

ИТОГИ НАУКИ И ТЕХНИКИ

СЕРИЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.
КИНЕТИКА

Том 2

ВЫПУСКИ И ТОМА СЕРИИ, ОПУБЛИКОВАННЫЕ РАНЕЕ:

Физическая химия. Кинетика. Том 1. М., 1971

СЕРИИ «ИТОГОВ НАУКИ И ТЕХНИКИ» ПО ХИМИИ,
ВЫХОДЯЩИЕ В 1973 ГОДУ:

1. Аналитическая химия. Том 1
2. Диаграммы состояния неметаллических систем. Том 8
3. Коррозия и защита от коррозии. Том 3
4. Кристаллохимия. Том 8
5. Неорганическая химия. Том 4
6. Строение молекулы и химическая связь. Том 1
7. Технология органических веществ. Том 3
8. Химия и технология высокомолекулярных соединений. Том 5
9. Химия твердого тела. Том 1
10. Процессы и аппараты химической технологии. Том 1
11. Электрохимия. Том 9

МОСКВА 1973

ИТОГИ НАУКИ И ТЕХНИКИ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.
КИНЕТИКА

Том 2

КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ
В ПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

доктор физ.-матем. наук *Р. Р. Догондзе*
доктор физ.-матем. наук *А. М. Кузнецов*

МОСКВА 1973

ЖЕК
Ф-505
СЕРИЯ

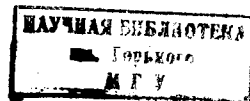
2

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КИНЕТИКА

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР канд. хим. наук *В. В. Бондарь*
ЗАМЕСТИТЕЛЬ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА канд. хим. наук *А. Б. Нейдинг*
И. О. УЧЕНОГО СЕКРЕТАРЯ РЕДАКЦИОННОЙ КОЛЛЕГИИ
канд. хим. наук *М. Б. Ибрагимова*

ЧЛЕНЫ РЕДАКЦИОННОЙ КОЛЛЕГИИ: докт. биол. наук *Л. М. Броуде*,
докт. хим. наук *М. Е. Вольпин*, канд. техн. наук *Г. П. Головинский*,
канд. хим. наук *Э. А. Гиллинская*, академик *М. И. Кабанчик*,
докт. хим. наук *Б. К. Кармин*, чл.-корр. АН СССР *В. В. Кафаров*,
академик *Я. М. Колотыркин*, чл.-корр. АН СССР *В. Л. Кретович*,
чл.-корр. АН СССР *Д. Н. Курсанов*, канд. биол. наук *Н. С. Казанская*,
канд. хим. наук *Н. С. Левкина*, канд. техн. наук *М. М. Мельникова*,
канд. техн. наук *А. Л. Прохорович*, канд. хим. наук *А. В. Сергеев*,
чл.-корр. АН СССР *И. В. Торгов*, докт. хим. наук *Н. А. Фукс*,
канд. хим. наук *В. В. Штанов*

Том 2 посвящен основным представлениям квантово-механической теории элементарного акта химических реакций в жидкой фазе; построению моделей реагирующей системы (реагентов и полярного растворителя); физическому механизму влияния полярного растворителя на кинетику элементарного акта химической реакции; общие результаты проиллюстрированы на конкретных классах химических реакций.



8399-1-73

Авторы: докт. физ.-матем. наук *Р. Р. Догондзе*
докт. физ.-матем. наук *А. М. Кузнецов*

© ВИНТИ, 1973

УДК 541.127:541.12.038.2

ВВЕДЕНИЕ

Реакции с переносом заряда представляют собой один из наиболее важных классов реакций, происходящих в жидкой фазе. Действительно, стадия переноса заряда является необходимой ступенью большинства окислительно-восстановительных и кислотно-основных превращений. Пространственный перенос заряда — обязательный признак всех электрохимических реакций. Многие каталитические реакции, как гетерогенные, так и гомогенные, процессы превращения комплексных соединений, радиационнохимические процессы сопровождаются переносом заряда. Значительная часть реакций органической химии, в том числе и те, которые суммарно представляют собой превращение незаряженных реагентов в нейтральные же продукты, проходит через стадии, сопровождающиеся существенным перемещением зарядов (реакции карбониевых ионов, карбанионов, протонированных форм, отщепление анионов и т. д.). Наконец, огромное многообразие биологически важных ферментативных процессов включает окислительно-восстановительные, кислотно-основные и другие стадии, сопровождающиеся переносом заряда.

Исторически развитие учения о химических превращениях характеризовалось постепенным смещением интересов от исследования результатов реакции, т. е. продуктов, к исследованию ее химического механизма, т. е. последовательности превращений исходных веществ через ряд промежуточных к конечным продуктам, а также скоростей каждой из стадий процесса. В настоящее время, когда для ряда классов реакций их химический механизм в достаточной мере выяснен, в центре внимания оказываются проблемы, если так можно выразиться, физического механизма элементарного акта химической реакции: какие атомные и молекулярные движения, какие изменения электронных состояний происходят реально во время элементарного акта реакции, почему про-

цесс идет именно этим, а не каким-либо другим способом, чем обусловлена вероятность прохождения данного элементарного акта, т. е. скорость данной химической стадии. Как известно, явления на атомном и субатомном уровне описываются квантовой механикой. Поэтому теория элементарного акта химических реакций по необходимости должна быть квантовомеханической.

В настоящей работе дан обзор основных результатов квантовомеханической теории химических реакций, протекающих в полярных жидкостях. Полагая, что большинство читателей является химиками-экспериментаторами, основные выводы теории изложены без привлечения сложного квантовомеханического аппарата. Фактически все необходимые сведения из квантовой механики и статистической физики приведены в гл. 1. Тем не менее, для ряда наиболее существенных теоретических вопросов приведены подробные схемы расчетов, которые могут оказаться интересными для теоретиков. Соответствующие разделы снабжены значком (\neq) и могут быть пропущены при чтении без какого-либо ущерба для понимания физического существа вопроса.

Глава I

ФИЗИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ РАССМОТРЕНИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

В основе всех кинетических процессов химического характера лежит элементарный акт химического превращения. Каждый отдельный акт химической реакции заключается в изменении состояния реагирующих частиц под влиянием взаимодействия между ними. Процесс химического превращения в целом носит существенно квантовомеханический характер и не имеет классического аналога. Поэтому прежде чем рассматривать изменение состояния каких-либо частиц, необходимо остановиться на том, каким способом описывается состояние частицы или системы частиц в квантовой механике.

Как известно, состояние частицы (или системы частиц) в любой момент времени t в квантовой механике описывается ее волновой функцией $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t)$, причем квадрат модуля волновой функции $|\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t)|^2$ определяет плотность вероятности того, что в данный момент времени t частицы находятся в точках пространства $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$. Волновая функция подчиняется уравнению Шрёдингера

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t)}{\partial t} = H\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t), \quad (1.1)$$

где гамильтониан H имеет вид

$$H = T + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t). \quad (1.2)$$

Здесь T — кинетическая энергия частиц, $V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t)$ — потенциальная энергия системы в момент времени t .

Следует различать два типа возможных состояний частиц в квантовой механике: стационарные и нестационарные. Состояние является стационарным, если плотность вероятности $|\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t)|^2$ не зависит от времени. Если же $|\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t)|^2$ зависит от времени, то состояние нестационарным.

онарное, т. е. процесс кинетический. Необходимым условием того, что система находится в стационарном состоянии, является независимость потенциальной энергии от времени. Химические реакции обычно происходят между реагентами, которые в отсутствие взаимодействия между ними представляют собой устойчивые соединения, т. е. находятся в стационарных состояниях. В результате сближения реагентов на некоторое малое расстояние между ними возникает взаимодействие, которое действует в течение некоторого времени τ , пока частицы находятся вблизи друг от друга, и исчезает, когда реагенты или образовавшиеся продукты снова расходятся на большое расстояние. Таким образом, элементарный акт химической реакции, по существу, означает переход системы из начальных стационарных состояний, отвечающих реагентам, в конечные стационарные состояния, отвечающие продуктам реакции.

1.1. СТАЦИОНАРНЫЕ СОСТОЯНИЯ

Условие стационарности накладывает сильное ограничение на вид волновой функции системы. Нетрудно показать, что в стационарном состоянии

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t) = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} Et\right), \quad (1.3)$$

где не зависящая от времени часть волновой функции $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ является решением стационарного уравнения Шрёдингера

$$H\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (1.4)$$

а действительная постоянная E имеет смысл полной энергии системы. Как известно, решение уравнения (1.4) существует не при любых значениях энергии E , а лишь при определенном наборе значений $E_0, E_1, E_2, \dots, E_n, \dots$ (В зависимости от вида потенциального поля $V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$, в котором движутся частицы, этот набор может быть как дискретным, так и непрерывным). При этом каждому значению энергии E_n соответствует свое решение уравнения (1.4) $\psi_n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$, так что полная волновая функция системы, находящейся в n -м стационарном состоянии, имеет вид

$$\Psi_n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t) = \psi_n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_n t\right).$$

Индекс волновой функции и энергии n , нумерующий различные квантовые состояния системы, принято называть квантовым числом. Ниже приводятся несколько примеров движения частицы в различных потенциальных полях, которые окажутся полезными в дальнейшем.

1.1.1. Свободная частица

Волновая функция свободной частицы ($V(\mathbf{r}, t) \equiv 0$), движущейся со скоростью v и энергией $E = mv^2/2 = p^2/2m$ (где $p = m\mathbf{v}$ — импульс), имеет вид

$$\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}, t) = A e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}\mathbf{r} - E_{\mathbf{p}}t)}, \quad (1.5)$$

где A — произвольная постоянная; $\mathbf{p}\mathbf{r}$ — скалярное произведение двух векторов \mathbf{p} и \mathbf{r} : $\mathbf{p}\mathbf{r} = p_x x + p_y y + p_z z$. В формуле (1.5) компоненты импульса p_x, p_y и p_z , пробегающие непрерывный набор значений от $-\infty$ до $+\infty$, играют роль квантовых чисел, характеризующих различные возможные состояния свободной частицы.

Как следует из (1.5), волновая функция свободной частицы представляет бегущую волну.

Волновую функцию частицы, движущейся в противоположном направлении, можно получить заменой \mathbf{p} на $-\mathbf{p}$ в формуле (1.5):

$$\psi_{-\mathbf{p}}(\mathbf{r}, t) = A e^{-\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}\mathbf{r} + Et)}. \quad (1.5a)$$

1.1.2. Частица в потенциальном «ящике»

Рассмотрим случай, когда потенциальная энергия равна нулю в интервале x от 0 до a и равна величине V_0 вне этого интервала (рис. 1).

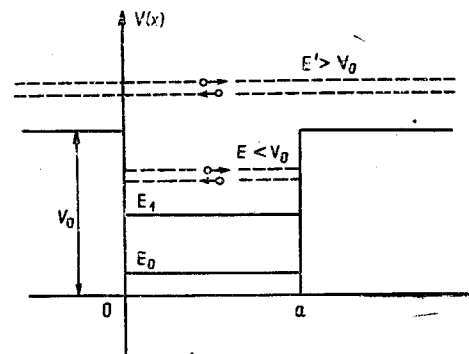


Рис. 1. Энергетические уровни для частицы в потенциальном «ящике»

Волновая функция частицы внутри «ящика» ($0 < x < a$), очевидно, должна представлять линейную комбинацию волновых функций (1.5) и (1.5a), каждая из которых описывает свободное движение частицы, соответственно, в положитель-

ном и отрицательном направлениях оси x :

$$\Psi(x, t) = \psi(x) e^{-\frac{i}{\hbar} Et} = e^{-\frac{i}{\hbar} Et} \left[A e^{\frac{i}{\hbar} \sqrt{2mE} \cdot x} + B e^{-\frac{i}{\hbar} \sqrt{2mE} \cdot x} \right], \quad (1.6)$$

где вместо импульса p подставлено значение $\pm \sqrt{2mE}$.

Далее для простоты сначала рассмотрим случай, когда потенциальный «ящик» имеет бесконечно высокие стенки ($V_0 \rightarrow \infty$), т. е. когда область вне «ящика» для частицы абсолютно недоступна. Это означает, что волновая функция $\psi(x)$ должна обращаться в нуль в точках $x=0$ и $x=a$. Из первого условия вытекает, что $A = -B$. Тогда $\psi(x)$ можно записать в виде

$$\psi(x) = A \left(e^{\frac{i}{\hbar} \sqrt{2mE} \cdot x} - e^{-\frac{i}{\hbar} \sqrt{2mE} \cdot x} \right) = B \sin \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \cdot x, \quad (1.6a)$$

где B — новая произвольная постоянная. Теперь используем второе условие: $\psi(a) = 0$. Так как синус обращается в нуль только тогда, когда аргумент равен $0, \pi, 2\pi, 3\pi, \dots$, т. е. когда аргумент равен $n\pi$, где n — любое целое число, включая нуль, то, согласно (1.6a), $\sqrt{2mE} \cdot \frac{a}{\hbar} = (n+1)\pi$, откуда

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} (n+1)^2, \quad n=0, 1, 2, 3, \dots \quad (1.7)$$

(значение $E=0$ следует исключить ввиду того, что при этом, согласно (1.6a), $\psi(x) \equiv 0$, что означает отсутствие частицы вообще: $|\psi(x)|^2 \equiv 0$). Таким образом, в отличие от случая свободной частицы для частицы в потенциальном «ящике» с бесконечно высокими стенками энергия может принимать лишь некоторый дискретный набор значений. При этом наименьшая возможная энергия, согласно (1.7), равна $E_0 = \pi^2 \hbar^2 / 2ma^2$ (она получается при $n=0$). Этому энергетическому уровню соответствует основное состояние, описываемое волновой функцией $\psi_0(x) = B_0 \sin \sqrt{2mE_0} \cdot \frac{x}{\hbar} = B_0 \sin \frac{\pi}{a} x$. Первое возбужденное состояние получается при $n=1$:

$$E_1 = \frac{2\pi^2 \hbar^2}{ma^2}; \quad \psi_1(x) = B_1 \sin \sqrt{2mE_1} \cdot \frac{x}{\hbar} = B_1 \sin \frac{2\pi x}{a}.$$

