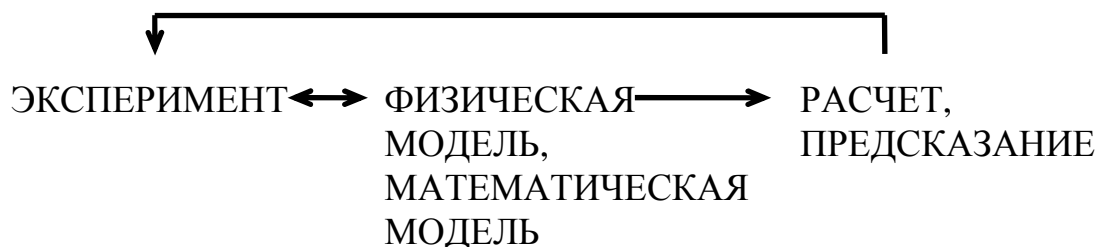


Введение. Химическая физика, химическая кинетика, химическая динамика

Изучение механизмов и скоростей химических превращений относят к области науки, которая лежит на пересечении традиционных химии и физики. Сюда относят физическую химию, химическую физику, химическую кинетику и химическую динамику. Эти разделы нашего знания не имеют четких границ, однако приближенно можно сказать, что физическая химия и химическая физика связаны с применением физических методов и физических теорий для изучения и описания химических реакций. Химическая кинетика - это в первую очередь наука о скоростях и механизмах химических превращений в ансамблях частиц, а химическая динамика занимается изучением поведения индивидуальных частиц в ходе химического превращения. Надо отметить, что кинетический подход, т.е. рассмотрение процессов с точки зрения их скоростей, - один из важнейших инструментов химического исследования. Целью применения этого подхода, как правило, является выяснение механизма изучаемого химического процесса.

Рассмотрим последовательность стадий исследования, которая характерна для этой области науки в целом, и для химической кинетики в частности.



Первая стадия исследования - эксперимент, в ходе которого измеряются и регистрируются характеристики изучаемого процесса - концентрации исходных, промежуточных и конечных веществ, скорости и константы скоростей реакций, влияние на процесс внешних воздействий (изменение температуры, растворителя, облучения светом и т.п.).

Вторая стадия кинетического исследования - создание физической, а затем и математической модели. В ходе этой стадии исследователь определяет набор параметров и переменных, которые в достаточной степени описывают изучаемый явление, выбирает физические процессы, которые в совокупности объясняют

поведение системы, наблюдающееся в эксперименте, и по возможности предлагает математические выражения, количественно описывающие исследуемое явление. Эта стадия называется "обратной кинетической задачей".

Остановимся на этой стадии несколько подробнее, поскольку именно с решением обратной задачи связаны максимальные трудности и самое большое количество ошибок в кинетическом исследовании. Разработка модели и даже правильный выбор переменных и характеристик изучаемого процесса являются творческой задачей, для решения которой используются интуиция, опыт, фантазия, аналогии и т.п. Именно с этой стадией исследования связаны наиболее крупные достижения в науке, когда многообразные и внешне разнородные наблюдения объясняются и объединяются в рамках одной гипотезы. К сожалению, не существует алгоритмов и рецептов правильного решения обратной задачи. Можно лишь сказать, что к этой стадии исследования относится одно из основополагающих правил естествознания ("бритва Оккама"), которое требует использовать при построении гипотезы наименьший набор самых простых предположений. Трудности решения обратной задачи приводят к тому, что чаще всего исследователи используют не оригинальные гипотезы, а модели, разработанные до них. Именно отсутствие адекватных моделей приводит, например, к тому, что при описания заведомо неэлементарных реакций используются понятия константы скорости реакции, энергии активации и т.п.

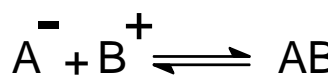
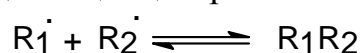
Третья стадия кинетического исследования - расчет экспериментального поведения системы на основе имеющейся модели - имеет название "прямая кинетическая задача". Результаты расчета затем сравниваются с результатами имеющегося или нового эксперимента. В ходе такого сравнения проверяется жизнеспособность принятой гипотетической модели.

В курсе лекций приведены лишь самые простые примеры решения обратной кинетической задачи. Это примеры, в которых структура и суть модели известны, и необходимо лишь определить количественные параметры, входящие в модель. Даже эта ограниченная формулировка обратной задачи не всегда имеет однозначное решение. Самая большая часть курса посвящена рассмотрению имеющихся моделей протекания химического превращения и методов решения прямой кинетической задачи на основе этих моделей.

