} = A_{xy} + B_{yz} + C_{zx} - \left\{ \frac{1}{2} [(\alpha - \beta)^2 + (\beta - \gamma)^2 + (\gamma - \alpha)^2] \right\}^{1/2}.$$

Корень взят с отрицательным знаком, т.к. за счет обменного взаимодействия энергия системы при образовании молекул понижается. Расчет молекулы  $H_2$ , проведенный Сигиура по этой формуле, дал удовлетворительное совпадение с опытными данными – равновесное расстояние получилось равным  $0,80\text{\AA}$  (опытная величина –  $0,74\text{\AA}$ ), минимум потенциальной энергии составил  $309,6$  кДж/моль (эксперимент дал значение  $455,6$  кДж/моль). В расчетах полагалось, что доля кулоновской энергии мала, и при расстояниях, больших или равных ее равновесному, можно использовать соотношение:  $\rho = \frac{A}{A + \alpha} \approx 0,10 - 0,15$ .

Первой попыткой построить поверхность потенциальной энергии для системы  $H + H_2$  (орто форма)  $\rightarrow H + H_2$  (пара форма) была работа Эйринга и Поляньи. Они использовали представление Лондона о том, что полная энергия молекулы равна сумме обменной и кулоновской, предположив, что доля последней постоянна и равна  $0,14$ . Полную энергию молекулы определяли по формуле Морса. Такой подход называют методом ЛЭП. При анализе ППЭ основным предположением является представление о том, что в ходе реакции

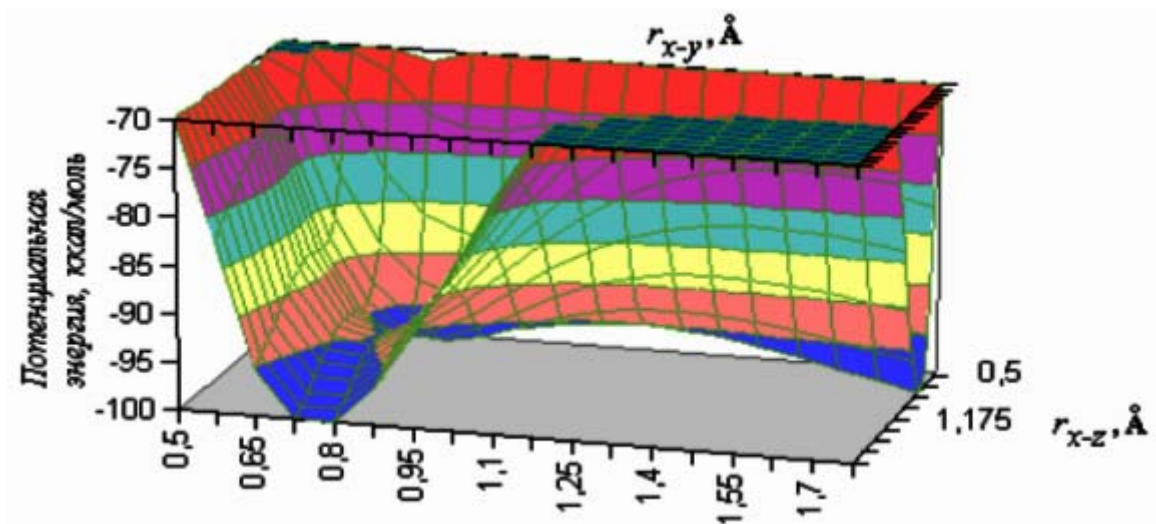


рис. 1

система перемещается по ППЭ (изменение взаимного расположения атомов) по координате реакции – пути наименьшего изменения значения энергии. Максимум на зависимости потенциальной энергии от положения системы (координаты реакции) соответствует переходному состоянию. АК принимался линейным. На рис. 1 представлены результаты расчета ППЭ для системы из трех атомов водорода методом ЛЭП. На объемной диаграмме углубление на вершине потенциального барьера видно не очень четко. Более наглядной является проекция на

плоскость координат (рис. 2). Но для анализируемой системы такого углубления быть не должно. Это не значит, что в других случаях не может быть ямки на вершине барьера. Образование углубления на вершине потенциального барьера означает образование более или менее ста-

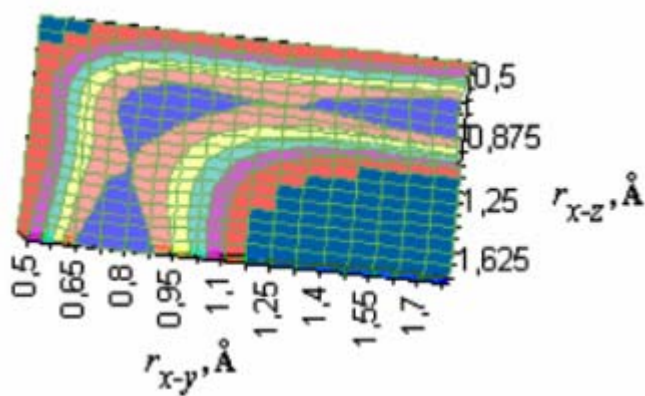


рис. 2

бильного промежуточного состояния. Возможны и иные профили. На рис. 3 представлен пример с минимумом на кривой изменения потенциальной энергии по координате реакции.

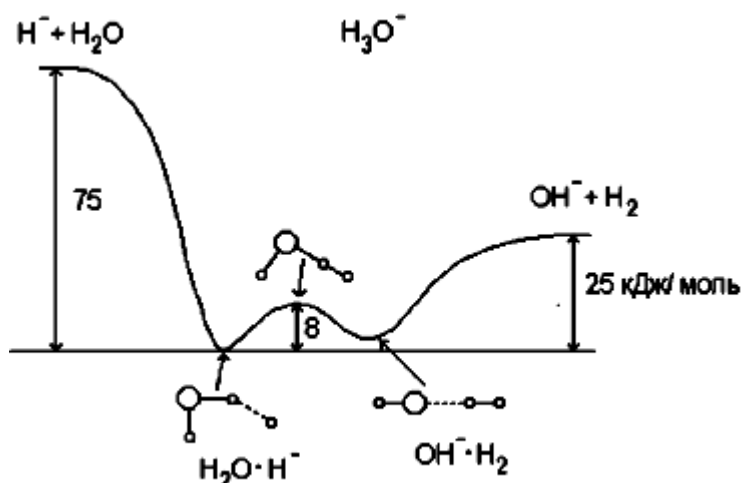


рис. 3

Для того чтобы удалить углубление для системы из трех атомов водорода, Сато модифицировал метод ЛЭП. В расчетах он предложил учитывать триплетное состояние этой системы, описываемое антиморсовской функцией:

$$U_3 = \frac{1}{2} D_e \left[ e^{-2\beta(r-r_e)} + 2e^{-\beta(r-r_e)} \right].$$

Значение  $U_1$  рассчитывали по основному уравнению Морса. В соответствии с формулой Гайтлера-Лондона, доли кулоновской и обменной энергий оценивали по уравнениям:  $A + \alpha = (1 + k)U_1$  и  $A - \alpha = (1 - k)U_3$ . Здесь  $k$  соответствует квадрату интеграла перекрывания. В расчетах Сато принимал его значение постоянной величиной, менявшейся от 0 до 0,20. При этом углубления на вершине потенциальной кривой никогда не получалось. Позднее Поляньи для каждой пары атомов брал свои значения  $k$ , подбирая их по опытным данным. Общая идея осталась та же. Этот метод называют методом ЛЭПС. Он позволяет представить общий вид ППЭ для простых систем.

Для приближенной оценки параметров активированного комплекса в некоторых простых реакциях достаточно успешно применяют метод «порядок связи – энергия связи (ПС-ЭС)», предложенный Джонстоном и Парром. В отличие от описанных выше методов, в нем проводится только оценка сечения потенциальной энергии по координате реакции.

Первое допущение метода заключается в использовании правила Полинга для равновесных расстояний в молекулах (например, двойные связи):

$r = r_s - 0.26 \ln(n)$ , где  $r_s$  – равновесное расстояние одинарной связи,  $n$  – порядок (кратность) связи. Предполагается, что это справедливо и для неравновесных расстояний в активированном комплексе.

Второе допущение состоит в том, что рвущаяся в АК связь меняет свой порядок от 1 до 0, а образующаяся от 0 до 1, а их сумма всегда равна 1. Отсюда сразу получается возможность рассчитать путь по координате реакции:

$$r_1 = r_{1s} - 0,26 \ln(n) \text{ и } r_2 = r_{2s} - 0,26 \ln(1 - n), \text{ т.е.}$$

$r_2 = r_{2s} - 0,26 \ln(1 - \exp[-(r_1 - r_{1s})/0,26])$ . В стабильных молекулах порядок связи имеет только одно значение. Так для водорода это 1, т.е. одна точка в предыдущих уравнениях.

Третье допущение. При расчете высоты энергетического барьера полагают, что энергии связей соотносятся следующим образом:  $D = D_s n^p$  или

$$\ln \frac{D}{D_s} = \frac{p(r_s - r)}{0.26}, \text{ где эмпирический параметр } p - \text{ индекс связи, а } D - \text{ энергия}$$

диссоциации с нулевого уровня.