На рис. 1 показаны два первых энергетических уровня E_0 и E_1 (горизонтальные линии), а на рис. 2 — соответствующие волновые функции (без несущественного множителя B). В рассмотренном примере квантовое число n имеет простой геометрический смысл (см. рис. 2): оно показывает, сколько полувольт синусоиды умещается внутри «ящика», т. е. в интервале от 0 до a . Так, при квантовом числе, равном n , длина волны синусоиды $\psi_n(x)$ определяется условием $(n+1)\lambda/2 = a$, т. е. $\lambda_n = 2a/(n+1)$. Подставив $n+1 = 2a/\lambda_n$ в

формулу (1.7), получим, что между «кинетической» энергией частицы в «ящике» E_n и длиной волны волновой функции существует определенная связь:

$$E_n = \frac{2\pi^2 \hbar^2}{m\lambda_n^2} \quad \text{или} \quad \lambda_n = \frac{2\pi \hbar}{\sqrt{2mE_n}}. \quad (1.8)$$

Оказывается, что такая же связь между кинетической энергией и длиной волны существует и в более общем случае, когда потенциальная энергия $V(x)$ внутри ящика не равна нулю, а достаточно плавно изменяется от точки к точке:

$$\lambda_n(x) = \frac{2\pi \hbar}{\sqrt{2m[E_n - V(x)]}}. \quad (1.9)$$

Таким образом, волновая функция в этом случае будет представлять собой синусоиду с переменной длиной волны, у которой фаза (т. е. аргумент синуса) меняется неравномерно. Если потенциальная энергия меняется настолько плавно, что в некотором интервале от x до $x + \Delta x$ длина волны не успевает измениться и определяется локальным значением $\lambda_n(x)$, то изменение фазы синусоиды в этом интервале можно определить по формуле $\Delta \alpha_n = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m[E_n - V(x)]} \cdot \Delta x$, т. е. как для свободной частицы (см. (1.6a)). Тогда изменение фазы в конечном интервале, например от 0 до a , будет определяться интегралом $\frac{1}{\hbar} \int_0^a \sqrt{2m[E_n - V(x)]} \cdot dx$. Эта величина, очевидно, равняется $(n+1)\pi$ ($n=0, 1, 2, \dots$), так как волновая функция должна обратиться в нуль в точке $x=a$:

$$\frac{1}{\hbar} \int_0^a \sqrt{2m[E_n - V(x)]} \cdot dx = (n+1)\pi, \quad n=0, 1, 2, \dots \quad (1.10)$$

Эта формула представляет собой условие квантования Бора для частицы в потенциальном «ящике» и позволяет найти энергетический спектр. В частности, для рассмотренного выше случая ($V(x) \equiv 0$) из (1.10) получается формула (1.8).

Рассмотрим теперь, как ведет себя частица в классически недоступной области на примере потенциального «ящика»,

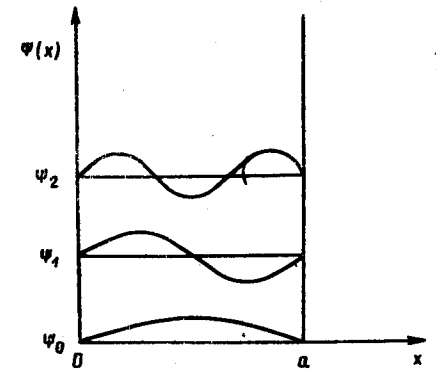


Рис. 2. Волновые функции, отвечающие трем нижним энергетическим уровням E_0, E_1, E_2 для частицы в потенциальном «ящике»

у которого величина V_0 имеет конечное значение (рис. 1). Классически недоступными для частицы являются области $x < 0$ и $x > a$ при условии, что $E < V_0$. Общее решение уравнения Шрёдингера в этих областях имеет вид, аналогичный (1.6), с той лишь разницей, что теперь импульс частицы не равен $\pm \sqrt{2mE}$, а является чисто мнимой величиной $\pm i \sqrt{2m(V_0 - E)}$:

$$\psi(x) = Ae^{-\frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(V_0 - E)} \cdot x} + Be^{\frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(V_0 - E)} \cdot x} \quad (1.11)$$

Очевидно, что волновая функция в области $x > a$ должна содержать только первый член ($B=0$), а в области $x < 0$ — только второй член ($A=0$), поскольку в противном случае вероятность найти частицу под барьером неограниченно возрастала бы при удалении вглубь, что физически бессмысленно. Таким образом, вероятность найти частицу в классически недоступной области экспоненциально убывает при увеличении расстояния. Нетрудно записать волновую функцию и для случая, когда потенциал плавно изменяется от точки к точке. Для этого, очевидно, в формуле (1.11) достаточно заменить «фазу»

$$\sqrt{2m(V_0 - E)} \cdot \frac{x}{\hbar} \text{ на интеграл } \frac{1}{\hbar} \int \sqrt{2m[V(x) - E]} dx.$$

Использованный выше подход носит название квазиклассического приближения и вполне корректен для достаточно гладких потенциалов $V(x)$. Основные выводы квазиклассического приближения для потенциала довольно произвольного вида (рис. 3) можно сформулировать следующим образом. Рассмотрим некоторое состояние частицы, характеризующееся энергией E . При классическом описании частица совершала бы колебательное движение между классическими точками возврата a и b (рис. 3). Однако согласно квантовой

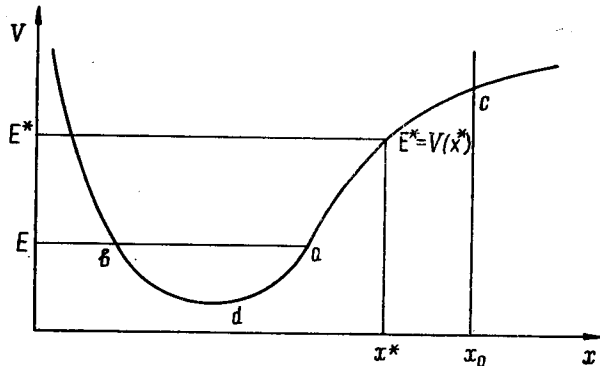


Рис. 3. Потенциальная энергия частицы (одномерный случай)

механике, частица может просочиться «туннельно» и в подбарьерную классически недоступную область ($x < b$ и $x > a$), причем волновая функция в этой области имеет вид:

$$\psi(x) = A \exp \left[-\frac{1}{\hbar} \int_{a(E)}^x \sqrt{2m(V(x) - E)} dx \right], \quad x > a, \quad (1.12)$$

$$\psi(x) = B \exp \left[-\frac{1}{\hbar} \int_x^{b(E)} \sqrt{2m(V(x) - E)} dx \right], \quad x < b.$$

Внутри классически доступной области волновая функция осциллирует по синусоидальному закону*:

$$\psi(x) = C \sin \left(\frac{1}{\hbar} \int_{b(E)}^x \sqrt{2m(E - V(x))} dx + \frac{\pi}{4} \right), \quad b < x < a. \quad (1.13)$$

Наличие постоянной фазы $\pi/4$ в этой формуле есть следствие более тонкого математического анализа, чем тот, который мы привели выше, и физически связано с тем, что в отличие от потенциала, изображенного на рис. 1, с бесконечно высокими стенками для более гладких потенциалов (рис. 3) волновая функция уже не обращается в нуль в точках поворота a и b . Более общим оказывается условие гладкого смыкания волновых функций слева и справа от точек поворота. Это обстоятельство приводит также к некоторой модификации условия квантования Бора, которое теперь принимает вид

$$\frac{1}{\hbar} \int_{b_n}^{a_n} \sqrt{2m[E_n - V(x)]} dx = \pi(n + 1/2), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (1.14)$$

1.1.3. Гармонический осциллятор

Рассмотрим линейный осциллятор, для которого потенциальная энергия имеет вид $V(x) = \frac{1}{2} m \omega^2 x^2$, где m — масса, а ω — собственная частота колебаний частицы. Уравнение Шрёдингера для гармонического осциллятора можно записать в виде

$$\frac{1}{2} \hbar \omega \left(q^2 - \frac{d^2}{dq^2} \right) \psi(q) = E \psi(q), \quad (1.15)$$

где $q = x \cdot \sqrt{m\omega/\hbar}$. Решение этого уравнения дает следующий набор волновых функций и энергетических уровней [1]:

$$E_n = \hbar \omega (n + 1/2), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (1.15a)$$

* Как показывает точный расчет, величины A , B и C слабо зависят от x .

$$\psi_n(q) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2^n \cdot n!}} e^{-\frac{q^2}{2}} \cdot H_n(q), \quad (1.156)$$

где $H_n(q)$ — полиномы Эрмита. Таким образом, энергия основного состояния ($n=0$) равна $E_0 = (1/2)\hbar\omega$, а последующие уровни расположены эквидистантно и отстоят друг от друга на $\hbar\omega$. Следует отметить интересный факт, что энергетический спектр, найденный из условия квантования Бора (т. е. квазиклассическим методом), для гармонического осциллятора совпадает с точным, вычисленным с помощью уравнения Шрёдингера.

1.2. МОЛЕКУЛЫ

Описание стационарных состояний атомов и молекул, которые могут выступать в качестве реагентов в тех или иных химических реакциях, является значительно более трудным, чем описание состояния одной частицы, движущейся в заданном потенциальном поле. В случае атомов точное аналитическое решение уравнения Шрёдингера, дающее энергетический спектр электронов ϵ_n и их волновые функции φ_n , имеется лишь для атома водорода. Для многоэлектронных атомов в настоящее время существуют лишь приближенные методы расчета, идея которых сводится к замене межэлектронного взаимодействия некоторым эффективным внешним потенциалом, действующим наряду с кулоновским потенциалом ядра на каждый электрон. В этом приближении все электроны можно считать как бы движущимися независимо.

1.2.1. Приближение Борна — Оппенгеймера

Еще более сложной задачей является решение уравнения Шрёдингера для молекул, поскольку, помимо описания состояния многих электронов, здесь необходимо также описывать и состояние ядер, взаимодействующих с электронами и друг с другом. Обстоятельством, несколько облегчающим решение этой задачи, является сильное различие в скоростях движения ядер и электронов. В случае молекул это различие связано с большой разницей в массах электронов и ядер. Последнее позволяет использовать для описания состояния таких систем метод, обычно называемый приближением Борна—Оппенгеймера, который впервые был разработан для молекул (другое название этого метода — адиабатическая теория возмущений). Для того чтобы пояснить физический смысл метода, рассмотрим опять поведение частицы в потенциальном «ящике» с бесконечно высокими стенками, но введем дополнительное условие: будем считать, что существует внешняя сила, которая периодически меняет раз-

мер «ящика» (т. е. величину a на рис. 1), например, по закону $a = a_0 + a_1 \sin \omega t$ (очевидно, $a_1 < a_0$, чтобы выполнялось условие $a > 0$). Здесь ω — циклическая частота, связанная с периодом движения стенки T соотношением $\omega = 2\pi/T$. Решение (1.6а), (1.7), приведенное выше, в этом случае, строго говоря, уже не справедливо. Более того, теперь задача является нестационарной, так как потенциальная энергия зависит от времени. Поэтому вместо стационарного уравнения Шрёдингера (1.4) следует решать уравнение (1.1). Однако ниже будет показано, что если скорость изменения размера «ящика» a очень мала по сравнению со скоростью движения частицы (т. е. если мала частота ω и, соответственно, велик период изменения T), формулы (1.6а)—(1.7) приближенно остаются справедливыми. Для этого рассмотрим поведение частицы за время от t до $t + \Delta t$, где интервал времени Δt значительно меньше, чем период T ($\Delta t \ll T$), так что за это время размер «ящика» $a(t)$ остается практически неизменным. Предположим теперь, что за время Δt частица успеет многократно «пробегать» туда и обратно в «ящике». Это возможно, если характерное время τ , за которое частица «пробегают» расстояние a , много меньше, чем период движения стенки T . Итак, если $\tau \ll T$, то за время Δt ($\tau \ll \Delta t \ll T$) частица окажется в квазистационарном состоянии, так как за рассматриваемый интервал времени Δt размер «ящика» (а поэтому и потенциальная энергия) практически не меняется. Следовательно, если к моменту времени t частица находилась на уровне E_n , то естественно, что в дальнейшем она будет оставаться на этом же уровне, хотя ее энергия будет меняться во времени по закону (см. (1.7))

$$E_n(t) = \pi^2 n^2 (n+1)^2 / 2m (a_0 + a_1 \sin \omega t)^2. \quad (1.16)$$

Другими словами можно сказать, что частица успевает адиабатически «подстраиваться» под медленное изменение внешних условий (размер «ящика»), не меняя своего квантового состояния, точнее квантового числа n . Последняя оговорка очень существенна, так как в зависимости от времени меняются и энергия E_n , и волновая функция, которая, очевидно, должна быть записана в виде (см. (1.6)—(1.6а))

$$\psi_n(x, t) = B \cdot \sin\left(\sqrt{2mE_n} \cdot \frac{x}{\hbar}\right) \cdot \exp\left\{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t E_n(t) dt\right\}. \quad (1.17)$$

В последнем множителе в (1.17) интеграл имеет такое же происхождение, как и в формуле (1.13), т. е. связан с неравномерностью изменения фазы (но не в пространстве, а во времени).

Теперь остается лишь уточнить критерий адиабатичности, т. е. оценить время τ . Если в качестве τ принять время, за

которое частица дважды «пробегаёт» от одной до другой стенки ящика, то, вводя характерную скорость движения частицы $v = \sqrt{2E_0/m} = \pi\hbar/ma$, можно оценить «частоту» колебания частицы ω_p по формуле

$$\omega_p = \frac{2\pi}{\tau} = \frac{\pi v}{a} = \frac{\pi^2 \hbar}{ma^2} = \frac{2E_0}{\hbar} = \frac{6\Delta E}{\hbar},$$

где $\Delta E = E_1 - E_0$ — энергия перехода с основного уровня E_0 на первый возбужденный уровень E_1 . Критерий применимости приближения Борна—Оппенгеймера при этом можно записать в виде

$$\omega \ll \omega_p \text{ или } \hbar\omega \ll \Delta E. \quad (1.18)$$

При нарушении критерия адиабатичности, когда, например, частота внешнего поля ω сравнима с собственной частотой частицы ω_p , возникает резонанс, и частица с весьма большой вероятностью переходит с одного уровня на другой. В этом нетрудно также убедиться, если внешнее поле, колеблющее стенку «ящика», рассматривать как квантовый осциллятор, который может отдавать частице энергию лишь квантами энергии $\hbar\omega$. Очевидно, что пока $\hbar\omega \ll \Delta E$, частица не будет возбуждаться с уровня E_0 на уровень E_1 .

