

## О СУЩНОСТИ ТЕПЛОТЫ АКТИВАЦИИ И ПОВЕДЕНИИ АКТИВИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛ

*Л. Розенкевич, Харьков*

### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АТОМОВ

Вопрос о взаимодействии атомов принципиально до конца решен квантовой механикой. Мы можем описывать это взаимодействие, передавая в случае атомов с небольшим порядковым номером все особенности образования или распада молекул, определяя энергию диссоциации молекул и энергию активации, указывая размеры молекул, соответствующие положению с минимальной возможной вибрационной энергией (и при абсолютном нуле температуры, не равной нулю) и делаем различные выводы о вероятности того или другого превращения. Однако в случае молекул, построенных из атомов со сколько-нибудь большим порядковым номером, даже в случае двухатомных молекул, такие вычисления становятся исключительно сложными. Теоретическая физика, занимающаяся общими закономерностями, стремящаяся понять и объяснить общее в эксперименте, оставляет эти вычисления в стороне. Существуют другие пути кроме непосредственного вычисления для того, чтобы определить различные молекулярные постоянные. Эти пути указывает, например, теория молекулярных спектров, очень много дающая в решении конкретных вопросов. Определять постоянные проще всего, максимально используя эксперимент, а не путем вычислений, в основе которых лежит только известное количество электронов системы, число и заряд ядер.

Взаимодействие атомов обладает несколькими особенностями. Из них в первую очередь следует отметить не при-

менимость принципа суперпозиции к взаимодействию атомов, способных химически реагировать. Силы, действующие между двумя атомами, зависят от наличия и относительного положения посторонних атомов. В этом огромная разница между взаимодействием атомов и взаимодействием точечных электрических зарядов или гравитационным взаимодействием материальных тел. Вторая особенность, которую также нужно подчеркнуть, состоит в том, что гомополярные молекулы связаны силами, очень быстро спадающими с расстоянием между ядрами. Если ядра удалять одно от другого, сила эта убывает с расстоянием экспоненциально, уступая место на расстояния больших газокинетических размеров молекул силам ван-дер-Ваальса, гораздо более слабым и имеющим поляризационное происхождение.

### ТЕПЛОТА АКТИВАЦИИ

Для наглядности очень полезно, рассматривая взаимное движение атомов, описывать это движение при помощи кривых или поверхностей общей потенциальной энергии системы атомов. Перемещение атомных ядер друг относительно друга почти всегда законно представлять себе как движение, происходящее по правилам классической механики системы материальных точек. (Поведение электронов при этом может нас совсем не интересовать. Электроны только создают те силы, которые притягивают или отталкивают атомы. Поведение электронов, понятно, ни в какой мере классическим представлениям не подчиняется.)

После замечаний, изложенных в § 1, легко понять, в чем состоит сущность энергии активации. Рассмотрим для простоты обменную реакцию типа.



Величина энергии активации зависит от направления, в котором атом А приближается к молекуле  $B_2$ , о чем будет сказано ниже. Мы изберем направление, при котором энергия активации минимальна. Таким направлением

является для приближения атома А направление прямой, соединяющей ядра молекулы  $V_2$ .

Связь, существующая между  $V_2$ , не будет оставаться постоянной при приближении атома А к молекуле. Эта связь будет ослабевать по мере приближения, причем молекула вся как целое противится приближению атома А, отталкивая его. Однако при известном взаимном расстоянии отталкивание между

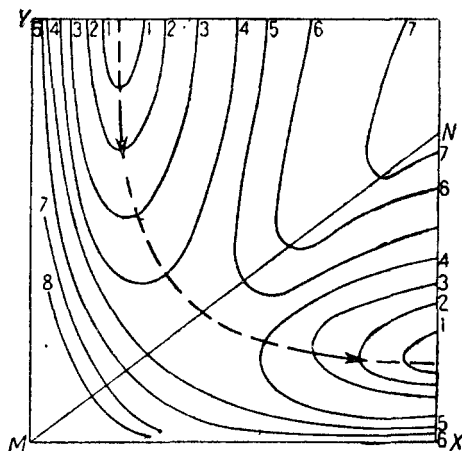


Рис. 1.

А и  $V_2$  переходит в притяжение А и В, атом А соединяется с атомом В, и второй из атомов молекулы  $V_2$  начинает отталкиваться системой АВ. Как правило мы не должны сопоставлять в случае обменной реакции такой переход какому-нибудь резкому изменению состояния электронной оболочки системы трех атомов. Весь процесс идет адиабатически, т. е. изменяя расстояние между

А и В, мы для каждого значения  $R_{AB}$  всегда имеем одно определенное состояние системы, непрерывно меняющееся с изменением  $R_{AB}$  \*.