Четвертое допущение. Для количественной оценки величины параметра  $p$  необходимо предположить, что порядок связи между атомами зависит от места соответствующего элемента в периодической таблице. Тогда в качестве второй точки используют двухатомные комплексы благородных газов ( $X - Y$ , где  $X, Y = He, Ne, Ar$ ), хорошо описываемых потенциалом Леннард-Джонса. Полагают, что связь атомов  $A - B$  и в комплексе  $X - Y$  подчиняются уравнению с одинаковым значением  $p$ . При этом атомы  $X$  и  $Y$  должны быть в том же периоде таблицы элементов Менделеева, что и атомы сравниваемой связи. Тогда связи  $H-H$  соответствует комплекс  $He-He$ , а для  $H-Br$ :  $He-Kr$ . Обоснованность такого приближения подтверждается рассмотрением значений силовых постоянных связей. Величина  $p$  определится формулой:  $p = 0,26 \ln(D_s / \varepsilon_x) / (r_x - r_s)$ , где  $x$  – символ комплекса  $XY$ ,  $\varepsilon_x$  и  $r_x$  — глубина потенциальной ямы и равновесное расстояние потенциала Леннард -Джонса для  $XY$ . Так, для связи  $H-H$   $p = 1,041$ ,  $CH_3-H - 1,087$ , а для  $I-H - 0,811$ . Порядки связи атома водорода с другими галогена-

ми, а также с  $OH$ ,  $H_2N$  группами изменяются в этом же интервале. Таким образом, мы можем рассчитать изменение энергии связи вдоль пути реакции.

Для расчета энергии используют следующие соображения. Для молекулы в синглетном состоянии электроны имеют антипараллельные спины. Образующаяся устойчивая связь отвечает также антипараллельным спинам и в реакции  $A + BC \rightarrow AB + C$  электроны крайних атомов  $A$  и  $C$  будут иметь параллельные спины. Тогда появится энергия отталкивания, и потенциальная энергия линейного комплекса будет иметь вид (заменив  $D$  на  $U$ ):

$U_{ABC} = D_{BC} - U_{BC} - U_{AB} + U_3$ , где  $D_{BC}$  – энергия связи, задающей уровень отсчета,  $U_{BC}$ ,  $U_{AB}$  – энергии разрываемой и образующейся связи в АК, ( $U_{BC} = D_{s,BC} n_{BC}^{p_{BC}}$ ), а  $U_3$  – энергия триплетного состояния крайних атомов, которая считается по формуле Сато-Морса:

$$U_3 = \frac{1}{2} D_s \exp(-\beta \Delta r_3) \left[ 1 + \frac{1}{2} \exp(-\beta \Delta r_3) \right]. \text{ Параметр Морса } \beta = 1,94 \text{ \AA}^{-1},$$

$\Delta r_3 = r_{BC} + r_{AB} - r_{AC}$  – отклонение от равновесного расстояния. Т.к.

$$\Delta r_3 = r_{BC,s} + r_{AB,s} - r_{AC} - 0,26 \ln n_{BC} n_{AB}, \text{ то}$$

$$U_{ABC} = D_{BC,s} (1 - n_{BC})^{p_{BC}} - D_{AB,s} n_{AB}^{p_{AB}} + \\ + D_{AC} b (n_{BC} n_{AB})^{0,26\beta_{AC}} \left[ 1 + b (n_{BC} n_{AB})^{0,26\beta_{AC}} \right], \text{ где} \\ b = 1/2 \exp(-\beta_3 \Delta r_3).$$

Индекс 3 относится к состоянию триплетного отталкивания. Положение АК на ППЭ можно определить дифференцированием  $U_{ABC}$  по  $n$ .

Сопоставление с данными, полученными с помощью квантовомеханического расчета, показало, что метод позволяет достаточно точно описать свойства некоторых систем, например, взаимодействие  $F + H_2$ . Но возможности метода ПС-ЭС достаточно ограничены: он был развит для обменных реакций водорода с другими молекулами, применялся для расчета передачи кислорода от  $NO$ ,  $O_2$ , взаимодействий  $OH$  с  $O$ ,  $NO$ ,  $H$ ,  $CO$ .



## Эмпирические корреляционные уравнения.

Третью группу составляют полуэмпирические и эмпирические уравнения и формулы, позволяющие определять только энергию активации.

Расчет по формуле Морса. Для реакции типа  $A + HB$  предполагается линейный АК, полная энергия которого рассчитывается по формуле:

$$U = 0,55(U_{AH}^1 + U_{BH}^1) + U_{AB}^3.$$

Очевидно, что в точке переходного состояния

$$dU / dr_{AH} = 0.$$

При замене  $r_{BH} = r_{AH} r_{BH}^o / r_{AH}^o$  (индекс "o" соответствует исходному расстоянию) и расчете  $U_1$  и  $U_3$  по функциям Морса и анти-Морса можно определить  $U$  как функцию  $r_{AH}$ . Теперь необходимо найти значение  $U$  в экстремуме ( $U_{\max}$ ) и  $E = U_{\max} - D_{BH}$ , для чего используют правило Полянни-Семенова. Энергия активации рассматривается как потенциальный барьер, образованный при пересечении потенциальных кривых разрываемой и образующейся связи. На основе принципа ЛССЭ, о котором более подробно будем при обсуждении катализа, можно связать энергию активации и тепловой эффект реакции. Для радикальных реакций Семенов предложил уравнения:

$E = 48 - 0,25q$	— для реакций с выделением тепла ( $q$ ), кДж/моль.
$E = 48 + 0,75q$	— для реакций с поглощением тепла ( $q$ ).

Более строго  $E = a - bq$ , а постоянные уравнения зависят от типа реакций.

$E = 48 - 0,27q$	— для реакций $CH_3^* + RH$
$E = 62 - 0,27q$	— для реакций $C_2H_5^* + RH$
$E = 68,5 - 0,27q$	— для реакций $(CH_3)_2CH^* + RH$

В методе Сабо предполагается, что энергия активации зависит от разности энергий разрываемых ( $i$ ) и образующихся ( $j$ ) связей и типа превращения, определяющего долю энергии образующихся связей в уравнении для расчета энергии активации:  $E = \sum D_i - \alpha \sum D_j$ , где  $\alpha$  определяется типом реакции.

Для обменных реакций с трехчленным АК  $\alpha = 0,83$ , для реакций с отрывом  $0,96$ , для диспропорционирования  $0,60$ , для инверсии  $0,84$ . Несмотря на простоту и очевидную не строгость, ошибка расчета обычно мала – порядка

4,5кДж/моль.

Близка к этому методика вычисления разницы суммы энергий разрываемых связей и суммы энергий АК. Энергии связей в АК оцениваются по опытными данным. Были рассчитаны значения для различных групп и атомов (Монин). Так, для связи  $H...H$  это величина порядка 188,  $CH_3...H$  185,  $H...O$  203,  $CH_3O...H$  198кДж/моль.

В связи с недостаточностью знаний о природе АК часто используют полуэмпирические принципы оценки его свойств.

Правило Вигнера вытекает из принципа сохранения симметрии волновой функции и накладывает ограничение сохранения полного спина системы в ходе превращения. Поэтому переход из синглетного состояния в триплетное запрещен, т.к. при этом изменяется мультиплетность полного электронного спина. Правило хорошо выполнимо для легких атомов в отсутствии полей.

Принцип Райса-Теллера – реагирующие молекулы перед перераспределением электронов должны находиться в положении, максимально соответствующем такому переходу.

В соответствии с принципом Хэммонда малым изменениям энергии соответствуют малые изменения структуры. Основание принципа – рассмотрение взаимодействия молекулярных орбиталей. Так принимают, что чем больше экзотермичность реакции, тем ближе АК к структуре реагентов.

## **Параграф 2. Свойства ППЭ**

Различные структуры переходного состояния (линейный и нелинейные АК).

Как уже упоминалось, образование АК может происходить несколькими путями. Так Портер и Карплус провели расчеты ППЭ взаимодействия  $H_2 + H$  при разных конфигурациях активированного комплекса (рис. 4).

Принципиально отличалась ППЭ при угле  $\gamma = 2\pi/3$ . Здесь на линии, отвечающей равенству  $R(AB) = R(AC)$  наблюдались изломы (каспы), обусловленные вырождением в системе, имею-

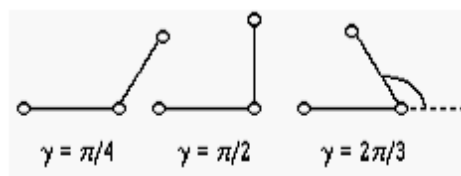


рис. 4

щей симметрию равностороннего треугольника, и возникновением за счет этого ян-теллеровской неустойчивости (рис. 5).

При других углах встречи атомов общий вид ППЭ принципиально не отличался от приведенной ранее. Но изменение угла атаки существенно сказывалось на высоте и характере потенциального барьера (рис. 6).

Стоит отметить, что в случае  $\gamma = 2\pi/3$  на потенциальной кривой наблюдался излом (рис. 6).

Для всех остальных случаев был отмечен плавный переход, но значение энергии потенциального барьера ( $E$ ) резко отличалось.

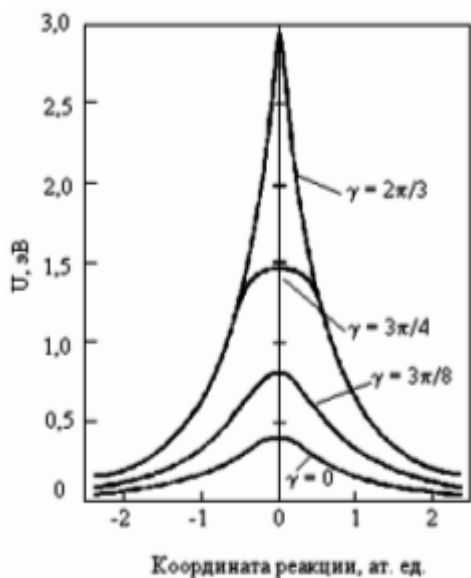


рис. 5

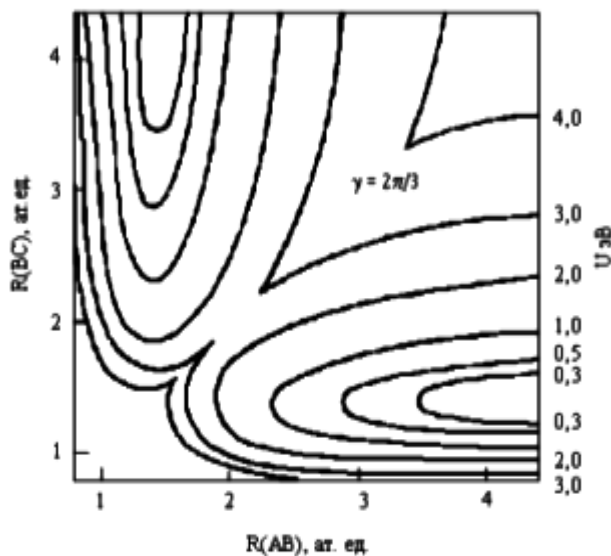


рис. 6

В третьей колонке таблицы приведено соотношение значений  $\exp(-E/RT)$ , рассчитанных при 500К и нормированных на значение энергии при угле встречи, равном 0.