Известно, что при поглощении света в видимой и УФ-областях спектра происходит возбуждение электронов в молекулах, в то время как колебательное движение ядер возбуждается лишь в ближней ИК-области. Это означает, что характерные частоты движения электронов в молекулах примерно в сто раз превосходят частоты колебаний ядер, в связи с чем для описания состояний молекулы можно использовать приближение Борна—Оппенгеймера. Первый этап приближения для молекулы состоит в отыскании стационарных состояний взаимодействующих между собой электронов, движущихся в кулоновском поле ядер, положения которых строго фиксированы в определенных (но произвольных) точках пространства R_1, R_2, \dots, R_M :

$$H_e \phi_l(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_L; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M) = \epsilon_l(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M) \phi_l(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_L; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M), \quad (1.19)$$

где $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_L$ — координаты всех L -электронов молекулы; гамильтониан электронов H_e содержит сумму операторов кинетической энергии всех электронов T_e , потенциальную энергию кулоновского взаимодействия электронов между собой и с ядрами. Таким образом, H_e получается из гамильтониана всей молекулы H , если из последнего исключить оператор кинетической энергии всех ядер T_n (на первом этапе приближения Борна—Оппенгеймера ядра считаются покоящимися) и потенциальную энергию кулоновского взаимодействия

между ядрами $V_n(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M)$. Электронные квантовые числа l нумеруют различные состояния электронов в молекуле. Поясним смысл обозначений аргументов в электронной волновой функции ϕ_l и электронной энергии ϵ_l в формуле (1.19). Поскольку при определении квантового состояния электронов ядра считаются покоящимися, а электроны движущимися вокруг них, координаты ядер играют роль внешних параметров, которые определяют величину поля, действующего на электроны, в то время как координаты электронов описывают положение как раз тех движущихся частиц, состояние которых требуется найти. Поэтому при написании формулы (1.19) координаты ядер отделены от динамических переменных — координат электронов — точкой с запятой. Для дальнейшего существенно, что разным конфигурациям ядер соответствуют разные энергии электронов, т. е. ϵ_l зависит от $\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M$. Другими словами, при очень медленном изменении координат ядер меняется как плотность распределения электронов $|\phi_l|^2$, так и энергия электронной подсистемы ϵ_l при неизменном квантовом состоянии, т. е. при неизменном квантовом числе l .

Второй этап приближения Борна—Оппенгеймера состоит в определении полной энергии молекулы и состояния ядер. При этом роль оператора полной энергии молекулы играет гамильтониан

$$H_l = T_n + V_n(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M) + \epsilon_l(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M). \quad (1.20)$$

Гамильтониан (1.20), помимо кинетической энергии ядер T_n и энергии кулоновского взаимодействия ядер между собой V_n , которые были опущены при отыскании состояния электронов, содержит также полную энергию электронов $\epsilon_l(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M)$. Величина

$$U_l(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M) = V_n(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M) + \epsilon_l(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M). \quad (1.21)$$

в формуле (1.20) играет роль потенциальной энергии ядер. В дальнейшем будем называть ее электронным термом молекулы, или поверхностью потенциальной энергии молекулы. Если первый член в правой части формулы (1.20) имеет простой смысл, то второй требует некоторого пояснения. Поскольку U_l есть полная потенциальная энергия ядер, то ϵ_l можно интерпретировать как эффективную потенциальную энергию взаимодействия ядер с электронами, смысл которой состоит в следующем. Согласно приближению Борна—Оппенгеймера, прежде чем произойдет заметное изменение конфигурации ядер, электроны успевают многократно «пробежать» по своим орбитам, поэтому «с точки зрения» ядер электроны воспринимаются как некоторое размазанное облако, плотность которого определяется выражением $|\phi_l(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_L; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M)|^2$. Таким образом, истинное взаимо-

действие между электронами и ядрами, определяемое законом Кулона для точечных зарядов, заменяется взаимодействием точечных ядер с размазанным электронным облаком. Согласно (1.19), в это эффективное взаимодействие дают вклад также средняя кинетическая энергия электронов и средняя потенциальная энергия взаимодействия электронов между собой, которые, естественно, зависят от конфигурации ядер. Важно заметить, что форма поверхности потенциальной энергии U_l существенно зависит от квантового состояния электронов (т. е. от квантового числа l). Физически это связано, в частности, с тем, что при изменении l меняется плотность электронного облака $|\varphi_l|^2$.

Для определения энергии всей молекулы E и волновых функций ядер $\chi(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M)$ необходимо решить уравнение Шрёдингера

$$H_l \chi_{ln}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M) = E_{ln} \chi_{ln}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M). \quad (1.22)$$

Заметим, что в отличие от энергии и волновых функций электронной подсистемы, которые зависели только от одного индекса — квантового числа l , волновые функции ядер и энергия всей молекулы зависят от двух индексов: l и n . Индекс l отражает то обстоятельство, что в зависимости от состояния электронной подсистемы изменяется форма потенциальной энергии U_l ядер. Второй индекс n связан с тем, что, как было показано выше на ряде примеров, при движении частицы (или системы частиц — в данном случае ядер) в некотором потенциале ее энергия может принимать целый набор значений, каждому из которых соответствует своя волновая функция.

Таким образом, формальная схема квантовомеханического расчета состояния молекул в приближении Борна—Оппенгеймера состоит в следующем:

1) сначала следует решить электронную задачу, т. е. уравнение (1.19), и найти волновые функции φ_l и энергии ϵ_l электронов;

2) затем, рассматривая электронные термы (1.21) U_l как различные потенциальные поля, в которых движутся ядра, нужно решить уравнение (1.22) и найти энергетические уровни молекулы E_{ln} и волновые функции ядер χ_{ln} .

Полная волновая функция всей молекулы при этом имеет вид

$$\Psi_{ln}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_L, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M) = \varphi_l(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_L; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M) \cdot \chi_{ln}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M). \quad (1.23)$$

Рассмотрим кратко вопрос о том, когда может нарушаться приближение Борна—Оппенгеймера. Согласно условию (1.18), диабатическое приближение нарушается при таких конфигу-

рациях ядер $\mathbf{R}_1^*, \mathbf{R}_2^*, \dots, \mathbf{R}_M^*$, когда какие-либо два электронных терма молекулы U_l и $U_{l'}$ сближаются настолько, что расстояние между ними $|\epsilon_l(\mathbf{R}_1^*, \mathbf{R}_2^*, \dots, \mathbf{R}_M^*) - \epsilon_{l'}(\mathbf{R}_1^*, \mathbf{R}_2^*, \dots, \mathbf{R}_M^*)|$ становится порядка или меньше энергии колебательного кванта ядер $\hbar\omega_{я}$. При прохождении системой такой критической конфигурации ядер $(\mathbf{R}_1^*, \mathbf{R}_2^*, \dots, \mathbf{R}_M^*)$ могут происходить неадиабатические «перебросы» электронной подсистемы между квантовыми состояниями l и l' . Как мы увидим в дальнейшем, такие перебросы имеют очень большое значение в кинетике химических реакций. Что касается стационарных состояний молекул, как показывает строгий квантовомеханический расчет [1], вблизи конфигураций $(\mathbf{R}_1^*, \mathbf{R}_2^*, \dots, \mathbf{R}_M^*)$ вместо волновых функций (1.23) следует пользоваться определенными линейными комбинациями, составленными из функций φ_l и χ_{ln} , что эквивалентно введению в уравнение (1.22) некоторого оператора «неадиабатичности», учитывающего «перебросы» в электронной подсистеме.

1.2.2. Ион H_2^+

Проиллюстрируем эту схему на примере простейшей молекулы — иона H_2^+ , содержащего два протона и один электрон. Для определения энергии электрона ϵ как функции расстояния между протонами R , прежде всего, заметим, что при удалении ядер на бесконечное расстояние ($R \rightarrow \infty$) электрон будет находиться либо у одного, либо у другого протона. Поэтому при $R \rightarrow \infty$ электронный спектр иона H_2^+ будет таким же, как у атома водорода. Предположим, что при $R \rightarrow \infty$ электрон находился у первого протона (который будем считать помещенным в начало координат) в основном (невозбужденном) состоянии с энергией ϵ_0 и волновой функцией $\varphi_0(\mathbf{r})$, и будем постепенно сближать ядра (т. е. уменьшать R). Взаимодействие электрона со вторым протоном будет при этом приводить к двум эффектам. Во-первых, электронное облако, оставаясь локализованным на первом протоне, будет взаимодействовать со вторым протоном (притягиваться к нему), что приведет к снижению энергии электрона ϵ_0 на величину типа кулоновской энергии

$$V_{11}(R) = \int |\varphi_0(\mathbf{r})|^2 \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} d\mathbf{r}.$$

Во-вторых, при сближении ядер на достаточно малое расстояние будет происходить перераспределение электронного облака между двумя протонами. Для того чтобы количественно учесть этот эффект, следует отметить, что в стационарном состоянии волновая функция электрона, движущегося в поле двух протонов, должна быть похожа на линейную

комбинацию, составленную из волновых функций $\varphi_0(\mathbf{r})$ и $\varphi_0(\mathbf{r}-\mathbf{R})$:

$$\varphi(\mathbf{r}) = c_1\varphi_0(\mathbf{r}) + c_2\varphi_0(\mathbf{r}-\mathbf{R}),$$

где $\varphi_0(\mathbf{r}-\mathbf{R})$ — волновая функция основного состояния электрона на втором протоне, а $|c_1|^2$ и $|c_2|^2$ определяют вероятность нахождения электрона у первого или у второго протонов соответственно. Из соображений симметрии очевидно, что в стационарном состоянии $|c_1|^2 = |c_2|^2$. Этому условию удовлетворяют c_1 и c_2 , связанные соотношением $c_1 = \pm c_2$. Следовательно, в качестве приближенных волновых функций электрона можно выбрать $\varphi_+(\mathbf{r}) = c_1[\varphi_0(\mathbf{r}) + \varphi_0(\mathbf{r}-\mathbf{R})]$ и $\varphi_-(\mathbf{r}) = c_1[\varphi_0(\mathbf{r}) - \varphi_0(\mathbf{r}-\mathbf{R})]$ (индексы + и - у волновой функции имеют смысл электронных квантовых чисел l). Как следует из вида волновых функций φ_+ и φ_- , распределение электронной плотности в пространстве, отвечающее этим функциям, является существенно различным. В состоянии, описываемом волновой функцией φ_+ , электрон с большей вероятностью находится в области между протонами, чем в состоянии φ_- . В последнем волновая функция, а следовательно, и плотность электронного «облака» посередине между протонами строго обращаются в нуль. Из простых электростатических соображений следует, что отрицательный заряд электронного «облака», сконцентрированный между двумя положительными зарядами протонов, будет понижать энергию системы, стабилизируя ион H_2^+ , в то время как в состоянии φ_- , когда электронная плотность между протонами заметно снижена, одноименно заряженные ядра будут расталкиваться, приводя к распаду молекулы H_2^+ . В результате в состоянии φ_+ энергия электрона будет понижаться на величину

$$V_{12} = \int \varphi_0(\mathbf{r}-\mathbf{R}) \frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}|} \varphi_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r},$$

называемую обменным интегралом, а в состоянии φ_- энергия электрона будет повышаться на эту же величину V_{12} . Приведенные выше качественные соображения непосредственно подтверждаются строгим квантовомеханическим расчетом электронных термов $U_+(R)$ и $U_-(R)$, которые получают добавлением кулоновского взаимодействия ядер к электронным энергиям $\epsilon_+(\mathbf{r})$ и $\epsilon_-(\mathbf{r})$ (рис. 4). Как видно из рис. 4, терм $U_+(R)$, соответствующий электронной волновой функции $\varphi_+(\mathbf{r})$, действительно описывает стабильное состояние молекулы H_2^+ с равновесным межъядерным расстоянием R_0 , в то время как состояние φ_- не приводит к образованию стабильной молекулы. Качественные соображения, аналогичные изложенным выше, показывают, что при сближении протона и атома водорода, находящегося в первом воз-

бужденном электронном состоянии ϵ_1 , возникает еще два электронных терма. Повторяя эту процедуру с другими возбужденными состояниями атома водорода с энергиями $\epsilon_2, \epsilon_3, \dots$, можно получить целый набор различных электронных термов молекулы H_2^+ .

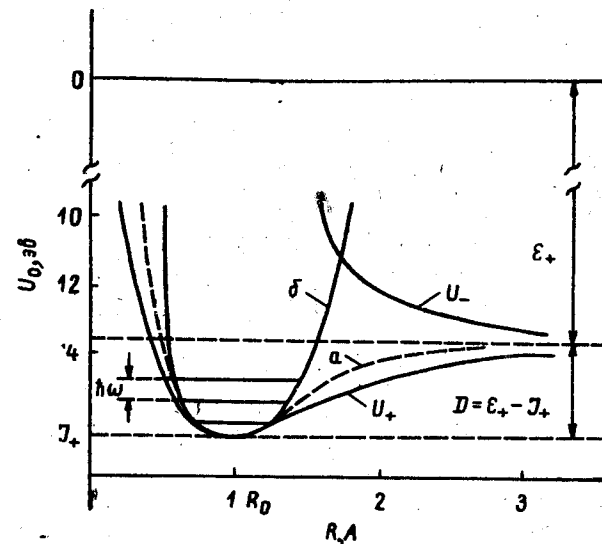


Рис. 4. Электронные термы иона H_2^+ :

U_+, U_- — электронные термы основного и первого возбужденного состояний, найденные точным расчетом; a — аппроксимация терма потенциалом Морзе; b — аппроксимация параболическим потенциалом

Для отыскания состояния ядер в молекуле H_2^+ , находящейся, скажем, в самом низшем (невозбужденном) электронном состоянии, следует решить уравнение Шрёдингера

$$[T_{\text{я}} + U_+(R)] \chi_{+n}(R) = E_{+n} \chi_{+n}(R), \quad (1.24)$$

где $T_{\text{я}}$ — оператор кинетической энергии [относительного движения протонов. Для нахождения основного и слабо возбужденных колебательных состояний оказывается вполне достаточно аппроксимировать потенциальную кривую $U_+(R)$ вблизи ее точки минимума R_0 параболой $U_+(R) \approx I_+ + \frac{1}{2} K_+ (R - R_0)^2$ где $I_+ = U_+(R_0)$ — значение потенциальной энергии в [точке минимума, а $K_+ = d^2U_+/dR^2|_{R=R_0}$ играет роль силовой константы. Легко видеть, что в этом случае $U_+(R)$ с точностью до константы I_+ и $K_+ = m\omega_+^2$ совпадает с потенциалом гармонического осциллятора. Поэтому для волновых функций справедлива формула (1.156), а энергетический спектр определяет

ся выражением

$$E_{+n} = I_+ + \hbar\omega_+ (n + 1/2), \quad n = 0, 1, \dots, \quad (1.25)$$

где константа I_+ учитывает начало отсчета энергии.