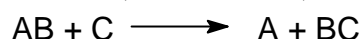
Прежде, чем приступить к обсуждению конкретных моделей, отметим следующее. На вопрос: "Зачем нужна теория вообще и теория элементарного акта химической реакции?", как правило, следует ответ: "Для того, чтобы рассчитать теоретически скорость (константу скорости) нужной реакции". Этот ответ не полон, а неполная правда может дезориентировать больше, чем полная ложь. Действительно, теория элементарного акта химических превращений развивается уже не одно десятилетие и достигла больших успехов. Однако и сейчас теоретические расчеты констант скорости произведены для ничтожной части гигантского разнообразия химических превращений. Даже при современных вычислительных возможностях расчет константы скорости сколь угодно интересной реакции является очень непростой, дорогой, трудоемкой и в большинстве случаев ненадежной процедурой. Однако значение теории заключается не только и не столько в разработке вычислительных процедур, но и в не меньшей степени в разработке понятий, терминов и представлений, которые качественно отражают закономерности протекания химических реакций. Эти термины и представления являются совершенно необходимым инструментом мышления исследователя. В связи с этим, в настоящем курсе мы не будем углубляться в детали вычислительных процедур и вывод нужных для этого формул, имея в виду, что заинтересованный в них читатель может воспользоваться соответствующей специальной литературой. Выводы формул будут приводиться лишь в тех случаях и в той мере, в которой они иллюстрируют основные методы, подходы и принципы соответствующих теорий. В большинстве случаев мы ограничимся лишь приближенными выражениями, которые иллюстрируют особенности рассматриваемых моделей. Основное внимание будет уделено физической сущности изучаемых явлений, обсуждению достоинств и ограничений рассматриваемых моделей и способам их использования для описания эксперимента.

Несмотря на гигантское разнообразие известных веществ и еще большее число реакций, в которых они вступают, обычно рассматривается очень ограниченный круг элементарных химических превращений. Большинство реакций может быть рассмотрено, как совокупность следующих элементарных актов:

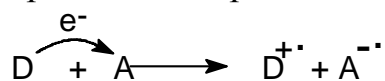
1. Реакция диссоциации/рекомбинации:



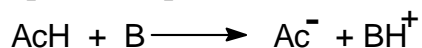
2. Реакция обмена (замещения):



3. Реакция переноса электрона:



4. Реакция переноса протона:



5. Реакция изомеризации.

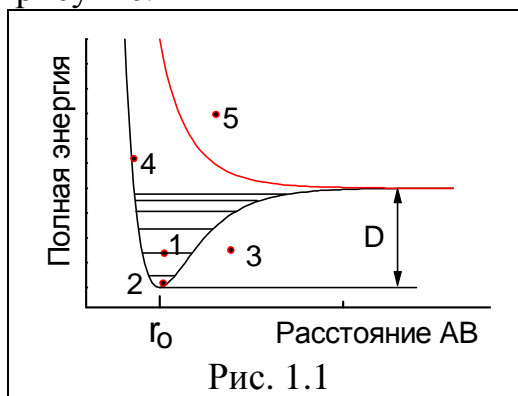
Приведенный список не является однозначным. В частности, реакция переноса протона может рассматриваться как реакция обмена заряженной частицей - протоном. Реакция изомеризации не может быть выражена обобщающим уравнением, несмотря на то, что процессы цис-транс изомеризации, миграции групп, валентной изомеризации, циклизации и т.д. имеют некоторые общие черты при рассмотрении их элементарного акта.

В настоящем курсе в большей или меньшей степени будут рассмотрены именно указанные элементарные реакции.

Лекция 1. Поверхность потенциальной энергии химической реакции.

1.1 Поверхность потенциальной энергии

На Рис.1.1 показан связывающий и диссоциативный термы двухатомной молекулы АВ. Энергия диссоциации молекулы составляет величину D. Конкретному состоянию двухатомной молекулы соответствует какая-либо изображающая точка на этом рисунке.



Подробное рассмотрение таких термов читатель может найти в книгах по строению молекул и молекулярной спектроскопии. Отметим лишь, что информативность рисунка значительно возрастает, если считать, что по оси ординат отложена полная энергия системы.

Рассмотрим теперь протекание простейшей реакции обмена с участием молекулы АВ:



Пусть - это экзоэргическая реакция, т. е. Реакция протекающая с выделением энергии. Механизм такой реакции можно было бы представить себе, как разрыв связи АВ с образованием свободных атомов, и затем образование связи ВС. На Рис. 1.2а представлен идеализированный случай - атомы А и С закреплены на достаточно большом расстоянии в положении X_A и X_C, а атом В изменяет свою координату. Протекание реакции в соответствии с таким механизмом не требует столкновения частиц - непосредственных участников реакции. Энергия активации такой реакции была бы равна энергии диссоциации разрывающейся связи т.е. составила бы величину порядка 200-400 кДж/моль. Если принять во внимание, что тепловая энергия при комнатной температуре составляет всего 2,4 кДж/моль на одну степень свободы, становится ясно, что такой механизм может реализоваться с заметной скоростью только при очень высоких температурах, и большинство химических реакций протекают другим образом. Для протекания большинства реакции необходимо столкновение реагирующих частиц.