Значение $\gamma$	Энергия, кДж/моль	Отношение экспонент
0	9,186	1
$3\pi/8$	18,713	$6,85 \cdot 10^{-05}$
$3\pi/4$	34,023	$1,39 \cdot 10^{-11}$
$2\pi/3$	69,181	$5,95 \cdot 10^{-27}$

В следующей таблице приведены результаты вычислений константы скорости и предэкспоненты на основе квантовомеханического расчета ППЭ для взаимодействия трех атомов водорода при разных его конфигурациях в АК. Найденные значения высоты энергетического барьера позволили вычислить  $\exp(-E/RT)$ . Используя параметры полученной геометрии АК, методом статистической термодинамики рассчитали значения  $k_0$ .

Геометрия АК	$k_0$ , м/моль.с	$\exp(-E/RT)$	$k^*$ , м/моль.с
линейная	$3,73 \cdot 10^9$	$6,80 \cdot 10^{-8}$	$2,54 \cdot 10^2$
угловая ( $120^\circ$ )	$6,93 \cdot 10^9$	$9,36 \cdot 10^{-12}$	$6,48 \cdot 10^{-2}$
правильный треугольник	$1,51 \cdot 10^{10}$	$1,78 \cdot 10^{-46}$	$2,69 \cdot 10^{-36}$

$k^*$  – константа скорости без учета коэффициента туннелирования.

Различия в значении  $k_0$  при разной геометрии АК не так существенны. Большая разница в значении константы скорости определяется различием в энергии активации. Очевидно, что все другие конфигурации активированного комплекса, кроме линейной, будут давать малый вклад в скорость превращения. Но это не означает, что линейная конфигурация всегда более выгодна.

### **Параграф 3. Движение по ППЭ**

#### Метод классических траекторий

Прямой метод получения информации, но часто качественный, основан

на решении классических уравнений Ньютона для системы взаимодействующих частиц. Рассмотрим сначала уравнения движения Гамильтона с использованием классических координат и моментов инерции для каждого атома ( $Q_j, P_j = m_j dQ_j/dt$ ). Тогда  $\frac{dQ_j}{dt} = \frac{\partial H}{\partial P_j}$ ,  $\frac{dP_j}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial Q_j} = -\frac{\partial U}{\partial Q_j} = F_j$ , где  $F_j$  – сила, действующая на атом  $j$ . Кинетическая энергия  $T$  зависит от относительных скоростей, энергия взаимодействия  $U$  (потенциальная энергия) – от относительных координат (расстояний между атомами).

Классические уравнения движения решаются численно, но важно интуитивно выбрать систему координат. Эта задача определения характера движения по ППЭ и ее изображения более наглядно решается при использовании косоугольных координат. В этом случае для системы трех атомов рассматривается не пара расстояний в молекулах, а межатомное расстояние в атакуемой молекуле и расстояние атакующего атома до этой молекулы. Функция Гамильтона учитывает движение  $A$  относительно  $B$  и  $AB$  относительно  $C$ :

$$H = \frac{1}{2} \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \dot{r}_{AB}^2 + \frac{1}{2} \frac{m_A m_B m_C}{m_A + m_B + m_C} \left[ \dot{r}_{BC}^2 + \frac{m_A}{m_A + m_B} \dot{r}_{AB}^2 \right]^2 + V(r_{AB}, r_{BC}).$$

Здесь второе слагаемое учитывает вклад от обеих координат, что соответствует реальному случаю движения по трехмерной поверхности. Удобно ввести новые взвешенные по массе координаты  $\xi_1$  и  $\xi_2$ , при использовании которых кинетическая энергия будет выражаться произведением половины приведенной массы  $\mu$  на сумму квадратов компонент скоростей, по новым осям координат  $\xi_1$  и  $\xi_2$ . Для перехода к новым координатам вводят масштабный множитель  $a$ :

$$\xi_1 = R_A / a \text{ и } \xi_2 = a r_{BC}. \text{ Значения } a \text{ и } \mu \text{ задаются равенствами: } a = \sqrt{\mu_{BC} / \mu},$$

$$\text{где } \mu_{BC} = \frac{m_B m_C}{m_B + m_C} \text{ и } \mu = \left( \frac{m_A m_B m_C}{m_A + m_B + m_C} \right)^{1/2}. \text{ Координаты } \xi_1 \text{ и } \xi_2 \text{ удобны для}$$

описания исходной системы.

Для описания системы продуктов  $AB$  и  $C$  используют аналогичную сис-

тему координат  $\eta_1$  и  $\eta_2$ , получаемую введением нормировочного множителя  $b$ :  $\eta_1 = R_C / b$  и  $\eta_2 = br_{AB}$ . Используемые преобразования координат позволяют выразить кинетическую энергию системы в виде:

$$E_{кин} = \frac{\mu}{2}(\xi_1^2 + \xi_2^2) = \frac{\mu}{2}(\eta_1^2 + \eta_2^2).$$

Две прямоугольные системы координат  $\xi_1$ ,

$\xi_2$  и  $\eta_1$ ,  $\eta_2$  связаны углом поворота  $\beta$ , рассчитываемым по формуле  $tg\beta = m_B / \mu$ . Это устраняет смешение координат в кинетической энергии:

$$X = ar_{AB} + br_{BC} \cos\beta \text{ и } Y = br_{BC} \sin\beta, \text{ где } a^2 = \frac{m_A(m_B + m_C)}{m_A + m_B + m_C} \text{ и}$$

$$b^2 = \frac{m_C(m_A + m_B)}{m_A + m_B + m_C}.$$

На рис. 7 исходная ( $r_{AB}$ ,  $r_{BC}$ ) система осей наклонена под углом, который является характеристикой реакции и зависит от отношения масс:

$$\cos^2 \beta = \frac{m_A m_C}{(m_A + m_B)(m_B + m_C)}.$$

(линейный комплекс  $F + H_2 \rightarrow FH + H$  с углом наклона координат  $46,4^\circ$ )

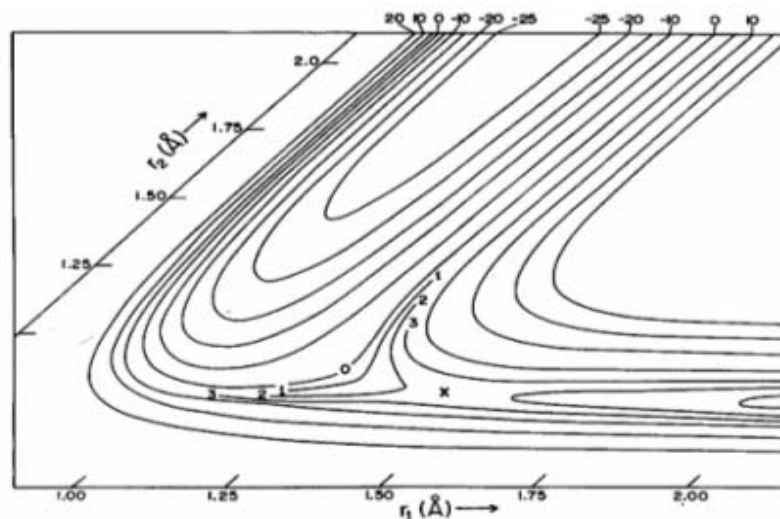


рис. 7

В методе молекулярной динамики рассчитываются классические (ньютоновские) траектории движения атомов молекулы в силовом поле эмпирического атом - атомного потенциала, т. е. моделируется детальная микроскопическая картина внутренней тепловой подвижности молекулы в пикосекундных интервалах времен.

Основу метода составляет численное решение классических уравнений

Ньютона для системы взаимодействующих частиц:  $F_{x,i} = -\frac{\partial V}{\partial x_i},$

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i(t)}{dt^2} = \vec{F}_i(\vec{r}), \quad i = 1, 2, \dots, n, \text{ где } \vec{r}_i - \text{ радиус-вектор } i\text{-го атома, } m_i - \text{ его}$$

масса,  $\vec{F}_i$  суммарная сила, действующая на  $i$ -ый атом со стороны остальных

частиц. Здесь:  $\vec{r} = \left( \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n \right)$ , а  $U(\vec{r})$  – потенциальная энергия, зависящая

от взаимного расположения всех атомов;  $n$  – число атомов. Сила, действующая на атом  $i$ , задается градиентом потенциальной энергии. Траектория каждого

атома может быть вычислена по закону Ньютона:  $F_{x,i} = ma = m \frac{dv_x}{dt}$ . После ин-

тегрирования  $F_{x,i}(t)dt = \int_{\text{усл}}^{нач} m dv_{x,i} \rightarrow_{\text{усл}}^{нач} v_{x,i}(t) \rightarrow_{\text{усл}}^{нач} x_i(t)$  получаем  $x_i(t)$ , т.е. классиче-

скую траекторию.

Вид траектории атома на сечении ППЭ системы  $A + BC \rightarrow AB + C$  при нахождении исходной молекулы на 1-ом колебательном уровне имеет вид, представленный на рис. 8.