В тех случаях, когда существенно поведение ядер вдали от точки минимума потенциальной энергии R_0 , где $U_+(R)$ уже не описывается параболой (рис. 4), используются более сложные аппроксимации. Например, $U_+(R)$ можно аппроксимировать потенциалом Морзе (см. кривую a на рис. 4):

$$U_+(R) \approx (\epsilon_+ - D_+) + D_+ \left[1 - e^{-\gamma_+^2 (R - R_0)^2} \right]^2, \quad \gamma_+ = \frac{m\omega_+^2}{2D_+}, \quad (1.26)$$

где ϵ_+ — электронная энергия при бесконечном удалении ядер, D_+ — энергия диссоциации молекулы, находящейся в невозбужденном электронном состоянии, m — приведенная масса ядер двухатомной молекулы, связанная с массами первого и второго ядра M_1 и M_2 соотношением $\frac{1}{m} = \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}$ (для молекулы H_2^+ приведенная масса равна половине массы протона). Для потенциала Морзе известно точное аналитическое решение как для спектра, так и для волновых функций. В частности, спектр имеет вид [1]

$$E_{+n} = I_+ + \hbar\omega_+ \left(n + \frac{1}{2} \right) - \frac{\hbar^2\omega_+^2}{4D_+} \left(n + \frac{1}{2} \right)^2, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (1.27)$$

Последнее слагаемое в (1.27) дает поправку на ангармоничность потенциала Морзе (ср. с (1.25)) и существенно лишь для сильно возбужденных колебательных состояний (когда $n \geq 4D_+/\hbar\omega_+$).

1.2.3. Многоатомные молекулы

Переходя к рассмотрению некоторых основных свойств многоатомных молекул, прежде всего, заметим, что свободная молекула в газовой фазе характеризуется тремя видами движения: 1) свободным поступательным движением молекулы как целого, имеющим три степени свободы; 2) вращательным движением молекулы как целого, имеющим в общем случае также три степени свободы; 3) внутримолекулярными колебаниями, на которые приходятся остальные $3N - 6$ степеней свободы, где N — число атомов в молекуле. Поскольку энергия электронов практически не зависит от поступательного и вращательного движений ядер, ясно, что электронные термы U_i будут функциями лишь от некоторых внутримолекулярных координат Q_1, Q_2, \dots, Q_M , число которых M равно $3N - 6$ и которые определяют относительную конфигурацию ядер молекулы. Предположим, что состояние электронов в молекуле найдено и известны электронные термы

$U_i(Q_1, \dots, Q_M)$. Поскольку потенциальная энергия стабильной молекулы имеет минимум при некоторой конфигурации $\{Q_{10}', \dots, Q_{M0}'\}$, то можно использовать гармоническое приближение и аппроксимировать терм $U_i(Q_1, \dots, Q_M)$ вблизи его точки минимума многомерным параболоидом:

$$U_i = I_i + \frac{1}{2} \sum_{k,m=1}^M K'_{k,m} (Q_k - Q'_{k0}) (Q_m - Q'_{m0}), \quad (1.28)$$

где I_i — значение потенциальной энергии в точке минимума, $K'_{km} = \partial^2 U_i / \partial Q_k \partial Q_m |_{Q=Q_0'}$ — константы, характеризующие форму поверхности потенциальной энергии U_i . Для иллюстрации на рис. 5 приведен терм U_i в гармоническом приближении для молекулы с двумя колебательными степенями свободы (например, для линейной трехатомной молекулы).

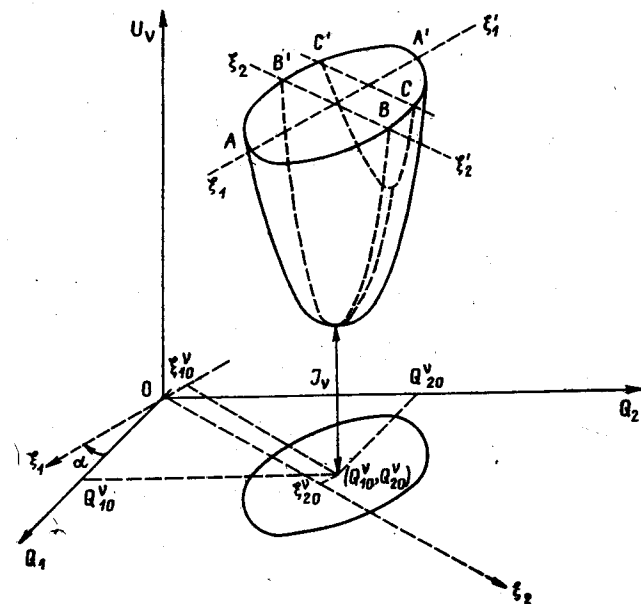


Рис. 5. Потенциальная энергия системы двух гармонических осцилляторов:

$\xi_1 \xi_1'$ и $\xi_2 \xi_2'$ — главные оси параболоида

Для количественного описания внутримолекулярных колебаний вместо координат $\{Q_1, \dots, Q_M\}$ оказывается более удобным использовать другие координаты, называемые нормальными координатами, физический смысл которых удобно пояснить для двухмерного случая на рис. 5, где пунктирными прямыми $\xi_1 \xi_1'$ и $\xi_2 \xi_2'$ указаны так называемые главные оси параболоида, которые определяют максимальный $(\xi_1 \xi_1')$ и

минимальный ($\xi_2 \xi_2'$) поперечник параболоида в каждом горизонтальном сечении. Нетрудно видеть, что в координатах ξ_1, ξ_2 потенциальная энергия системы в произвольной точке c может быть записана в виде

$$U_l = I_l + \frac{1}{2} K_1^l (\xi_{1c} - \xi_{10})^2 + \frac{1}{2} K_2^l (\xi_{2c} - \xi_{20})^2, \quad (1.29)$$

где ξ_{k0} — координаты точки минимума в новой системе координат, а K_k^l — некоторые новые постоянные. Обычно принято вместо координат ξ_k пользоваться безразмерными нормальными координатами $q_k^l = \xi_k (K_k^l / \hbar \omega_k^l)^{1/2}$, где ω_k^l — частота колебаний вдоль оси ξ_k . При таком выборе переменных гамильтониан для ядер (см. (1.22)) принимает простой вид:

$$H_l = I_l + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^M \hbar \omega_k^l \left[(q_k^l - q_{k0}^l)^2 - \frac{\partial^2}{\partial q_k^2} \right]. \quad (1.30)$$

Таким образом, в гармоническом приближении молекулу, находящуюся в l -м электронном состоянии, можно рассматривать как набор осцилляторов, колеблющихся с частотами ω_k^l , и ее энергетический спектр можно записать в виде

$$E_{l, n_1, n_2, \dots, n_M} = I_l + \sum_{k=1}^M \hbar \omega_k^l (n_k + 1/2) \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (1.31)$$

1.3. ВЕРОЯТНОСТЬ ПЕРЕХОДА

При рассмотрении кинетических процессов в квантовой механике, которые связаны с переходами между различными стационарными состояниями системы, необходимо решать нестационарное уравнение Шрёдингера (1.1). В этом параграфе мы рассмотрим несколько различных примеров такого типа.

1.3.1. Прохождение частицы сквозь потенциальный барьер

Строгая физическая формулировка рассматриваемой задачи состоит в следующем. На некотором участке пространства, скажем в интервале $c < x < d$, существует потенциальный барьер $V(x)$, а вне этого интервала потенциальная энергия частицы равна нулю. Слева от барьера в какой-то момент времени t_0 источник испускает частицу, которая начинает двигаться к барьеру $V(x)$. На этом этапе на частицу не действуют никакие внешние силы, однако ее волновую функцию нельзя представить в виде

$$\psi_p^0(x, t) = A e^{\frac{i}{\hbar}(px - E_p t)},$$

как это было записано для свободной частицы (см. (1.5)), ввиду того, что ψ_p^0 описывает полностью делокализованное в пространстве (от $-\infty$ до $+\infty$) состояние частицы, в то время как любой реальный источник создает частицу, локализованную в некоторой конечной области пространства. Фактически это означает, что в качестве волновой функции набегающей на барьер частицы можно использовать

$$\psi_p(x, t) = G(x - vt) \psi_p^0(x, t) = G(x - vt) \cdot A \cdot e^{\frac{i}{\hbar}(px - E_p t)},$$

где модулирующая плоскую волну $\psi_p^0(x, t)$ функция $G(x - vt)$ практически равна нулю вне некоторого интервала l , а внутри этого интервала она равна единице. В отличие от $\psi_p^0(x, t)$ функции типа $\psi_p(x, t)$ принято называть волновыми пакетами. Вид функции $G(x)$, т. е. форма волнового пакета, определяется свойствами источника, в частности степенью монохроматичности создаваемого им пучка. Если разброс импульса частиц равен Δp , то согласно соотношению Гейзенберга [1] ширина пакета l будет порядка $\hbar / \Delta p$. Физически очевидно, что если длина волны частицы $\lambda = 2\pi \hbar / p$ значительно меньше, чем ширина пакета l , т. е. $l \gg \lambda$ или $p \gg \Delta p$, то частицу практически можно считать «свободной». Рассмотрим теперь процесс после момента времени t_1 , когда волновой пакет дойдет до барьера. В течение интервала времени $\tau_e = l/v$ частица будет взаимодействовать с внешним полем $V(x)$. На языке квантовой механики это означает, что пакет начнет частично отражаться, а частично проходить через потенциальный барьер. Вероятность отражения (R) или прохождения (D) частицы, очевидно, практически не зависит от формы переднего и заднего фронтов пакета, если пакет является достаточно широким по сравнению с длиной волны частицы ($l \gg \lambda$) и шириной барьера ($l \gg d - c$). Что касается большого интервала времени (порядка $\tau_e = l/v \rightarrow \infty$), когда передние фронты отраженной и прошедшей через барьер волн, а также задний фронт падающей волны находятся достаточно далеко от барьера, задача становится фактически стационарной, причем левее барьера

$$\psi(x) = A e^{\frac{i}{\hbar} px} + B e^{-\frac{i}{\hbar} px}, \quad x \ll c \quad (x \rightarrow -\infty), \quad (1.32)$$

а правее барьера

$$\psi(x) = C e^{\frac{i}{\hbar} px}, \quad x \gg d \quad (x \rightarrow +\infty). \quad (1.32a)$$

Первый член в (1.32) соответствует падающей волне, второй член — отраженной волне. В формуле (1.32a), естественно, присутствует только прошедшая волна. В области, где дей-

вует внешнее поле $V(x)$, в силу квазистационарности задачи, необходимо решать уравнение $H\psi = E\psi$, где $E = p^2/2m$. Следует подчеркнуть, что хотя формально решается стационарное уравнение Шрёдингера, задача существенно отличается математически (и физически) от расчета обычных стационарных систем, так как ищется не любое решение $H\psi = E\psi$, а лишь то решение, которое удовлетворяет асимптотическим граничным условиям (1.32) и (1.32а) при $x \rightarrow \pm \infty$. Найдя такое решение и определив коэффициенты A , B и C , для вероятности прохождения через барьер получим $D = |C|^2/|A|^2$, а для вероятности отражения $R = |B|^2/|A|^2 = 1 - D$. В квазиклассическом приближении, согласно формуле (1.12), отношение $|C|^2/|A|^2$, т. е. квадрат уменьшения амплитуды падающей волны, равно

$$D(E) = \exp \left[-\frac{2}{\hbar} \int_a^b \sqrt{2m[V(x) - EI]} dx \right]. \quad (1.33)$$

Эта формула называется формулой Гамова для вероятности прохождения через потенциальный барьер $V(x)$. Очевидно, в квазиклассическом приближении $D(E) = 1$ при $E > V_0$.

Выясним теперь, как зависит вероятность прохождения D от энергии частицы E и каков масштаб энергии, на котором существенно меняется $D(E)$. Для этого, пока чисто формально, рассмотрим потенциал $U(x) = -V(x)$, который получается зеркальным отражением $V(x)$ относительно оси x (пунктирная кривая на рис. 6). Запишем условие квантования Бора для

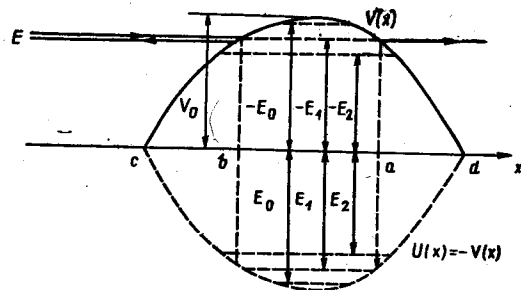


Рис. 6. Прохождение частицы сквозь потенциальный барьер

этого потенциала, предварительно умножив уравнение (1.14) на два:

$$\begin{aligned} & \frac{2}{\hbar} \int_b^a \sqrt{2m[E_n - U(x)]} dx = \\ & = \frac{2}{\hbar} \int_b^a \sqrt{2m[E_n + V(x)]} dx = 2\pi(n + 1/2). \end{aligned} \quad (1.34)$$

При сравнении (1.33) с (1.34) видно, что если в (1.33) принять $E = -E_n$ то

$$D(-E_n) = e^{-2\pi(n+1/2)} \quad (1.35)$$

(напомним, что $E_n < 0$, а $E = -E_n > 0$). Таким образом, при повышении энергии частицы на величину порядка расстояния между энергетическими уровнями в потенциальной яме $-V(x)$ (т. е. в «перевернутом» барьере) $\Delta E = E_n - E_{n-1}$ вероятность прохождения D увеличивается в $D(E_n)/D(E_{n-1}) = e^{-2\pi}$ раз (т. е. приблизительно в 500 раз). Следовательно, характерным масштабом изменения D как функции от E является величина порядка расстояния между уровнями в «перевернутой» яме ΔE .

1.3.2. Переходы между связанными состояниями

Переходы между стационарными состояниями, в которых частицы движутся в ограниченной области пространства и обладают дискретным спектром, имеют другой характер.