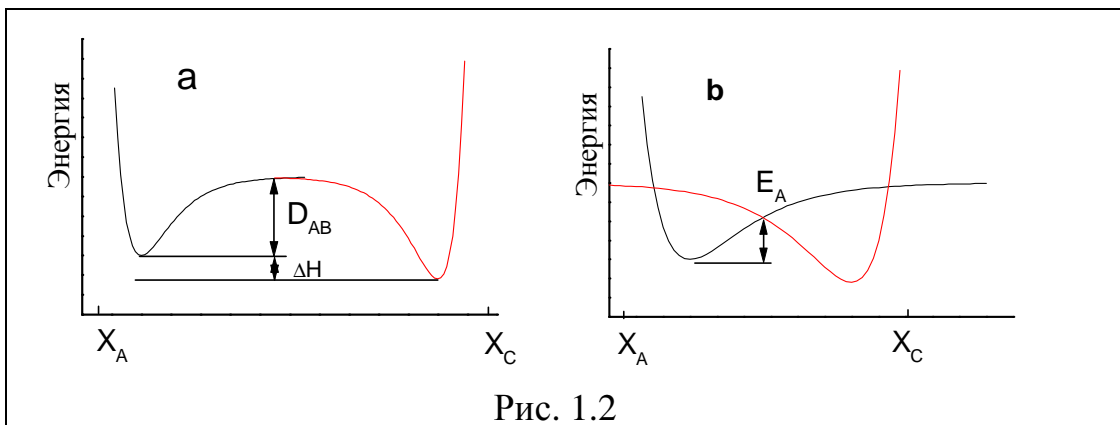


Рис. 1.2

Схематически столкновению частиц соответствует Рис. 1.2б, на котором атомы А и С закреплены значительно ближе друг к другу. Если рассмотреть по отдельности термы молекулы АВ и молекулы ВС на этом рисунке, то видно, что энергия активации перехода атома В, которая определяется точкой пересечения термов, оказывается значительно меньше энергии диссоциации молекул. Однако рассмотрение близкорасположенных атомов А,В,С с помощью двухатомных термов не правомочно, поскольку наличие третьего атома, конечно, изменяет энергию связи двух других.

Рассмотрим качественно, какова с позиции квантовой механики природа энергии активации в химической реакции, и чем определяется ее величина. Любая химическая реакция связана с перемещениями ядер атомов, из которых состоят молекулы реагентов, и с перестройкой их электронного окружения. Рассмотрение подавляющего большинства химических событий возможно на основе приближения Борна-Оппенгеймера, которое заключается в том, что вследствие малой массы электронов в сравнении с ядрами совокупность электронов в молекуле можно рассматривать как быструю подсистему. Это позволяет отдельно рассматривать и рассчитывать ядерное и электронное движения. Если ядра атомов находятся в некоторой конфигурации относительно друг друга, то электронное распределение приходит в соответствие с ядерной конфигурацией очень быстро, за время, за которое ядра практически не успевают переместиться. Быстрое электронная подсистема находится, таким образом, всегда в состоянии, которое определяется ядерной конфигурацией. Можно сказать, что электронное распределение отслеживает движения ядер и успевает подстроиться под них. С другой стороны стационарное для данной ядерной конфигурации распределение электронной плотности определяет силы, действующие на ядра, и, таким образом, определяет их движение. Потенциальная энергия системы

атомов определяется расположением электронов и ядер. Поскольку распределение электронов задано взаимным расположением ядер, то любому такому расположению соответствует единственное значение потенциальной энергии системы. Зависимость потенциальной энергии от ядерной конфигурации может быть выражена графически, как поверхность потенциальной энергии. Любой ядерной конфигурации будет соответствовать точка на поверхности потенциальной энергии. Для задания взаимного расположения ядер необходимо указать их координаты. Для молекулы, состоящей из N атомов, потребуется в общем случае $3N-6$ координат, от каждой из которых зависит величина потенциальной энергии. Очевидно, что для молекулы, состоящей из более чем трех атомов, поверхность потенциальной энергии не может быть построена в трехмерном пространстве. Таким образом, поверхность потенциальной энергии (ППЭ) является гиперповерхностью в многомерном пространстве.

Любой атом, как известно, может находиться в нескольких электронных состояниях (на различных электронных уровнях энергии). Нижнее по энергии электронное состояние устойчиво и называется основным, атомы в остальных электронных состояниях имеют большую энергию, поэтому эти электронные состояния называются возбужденными. Аналогичная ситуация характерна для систем атомов, т.е. молекул. Это означает, что молекула характеризуется не одной поверхностью потенциальной энергии, а системой таких поверхностей, одна из которых является основной, а остальные лежат выше по энергии и являются возбужденными. Эти поверхности потенциальной энергии соответствуют различным электронным состояниям системы - основному и возбужденным. Вообще говоря, их форма различна, и поэтому они могут пересекаться. Переход молекулы с одной поверхности потенциальной энергии на другую связан с изменением электронного и/или спинового состояния молекулы.