Игру сил, происходящих при указанном процессе, легко представить себе, если изобразить графически поверхность потенциальной энергии для взаимных расстояний. Поступим следующим образом. В трехмерном пространстве по осям  $x$  и  $y$  прямоугольной системы координат отложим  $R_{AB}$  и  $R_{BV}$ . По оси  $z$ , направленной вверх перпендикулярно чертежу, отложим величину взаимной потенциальной энергии системы трех атомов. Будем характеризовать в каждой

\* Для простоты мы ограничились здесь случаем, когда для реакции нет необходимости в предварительном возбуждении  $V_2$ .

точке плоскости  $xy$  (каждая точка плоскости  $xy$  определяет взаимное положение всех трех ядер) потенциальную энергию системы трех атомов рядом эквипотенциальных поверхностей. Полученный таким образом рисунок приведен здесь. Из него видно, что наиболее выгодный путь в смысле расстояний  $R_{AV}$  и  $R_{BV}$  лежит по пунктирной линии со стрелками: так и должны меняться эти расстояния при приближении  $A$  к  $B_2$  по прямой, соединяющей ядра  $B_2$ . (При достаточно медленном приближении они могут меняться вообще только так, как указывает пунктирная линия.)

Энергии активации соответствует на поверхности перевал между двумя направлениями, между двумя долинами, отмеченный пересечением линии  $MN$  с пунктирной линией. Величина этой энергии в простых случаях может быть непосредственно определена вычислением.

Аналогично только что сказанному можно описать химическую реакцию также в случае, когда в реакции принимают участие больше, чем три атома. Здесь, однако, теряется наглядность, присущая обменной реакции (1). Действительно, поверхности потенциальной энергии придется строить при этом в пространстве такого количества измерений, сколько необходимо, чтобы описать взаимное расположение всех ядер системы (число измерений поверхности) плюс один, так как нужно построить еще ось взаимной энергии всех атомов. Понятно, что об особой наглядности говорить здесь нельзя, однако, оперировать с этими поверхностями бывает часто очень полезно.

Остановимся еще на вопросе, почему энергия активации оказывается существенно разной в зависимости от того, приближается атом  $A$  к молекуле  $B_2$  по прямой, соединяющей ядра, или под углом к этой прямой (свое максимальное значение энергия активации имеет, когда  $A$  подходит к  $B_2$  по перпендикуляру к середине расстояния между ядрами  $B$ ). В § 1 было сказано, как быстро меняется с расстоянием сила, действующая между атомами. Атом  $A$ , подходя к системе  $B_2$ , взаимодействует с каждым из атомов  $B$ . Взаимодействие с далеким атомом  $B$  очень ослаблено при

подходе по прямой, соединяющей ядра; атом В практически не взаимодействует с А. Взаимодействие будет значительно больше при подходе в направлении перпендикулярном. Приведенное соображение очень просто, и им можно пользоваться, хотя оно и не вполне точно. Полную ясность здесь вносит только теоретический анализ проблемы.

В зависимости от условий взаимодействия активационный горб реакции (1) может, таким образом, в различных направлениях отличаться в несколько раз. Этим следует объяснить, например, стерический фактор, вводимый химиками.

В заключение этого параграфа я напомним, что кривые или поверхности потенциальной энергии системы, о которых мы говорили до сих пор, подразумевая электронные состояния атомов, разведенных на бесконечность, состояниями наименьшей энергии, не являются единственно возможными. Часто приходится говорить о поверхностях, построенных для взаимодействия ионов или взаимодействия возбужденных атомов. В этом случае принципиальной разницы в рассуждениях нет. Только в случае ионного взаимодействия еще на больших сравнительно расстояниях между центрами (атомными ядрами) взаимная энергия системы может сильно меняться с изменением расстояния, так как она обратно пропорциональна расстоянию (т. е. спадает с увеличением расстояния гораздо медленнее экспоненциального гомополярного взаимодействия).

### Поведение активированных молекул

Законно поставить теперь вопрос, как должна вести себя молекула или группа молекул, обладающих энергией выше активационного горба. Я оставлю при этом совсем в стороне те заключения, которые вытекают из классических представлений и которые сводятся, например, к необходимости тройных столкновений при реакции соединения двух атомов для отвода энергии и пр. Эти соображения вполне очевидны. Нас будет интересовать здесь только вероятность элементарного процесса и то новое, что может сказать квантовая механика в этом направлении.

Если бы реакция всегда шла адиабатически, как это изложено в предыдущем параграфе, скорости реакции, понятно, определялись бы исключительно классическими соображениями вроде только что приведенного о тройных столкновениях. В действительности, однако, адиабатический ход реакции вовсе не единственно возможный. Часто значительно вероятнее другой ход, при котором в какой-либо конфигурации ядер должно мгновенно изменяться электронное состояние системы, т. е. мы имеем дело с чисто квантовым явлением.