Рассмотрим для примера переход между двумя состояниями частицы с энергиями ϵ_n и ϵ_m , отвечающими движению частицы в одной или в разных потенциальных «ямах». При этом будем считать, что влиянием остальных состояний можно пренебречь (так называемое, двухуровневое приближение). Пусть в момент $t=0$ система находилась в состоянии φ_m с энергией ϵ_m и было включено возмущение, зависящее от времени по периодическому закону с частотой ω

$$V(x, t) = V(x)(e^{-i\omega t} + e^{i\omega t}) = 2V(x) \cos \omega t,$$

где $V(x)$ — не зависящая от времени часть оператора возмущения. Решение нестационарного уравнения Шрёдингера можно представить в виде линейной комбинации волновых функций $\varphi_n(x)$ и $\varphi_m(x)$

$$\varphi(x, t) = c_n(t) \varphi_n(x) + c_m(t) \varphi_m(x) \quad (1.36)$$

с коэффициентами $c_n(t)$ и $c_m(t)$, зависящими от времени. Квадраты модулей $|c_n(t)|^2$ и $|c_m(t)|^2$ определяют вероятности того, что в момент времени t частица находится, соответственно, в состоянии φ_n и φ_m . Поскольку до включения возмущения частица с вероятностью, равной единице, находилась в состоянии φ_m , очевидно, $c_m(0) = 1$ и $c_n(0) = 0$. Как показывает расчет [1], вероятность того, что система в момент времени t будет находиться в состоянии φ_n , равна

$$\begin{aligned} |c_n(t)|^2 &= \frac{2|V_{mn}|^2}{(U_m - U_n - \hbar\omega)^2 + 4|V_{mn}|^2} \times \\ &\times \left(1 - \cos \left[\frac{1}{\hbar} \sqrt{(U_m - U_n - \hbar\omega)^2 + 4|V_{mn}|^2} \cdot t \right] \right), \end{aligned} \quad (1.37)$$

где V_{mn} — матричный элемент от оператора возмущения между

состояниями φ_m и φ_n ; $U_m = \varepsilon_m + V_{mm}$; $U_n = \varepsilon_n + V_{nn}$; V_{nn} и V_{mm} — диагональные матричные элементы от оператора возмущения, не приводящие к переходам между состояниями, но изменяющие невозмущенные энергетические уровни.

Из (1.37) вытекают два обстоятельства: 1) вероятность перехода периодически изменяется во времени и 2) вероятность перехода максимальна, когда имеет место резонанс, т. е. $\hbar\omega = U_m - U_n$.

Наконец, рассмотрим один частный случай формулы (1.37), когда в момент времени $t=0$ на систему накладывается постоянное возмущение. Из (1.37) (с $\omega=0$) видно, что и в этом случае вероятность перехода является периодической функцией времени, причем максимальное значение вероятности, равное $4|V_{mn}|^2 / [(U_m - U_n)^2 + 4|V_{mn}|^2]$, тем меньше, чем больше расстояние между энергетическими уровнями $U_m - U_n$, и становится порядка единицы, только когда $U_m - U_n \sim |V_{mn}|$. Если энергетические уровни состояний, между которыми происходит переход, одинаковы ($U_m = U_n$), то вероятность перехода принимает вид

$$|c_n(t)|^2 = \frac{1}{2} \left(1 - \cos \frac{2|V_{nn}|}{\hbar} t \right) = \sin^2 \frac{|V_{mn}|}{\hbar} t. \quad (1.37a)$$

Таким образом, если в момент времени $t=0$ на систему накладывается постоянное возмущение и энергетические уровни состояний, между которыми происходит переход, одинаковы, то в дальнейшем система будет периодически переходить из состояния φ_m в состояние φ_n с частотой $\omega_e \sim |V_{mn}|/\hbar$. Заметим, что на временах, близких к моменту включения возмущения, зависимость вероятности перехода от времени является квадратичной (синус в формуле (1.37a) можно заменить его аргументом):

$$|c_n(t)|^2 \approx |V_{mn}|^2 t^2 / \hbar^2. \quad (1.37b)$$

1.3.3. Вероятность перехода в единицу времени

Выше был рассмотрен переход между двумя дискретными уровнями. При вычислении вероятности перехода в непрерывном спектре существенно новый момент состоит в том, что физически имеет смысл искать лишь вероятность перехода из большой группы уровней начального состояния в большую группу уровней конечного состояния. Это приводит к тому, что вероятность перехода оказывается [1] пропорциональной времени. Действительно, при включении возмущения переход с уровня ε_m в целую группу уровней конечного состояния происходит примерно с одинаковой вероятностью, причем ширина этой группы уровней уменьшается по закону $1/t$ (это следует как из соотношения неопределенностей Гейзенберга [1], так и из формулы (1.37)). С другой стороны,

вероятность перехода на каждый данный уровень в группе, как отмечалось выше, пропорциональна t^2 , поэтому суммарная вероятность перехода оказывается пропорциональной t . По этой причине при переходе в непрерывном спектре оказывается более удобным пользоваться понятием вероятности перехода в единицу времени.

Прежде чем записать выражение для вероятности перехода в единицу времени, необходимой для расчета скорости химической реакции, обсудим в общих чертах постановку задачи в рамках квантовой механической теории. Полный процесс элементарного акта химической реакции можно разбить на три этапа. На первом этапе реагенты, находясь на достаточно больших расстояниях, практически не взаимодействуют между собой. Такое состояние системы, следуя терминологии квантовой механической теории реакций [2], будем называть входным каналом реакции. Гамильтониан входного канала реакции H_i включает только энергии невзаимодействующих реагентов, а в случае реакций в конденсированной фазе также и взаимодействие реагентов со средой. На втором этапе реагенты сближаются на достаточно малое расстояние и благодаря взаимодействию V_i между ними с некоторой вероятностью может произойти необходимая перестройка валентных связей частиц, т. е. электронных состояний и ядерных конфигураций реагентов. Наконец, на последнем, третьем этапе получившиеся в результате реакции продукты расходятся на достаточно большое расстояние, образуя выходной канал реакции, в котором можно пренебречь энергией взаимодействия V_f между этими новыми частицами. Гамильтониан выходного канала обозначим через H_f . Очевидно, как $H_i + V_i$, так и $H_f + V_f$ равны гамильтониану полной системы H .

Поскольку в каналах реакции частицы не взаимодействуют между собой, их состояние можно считать стационарным и рассчитывать из уравнений

$$H_i \psi_i = E_i \psi_i, \quad H_f \psi_f = E_f \psi_f, \quad (1.38)$$

где E_i и E_f — энергии реагентов и продуктов во входном и выходном каналах, а ψ_i и ψ_f — соответствующие волновые функции. В зоне реакции, где происходит сам элементарный акт, состояние системы является нестационарным и его следует рассчитывать из временного уравнения Шрёдингера (1.1), в котором гамильтониан H можно записать двояким образом:

$$H = H_i + V_i = H_f + V_f. \quad (1.39)$$

При решении уравнения (1.1) необходимо принять во внимание, что до того, как система вошла в зону реакции, ее волновая функция Ψ совпадала с волновой функцией входного канала ψ_i . Решив уравнение (1.1) и найдя изменение Ψ

функции в последующие моменты времени, можно определить, с какой вероятностью система окажется в состоянии Ψ после выхода из зоны реакции.

Точное выражение для вероятности перехода системы в единицу времени из одного из состояний начального канала в любое состояние конечного канала имеет вид [2]

$$W_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_j |\langle \Psi_f | \tau | \Psi_i \rangle|^2 \cdot \delta(E_i - E_f), \quad (1.40)$$

где δ -функция означает, что при переходе должна сохраняться полная энергия системы, производится суммирование по состояниям конечного канала, а оператор τ имеет вид

$$\tau = V_i + V_f \cdot \frac{1}{E_i - H + i\delta} V_i, \quad \delta \rightarrow +0 \quad (1.41)$$

($\langle \dots | \dots | \dots \rangle$ — матричный элемент).

Если взаимодействие между реагирующими частицами достаточно мало (критерий этого, как будет показано ниже, может быть получен в каждом конкретном случае), то второе слагаемое в (1.41), имеющее более высокий порядок малости по V_i , можно опустить, и выражение для вероятности перехода в единицу времени (1.40) перейдет в формулу первого порядка теории возмущений в непрерывном спектре (борновское приближение)

$$W_{if} \approx \frac{2\pi}{\hbar} \sum_j |\langle \Psi_f | V_i | \Psi_i \rangle|^2 \cdot \delta(E_i - E_f). \quad (1.42)$$

1.4. СТАТИСТИЧЕСКОЕ УСРЕДНЕНИЕ

Выше обсуждался вопрос о переходах системы из одного квантового состояния входного (начального) канала с определенной энергией E_i в одно или несколько состояний выходного (конечного) канала. Однако в реальных кинетических задачах энергия начального состояния обычно не задана. При изучении кинетики химических реакций обычно измеряется константа скорости реакции, которая содержит вероятность перехода в единицу времени, усредненную по всем возможным значениям энергии. Всюду в дальнейшем будут рассматриваться лишь достаточно медленные реакции, для которых можно считать, что распределение по энергиям является таким же, как для равновесной системы в отсутствие реакции. Для того чтобы реакция не нарушала равновесного распределения по энергиям, необходимо, чтобы время перехода τ_E системы из начального состояния в конечное при фиксированной энергии E было значительно больше времени релаксации по энергетическим уровням τ_r^E

$$\tau_E \gg \tau_r^E. \quad (1.43)$$

1.4.1. Распределение Гиббса

Согласно Гиббсу, равновесная система, помещенная в термостат, будет находиться в состоянии ψ_n с вероятностью $P_n = C \exp(-E_n/kT)$. Нормировочная константа C определяется из условия, что суммарная вероятность найти систему в каком-либо из ее стационарных состояний равна единице: $\sum_n P_n = C \sum_n \exp(-E_n/kT) = 1$. Таким образом, $C = 1/Z$, где $Z = \sum_n \exp(-E_n/kT)$ — статистическая сумма системы, связанная с ее свободной энергией F соотношением $F = -kT \ln Z$. Таким образом, распределение Гиббса удобно записать в виде

$$P_n = Z^{-1} \cdot \exp(-E_n/kT) = \exp[(F - E_n)/kT]. \quad (1.44)$$

1.4.2. Энергия и энтропия

Знание функции распределения P_n позволяет в условиях статистического равновесия находить средние значения физических величин, характеризующих систему. Например, пусть A есть одна из таких величин (под A , в частности, можно подразумевать энергию, импульс, координату и т. д.). В произвольном стационарном состоянии ψ_n величина A имеет некоторое квантовомеханически среднее значение A_n (например, для энергии A_n совпадает с E_n). Для того чтобы найти кванвостатистическое среднее \bar{A} величины A , нужно умножить A_n на вероятность P_n реализации состояния ψ_n и просуммировать по всем возможным состояниям n :

$$\bar{A} = \sum_n A_n P_n = \sum_n A_n \exp[(F - E_n)/kT]. \quad (1.45)$$

В частности, средняя энергия равна $E = \sum_n E_n P_n$. Одной из важнейших величин, используемых в химической кинетике и термодинамике, является энтропия системы S , определяемая соотношением

$$F = E - TS. \quad (1.46)$$

Физический смысл энтропии можно установить, если переписать (1.46) в виде $S = (E - F)/T = \sum_n (E_n - F) P_n / T$, или с учетом (1.44)

$$S = -k \sum_n P_n \ln P_n. \quad (1.47)$$

Из (1.47) следует, что с точностью до множителя ($-k$) энтропия совпадает со средним значением логарифма самой функции распределения. Оценим качественно величину энтро-

пии. Согласно (1.44), для всех уровней E_1, E_2, \dots, E_N , имеющих энергию меньше kT , вероятность P_n приблизительно равна $P_n \approx \exp(F/kT)$ (так как $\exp(-E_n/kT) \approx 1$ при $E_n < kT$). Для уровней E_{N+1}, E_{N+2}, \dots , имеющих энергию больше kT , вероятность P_n имеет значительно меньшую величину. Поэтому в сумме по n в (1.47) можно пренебречь членами, начиная с $N+1$: $S \approx -k \sum_{n=1}^N P_n \ln P_n$. Поскольку вероятность нахождения на каждом из N уровней E_1, E_2, \dots, E_N примерно одинакова, то очевидно, что $P_n \approx 1/N$. В результате для энтропии получаем

$$S \approx -k \left(\frac{1}{N} \ln \frac{1}{N} \right) \cdot N = k \ln N.$$

Таким образом, энтропия (вычисленная в единицах k) равна логарифму числа состояний, в которых система может находиться с заметной и приблизительно одинаковой вероятностью. Например, при абсолютном нуле температуры, система находится в основном состоянии, имеющем наименьшую энергию, поэтому $N=1$ и $S=0$. При повышении температуры постепенно заполняется все большее число возбужденных состояний и энтропия S растет. Для гармонического осциллятора это означает, что если энергия колебательного кванта $\hbar\omega$ больше энергии теплового движения kT , то осциллятор будет находиться в основном состоянии и энтропия будет равна нулю. Если $\hbar\omega \ll kT$, то энтропия будет равна $k \ln N$, где N — число колебательных уровней в интервале энергии kT . Так как, согласно (1.15а), расстояние между колебательными уровнями осциллятора равно $\hbar\omega$, то $N = kT/\hbar\omega$ и

$$S = k \ln \frac{kT}{\hbar\omega}, \quad \hbar\omega \ll kT. \quad (1.48)$$

Этот результат, полученный из качественных соображений, совпадает с выражением для энтропии осциллятора, вытекающим из точного расчета, в пределе $\hbar\omega \ll kT$.