Если мы рассматриваем химическую реакцию, то две (или более) молекул, которые принимают в ней участие, находятся в сильном взаимодействии. Этот реакционный комплекс, так же как отдельная молекула, имеет свою систему поверхностей потенциальной энергии. Изменение положения ядер в ходе разрыва или образования химических связей представляет собой движение изображающей точки по поверхности потенциальной энергии. Если в ходе движения изображающая точка находится на одной поверхности потенциальной энергии, и влиянием (вероятностью

заселения) других ППЭ можно пренебречь, то такую реакцию называют адиабатической. Это означает, что на протяжении всего процесса для описания системы можно пользоваться одной электронной волновой функцией.

1.2 Формула Лондона

Рассмотрим реакцию (1) как систему трех атомов, каждый из которых имеет по одному валентному электрону. В квантовой механике состояние системы описывается соответствующей волновой функцией, которая является собственной функцией соответствующего оператора Гамильтона (гамильтониана):

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1.1)$$

$$\hat{H}_e = T_e + V_{eN} + V_{ee} + V_{NN} \quad (1.2)$$

где T_e - кинетическая энергия всех электронов, V_{eN} , V_{ee} , V_{NN} - потенциальная энергия кулоновского взаимодействия электронов с ядрами, межэлектронного отталкивания и ядерного отталкивания, соответственно.

Пусть состояние исходных реагентов АВ+С описывается волновой функцией ψ_{ab} , а состояние продуктов реакции А+ВС - ψ_{bc} . Эти функции в одноэлектронном приближении и при пренебрежении спин-орбитальным взаимодействием могут быть построены из орбитальных функций $a(x,y,z)$, $b(x,y,z)$ и $c(x,y,z)$, которые описывают плотность распределения валентного электрона вокруг изолированных атомов А,В и С, и спиновых функций α и β , соответствующим двум возможным спиновым состояниям электрона. Каждая из функций ψ_{ab} и ψ_{bc} будет состоять из суммы произведений вида $(a\alpha)_1(b\beta)_2(c\alpha)_3$. Индексы 1,2,3 обозначают номер электрона. Функции строятся так, чтобы для устойчивой связи выполнялось условие антисимметричности относительно перестановки электронов, т.е. чтобы удовлетворялся запрет Паули.

Нахождение энергии системы в промежуточном положении ядерных конфигураций между исходным и конечным состояниями системы, т.е. в области пересечения двухатомных термов производится вариационным методом. Суть метода заключается в рассмотрении интеграла:

$$J = \int \bar{\phi}(\mathbf{H} - U)\phi d\tau \quad (1.3)$$

в который входят волновая функция изучаемой системы ϕ , комплексно сопряженная функция $\bar{\phi}$, гамильтониан \mathbf{H} и энергия

системы U . Функция Φ может быть представлена в виде разложения по любому набору функций:

$$\Phi = \sum_i C_i \Psi_i \quad (1.4)$$

Доказано, что если функция Φ является собственной функцией, а U является собственным значением гамильтониана H , то интеграл J равен нулю. Таким образом формула (1.3) дает возможность подставив разложение (1.4) получить систему уравнений для определения коэффициентов C_i . Эта схема работает даже тогда, когда функции Ψ_i не составляют полной и ортогональной системы. В этом случае коэффициенты C_i и функция Φ , найденные для минимума интеграла J будут представлять собой наилучшее приближение к собственной функции гамильтониана.

В рассматриваемом случае будем искать вариационную функцию Φ в виде разложения $\Phi = C_1 \Psi_{ab} + C_2 \Psi_{bc}$

Секулярные уравнения, получаемые из интеграла (1.3) выглядят следующим образом:

$$\begin{aligned} C_1(H_{AA} - S_{AA}U) + C_2(H_{AB} - S_{AB}U) &= 0 \\ C_1(H_{BA} - S_{BA}U) - C_2(H_{BB} - S_{BB}U) &= 0 \end{aligned} \quad (1.5)$$

где:

$$\begin{aligned} H_{AA} &= \langle \Psi_{ab} | \hat{H}_e | \Psi_{ab} \rangle \\ H_{AB} &= H_{BA} = \langle \Psi_{ab} | \hat{H}_e | \Psi_{bc} \rangle \\ H_{BB} &= \langle \Psi_{bc} | \hat{H}_e | \Psi_{bc} \rangle \\ S_{AA} &= \langle \Psi_{ab} | \Psi_{ab} \rangle \\ S_{AB} &= S_{BA} = \langle \Psi_{ab} | \Psi_{bc} \rangle \\ S_{BB} &= \langle \Psi_{bc} | \Psi_{bc} \rangle \end{aligned} \quad (1.6)$$

Система уравнений (1.5) имеет ненулевое решение для коэффициентов разложения C_1 и C_2 , только если ее детерминант равен нулю:

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - S_{AA}U & H_{AB} - S_{AB}U \\ H_{BA} - S_{BA}U & H_{BB} - S_{BB}U \end{vmatrix} = 0 \quad (1.7)$$

Условие (1.7) позволяет найти собственные значения U как корни квадратного уравнения. Таким образом, задавая гамильтониан в виде (1.2), получим энергию системы атомов при любой заданной конфигурации ядер.