Задав координаты и скорости всех частиц в начальный момент времени, численно решают уравнения движения, вычисляя на каждом шаге все силы и новые координаты и скорости

частиц. Температура определяется как средняя кинетическая энергия, приходя-

щаяся на одну степень свободы системы:  $T(t) = \frac{1}{3Nk} \sum_i^n m_i v_i^2$ , а  $v_i = \frac{d \vec{r}_i}{dt}$ .

Здесь  $N$  – полное число степеней свободы молекулы,  $k$  – постоянная Больцмана.

В случае изолированной системы  $N = 3n - 6$ , поскольку сохраняется ее полный импульс и момент импульса.

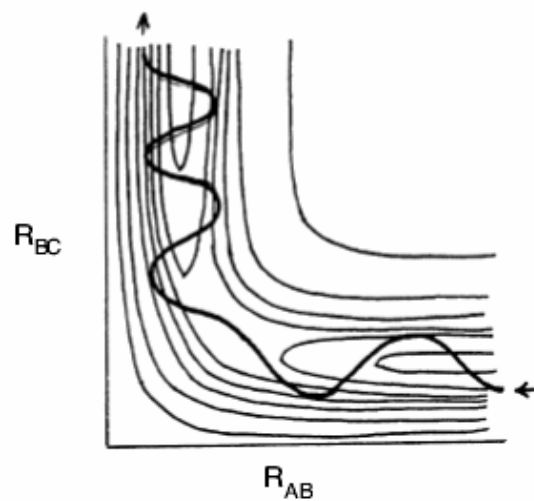


рис. 8

Кроме того, в этом случае сохраняется полная энергия системы, а температура получается усреднением ее мгновенных значений  $T(t)$  по некоторому интервалу времени.

Так, например, было рассчитано изменение расстояний участников реакции  $H + H_2$  во времени представлено на рис. 9, а на рис. 10 отображены аналогичные процессы в отсутствие реакции. Отмечаемое различие вызвано начальными условиями для момента колебаний  $BC$ . По траектории, приводящей к превращению, исходная молекула  $BC$  и получающаяся  $AB$  находятся в колебательно возбужденном состоянии.

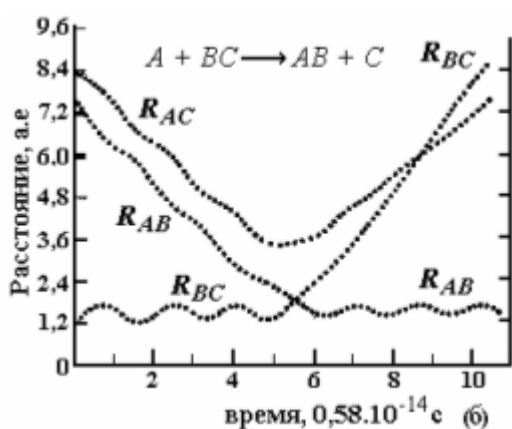


рис. 9

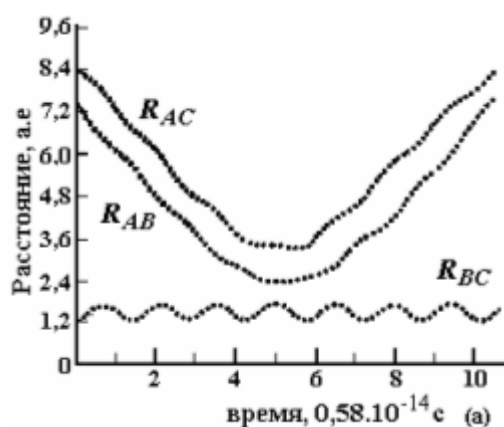


рис. 10

Примером таких расчетов является также уже описанное ранее взаимодействие  $KCl + NaBr \rightarrow KBr + NaCl$ , характеризуемое достаточно глубокой и широкой потенциальной ямой, за время пребывания в которой происходит обмен энергией между частицами и начальные условия забыты.

Возможна и непродуктивная траектория:  $BC$  находится в колебательно возбужденном состоянии и при соударении с  $A$  реакция не происходит (рис. 11).

Задание начальных условий проводят усреднением по начальным состояниям, поскольку опытные величины имеют распределение, например, в ориентации, и надо учитывать вероятностный характер квантовой механики (принцип неопределенности).



Возможность превращения зависит от угла встречи,  $\theta$ ; прицельного параметра,  $b$  (наименьшее расстояние атома  $A$  до центра масс  $BC$ , принимая траекторию прямой линией, при отсутствии взаимодействия); относительной скорости,  $c$ , или энергии.

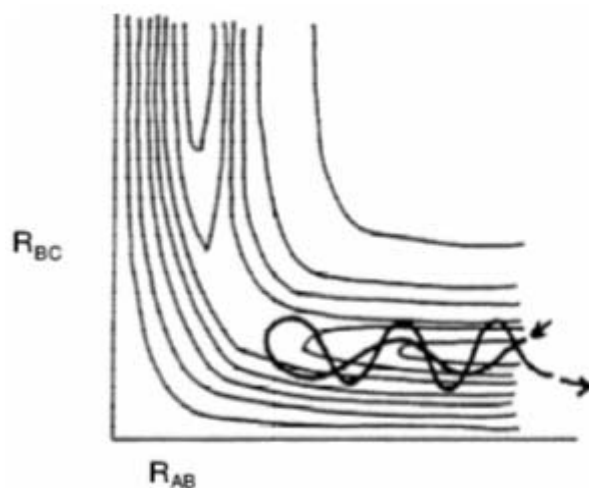


рис. 11

Потенциальная энергия молекулы задается как сумма потенциальных

энергий, определяемых длинами химических связей, валентными и крутильными углами, ван-дер-ваальсовыми и электростатическими взаимодействиями, водородными связями (рис. 12).

Указанные слагаемые имеют различный функциональный вид.

Длины связей определяются потенциалом:  $U_b = \frac{1}{2} \sum_b K_b (r - r_o)^2$ , где суммирование

проводится по всем химическим связям, а  $r_o$  - обозначение для равновесных валентных длин,  $r$  - для текущей длины связей,  $K_b$  - со-

ответствующие силовые константы. Уравнение, описывающее потенциал валентных связей, следует из закона Гука. Это уравнение параболы.

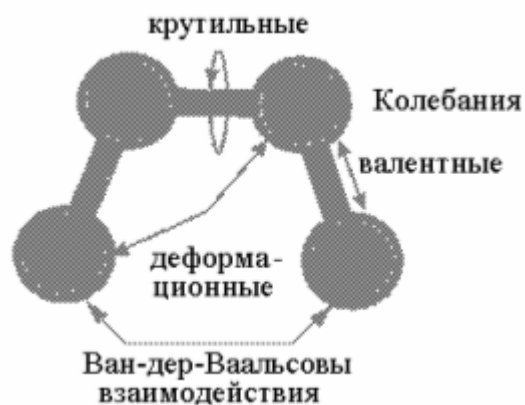


рис. 12

Валентные углы определяются потенциалами  $U_\vartheta = \frac{1}{2} \sum_\vartheta K_\vartheta (\vartheta - \vartheta_o)^2$ , где  $\vartheta_o$  - равновесные значения углов,  $\vartheta$  - их текущие значения,  $K_\vartheta$  - силовые константы. Это уравнение также следует из закона Гука.

Энергия крутильных взаимодействий и потенциалов, отвечающих плоским группам, записываются в одинаковом виде:  $U_\Phi = \sum_\Phi K_\Phi [\cos(n\Phi - \delta) + 1]$ ,

где  $n$  - кратность крутильного барьера,  $\delta$  - сдвиг фазы, константы  $K_\Phi$  опреде-

ляют высоту потенциального барьера, зависящего от значения двугранных углов,  $\Phi$ .

Ван-дер-ваальсовы взаимодействия атомов, разделенных тремя и более валентными связями, описываются с помощью потенциалов Ленард-Джонса:

$$U = \sum_{i,j} \left[ \frac{A}{r_{i,j}^{12}} - \frac{B}{r_{i,j}^6} \right].$$
 Параметры потенциала  $A$  и  $B$  зависят от типов атомов  $i$  и  $j$ ,

участвующих во взаимодействии;  $r_{ij}$  - расстояние между этими атомами. (Показатели степени не обязательно равны 12 и 6).

Электростатические взаимодействия задаются кулоновским потенциалом:

$$U_{el} = \sum \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0\epsilon r_{ij}},$$
 где  $q_i, q_j$  - парциальные заряды на атомах,  $\epsilon$  - диэлектрическая

проницаемость среды.

Водородные связи возникают и исчезают в процессе движения атомов между теми из них, которые способны к образованию донорно-акцепторных связей. Функциональный вид потенциала водородной связи аналогичен потенциалу ван-дер-ваальсовых взаимодействий:

$$U = \sum_{i,j} \left[ \frac{A'}{r_{i,j}^{12}} - \frac{B'}{r_{i,j}^6} \right].$$

Существуют различные наборы параметров для потенциалов взаимодействий. Их значения определяются из учета различных типов экспериментальных данных (спектральных, калориметрических, кристаллографических и др.) и квантовомеханических расчетов.

Для описания реакции в объеме сосуда используют все возможные значения углов, прицельных параметров и энергии. Скорость реакции определяется усреднением по всем начальным условиям. Моделирование проводят, вычисляя траектории для большого числа начальных условий. Доля траекторий, приводящих к превращению, определяет константу скорости. Сначала определяем вероятность реакции как функцию прохождения энергетического барьера:  $P(\theta, b, c)$ , зависящую от угла встречи  $\theta$ , прицельного параметра  $b$  и скорости движе-

ния  $c$ . Для этого рассчитываем траектории при заданных значениях угла  $\theta$ , затем интегрируем результаты по всем  $\theta$ , и получаем функцию прохождения  $\int P(\theta, b, c) d\theta = P(b, c)$ . Рассчитываем траектории, интегрируем результаты по

всем  $b$ , и получаем сечение соударения  $\sigma_R(c) = \int_0^{b_{\text{макс}}} 2\pi b P(b, c) db$ . Константа ско-

рости равна  $k(c) = \sigma_R(c)c$ . Или, выражая  $c$  как  $(2E/\mu)^{1/2}$ , где  $E$  – относительная кинетическая энергия,  $k(E) = \sigma_R(E)(2E/\mu)^{1/2}$ . Для выражения  $k(T)$  используем распределение Максвелла-Больцмана.