1.4.3. Распределение по координатам

Рассмотрим еще один важный для дальнейшего пример использования формулы (1.45). Найдем квантостатистическую вероятность $\Phi(x)$ того, что частица, движущаяся в поле с потенциалом $V(x)$, находится в точке с координатой x . Если частица находится в стационарном состоянии с волновой функцией $\psi_n(x)$ и энергией E_n , то вероятность ее нахождения в точке x определяется квадратом модуля $|\psi_n(x)|^2$. Поэтому, согласно (1.45), квантостатистическая вероят-

ность $\Phi(x)$ равна

$$\Phi(x) = \sum_n |\psi_n(x)|^2 \cdot e^{\frac{F-E_n}{kT}} = \sum_n |\psi_n(x)|^2 \cdot P_n. \quad (1.49)$$

Как видно из (1.49), вероятность нахождения частицы в некоторой точке x_0 (рис. 3) определяется конкуренцией двух факторов. Для низших энергетических состояний, для которых $E_n < V(x_0)$, точка x_0 является классически недоступной, и в нее частица может попасть только путем подбарьерного просачивания. Поэтому для таких состояний величина $|\psi_n(x_0)|^2$ возрастает с ростом номера n , поскольку с увеличением энергии уменьшается потенциальный барьер, через который частице приходится просачиваться. С другой стороны, множитель $P_n = e^{(F-E_n)/kT}$ в (1.49) с ростом энергии убывает. В результате этой конкуренции оптимальным (т. е. дающим максимальный вклад в сумму по n в (1.49)) оказывается состояние (или группа состояний) с некоторым номером n^* . В зависимости от формы потенциала $V(x)$ возможны два предельных случая. Если потенциал $V(x)$ возрастает очень круто, то барьер для «туннелирования» частицы является довольно узким и выигрыш в факторе $|\psi_n(x_0)|^2$ от увеличения номера n оказывается небольшим по сравнению с резким уменьшением фактора P_n . Для таких крутых потенциалов, очевидно, n^* будет совпадать с основным состоянием $n^*=0$, т. е. вероятность найти частицу в точке x_0 будет определяться главным образом величиной $|\psi_0(x_0)|^2$. В этом случае (который в дальнейшем будем называть квантовым)

$$\Phi(x) \approx |\psi_0(x)|^2 \equiv \Phi_{\text{кв}}(x) = \Phi_0(x). \quad (1.50)$$

В обратном пределе весьма пологого потенциала, под которым частице приходится просачиваться на довольно большое расстояние, оптимальной оказывается группа состояний вблизи уровня E_{n^*} определяемого условием $E_{n^*} \gg V(x_0)$, т. е. n^* определяется условием, чтобы для уровня E_{n^*} точка x_0 оказалась в классически доступной области. Поэтому для таких потенциалов $\Phi(x)$ будет описываться формулой классической статистической физики, т. е. распределением Больцмана

$$\Phi(x) \approx A \exp[-V(x)/kT], \quad (1.51)$$

где A — нормировочная константа.

Проведенный выше качественный анализ полностью подтверждается точным квантостатистическим расчетом, выполненным для конкретных потенциалов.

а. В качестве первого примера рассмотрим потенциал гармонического осциллятора (см. (1.15а) — (1.15б)). В этом

случае точное выражение для $\Phi(x)$ имеет вид [3]

$$\Phi(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \operatorname{th} \frac{\hbar\omega}{2kT}\right)^{1/2} \exp\left[-\frac{m\omega x^2}{\hbar} \operatorname{th} \frac{\hbar\omega}{2kT}\right]. \quad (1.52)$$

Воспользовавшись свойствами гиперболического тангенса при малых и больших значениях аргумента ($\operatorname{th} y \approx y$ при $y \ll 1$ и $\operatorname{th} y \approx 1$ при $y \gg 1$), из (1.52) нетрудно получить оба предельных случая

$$\Phi(x) \approx \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/2} e^{-\frac{m\omega x^2}{\hbar}} = |\psi_0(x)|^2, \quad \hbar\omega > 2kT; \quad (1.52a)$$

$$\Phi(x) \approx \left(\frac{m\omega^2}{2\pi kT}\right)^{1/2} \cdot e^{-\frac{m\omega^2 x^2}{2kT}} = \left(\frac{m\omega^2}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-\frac{V(x)}{kT}}, \quad \hbar\omega < 2kT. \quad (1.53)$$

Таким образом, осциллятор ведет себя как квантовый, если его частота больше, чем $2kT/\hbar$, и как классический, если $\omega < 2kT/\hbar$. Как будет видно из дальнейшего, этот результат имеет фундаментальное значение в химической кинетике. Однако уже сейчас он позволяет сделать одно замечание критического характера. Иногда при расчете скоростей некоторых химических реакций предполагается, что непосредственно перед перестройкой электронных состояний реагентов происходит растяжение одной или нескольких химических связей до некоторой величины x^* , определяющей так называемое переходное состояние [4]. Причем вероятность растяжения химической связи вычисляют по классической формуле Больцмана (1.51). При этом для вероятности перехода получается активационная формула (закон Аррениуса), в которой роль энергии активации играет величина $V(x^*)$. Но как следует из полученных выше результатов, вероятность растяжения химической связи можно рассчитывать по формулам классической статистической физики, если соответствующие частоты колебаний являются достаточно низкими. Для большинства химических связей частоты валентных колебаний велики ($\hbar\omega > 2kT$), так что для расчета вероятности растяжения этих связей следует пользоваться квантовомеханической формулой (1.50), которая вообще не содержит температуру. Этот вывод существенно не меняется, если вместо гармонического приближения использовать более точную аппроксимацию электронных термов, например, потенциал Морзе.

6. На рис. 7 приведен результат [5] точного (численного) расчета $\Phi(R)$ по формуле (1.49) для потенциала Морзе (1.26) при значениях параметров, которые являются весьма типичными для валентных химических связей С—Н, О—Н и др., содержащих водород: $\omega = 4 \cdot 10^{14}$ сек⁻¹; $D = 172,5$ ккал/моль; $T = 304^\circ$ К; m — масса протона. Для сравнения на рис. 7 также приведены функции распределения координат

$\Phi_{\text{KB}}(R)$ и $\Phi_{\text{КЛ}}(R)$, вычисленные, соответственно, по формулам (1.50) и (1.51). Как видно из рис. 7, кривые $\Phi(R)$ и $\Phi_{\text{KB}} \equiv \Phi_0$ совпадают вплоть до расстояний, отвечающих почти

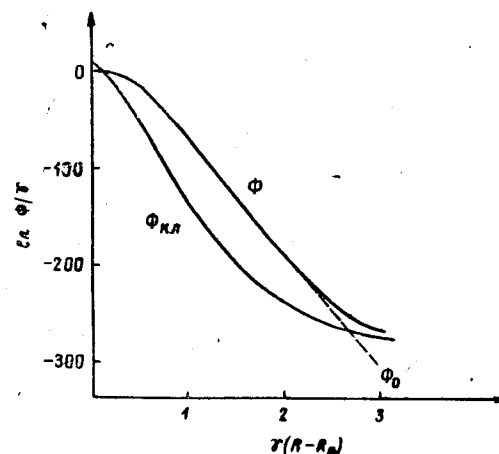


Рис. 7. Функция распределения по координатам $\Phi(R)$ для частицы, совершающей движение в поле, описываемом потенциалом Морзе: параметр γ определяется формулой (1.26); Φ — вычислена с помощью точного выражения; $\Phi_0 = |\psi_0|^2$; $\Phi_{\text{КЛ}}$ — определяется классической формулой Больцмана.

полной диссоциации молекулы. На очень больших расстояниях $\Phi(R)$ совпадает с $\Phi_{\text{КЛ}}(R)$. Последнее связано с очень пологим характером кривой Морзе на этом участке. Для того чтобы вероятность растяжения такой химической связи можно было вычислять по классической формуле Больцмана (1.51), необходимо, чтобы удлинение связи в переходном состоянии превышало величину $R^* - R_0 \approx 4\text{А}$. Энергия активации, необходимая для такого растяжения химической связи, оказывается равной $V(R^*) - V(R_0) = 165$ ккал/моль, что значительно больше энергий активации, обычно наблюдающихся в реакциях с переносом протона.

в. В случае потенциала общего вида для выяснения вопроса о том, какие состояния в основном будут определять вероятность нахождения частицы в некоторой точке x_0 (рис. 3) (в частности, вероятность растяжения химической связи), можно воспользоваться квазиклассическим приближением. Поскольку в квазиклассическом приближении волновая функция при удалении в глубь барьера экспоненциально убывает (см. (1.12)), для тех членов в сумме по энергетическим уровням E_n в (1.49), для которых точка x_0 соответствует классически недоступной области, при вычислении $|\psi_n(x_0)|^2$

можно воспользоваться первой из формул (1.12):

$$|\psi_n(x_0)|^2 = |A|^2 \cdot \exp \left[-\frac{2}{\hbar} \int_{a_n}^{x_0} \sqrt{2m(V(x_0) - E_n)} dx \right]. \quad (1.54)$$

Характерным масштабом энергий, на котором происходит уменьшение функции распределения P_n в (1.49), является величина порядка kT (при увеличении энергии на kT вероятность P_n убывает в e раз). Для того чтобы выяснить, какие уровни будут давать главный вклад в сумму (1.49), нужно установить характерный энергетический интервал, на котором происходит возрастание $|\psi_n|^2$ в (1.54). Для этого можно воспользоваться тем же приемом, который был применен при определении масштаба изменения вероятности $D(E)$ просачивания частицы сквозь потенциальный барьер (см. (1.34)–(1.35)).

Нетрудно показать, что в потенциальной яме, которая получается «переворачиванием» потенциального барьера dx_0 (рис. 3), расстояния между энергетическими уровнями ΔE_n и будут тем характерным масштабом, на котором существенно изменяется $|\psi_n(x_0)|^2$.

Если при этом оказывается, что

$$\Delta E_n \gg kT,$$

т. е. для существенного возрастания $|\psi_n(x_0)|^2$ требуется значительное увеличение энергии, то ясно, что в конкуренции двух факторов в (1.49) преобладающим будет P_n и, следовательно, основной вклад в сумму будут давать состояния, энергия которых не превышает kT , т. е. поведение частицы в этом случае будет существенно квантовым

$$\Phi(x) = \Phi_{\text{кв}} \approx \sum_{E_n}^{kT} |\psi_n(x_0)|^2 \cdot e^{-\frac{E_n}{kT}} \approx |\psi_0(x_0)|^2 \cdot \sum_{E_n}^{kT} e^{-E_n/kT}. \quad (1.55)$$

Если выполняется обратное условие

$$\Delta E_n \ll kT,$$

т. е. $|\psi_n(x_0)|^2$ весьма быстро возрастает с энергией, то члены суммы (1.49) будут увеличиваться с ростом номера возбужденного состояния частицы n вплоть до такого состояния, для которого точка x_0 будет лежать в классически доступной области. Вероятность распределения по координатам $\Phi(x)$ в этом случае будет описываться классической формулой Больцмана (1.51).

В промежуточном случае главный вклад в сумму (1.49) будет давать группа членов вблизи некоторого состояния с энергией E^* (рис. 3), так что общее выражение для $\Phi(x)$ в

квазиклассическом приближении можно записать в виде

$$\Phi(x) = C \cdot \exp[(F - E^*)/kT] \cdot \exp \left[-\frac{2}{\hbar} \int_{x^*(x)}^x \sqrt{2m(V(x) - E^*)} dx \right], \quad (1.55a)$$

где

$$E^*(x) = V(x^*), \quad (1.56)$$

$x^*(x)$ определяется уравнением

$$n/kT \sqrt{2m} = \int_{x^*}^x [V(x) - V(x^*)]^{-1/2} dx. \quad (1.56a)$$

Соотношения (1.56)–(1.56a) представляют условие минимума полного показателя экспоненты как функции энергии E_n в выражении $|\psi_n(x)|^2 \cdot P_n$, а формула (1.55a) соответствует замене суммы (1.49) на один член с минимальным показателем экспоненты, умноженный на некоторый коэффициент C , определяющийся шириной энергетического интервала вблизи E^* , который дает существенный вклад в сумму*. Формула (1.55a), по существу, аналогична соответствующему выражению для диагональных элементов матрицы плотности ρ_{α} в координатном представлении, полученному в работе [6].

1.4.4. Средняя вероятность перехода в единицу времени

Из сказанного выше следует, что для отыскания средней вероятности перехода в единицу времени \bar{W}_{if} , через которую выражается константа скорости реакции, нужно усреднить выражение (1.40) с помощью распределения Гиббса (1.44) по состояниям начального канала

$$\bar{W}_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} Z_i^{-1} \cdot \sum_{n_i} e^{-\frac{E_i}{kT}} \cdot \sum_{n_f} |\langle \Psi_f | \tau | \Psi_i \rangle|^2 \cdot \delta(E_i - E_f). \quad (1.57)$$

Соответствующее выражение в первом борновском приближении будет иметь вид:

$$\bar{W}_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} Z_i^{-1} \sum_{n_i} e^{-E_i/kT} \cdot \sum_{n_f} |\langle \Psi_f | V_i | \Psi_i \rangle|^2 \cdot \delta(E_i - E_f). \quad (1.57a)$$

* Из результатов 1.3.1. следует, что условия (1.56)–(1.56a) должны выполняться, когда расстояние между уровнями ΔE в перевернутой яме, получающейся отражением относительно оси x барьера dx_0 , станет равным kT .

1.5. ПЕРЕХОДЫ МЕЖДУ ПОВЕРХНОСТЯМИ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ (ОДНОМЕРНЫЕ ТЕРМЫ)

В этом параграфе будут рассмотрены переходы в системе, состоящей из двух взаимодействующих компонентов (подсистем), одна из которых обладает дискретным энергетическим спектром, а другая — непрерывным или квазинепрерывным. К переходам такого типа, как это будет видно из дальнейшего, можно отнести переходы между поверхностями потенциальной энергии, т. е. между электронными термами. При этом подсистемой, обладающей дискретным спектром, являются электроны, находящиеся в связанном состоянии в потенциальных ямах, образованных взаимодействием электронов с ядрами. Второй подсистемой являются ядра, энергетический спектр которых в ряде случаев является квазинепрерывным. Переходы в системах такого типа характерны для реакций между атомами и молекулами в растворах и в общем случае они не сводятся отдельно ни к первому, ни ко второму типам переходов, рассмотренных в 1.3.1 и 1.3.2. Они представляют собой более сложные процессы и в общем случае вероятность этих переходов следует рассчитывать с помощью формул (1.40) или (1.57).

1.5.1. «Искаженные» волны

Прежде чем переходить к вычислению вероятности перехода, следует несколько детализировать состояние системы в каналах реакции. Поскольку в каналах взаимодействие между реагентами отсутствует, их состояния можно считать стационарными и для их описания использовать приближение Борна—Оппенгеймера (см. 1.2.1), т. е., в частности, определить электронные термы начального и конечного каналов $U_i(Q_1, \dots, Q_M)$ и $U_f(Q_1, \dots, Q_M)$.