В ходе реализации этого метода необходимо рассчитывать интегралы (1.6). Так как исходные волновые функции были построены из одноэлектронных функций a,b,c, то эти интегралы распадаются на алгебраические выражения из интегралов вида:

$$\Delta_{ab} = \langle a | b \rangle, \Delta_{bc} = \langle b | c \rangle, \Delta_{ac} = \langle a | c \rangle \quad (1.8)$$

$$Q = \langle (a)_1(b)_2(c)_3 | H_e | (a)_1(b)_2(c)_3 \rangle \quad (1.9)$$

$$(ab) = \langle (a)_1(b)_2(c)_3 | H_e | (b)_1(a)_2(c)_3 \rangle \quad (1.10)$$

$$(bca) = \langle (a)_1(b)_2(c)_3 | H_e | (b)_1(c)_2(a)_3 \rangle \quad (1.11)$$

Интегралы (1.8) получили название интегралов перекрывания. Интеграл (1.9) называется кулоновским интегралом, интегралы вида (1.10) - обменными интегралами, а интегралы вида (1.11) - интегралами двойного обмена.

Если считать, что исходные орбитали a,b,c ортогональны, то интегралы перекрывания равны нулю. Если кроме того пренебречь интегралами двойного обмена, то получится формула Лондона:

$$U_{\pm} = Q \pm \{1/2\{[(ab)-(bc)]^2 + [(bc)-(ac)]^2 + [(ac)-(ab)]^2\}}^{1/2} \quad (1.12)$$

Если же не пренебрегать интегралами перекрывания (не считать исходные функции ортогональными), но удалить третий атом в бесконечность, то получится формула Гайтлера-Лондона для двухатомной молекулы с гомеоплярной связью:

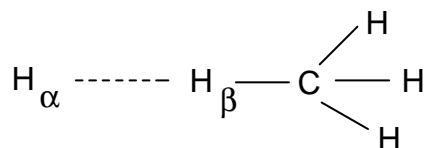
$$U_{\pm} = \frac{Q \mp (ab)}{1 \mp \Delta_{ab}^2} \quad (1.13)$$

Эти формулы, полученные еще в двадцатые годы, оказались недостаточно точными даже для расчета молекулы водорода. Однако они объяснили природу химической связи и в частности возникновение потенциального барьера на пути реакции. Одним из главных вкладов здесь оказался обменный интеграл (совокупность обменных интегралов) или "обменное взаимодействие".

1.3 Координаты ППЭ

Известно, что N атомов имеют в декартовом пространстве 3N координат. При объединении этих атомов в молекулу число независимых координат сохраняется. Так как три координаты из них будут характеризовать расположение и еще три координаты - ориентацию молекулы в пространстве, ясно, что внутренняя структура молекулы характеризуется 3N-6 (3N-5 для линейной молекулы) координатами. Исследователь имеет право выбрать эти координаты по своему усмотрению - это могут быть длины связей, углы и т.п. Рассчитывая для конкретных значений выбранных координат величины потенциальной энергии системы, можно

получить поверхность потенциальной энергии. На рис. 1.3 показан результат одного из ранних расчетов поверхности потенциальной энергии для комплекса атома водорода с молекулой метана.



Обратим внимание на то, что рассматриваемая система в реальности имеет много больше внутренних степеней свободы, чем показано на рисунке. Таким образом исследователи, выбирая в качестве координат расстояния $H_{\alpha}-H_{\beta}$ и $C-H_{\beta}$, выбирают сечение многомерной поверхности потенциальной энергии, наиболее интересное для них, а именно то, которое наиболее наглядно иллюстрирует изучаемый процесс. Недостаток построения поверхности потенциальной энергии в произвольно выбранных координатах заключается в том, что движение изображающей точки на такой поверхности не подчиняется законам механики. Эта точка не имеет постоянной массы, скорость ее движения не характеризует кинетическую энергию системы и т.д. Таким образом, наши интуитивные механические представления о том, как должен двигаться материальный шарик по такой поверхности, могут привести исследователя к неверным заключениям. В зависимости от выбора координат вид поверхности потенциальной энергии будет различным. На Рис.1.4 показана одна и та же поверхность потенциальной энергии, построенная при различном выборе координат. Поверхность рассчитана для гипотетической молекулы, претерпевающей изомеризацию

$A=B-C \rightarrow A-B=C$:

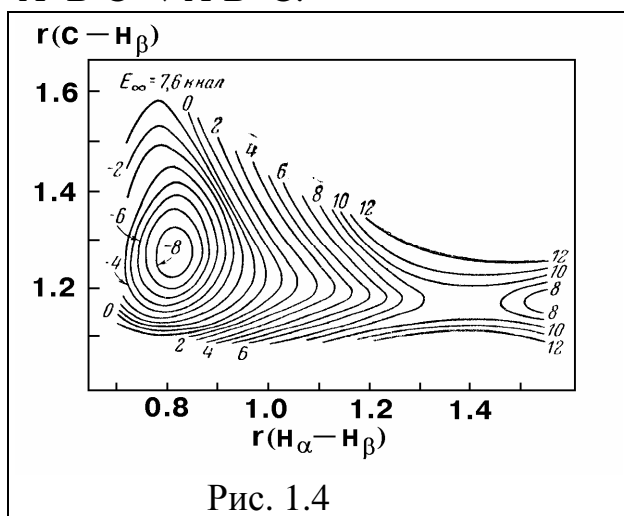


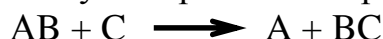
Рис. 1.4

Для того, чтобы движение изображающей точки по поверхности потенциальной энергии подчинялось законам механики, необходимо, чтобы кинетическая энергия этого движения выражалась стандартным образом:

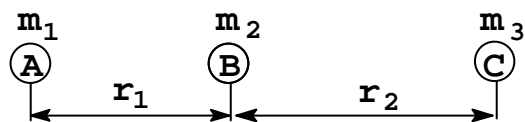
$$T = \frac{1}{2} M_{eff} \sum \dot{X}_i^2 \quad (1.14)$$

т.е. скорости \dot{X}_i должны входить в выражение кинетической энергии в квадрате, и в качестве коэффициента перед всеми скоростями должна стоять одна и та же эффективная масса.

В случае простейшей реакции обмена:



кинетическая энергия относительно центра масс всех трех частиц в естественных координатах r_1 и r_2 выражается следующим образом:



$$T = \frac{1}{2} \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r_1^2 + \frac{1}{2} \frac{(m_1 + m_2) m_3}{m_1 + m_2 + m_3} \left(r_2 + \frac{m_1}{m_1 + m_2} r_1 \right)^2$$

Раскрыв это выражение, получим

$$T = \frac{1}{2M} [m_1(m_2 + m_3)r_1^2 + m_3(m_1 + m_2)r_2^2 + 2m_1 m_3 r_1 r_2] \quad (1.15)$$

где $M = m_1 + m_2 + m_3$

Для того, чтобы преобразовать это выражение к нужному виду (1.14), трансформируем систему координат так, как показано на Рис.1.5, т.е. изменим угол между координатами r_1 и r_2 и масштаб координаты r_2 с коэффициентом C :

$$\begin{aligned} r_1 &= x - y \operatorname{tg} \theta \\ \frac{r}{C} \cos \theta &= y \end{aligned} \quad (1.16)$$

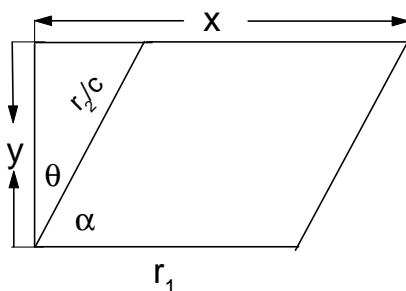


Рис. 1.5

Тогда из равенства друг другу коэффициентов перед квадратичными членами в выражении (1.15) следует:

$$m_1(m_2 + m_3) = C^2 m_3(m_1 + m_2)$$

$$C = \left[\frac{m_1(m_2 + m_3)}{m_3(m_1 + m_2)} \right]^{1/2} \quad (1.17)$$

Угол θ определяется из условия равенства нулю коэффициента перед перекрестным членом. При подстановке (1.16) в (1.15) это условие принимает вид:

$$2m_1m_3 \frac{C}{\cos \theta} = 2m_1(m_2 + m_3) \operatorname{tg} \theta$$

Отсюда:

$$\sin \theta = \frac{m_3 C}{m_2 + m_3} = \left[\frac{m_1 m_3}{(m_1 + m_2)(m_2 + m_3)} \right]^{1/2} \quad (1.18)$$

Кинетическая энергия системы в полученных новых координатах принимает вид:

$$T = \frac{1}{2} \frac{m_1(m_2 + m_3)}{m_1 + m_2 + m_3} (x^2 + y^2) \quad (1.19)$$

Пример поверхности потенциальной энергии, построенной в таких косоугольных координатах приведен на Рис.1.6.