Легко сказать, в каких случаях этот квантовый переход может и должен иметь место. Может иметь место он только в тех точках на поверхности потенциальной энергии системы, где при электронном переходе не меняется сколько-нибудь заметно кинетическая энергия тяжелых ядер. Эта кинетическая энергия, понятно, не может меняться скачком. Такому условию удовлетворяют, как нетрудно понять, все места, где две поверхности потенциальной энергии, построенные для двух из рассматриваемых электронных состояний \*, очень близко подходят друг к другу или друг с другом пересекаются.

Как мы увидим немного ниже, отклонения от адиабатичности могут очень существенно отражаться на вероятности реакции, меняя иногда эту вероятность в десятки тысяч раз. При мономолекулярном распаде или перегруппировке отклонение от адиабатичности, „диабатный“ ход элементарного процесса, должен быть связан с уменьшением его вероятности. Так, например, реакция распада несложной молекулы  $N_2O$  заведомо диабатна, что, впрочем, легко можно было бы предвидеть. \*\* Для реакции высокого порядка, наоборот, иногда адиабатный ход нужно особо учитывать, так как он только и приводит к реакции; в случае хода

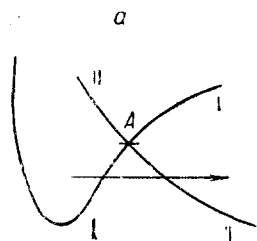
---

\* На каждой из этих поверхностей энергия системы однозначного определяется конфигурацией.

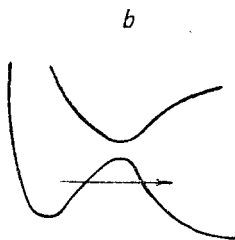
\*\* Активированная молекула должна долго жить, чтобы константа скорости реакции не зависела от числа столкновений (условие мономолекулярности). При распаде  $N_2O$  меняется спин системы, система приобретает парамагнитные свойства (см. ниже).

адиабатического атомы при столкновении приблизились бы адиабатически и адиабатически разошлись, не меняя состояния системы. Сюда относится, например, вероятность передачи энергии электронного возбуждения атомами при их столкновении. Понять, в каких случаях адиабатический ход увеличивает вероятность реакции и в каких он, вообще, к реакции не приводит, — довольно легко. На рис. 2 пред-

Случай I: адиабатическому ходу соответствует большая вероятность реакции и большая константа скорости



а) В точке А происходит электронный скачок, реакция идет с вероятностью значительно меньшей единицы на одно колебание активированной молекулы



б) Реакция идет адиабатически с вероятностью, равной единице на одно колебание.

Случай II: адиабатический, с сохранением функции и кривой потенциальной энергии, реакция вообще не идет (система возвращается в исходное состояние).

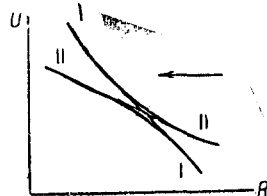


Рис. 2.

ставлены совсем схематически примеры этих случаев. В более сложных условиях, когда кривые потенциальной энергии заменяются поверхностями в пространстве конфигураций и взаимной энергии, сущность дела остается той же.

Приведенные на рис. 2 кривые заслуживают внимательного рассмотрения. Прежде всего совсем очевидно, что во многих случаях при возможности адиабатического хода неадиабатический при той же энергии активации должен был бы давать значительно меньшую константу скорости (всегда меньшую вероятность перехода). Действительно, в случае „диабатного“ хода система может много раз пройти по кривой потенциальной энергии I—I рис. 2а, прежде

чем перейдет путем электронного скачка на кривую II и произойдет реакция. Если забыть о верхней части кривых или достаточно приподнять ее, устроив энергетический зазор, как это изображено на рис. 2b, реакция пошла бы адиабатически. Мы знаем, в каких случаях в действительности сам собой образуется указанный на рис. 2b зазор. Это бывает всегда, когда кривые потенциальной энергии I и II не принадлежат состояниям одинаковой симметрии (одинаковой мультиплетности, одинаковой четности и т. п.). Поэтому, зная характер функций, соответствующих двум состояниям, можно говорить также о константе скорости реакции, определив предварительно, как реакция должна идти. Следует отметить, однако, что наличие или практическое отсутствие зазора определяется не только симметрией, но также в некоторых случаях и непосредственно величиной взаимодействия двух состояний.

Приведенные рассуждения дают исключительно богатый материал для исследований по кинетике химических реакций и систематизации реакций. Такая работа пока не начата, но она будет проделана. Некоторые детали требуют еще также теоретической разработки, хотя в основном вопрос в настоящее время вполне ясен.

Из популярной литературы на русском языке по химической кинетике я укажу только прекрасную и очень подробную статью Н. Семенова в «Успехах химии», первая тетрадь за 1932 г. Там же можно найти ссылки на литературу.