Как отмечалось в 1.2.2, взаимодействие между реагентами V_i , являющееся физической причиной протекания реакции, приводит к эффектам двух типов. Первый из них состоит в изменении энергии реагирующих частиц без существенного перераспределения электронной плотности в реагентах и без существенного изменения их ядерных конфигураций. Это взаимодействие, которое в дальнейшем будет обозначаться как V_{ii} , не имеет непосредственного отношения к переходу между термами (т. е. к реакции), а приводит лишь к взаимному искажению внутренних состояний реагентов*. Его целесообразно включить в потенциальную энергию на-

чального канала, переопределив ее следующим образом: $V_i(Q) = U_i(Q) + V_{ii}(Q)$, где под Q подразумевается совокупность координат всех ядер. Аналогичным образом следует поступить и с конечным состоянием, включив диагональную часть взаимодействия между продуктами реакции $V_{ff}(Q)$ в потенциальную энергию конечного канала: $\bar{U}_f = U_f(Q) + V_{ff}(Q)$. Целесообразность включения этих взаимодействий в потенциальные энергии соответствующих каналов обусловлена следующим обстоятельством. Указанные взаимодействия описывают взаимодействия реагентов как целого между собой и по своему физическому смыслу аналогичны взаимодействиям, которые в газовой фазе ответственны за упругое рассеяние частиц. Эти взаимодействия даже для медленных (неадиабатических) реакций (когда недиагональные матричные элементы от операторов возмущения $\langle \Psi_f | V_{i,f} | \Psi_i \rangle$, непосредственно приводящие к реакции, можно считать малыми величинами) часто не являются малыми и в значительной мере определяют вид поверхностей потенциальной энергии \bar{V}_i и V_f в той области, где непосредственно происходит переход. Математически это означает, что при первоначальном определении каналов реакции практически всегда для вычисления вероятности перехода в единицу времени \bar{W}_{if} нужно использовать точную формулу (1.57). Переопределение каналов с включением в них указанных взаимодействий позволяет в случае медленных (неадиабатических) реакций для вычисления \bar{W}_{if} пользоваться приближенной формулой (1.57а). При этом под волновыми функциями Ψ_i и Ψ_f в (1.57а) следует понимать волновые функции, найденные с учетом указанных диагональных взаимодействий (так называемые «искаженные» волны, в отличие от волновых функций полностью не взаимодействующих реагентов). Поэтому, следуя данному методу, всюду в дальнейшем в формулах типа (1.57)—(1.57а) и в аналогичных им выражениях под Ψ_i и Ψ_f будут подразумеваться «искаженные» волны, а под поверхностями потенциальной энергии начального и конечного каналов — потенциальные энергии \bar{V}_i и V_f , учитывающие диагональную часть взаимодействия соответственно между реагентами и продуктами (для них будут сохранены прежние обозначения U_i и U_f).

В разделе 1.5 рассматривается гипотетический случай, когда поверхности потенциальной энергии U_i и U_f представляют одномерные кривые, т. е. являются функциями только одной ядерной координаты q . В реальных химических системах поверхности потенциальной энергии являются многомерными. Переходы между многомерными поверхностями потенциальной энергии будут рассмотрены в гл. 3.

* В связи с этим см. 1.3.2.

1.5.2. Полуклассический метод Постановка вопроса

Рассмотрим два одномерных электронных канальных терма $U_i(q)$ и $U_f(q)$ (рис. 8). Каждый электронный терм начального (конечного) канала отвечает определенному состоянию электронов $\varphi_i(\varphi_f)$ и определенной равновесной конфигурации ядер $q_{0i}(q_{0f})$. Полная волновая функция системы в определенном состоянии начального и конечного канала в приближении Борна—Оппенгеймера, согласно (1.23), записывается в виде произведения электронной φ и ядерной χ волновых функций.

$$\Psi_i = \varphi_i(r; q) \cdot \chi_i(q); \quad \Psi_f = \varphi_f(r; q) \cdot \chi_f(q). \quad (1.58)$$

Согласно общим правилам для вычисления вероятности перехода в единицу времени, в рассматриваемой системе следовало бы воспользоваться общей формулой (1.57) с подстановкой в нее волновых функций (1.58).

Однако в ряде случаев можно использовать приближенные методы, один из которых (метод Ландау—Зинера [1]) рассматривается ниже. Существо этого метода состоит в следующем.

Допустим, что движение ядер, т. е. движение вдоль ядерной координаты q можно описывать классическим образом как движение с некоторой постоянной скоростью v (критерий того, когда это предположение справедливо, будет получен в рамках строгого квантовомеханического рассмотрения в 1.5.3). При переходе системы из начального канала в конечный происходит, в частности, изменение электронного состояния системы с φ_i на φ_f . Поскольку, как отмечалось выше, каждый электронный терм отвечает определенному электронному состоянию, то изменение состояния электрона с φ_i на φ_f приводит к тому, что система переходит с терма U_i на терм U_f . Таким образом, для отыскания вероятности перехода с одной поверхности потенциальной энергии U_i на другую U_f необходимо вычислить вероятность перехода электрона из состояния φ_i в состояние φ_f , т. е. с энергетического уровня $\varepsilon_i(q)$ на уровень $\varepsilon_f(q)$ под влиянием недиагональной части взаимодействия, которую для краткости в дальнейшем будем обозначать как V_{if} . При этом в отличие от вероятности перехода между двумя фиксированными энергетическими уровнями, рассматривавшейся в 1.3.2, здесь необходимо учесть, что положение уровней электрона $\varepsilon_i(q)$ и $\varepsilon_f(q)$ зависит от ядерной координаты q , а вследствие движения ядер — и от времени: $q = q(t)$.

Далее заметим, что переход электрона из состояния φ_i в состояние φ_f может происходить с заметной вероятностью,

только если электронные энергии этих состояний приблизительно равны между собой (принцип Франка—Кондона [1]). Это условие вытекает из того обстоятельства, что согласно (1.376), если расстояние между электронными уровнями, равное разности потенциальных энергий $U_i - U_f$, велико, то время электронного обмена между этими состояниями мало по сравнению с характерным временем движения вдоль ядерной координаты. Поэтому если при переходе из состояния φ_i в состояние φ_f заметно изменяется энергия электрона, то в силу закона сохранения энергии должна измениться кинетическая энергия ядер, т. е. скорости их движения, причем по сравнению с характерным временем движения ядер это изменение должно произойти практически мгновенно, что маловероятно.

Равенство электронных энергий начального φ_i и конечного φ_f состояний выполняется лишь при конфигурации ядер q^* , соответствующей точке пересечения термов U_i и U_f (рис. 8) (согласно (1.21), равенство электронных энергий ε_i и ε_f обеспечивает равенство термов U_i и U_f при фиксированной конфигурации ядер, так как в этом случае V_{if} входит одинаково и в U_i и в U_f). Таким образом, перестройка электронного состояния с заметной вероятностью может произойти лишь в окрестности точки пересечения термов. Для того чтобы реализовалась такая благоприятная для электронной перестройки ситуация, т. е. для того чтобы конфигурация ядер классическим образом изменилась от q_{0i} до q^* , полная энергия системы E (рис. 8) должна лежать выше точки пересечения термов. В дальнейшем конфигурацию, отвечающую точке q^* , будем называть переходной конфигурацией.

При изменении конфигурации ядер классическим образом от q_{0i} в направлении к q^* разность между электронными энергиями $\varepsilon_i(q)$ и $\varepsilon_f(q)$ уменьшается и в точке q^* обращается в нуль. При дальнейшем движении ядер $|\varepsilon_i(q) - \varepsilon_f(q)|$ снова возрастает. Таким образом, можно поставить задачу о вычислении вероятности перехода системы с начального терма $U_i(q)$ на конечный $U_f(q)$ при однократном прохождении системы через точку пересечения канальных термов q^* с постоянной скоростью v .

Схема расчета

При рассмотрении вероятности перехода между двумя изолированными термами полную волновую функцию электронов можно искать в виде линейной комбинации волновых функций начального и конечного каналов φ_i и φ_f :

$$\varphi = c_i(t) \cdot \varphi_i + c_f(t) \cdot \varphi_f. \quad (1.59)$$

Вдали от точки пересечения термов система находилась на начальном терме, т. е. $c_i=1$ и $c_f=0$. Вероятность перехода на конечный терм W_{if} определяется квадратом модуля коэффициента $c_f(t)$ после прохождения через точку пересечения термов. Подстановка (1.59) в нестационарное уравнение Шрёдингера для электронов приводит к системе двух линейных уравнений относительно $c_i(t)$ и $c_f(t)$:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{dc_i}{dt} &= U_i(q) c_i + V_{if} c_f, \\ i\hbar \frac{dc_f}{dt} &= U_f(q) c_f + V_{fi} c_i, \end{aligned} \quad (1.60)$$

где $V_{if} = \langle \varphi_i | V_i | \varphi_f \rangle$ — матричный элемент оператора взаимодействия между электронными волновыми функциями начального и конечного каналов. Поскольку для перехода оказывается существенной лишь небольшая область значений координаты q вблизи точки q^* [7], при решении системы уравнений (1.60) используется линейная аппроксимация термов вблизи q^* :

$$\begin{aligned} U_i(q) &= U_i(q^*) + F \cdot (q - q^*) = U_i(q^*) + F \cdot v \cdot t, \\ U_f(q) &= U_f(q^*) + F' \cdot (q - q^*) = U_f(q^*) + F' \cdot v \cdot t, \end{aligned} \quad (1.61)$$

где $F = dU_i/dq|_{q=q^*}$, $F' = dU_f/dq|_{q=q^*}$, а также пренебрегается зависимостью V_{if} от q ($V_{if} = \text{const}$).

Решение системы уравнений (1.60) с учетом сделанных приближений дает для вероятности перехода выражение [1]

$$\begin{aligned} W_{if} &= 1 - \exp(-2\pi\gamma); \quad \gamma = |V_{if}|^2 / \hbar v | \Delta F | = \\ &= |V_{if}|^2 / \hbar v | F - F' |. \end{aligned} \quad (1.62)$$

Обсуждение результатов

Из полученного результата (формула (1.62)) следует, что вероятность перехода с начального терма на конечный W_{if} при однократном прохождении системы через точку пересечения термов q^* определяется одним безразмерным параметром γ , величина которого зависит от взаимодействия V_{if} , приводящего к переходу, от формы термов вблизи точки их пересечения ($\Delta F = F - F'$) и от скорости v , с которой система проходит через точку пересечения термов. Последний фактор является особенно существенным, поскольку изменение конфигурации ядер во время электронного перехода приводит к коренному отличию кинетических процессов такого типа от процессов электронного обмена между состояниями с фиксированными энергетическими уровнями. Как следует из формул (1.37) — (1.37а), в последнем случае вероятность перехода электрона в конечное состояние, энергия которого при-

близительно равна энергии начального состояния, периодически изменяется во времени с частотой $\omega_e \sim V_{if}/\hbar$. Таким образом, за время $\tau_e \sim \hbar/V_{if}$ происходит переход электрона в конечное состояние, а по прошествии времени $2\tau_e$ электрон возвращается в исходное состояние и т. д.

Если в процессе электронного перехода происходит изменение конфигурации ядер, т. е. смещение электронных энергий, то вероятность перехода электрона в конечное состояние существенно зависит от времени $\tau_{я} \sim V_{if}/v |\Delta F|$, в течение которого уровни электрона приблизительно (с точностью до величины порядка V_{if}) совпадают.

Физически ясно, что если

$$\tau_e \gg \tau_{я}, \quad (1.63)$$

то вероятность перестройки электронного состояния из φ_i в φ_f за столь малое время мала. В этом случае ее можно оценить как отношение времен $W_{if} \sim \tau_{я}/\tau_e$. Физически условие (1.63) отвечает либо малой величине взаимодействия V_{if} , либо большой скорости ядерной подсистемы v . Математически оно соответствует малому значению параметра γ . Разложение выражения (1.62) при этом дает

$$W_{if} \approx 2\pi\gamma \ll 1. \quad (1.64)$$

Такие переходы принято называть неадиабатическими.

В обратном предельном случае

$$\tau_e \ll \tau_{я},$$

который отвечает большой величине параметра γ , система медленно проходит через точку пересечения термов. Физически для этого необходимо, чтобы была мала скорость движения ядер v или было достаточно велико взаимодействие V_{if} . При этом, как следует из (1.62), вероятность перехода оказывается равной единице. Такие переходы принято называть адиабатическими. В этом случае вследствие того, что система медленно проходит через область конфигураций вблизи q^* , электрон успевает «обобществиться» между начальным и конечным состояниями.

Для получения средней вероятности перехода в единицу времени \bar{W}_{if} нужно умножить W_{if} на вероятность того, что за единицу времени система пройдет через точку q^* со скоростью v , и проинтегрировать по всем скоростям. Поскольку движение вдоль координаты q предполагается классическим, распределение по координатам и скоростям описывается формулой Максвелла—Больцмана

$$f(v, q) = \left(\frac{2\pi\hbar}{m} Z_i \right)^{-1} \cdot \exp \left(- \frac{U_i(q) - U_i(q_{0i})}{kT} - \frac{mv^2}{2kT} \right),$$

где Z_i — статистическая сумма начального состояния. С учетом, что за время dt система пройдет через точку q^* в том

случае, если ее координата лежит в интервале $dq = v dt$ вблизи этой точки, средняя вероятность перехода в единицу времени

$$\bar{W}_{ij} = \left(\frac{2\pi\hbar}{m} Z_i \right)^{-1} e^{-\frac{U_i(q^*) - U_i(q_{0i})}{kT}} \int W_{ij} \cdot v \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv. \quad (1.65)$$

Зависимость произведения $v \cdot W_{ij}$ в интеграле по v от скорости является слабой по сравнению с экспоненциальной зависимостью от v последнего множителя. При малых скоростях, когда выполняется условие $2\pi\gamma > 1$, величина $v \cdot W_{ij}$ линейно возрастает с ростом скорости v (так как при этом $W_{ij} \approx 1$). При больших скоростях v , когда $W_{ij} \sim \gamma \sim 1/v$ (см. формулу (1.64)), произведение $v \cdot W_{ij} = 2\pi |V_{ij}|^2 / \hbar |\Delta F|$ не зависит от скорости. Поскольку распределение Максвелла быстро убывает при скоростях, превышающих скорость $v_T = \sqrt{2kT/m}$, отвечающую тепловой энергии kT , то основной вклад в интеграл дает область скорости $v \sim v_T$. Выражение для средней вероятности будет различным в зависимости от того, какой вид в этой области имеет произведение $v \cdot W_{ij}$. Если выполняется условие

$$2\pi\gamma_T = 2\pi |V_{ij}|^2 / \hbar v_T |\Delta F| \equiv |V_{ij}|^2 / V_{\text{крит}}^2 \ll 1, \quad (1.66)$$

то во всей области, дающей основной вклад в интеграл, $v \cdot W_{ij}$ не зависит от v . В результате выражение для вероятности неадиабатического перехода принимает вид

$$\begin{aligned} \bar{W}_{ij} &\approx \left(\frac{2\pi\hbar}{m} Z_i \right)^{-1} \cdot 2\pi\gamma_T \cdot \frac{2\pi kT}{m} \cdot e^{-\frac{U_i(q^*) - U_i(q_{0i})}{kT}} = \\ &= \frac{kT}{\hbar} \kappa \cdot Z_i^{-1} \cdot e^{-\frac{U_i(q^*) - U_i(q_{0i})}{kT}}, \end{aligned} \quad (1.67)$$

где

$$\kappa = 2 |V_{ij}|^2 / V_{\text{крит}}^2 \ll 1 \quad (1.68)$$

играет роль трансмиссионного коэффициента в теории абсолютных скоростей реакций [4] и определяет вероятность перехода с начального терма на конечный при двукратном прохождении системы через точку пересечения термов с тепловой скоростью*, а активационный фактор определяет вероятность того, что система достигнет точки q^* , причем энергия активации равна расстоянию от минимума начального терма до точки пересечения термов $E_a = U_i(q^*) - U_i(q_{0i})$.