Интегрирование дает:  $k(T) = \int \sigma_R(c) c f(c, T) dc$ , где  $f(c, T)$  есть распределение Максвелла-Больцмана по скоростям (энергиям).

$k(T) = \int \sigma_R(E) \left(\frac{2E}{\mu}\right)^{1/2} f(E, T) dE$ . Т.е. если известна ППЭ, в принципе, можно рассчитать траектории и константы скорости для любой реакции. Но ППЭ известны для небольшого числа систем.

### Ранние и поздние седловые точки.

До этого мы говорили как о само собой разумеющемся, о том, что система, преодолевая барьер, движется по пути минимума потенциальной энергии, и

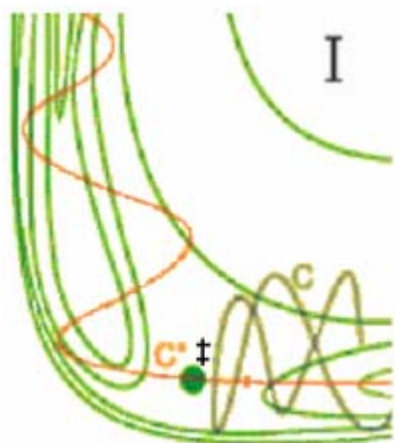


рис. 13

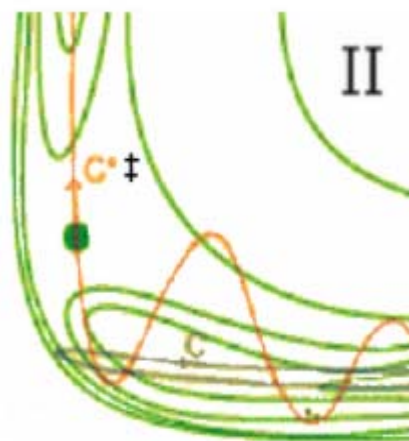


рис. 14

этот путь называют координатой реакции. На самом деле картина более слож-

ная, особенно, если седловая точка (область существования АК) сдвинута в сторону реагентов или в сторону продуктов превращения (рис. 13, рис. 14). Для термoneйтральных реакций типа  $A + BC$  и  $AB + CD$  были рассмотрены принципиально два типа поверхности ППЭ – седловая точка сдвинута на  $0,3\text{Å}$  в сторону исходных (I) или конечных (II) веществ. Такие поверхности называют ППЭ с ранним (рис. 13) и поздним барьером (рис. 14) или ППЭ притяжения и отталкивания соответственно.

Для ППЭ типа I наиболее эффективно движение по минимуму потенциальной поверхности, продукты получаются колебательно возбужденные. Основную роль в активации играет поступательная энергия. Колебательное возбуждение исходных веществ неэффективно, даже если получаемая энергия в два раза больше активационного барьера. Дело в том, что импульс колебательного движения перпендикулярен импульсу колебательной энергии (например, экзотермическая реакция  $Na + Cl_2$ ).

Для ППЭ типа (II) (поздняя седловая точка), ситуация противоположна – в активации более эффективна колебательная составляющая (реакция типа  $Cl + HI$ ). В соударениях молекула приобретает энергию  $E$ . Кинетическая энергия движения  $T = E - U$  (потенциальная энергия), т.е. чем меньше  $U$ , тем быстрее движется частица. Если потенциальная энергия будет больше приобретенной энергии, фигуративная точка отразится от стенки. Результаты моделирования движения изображающей точки при взаимодействии  $Cl_2$  с  $H$  показали, что перевал через раннюю точку на ППЭ дает колебательно-возбужденную молекулу  $HCl$ . Причем система делает “несколько попыток” преодоления седловой точки. Но в основном электронном состоянии может быть различное распределение поступательной, вращательной и колебательной энергии.

Таким образом ответ на вопрос какая энергия – поступательная или колебательная более важна для возможности превращения зависит от вида ППЭ.

**Ранний барьер:** – барьер находится в канале исходных веществ. АК похож на исходные вещества. В данном случае более эффективна поступательная энергия. Пример:  $F + H_2 \rightarrow HF + H$  (или  $D_2$ ). Для преодоления угла необходимо

уменьшение  $R_{HF}$ . Колебательно возбуждение  $H_2$  не способствует сближению атома  $F$  с молекулой  $H_2$ , уменьшению  $R_{HF}$ .  $H_2$  колеблется, в соударении часть энергии может перейти на атом  $F$ , но реакция не произойдет. Ранний барьер – поверхность притяжения, т.к. сразу после перевальной точки часть энергии поступательного движения переходит в энергию колебаний, и продукт получается в колебательно возбужденном состоянии. В АК атом  $F$  еще приближается к  $H_2$ , и сразу после прохождения седловой точки потенциал имеет характер притяжения, что способствует сближению  $H$  и  $F$ . За счет движения атомов  $H$  и  $F$  в противоположных направлениях молекула  $HF$  будет колебательно возбужденной. Действительно, анализ продуктов взаимодействия различными физическими методами показывает, что продукт находится в возбужденном состоянии: 75% полной энергии приходится на колебательно – вращательную энергию. На вращательную составляющую приходится 1/5 от энергии возбужденного состояния.

Квантовые числа	Хемилюминисценция	Лазер	Молекулярные пучки	Расчет траектории
0	–	0,10	0,04	0
1	0,29	0,24	0,07	0
2	0,67	0,56	0,18	0,45
3	1,0	1,0	1,0	1,0
4	0,66	0,4	3,5	0,32

Все методы показывают, что продукты превращения получаются в колебательно – возбужденном состоянии (наиболее вероятно квантовое число 4).

На рис. 15 приведена колебательная функция распределения молекулы  $HF$  при 300К по данным разных авторов ( $n$  – квантовое число). Отметим, что сумма заселенности 6-8 уровней на кривой, отмеченной крестиками, равна сумме заселенности 6-го уровня на кривой, отмеченной кружками.

### Поздний барьер: барьер

находится в канале продуктов. Переходное состояние близко по свойствам к продукту. В данном случае колебательная энергия в исходной молекуле эффективнее поступательной: колебательная энергия способствует огибанию угла на ППЭ.

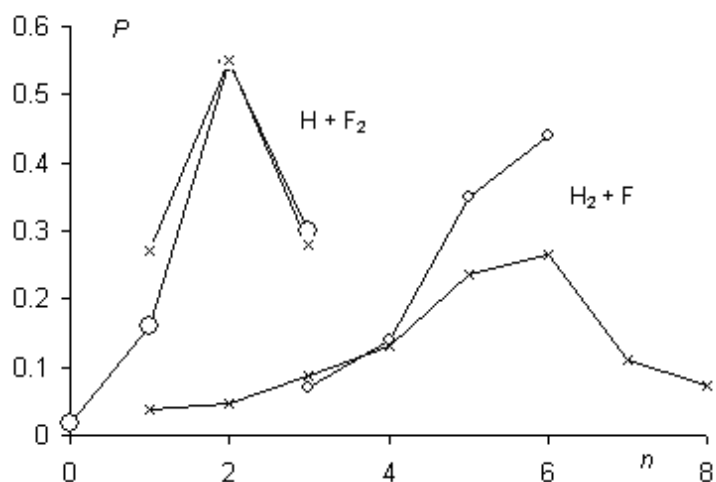


рис. 15

Если преобладает поступательная составляющая энергии, то молекула отражается от потенциальной стенки и не достигает переходного состояния. При этом одно из расстояний между атомами соответствует равновесному состоянию продукта, но связь не образуется. Необходимость преодоления барьера остается. Преодоление барьера облегчается, если исходная молекула колебательно возмущена. В данном случае поступательная энергия не так эффективна. Образующийся АК похож на продукт. Поздний барьер обозначают как поверхность отталкивания, поскольку энергия колебаний переходит после преодоления седловой точки в поступательную энергию продукта с некоторым запозданием.

Таким образом, возможен случай, когда энергия молекулы превышает величину энергетического барьера, но превращение не произойдет.

Очевидно, что вероятность преодоления барьера зависит от соотношения колебательной и поступательной энергий в системе реагирующих частиц. Если более вероятно превращение колебательно возбужденных молекул, то, предварительно возбуждая исходные молекулы (например, лазерным импульсом), можем увеличить выход продуктов (рис. 16).

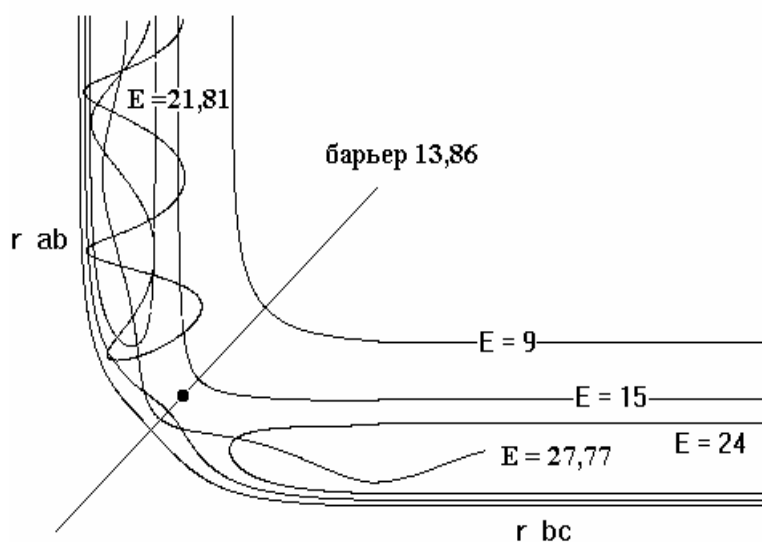


рис. 16

#### **Параграф 4. Оценка величины трансмиссионного коэффициента.**

При выводе основного уравнения теории активированного комплекса в окончательную формулу ввели величину  $\chi$ - трансмиссионный коэффициент, учитывающий вероятность неадиабатического перехода, уменьшающего значение константы скорости, или вероятность туннельного перехода, увеличивающего константу скорости.