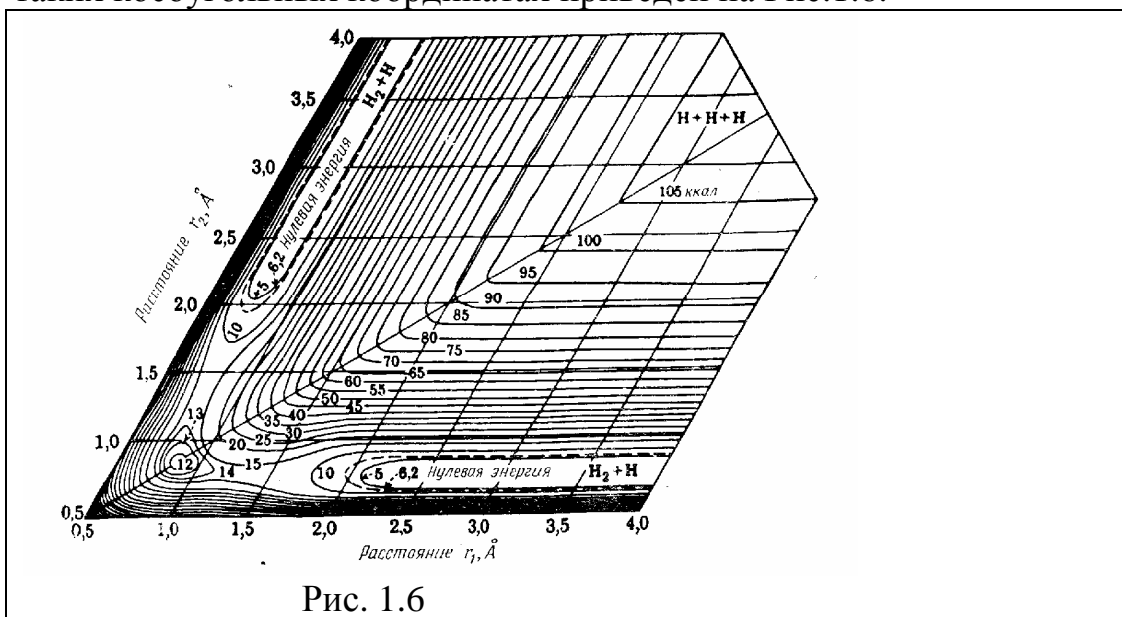


Рис. 1.6

Движение изображающей точки по этой поверхности можно представить себе как движение шарика с массой

$$\frac{m_1(m_2 + m_3)}{m_1 + m_2 + m_3}$$

Качественный анализ таких поверхностей позволяет делать следующие заключения.

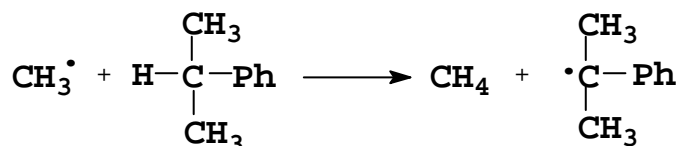
Из формулы (1.15) или из формулы для дополнительного угла α :

$$\operatorname{tg} \alpha = \left[\frac{m_2(m_1 + m_2 + m_3)}{m_1 m_3} \right]^{1/2} \quad (1.20)$$

можно выяснить, насколько искривленным является путь реакции. Чем меньше угол между осями r_1 и r_2 , тем больше вероятность отражения изображающей точки при попытке пройти из долины реагентов в долину продуктов. Ясно, что для протекания реакции в случае малых углов эффективной является колебательное возбуждение исходного вещества и малоэффективной - поступательная энергия соударения. С другой стороны при малом угле ширина потенциального барьера, разделяющего долины реагентов и продуктов становится небольшой и возникает вероятность туннельного преодоления этого барьера вдали от области переходного состояния (седловины между долинами).

Вероятность реакции определяется также шириной долины продуктов, т.е. шириной створа, в который должна попасть изображающая точка для протекания реакции. Относительная ширина створа долины исходных веществ и долины продуктов реакции определяется величиной масштабирующего коэффициента S , определенного формулой (1.17).

Если рассматриваемая система состоит более, чем из трех атомов, то нахождение аналогичных координат теряет смысл, так как соответствующая поверхность в пространстве более трех координат все равно не может быть изображена и не может быть использована для качественного визуального анализа. Численный же расчет движения система может производиться в любых координатах. Однако во многих случаях возможен качественный анализ, при котором многоатомная система сводится к трехатомной. Примером может служить реакция:



в которой также легко выделить разрываемую и образующуюся связи и выделить три фрагмента А, В и С.

Во многих других реакциях, однако, такое рассмотрение, основанное на аналогии, не удастся. В этом случае задача выбора координат для поверхности потенциальной энергии производится на основе анализа нормальных колебаний. Главной целью при этом является определение тех движений атомов или их групп, которые представляют собой движение по координате реакции.

Пусть поверхность потенциальной энергии выражена функцией декартовых координат атомов. Разложим эту функцию в ряд Тейлора вблизи экстремума ППЭ (в стационарной точке):

$$U(\{x_n\}) = U(0) + \sum \left(\frac{\partial U}{\partial x_i}\right) x_i + \frac{1}{2} \sum_{i,k} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x_i \partial x_k}\right) x_i x_k \quad (1.21)$$

С учетом равенства нулю первых производных в точках максимумов и минимумов функции и принимая за точку отсчета потенциальной энергии ее величину в точке экстремума, имеем:

$$U(\{x_n\}) = \frac{1}{2} \sum_{i,k} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x_i \partial x_k}\right) x_i x_k$$

Перейдем к массовзвешенным координатам $q_i = x_i \sqrt{m_i}$ и обозначим

$$b_{ik} = \frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_k} = (m_i m_k)^{-1/2} \frac{\partial^2 U}{\partial x_i \partial x_k}$$

получим:

$$U(\{q_n\}) = \frac{1}{2} \sum_{i,k} b_{ik} q_i q_k \quad (1.22)$$

где b_{ik} представляет собой силовые постоянные.