##### **Неадиабатические переходы.**

Суть адиабатического приближения в том, что расчет энергии ведется при фиксированном положении ядер, а система находится в основном электронном состоянии. Но возможны реакции, когда разница в энергии основного состояния возбужденного не очень велика. Тогда возможен переход на поверхность потенциальной энергии возбужденного состояния. Такая реакция будет неадиабатической. Условие применимости адиабатического приближения определяют из анализа поведения волновой функции. В полуклассическом приближении оно задается величиной параметра Мессе:  $\xi = \frac{2\pi\Delta U l}{h\nu}$ , где  $\Delta U$  – разность потенциальной энергии двух ППЭ,  $l$  – длина, на которой заметно меняется волновая функция,  $\nu$  – скорость движения медленной подсистемы. Когда величина параметра Мессе много больше 1 (велика разница энергий, крутой

барьер и мала скорость движения ядер) вероятность неадиабатических переходов мала. При сближении ( $\Delta U \rightarrow 0$ ), квазипересечении ППЭ, параметр Мессии стремится к нулю, и оценка теряет смысл. Тогда используют параметр Ландау-Зинера, выведенный для модели, представленной на рис. 17.

Кривые 1-1 и 2-2 соответствуют двум ППЭ, переход между которыми мы пытаемся оценить. Кривые заданы параболой. Вероятность неадиабатического перехода по пунктирной линии 1-2 дается выражением:

$$P_{1,2} = e^{-\frac{4\pi^2 a^2}{hv|\Delta F_{1,2}|}}$$
, где  $a$  –  $1/2$  разницы в потенциальной энергии двух состояний,  $|\Delta F_{1,2}|$  – абсолютная разница в

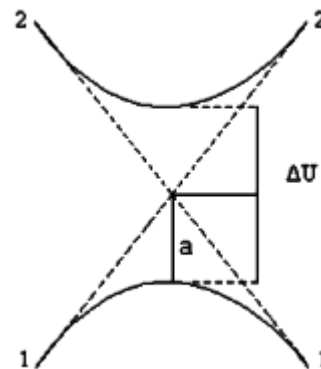


рис. 17

наклонах касательных к потенциальным кривым,  $|\Delta F_{1,2}| = \left( \frac{\delta U_1}{\delta l} \right) - \left( \frac{\delta U_2}{\delta l} \right)$ ,  $v$  – скорость движения частиц.

При малых скоростях вероятность перехода будет незначительна, увеличение скорости будет способствовать переходу из состояния 1 (основное) в 2 (возбужденное). Движение по одной потенциальной поверхности будет иметь вероятность  $P_{1,1} = 1 - P_{1,2}$ . Подставляя значение  $P_{1,2}$  и учитывая, что при малых значениях энергии экспоненту можно разложить в ряд, получим:

$$P_{1,1} = \frac{4\pi^2 a^2}{hv|\Delta F_{1,2}|}.$$

Очевидно, что вероятность адиабатической реакции тем выше, чем больше разница в энергиях потенциальных поверхностей. Вероятность неадиабатического перехода при  $\Delta U = 0,4\text{эВ} \approx 40 \text{ кДж/моль}$ ,  $v = 10 \text{ см/с}$ ,  $\Delta F = 1 \text{ эВ/Å}$  равняется:  $P \approx 7 \cdot 10^{-5}$ . При  $\Delta U = 0,04\text{эВ}$   $P \approx 7 \cdot 10^{-3}$ , а при  $\Delta U = 0,004\text{эВ}$   $P \approx 7 \cdot 10^{-1}$ .

Вероятность перехода на другую ППЭ и остаться на ней, вычисляем как  $P_{1,2,2} = 2P_{1,2}(1 - P_{1,2})$ , где  $P_{1,2}$  – вероятность попадания при движении на вторую ППЭ,  $(1 - P_{1,2})$  – вероятность остаться на 2-й поверхности при обратном движе-



нии. Коэффициент 2 введен, т.к. движение по верхней ППЭ будет происходить в обе стороны. Вероятность такого неадиабатического перехода,  $P_{1,2}$ , будет максимально равна  $1/2$  при значении  $P_{1,2} = 1/2$ .

### Туннельный переход.

Рассматривая изменение электронных волновых функций в ходе реакции, мы использовали уравнение Шредингера, т.е. квантовомеханический подход. В то же время движение по поверхности потенциальной энергии рассматривалось как движение, протекающее по законам классической механики. Между тем атомы и группы атомов представляют собой микрообъекты, движение которых, вообще говоря, также надо рассматривать с точки зрения квантовой механики. Одним из наиболее ярких проявлений в эксперименте квантовых эффектов является процесс туннелирования.

Если рассматривается микрообъект, например, электрон в потенциальной яме, то в квантовой механике, в отличие от классической механики, за счет принципа неопределенности соотношения импульса и координаты возникает возможность преодоления энергетического барьера при значении энергии ( $E = p^2 / 2m - U$ ), меньшем высоты барьера. Таким образом, если ширина и высота барьера не слишком велики, существует вероятность найти электрон за пределами потенциальной ямы, за барьером, преодолеть который, с классической точки зрения, он не может. Вероятность нахождения электрона описывается квадратом волновой функции.

В квазиклассическом приближении (длина волны де Бройля частиц системы много меньше характерных размеров изменения потенциала) рассчитывают коэффициент прозрачности барьера (отношение интенсивностей прошедшего и падающего на барьер стационарного потока частиц) – коэффициент туннельного перехода,  $D$ . Для одномерного случая имеем:

$$D = D_0 \exp \left\{ - \frac{2}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} [2m(U(x) - E)]^{1/2} dx \right\}, \text{ где } x_1 \text{ и } x_2 - \text{ точки поворота, определяе-}$$

мые условием  $U(x_1, x_2) = E$ . Коэффициент  $D_0$  определяют при строгом рассмот-

рени квантомеханической задачи.

В квазиклассическом приближении на всем протяжении барьера за исключением окрестности точек поворота при выполнении условия

$$\frac{d}{dx} \left\{ \frac{\hbar}{[2m(U(x) - E)]^{1/2}} \right\} \ll 1 \text{ коэффициент } D_0 \approx 1.$$

Для прямоугольного барьера высотой  $U_0$  и шириной  $a$  получаем:

$$D = \left[ 1 + \left( \frac{k^2 + \kappa^2}{2k\kappa} \right)^2 \operatorname{sh}(a\kappa) \right], \text{ где } k = (2mE)^{1/2} / \hbar \text{ и } \kappa = [2m(U_0 - E)]^{1/2} / \hbar.$$

При низких температурах (до 60К) движение следует рассматривать как квантовое, и в пределе константа скорости не зависит от температуры. При средних температурах (60 – 200К) переход частицы рассматриваем как квантовый, а межмолекулярные движения – как классические, логарифм константы скорости пропорционален температуре. Выше 200К оба типа движения рассматриваем как классические.

Для оценки границы влияния вероятности туннелирования используют соотношение:  $\frac{\lambda}{d} > \frac{kT}{E}$ . Здесь  $T$  – температура, при которой ансамбль частиц

массой  $m$  приобретает свойство волны,  $d$  – ширина потенциального барьера,

$\lambda = \frac{\hbar}{\sqrt{2mE}}$  – длина волны де-Бройля,  $E$  – высота потенциального барьера. Граничная температура туннелирования (преобладание туннелирования на прохождении через барьер) определяется равенством:  $T_t = \frac{\hbar\sqrt{2}}{k\pi d} \sqrt{\frac{E}{m}}$ . Для атома во-

дорода при  $E=1\text{эВ}$  (96,35кДж/моль),  $d = 1\text{Å}$  получаем по этой формуле  $T \approx 340\text{К}$ ,

а для дейтерия 240К. Для частицы с массой 20 получим  $T \approx 77\text{К}$ . Т.е. для переноса тяжелых частиц туннельным переходом при "химических" температурах можно пренебречь.

В классическом приближении вероятность перехода (трансмиссионный

коэффициент) будет равна:  $\chi = 1 - \frac{1}{24} \left( \frac{h\nu_i^\#}{kT} \right)^2$ , где  $\nu_i^\#$  – частота мнимого коле-

бания АК, соответствующего изменению межатомного расстояния в нем по ко-

ординате реакции, и определяемая равенством:  $\nu_i^\# = \sqrt{\frac{1}{\mu} \left( \frac{\delta^2 U}{\delta l^2} \right)}$ , где  $\mu$  – приве-

денная масса АК, а  $\left( \frac{\delta^2 U}{\delta l^2} \right)$  – вторая производная в максимуме. Т.к.  $\nu^\#$  – вели-

чина мнимая, и ее квадрат имеет знак минус, то  $\chi$  будет больше 1.

Очевидно, что этот эффект будет заметен при низких температурах, для острого энергетического барьера и для легких атомов типа водорода (если оценить частоту колебания по формуле для гармонического осциллятора).

Туннельное прохождение идет не по пути пересечения под барьером по координате реакции, а по срезающей угол траектории (рис. 18).