Подставив теперь Лагранжиан:

$$L = T - U = \frac{1}{2} \sum_i \dot{q}_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{i,k} b_{ik} q_i q_k \quad (1.23)$$

в уравнение движения

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0$$

получим уравнения движения каждого атома:

$$\ddot{q}_i + \sum_k b_{ik} q_k = 0 \quad (1.24)$$

Видно, что в этой системе уравнений движение каждого атома вообще говоря зависит от координат остальных атомов. Однако известно, что линейным преобразованием координат, т.е. введением новых координат

$$Q = \sum_j h_j q_j \quad (1.25)$$

можно свести выражение (1.23) к квадратичной форме, а уравнение (1.24) к гармоническому виду:

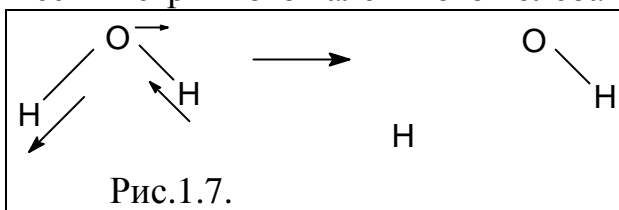
$$\ddot{Q}_i + \lambda_i Q_i = 0$$

имеющему решение: $Q_i = A_i \cos(\sqrt{\lambda_i} t + \varphi_0)$

Поиск такого преобразования координат (т.е. нахождение коэффициентов h_i , с которыми входят в эти координаты исходные координаты атомов) равносильно диагонализации матрицы силовых

постоянных. Для многоатомных молекул эта задача сильно упрощается учетом элементов симметрии молекулы. В координатах Q_i движения атомов в молекуле разбивается на $3N-6$ гармонических независимых колебаний, гармонических мод, в каждом из которых принимает участие несколько атомов. Сами координаты Q_i имеют название нормальных координат, поскольку движения по любой из этих координат не зависят от движения по остальным нормальным координатам. Подробное изложение методов нормально-координатного анализа читатель может найти в дополнительной литературе. Нам сейчас важно, что если рассматривать молекулу, находящуюся недалеко от дна потенциальной ямы, или переходное состояние вблизи от вершины барьера, то считая форму потенциальной поверхности параболической, всегда можно найти нормальные гармонические координаты.

Симметрия молекулы накладывает свои ограничения как на вид электронных волновых функций, так и на типы и симметрию нормальных колебаний. Действительно, как электронная плотность в различных точках молекулы, так и энергия и частота колебаний не должны меняться при действии элементов симметрии. В этом лежит причина, того, что координате реакции соответствует одна из нормальных колебательных мод. Несмотря на то, что нормально координатный анализ применим только при небольших отклонениях системы от экстремумов потенциальной поверхности, обычно можно легко проследить, как нормальное колебание в переходном состоянии плавно переходит в одну из независимых степеней свободы (поступательную или колебательную) в долине исходных веществ и долине продуктов реакции. Очевидно, например, что реакция диссоциации молекулы воды протекает при возбуждении несимметричного валентного колебания:



Задание.

1. Приведите примеры элементарных реакций различных типов, указанных в тексте.

2. Может ли осуществиться ситуации, отмеченные на Рис.1.1 точками 1-5?. Каковы характеристики таких состояний и вероятность их реализации?

3. Определите, в каких случаях для описания химической реакции неприменимо адиабатическое приближение?. В каких случаях неприменимо приближение Борна-Оппенгеймера? Совпадают ли эти случаи? Приведите примеры.

4. Принцип Франка-Кондона, как известно, может быть сформулирован следующим образом: "Переходы между разными электронными состояниями (электронные переходы) происходят без изменения ядерных координат". Сформулируйте, как соотносится принцип Франка-Кондона с приближением Борна-Оппенгеймера и адиабатическим приближением.

5. Представьте графически качественный вид поверхностей потенциальной энергии для следующих процессов:

а). реакции изомеризации цис-азометана в транс изомер, протекающей по механизму вращения фенила вокруг N=N связи. Учтите возможность диссоциации этой молекулы.

б). реакции образования димера уксусной кислоты в газовой фазе.

в). реакции образования димера молекул R-Ph-Ph-CN в газовой фазе.

г). реакции диссоциации радикала $RO_2\cdot$ с учетом возможности разрыва как C-O, так и O-O связей.

д). адсорбции молекулы азота на поверхности металла.

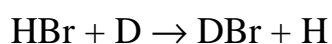
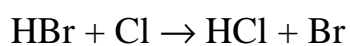
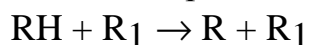
е). адсорбции молекулы водорода на поверхности металла.

ж). реакции $RO_2\cdot + HR_1 \rightarrow ROOH + \cdot R_1$

з). реакции распада ROOH.

Опишите характерные особенности полученных поверхностей.

6. Сравните поверхности потенциальной энергии для реакций:



Литература.

1. Г.Эйринг, С.Г.Лин, С.М.Лин, "Основы химической кинетики", М.:Мир, 1983, 528 с.

2. С.Глестон, К. Лейдер, Г.Эйринг, "Теория абсолютных скоростей реакций" М.: Изд. Ин.Лит., 1948, 583 с.