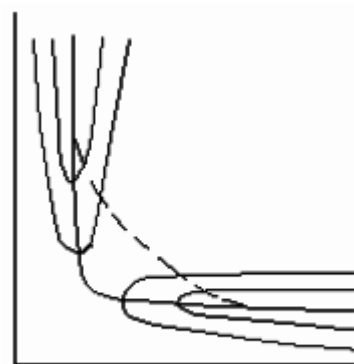


рис. 18

Для химии наиболее интересным является туннелирование более тяжелых объектов – атомов и групп атомов. Примерами туннельного перехода являются инверсия аммиака, внутримолекулярный туннельный перенос водорода в енольной форме малоно-

вого альдегида. Отметим, что перенос атома водорода в молекуле малонового альдегида сопровождается изменением длин  $C-C$  и  $C-O$  связей, поскольку меняется пространственное расположение этих связей. Таким образом, этот пример также показывает, что туннельная реакция является коллективным движением многих частиц.

Примером туннельного протекания химической реакции является также процесс полимеризации формальдегида при гелиевых температурах:  $H(OCH_2)_n^+ + OCH_2 \rightarrow H(OCH_2)_{n+1}^+$ . Эта цепная реакция инициируется реакцией переноса протона на молекулу формальдегида с молекулы кислоты. Туннельным

образом может протекать реакция отрыва атома водорода.

Так же, как и в других примерах, реакция отрыва атома водорода протекает практически классическим, надбарьерным способом в области обычных температур, но в твердых матрицах при низких температурах, когда надбарьерная траектория практически недостижима, наблюдается медленная реакция по туннельному механизму. При 4,2К в матрице стеклообразного метанола эта реакция имеет характерное время  $3 \cdot 10^3$  с.

Наиболее легкой частицей, принимающей участие в химических реакциях, является электрон. Перераспределение электронов внутри реакционного комплекса происходит очень быстро и обсуждение туннельного механизма их движения теряет смысл. Однако в условиях, когда донорная и акцепторная молекулы не могут сблизиться, наблюдается перенос электрона на большие расстояния. В твердых матрицах при температуре жидкого азота (77К) и ниже наблюдается перенос электрона с донора на акцептор, расположенный на расстоянии 10-30 нм с характеристическими временами порядка минут и часов. Такие процессы также описываются как протекающие с участием туннелирования.

Туннелирование более тяжелых частиц, но на меньшие расстояния, предполагается во многих других случаях. В частности двуйменная модель стеклообразного состояния вещества предполагает, что структурные фрагменты стекла находятся в двуймном потенциале, возникающим вследствие того, что структурные элементы в неупорядоченном твердом теле могут иметь два (а возможно и более) приблизительно одинаковых по энергии положения, например, два положения кислородного мостика, соединяющие атомы кремния в силикатном стекле. Переход из одного положения в другое при низких температурах может осуществляться только по туннельному механизму.

### ***Параграф 5. Учет симметрии в теории АК***

Если в молекуле есть эквивалентные атомы, группы, то возникает симметрия структуры, не меняющая энергию ППЭ. Следует отметить, что симмет-

рия ППЭ будет равна максимальной допустимой симметрии молекулы, которая реально не всегда осуществляется. Тогда на ППЭ будет несколько эквивалентных минимумов. Например, аммиак – правильная пирамида. Для него характерны два минимума – пирамида и вывернутая пирамида. Плоская конфигурация выше по энергии.

Операции симметрии сохраняются и при изменении энергии при движении по поверхности потенциальной энергии.

Правила сохранения орбитальной симметрии.

- 1. В каждом превращении рассматривают отдельно одностадийные реакции.
- 2. При построении корреляционных диаграмм выделяют элементы симметрии, присутствующие вдоль всего пути реакции и относительно которых сохраняется тип симметрии молекулярных орбиталей.
- 3. Выбранные для анализа элементы симметрии обязательно пересекают исчезающие и образующиеся в ходе превращения.
- 4. При установлении корреляций должна быть восстановлена высшая симметрия, присущая системе в отсутствии влияния заместителей, при замене гетероатомов на изоэлектронные им углеводородные группировки и т.п. (порядок расположения орбиталей может быть различным).

При использовании понятий теории молекулярных орбиталей, следует учитывать, что строгое квантовомеханическое рассмотрение показывает, что при изменении энергии тип симметрии (симметричные и антисимметричные) орбиталей не меняется и пересечение их на диаграмме молекулярных орбиталей мало вероятно: пересечение требует преодоления большого потенциального барьера.

Такие реакции возможны, если в качестве промежуточного образуется возбужденная молекула. На рис. 19 представлена корреляционная диаграмма энергии орбиталей для реакции  $H + D \rightarrow 2HD$ . По-

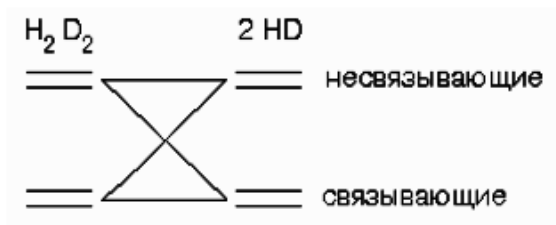


рис. 19

скольку происходит пересечение молекулярных орбиталей, активационный барьер данного превращения составляет 515 кДж/моль. Поэтому реакция идет по атомно-молекулярному механизму. В формальной кинетике разбирают эту реакцию, как протекающую по порядку 1,5. Другой пример – димеризация этилена (рис. 20). Указаны

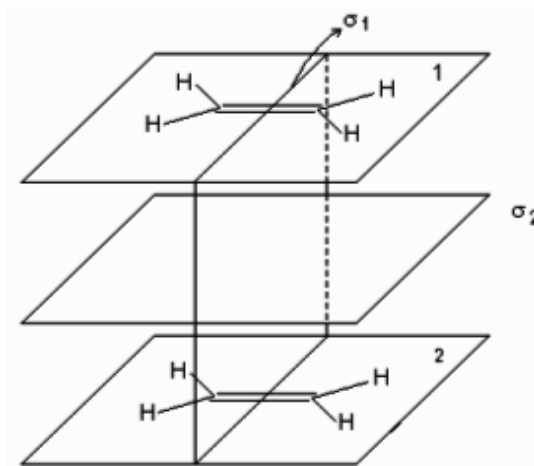


рис. 20

плоскости симметрии  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$ . В продукте плоскости сохраняются (рис. 21).

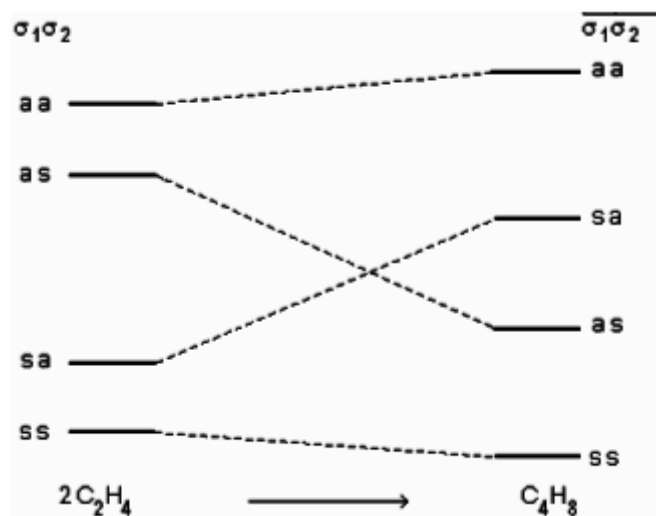


рис. 21

Индексы *sa* обозначают симметричность в плоскости 1 и антисимметричность в плоскости 2. Отсюда понятно, что образование циклобутана приведет к возбужденной молекуле (нарушение порядка заполнения орбиталей), т.е. в реак-

ции должен быть высокий энергетический барьер. Поэтому реакция мало вероятна (запрещена). Подобные рассуждения являются основой запрета по симметрии Вудварда-Хофмана.

### Параграф 8. Некоторые примеры

Следует подчеркнуть, что в образующемся активированном комплексе существенно по сравнению с исходными молекулами меняются расположение

атомов и молекулярные свойства. Приведем пример изменения частот колебаний (рис. 22).

Изменение частоты при движении по координате реакции в реакции  $H_2CO \rightarrow H_2 + CO$ . В  $H_2CO$  (1) – антисимметричное валентное  $CH$ , (2) симметричное валентное  $CH$ , (3) – колебание  $CO$ , (4) внеплоскостное деформационное, (5)  $CH_2$  симметричное деформационное.

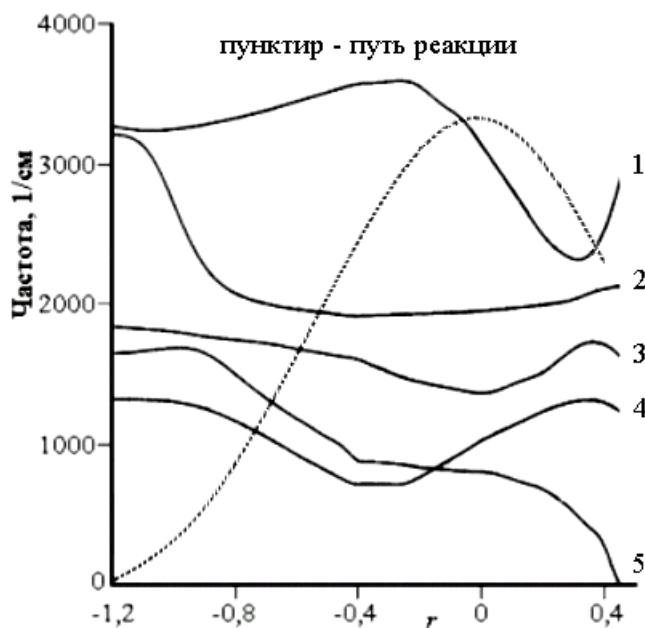


рис. 22

Изменение геометрии АК покажем на примере реакции типа  $S_N2$  - замена атома галоида на  $OH$  у метильного радикала. Видно изменение связи  $OH$  и геометрии метильной группы – в переходном состоянии она становится плоской (рис. 23)

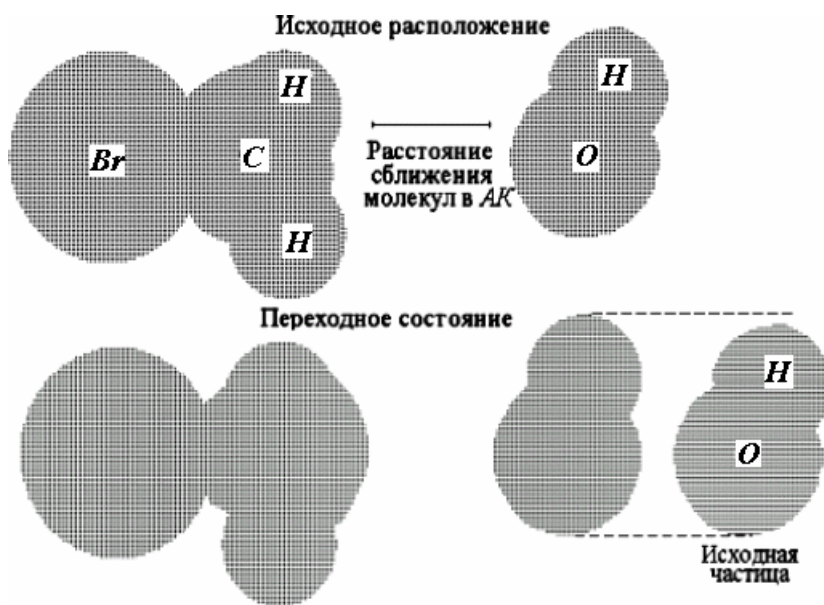


рис. 23

Кроме того, для сложных молекул на ППЭ может быть много минимумов и много перевальных точек из разных долин. Так у  $H_2CS$  минимумов может быть три ( $H_2CS$ ,  $HCSH$  в цис- и транс формах) и три седла (рис. 24).

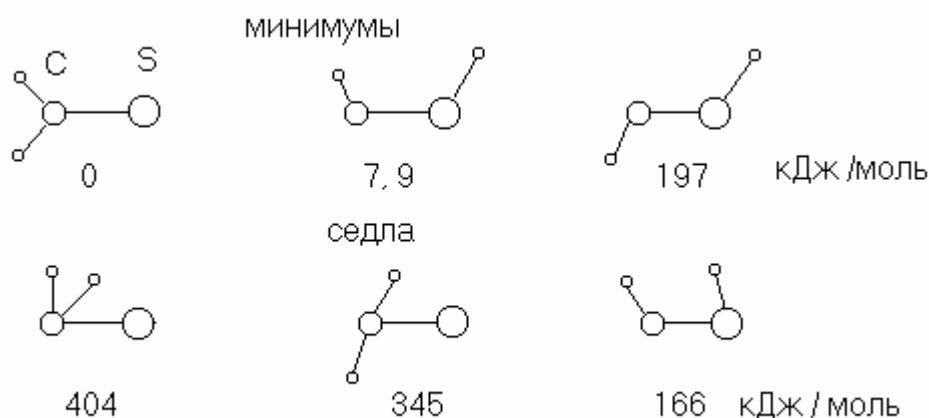


рис. 24

А ППЭ реакции электрофильного присоединения  $HF$  к двойной связи этилена имеет несколько равноценных седловых точек (рис. 25).

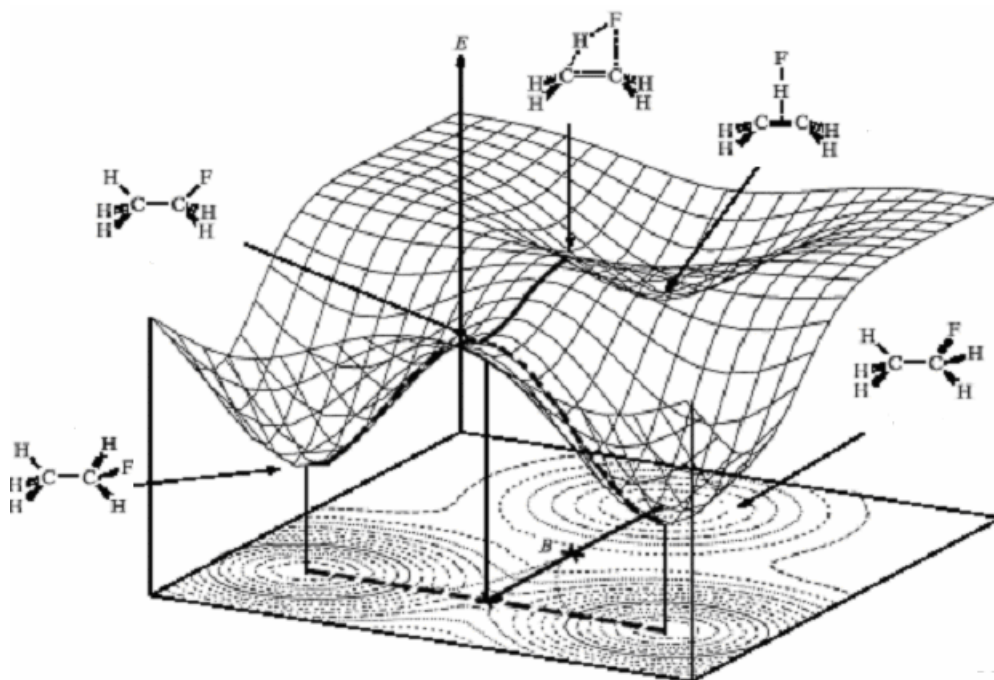


рис. 25

Сплошная линия 1 соответствует начальному участку  $5 \rightarrow 6a \rightarrow 6b$ . Линия пунктиром отвечает реакции  $7a \leftrightarrow 6b \leftrightarrow 7b$  внутреннего вращения в замещенном этане. Линии, выходящие из точки бифуркации  $B$ , обозначают пути с минимальной энергией. Крестиками обозначены переходные состояния.

### **Параграф 9 Текущее состояние ТАК.**

Представления ТАК широко используют для расчета констант скорости различных реакций. Так, Джонстон провел расчеты кинетики разложения озона



в присутствии  $NO$  (экспериментальные значения констант скорости были неизвестны). Оказалось, что выхлопы реактивных двигателей сверхзвуковых самолетов (Конкорд, Франция - Великобритания), содержащих повышенное количество  $NO$ , заметно ускоряют образование озоновых дыр. На основании этих расчетов США отказались развивать сверхзвуковой пассажирский самолет. Позднее Роулэнд, также используя ТАК, показал, что аналогичный эффект вызывается атомарным хлором. Группой исследователей под руководством Трулара создана программа *POLYRATE* для расчета констант скорости по теории активированного комплекса.

В расчетах на современном уровне дополнительно учитывают влияние углового момента. Константа скорости  $k(T)$  при квантовом рассмотрении переходного состояния зависит от общей энергии  $E$  и общего углового момента  $J$ .

Для канонического ансамбля по определению: 
$$k(T) = \frac{\int dE e^{-\beta E} \rho^R(E) k(E)}{Q^R(T)}$$

Здесь  $\beta = (kT)^{-1}$ ;  $\rho^R(E)$  – плотность реагирующих состояний на единицу энергии и объема для бимолекулярных реакций и на единицу энергии для мономолекулярных;  $Q^R(T)$  – сумма по состояниям реагентов на единицу объема для бимолекулярных реакций и безразмерная для мономолекулярных;  $k(E)$  – константа скорости превращения для микроканонического ансамбля с энергией  $E$ .

Значение  $k(E)$  определяется как: 
$$k(E) = \frac{\sum (2J + 1) \rho^R(E, J) k(E, J)}{\rho^R(E)}$$
, где  $\rho^R(E, J)$  –

плотность состояний с определенным значением полного углового момента,  $k(E, J)$  – константа скорости для микроканонического ансамбля с заданным значением  $J$ . При этом  $\rho^R(E) = \sum_J (2J + 1) \rho^R(E, J)$ . Сумма по состояниям реагентов

$Q^R(T) = \int dE e^{-\beta E} \rho^R(E)$ . После подстановки получим

$$k(T) = \frac{\int dE \sum_J e^{-\beta E} (2J+1) \rho^R(E, J) k(E, J)}{\int dE \sum_J e^{-\beta E} (2J+1) \rho^R(E, J)}$$

и окончательно для бимолекулярной реакции  $k(E, J) = \frac{N(E, J)}{h \rho^R(E, J)}$ , где  $N(E, J)$  – суммарная вероятность реакции, определяемая уравнением:

$$N(E, J) = \sum_{i \in R} \sum_{j \in P} P_{i \rightarrow j}(E, J).$$

Здесь  $P_{i \rightarrow j}$  – полная разрешенная по состояниям вероятность перехода из состояния  $i$  в состояние  $j$  при общей энергии  $E$ , и полном угловом моменте  $J$ , а суммирование проводится по всем энергетически доступным  $i$  состояниям реагентов ( $R$ ) и всем энергетически доступным  $j$  состояниям продуктов ( $P$ ). Подставляя значение  $k(E, J)$  в вы-

$$k(T) = \frac{\int dE e^{-\beta E} \sum_J (2J+1) N(E, J)}{h Q^R(T)}.$$

В ТАК  $N(E, J)$  соответствует числу энергетических состояний переходного состояния с полным угловым моментом  $J$  и энергией ниже  $E$ . Знаменатель в вышеприведенной формуле является канонической суммой по состояниям. В рамках строго квантово динамического рассмотрения  $N(E, J) = \sum_{\alpha} P_{\alpha}(E, J)$ , где

$P_{\alpha}(E, J)$  – вероятность реакции при заданном значении  $E$ , связанная с квантованным переходным состоянием  $\alpha$  и полным угловым моментом  $J$  с заданным значением  $M_J$  составляющей полного углового момента вдоль произвольно выбранной фиксированной в пространстве оси.