* Поскольку в этом случае вероятность перехода мала, система с большой вероятностью проходит точку пересечения термов, оставаясь на начальном терме, а затем, достигнув наивысшей точки на поверхности терма, отвечающей заданной полной энергии системы, движется в обратном направлении. Таким образом, за одно колебание система проходит через точку пересечения термов дважды.

Если поверхности потенциальной энергии $U_i(q)$ и $U_j(q)$ имеют параболическую форму $U_i(q) = \frac{1}{2} \hbar\omega (q - q_{0i})^2 + I_i$ и $U_j(q) = \frac{1}{2} \hbar\omega (q - q_{0j})^2 + I_j$, причем частота колебаний ω в начальном и конечном состояниях одинакова, то для трансмиссионного коэффициента получается формула [8]

$$\kappa = |V_{ij}|^2 \cdot \left(\frac{4\pi^2}{\hbar^2 \omega^2 kT E_r} \right)^{1/2}; \quad E_r = \frac{1}{2} \hbar\omega (q_{0i} - q_{0j})^2. \quad (1.68a)$$

Как будет видно из дальнейшего, одним из условий применимости полуклассического метода является $\hbar\omega \ll kT$. Легко убедиться, что в этом случае статистическая сумма Z_i в (1.67) равна $Z_i = \exp[S_i/k - 1]$, где $S_i \cong k \ln \frac{kT}{\hbar\omega} + k$ — энтропия начального состояния. Величину

$$S_a = S^* - S_i = -k \ln \frac{kT}{\hbar\omega} - k \quad (1.69)$$

можно рассматривать как энтропию активации, поскольку энтропия системы S^* в переходной конфигурации q^* в одномерном случае равна нулю.

Если выполняется условие, обратное (1.66), то в области, дающей вклад в интеграл (1.65), $v \cdot W_{ij} \approx v$. В этом случае из (1.65) получается выражение для \bar{W}_{ij} , отличающееся от (1.67) только заменой κ на единицу (адиабатический переход). Таким образом, полуклассический метод позволяет считать вероятность как неадиабатического, так и адиабатического перехода.

Недостаток этого метода состоит в том, что он не позволяет получить критерий применимости классического описания движения вдоль ядерной координаты q и, кроме того, как для неадиабатических, так и для адиабатических переходов он приводит формально к одному и тому же выражению для энергии активации E_a , согласно которому E_a определяется расстоянием от минимума начального терма до точки пересечения термов

$$E_a = U_i(q^*) - U_i(q_{0i}).$$

Как показывают результаты расчетов, приведенных в следующем разделе, для адиабатических переходов эта величина в определенных случаях является несколько завышенной.

Полученные выше результаты отвечают классическому переходу системы из одной потенциальной ямы в другую через вершину потенциального барьера (отвлекаясь от трансмиссионного коэффициента, который отражает существенно квантовомеханическую природу процесса перехода). Здесь необходимо обратить внимание на одно специфическое обстоятельство, характерное для одномерных потенциалов, кото-

рое особенно четко проявляется в случае адиабатического перехода. Для того чтобы система могла совершить классический переход из начальной потенциальной ямы в конечную, необходимо чтобы ее энергия лежала выше вершины потенциального барьера (рис. 8). После перехода через потенциальный барьер система сначала будет двигаться в положительном направлении, пока не достигнет наивысшей при данной энергии точки на поверхности конечного терма (точка поворота q_n на рис. 8). В этой точке направление движения

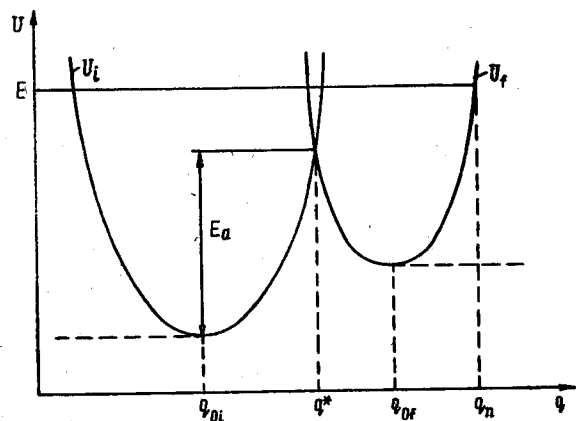


Рис. 8. Поверхности потенциальной энергии начального и конечного состояний (одномерный случай)

системы изменится на обратное и, пройдя над вершиной барьера, она снова окажется в начальной яме и т. д. Таким образом, система будет совершать многократные переходы из начального состояния в конечное, если реагенты будут находиться в реакционной зоне в течение времени, значительно превышающего период колебаний в потенциальной яме. Как будет видно из последующего, в случае многомерных поверхностей потенциальной энергии картина является существенно иной.

Из полученных результатов следует, что во все окончательные выражения и в соответствующие критерии входит тепловая скорость v_T , т. е. основной вклад в вероятность дают такие переходы, которые отвечают прохождению системы через точку пересечения термов с тепловой скоростью v_T . Таким образом, критерий адиабатического или неадиабатического протекания процесса для термов заданной формы, по существу, сводится к условию на величину взаимодействия V_{if} , приводящего к переходу. Если $|V_{if}|$ больше критического значения $V_{крит}$, определяемого формулой (1.66), то пере-

ход в среднем является адиабатическим, если $|V_{if}| \ll V_{крит}$, то переход является неадиабатическим.

1.5.3. Квантовомеханическое рассмотрение

Постановка вопроса

Для установления критериев применимости полуклассического метода и для получения результатов в тех случаях, когда этот метод неприменим, необходимо проведение полностью квантовомеханического рассмотрения процесса перехода. При вычислении вероятности перехода квантовомеханический расчет, как правило, удастся провести лишь в весьма ограниченных областях значений основных параметров, характеризующих вероятность перехода: полной энергии системы E и энергии взаимодействия, приводящего к переходу, V_{if} . В то же время при статистическом усреднении вероятности перехода, в принципе, требуется знать зависимость W_{if} от E во всем интервале изменения энергии системы. Кроме того, в реальных процессах величина энергии взаимодействия V_{if} может изменяться в весьма широких пределах. В связи с этим большой интерес представляют такие модельные системы, для которых можно получить точное (строго говоря, асимптотически точное) решение практически при произвольных значениях этих параметров.

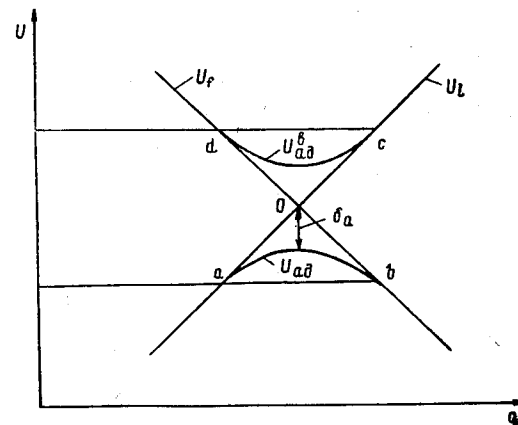


Рис. 9. Переход между линейными одномерными термами:

U_i, U_f — линейные электронные термы начального и конечного каналов; $U_{ад}$ и $U_{ад}^B$ — электронные термы основного и первого возбужденных состояний всей системы (адиабатические термы)

Ниже будет рассмотрена одна из таких модельных систем, а именно, будет рассчитана вероятность перехода в единицу времени с начального одномерного электронного терма $U_i(q)$ на конечный $U_f(q)$ для случая, когда термы $U_i(q)$ и $U_f(q)$ являются линейными (рис. 9):

$$U_i(q) = F \cdot q; \quad U_f(q) = -F' \cdot q \quad (F, F' > 0). \quad (1.70)$$

Эта задача представляет не только самостоятельный интерес, а, как будет показано в гл. 3, имеет также непосредственное отношение к процессам переноса заряда в полярных жидкостях. Предположение о линейности термов с физической точки зрения не является принципиальным и лишь облегчает математическое решение задачи. В случае классического поведения ядерной подсистемы основную роль в переходе играет небольшая область вблизи точки пересечения термов, в которой их всегда можно линеаризовать. В квантовом пределе результат легко обобщается и на случай нелинейных термов.

Сначала будет найдена вероятность перехода с начального терма на конечный при фиксированной энергии E , а затем будет произведено усреднение по энергии. Физическая постановка задачи на первом этапе состоит в следующем. Считается, что при $q \rightarrow -\infty$, т. е. вдали от точки пересечения термов (рис. 9), волновая функция ядерной подсистемы в начальном канале $\chi_i(q)$ содержит две волны, одна из которых распространяется в положительном направлении оси q (падающая волна), а вторая — в отрицательном (отраженная волна). Падающая волна описывает движение вдоль ядерной координаты q с фиксированной энергией E по направлению к точке пересечения термов в поле с потенциальной энергией $U_i(q)$, отвечающей электронному состоянию начального канала $\varphi_i(r; q)$. Амплитуда этой волны выбирается таким образом, чтобы описываемый ею поток был равен единице. Если вероятность перехода в конечный канал не равна единице, то с некоторой вероятностью система останется в начальном канале и будет совершать движение вдоль координаты q в обратном направлении, описываемое отраженной волной, но с другой амплитудой. Полная волновая функция начального канала имеет вид $\varphi_i(r; q) \chi_i(q)$. Волновая функция ядерной подсистемы в конечном канале $\chi_f(q)$ при $q \rightarrow +\infty$ содержит только одну (прошедшую) волну, описывающую движение в положительном направлении вдоль ядерной координаты q в поле с потенциальной энергией $U_f(q)$, отвечающей электронному состоянию конечного канала $\varphi_f(r; q)$. Амплитуда этой волны определяет вероятность перехода системы в конечный канал. Полная волновая функция конечного канала имеет вид $\varphi_f(r; q) \chi_f(q)$.

Расчет вероятности перехода при фиксированной энергии системы

Описанная постановка задачи позволяет так же, как и при рассмотрении процесса прохождения частицы сквозь потенциальный барьер, найти вероятность перехода из решения стационарного уравнения Шрёдингера (1.4). Полная волновая функция системы $\psi(r; q)$ ищется в виде

$$\psi(r, q) = \varphi_i(r; q) \chi_i(q) + \varphi_f(r; q) \chi_f(q). \quad (1.71)$$

В отличие от аналогичного выражения (1.59), использовавшегося в полуклассическом методе для отыскания полной электронной волновой функции в виде комбинации электронных канальных волновых функций с коэффициентами, зависящими от времени вследствие классического изменения ядерной координаты q во времени, формула (1.71) представляет полную электронно-ядерную волновую функцию системы, выраженную через полные волновые функции начального и конечного каналов. Таким образом, ядерная подсистема, как и электронная, здесь описывается квантовомеханически.

Подстановка (1.71) в (1.4) приводит к системе двух связанных уравнений для ядерных волновых функций $\chi_i(q)$ и $\chi_f(q)$:

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \chi_i}{dq^2} + [E - U_i(q)] \chi_i + V_{if} \chi_f &= 0, \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \chi_f}{dq^2} + [E - U_f(q)] \chi_f + V_{if}^* \chi_i &= 0. \end{aligned} \quad (1.72)$$

Граничные условия имеют вид:

$$\begin{aligned} \chi_i(q) \underset{q \rightarrow -\infty}{\sim} \frac{1}{2} \left| \frac{Fq}{\Delta E_i} \right|^{-1/4} \cdot \left[\exp \left\{ -\frac{2}{3} i \left| \frac{F \cdot q - E}{\Delta E_i} \right|^{3/2} \right\} + \right. \\ \left. + b \exp \left\{ \frac{2}{3} i \left| \frac{F \cdot q - E}{\Delta E_i} \right|^{3/2} \right\} \right]; \quad \chi_f(q) \underset{q \rightarrow -\infty}{\rightarrow} 0 \end{aligned} \quad (1.73)$$

$$\chi_f(q) \underset{q \rightarrow +\infty}{\sim} \frac{1}{2} \left| \frac{F'q}{\Delta E_f} \right|^{-1/4} \cdot d \cdot \exp \left\{ \frac{2}{3} i \left| \frac{F'q + E}{\Delta E_f} \right|^{3/2} \right\}, \quad \chi_i(q) \underset{q \rightarrow +\infty}{\rightarrow} 0 \quad (1.73a)$$

где энергия E отсчитывается от точки пересечения термов,

$$\begin{aligned} \Delta E_i &= (\hbar^2 F_i^2 / 2m)^{1/3} \equiv (\hbar^2 F^2 / 2m)^{1/3}, \\ \Delta E_f &= (\hbar^2 F_f^2 / 2m)^{1/3} \equiv (\hbar^2 F'^2 / 2m)^{1/3}, \end{aligned} \quad (1.74)$$

а постоянные b и d должны быть найдены в ходе решения задачи. Вероятность W_{if} выражается через коэффициент d посредством соотношения

$$W_{if} = \frac{\delta_i}{\delta_f} |d|^2, \quad (1.75)$$

где $\delta_i = (\hbar^2 / 2mF)^{1/3}$; $\delta_f = (\hbar^2 / 2mF')^{1/3}$.

Для решения уравнений (1.72)–(1.73а) воспользуемся методом, предложенным в [9]. Вместо функций $\chi_i(q)$ и $\chi_f(q)$ введем новые функции $g_i(\zeta)$ и $g_f(\zeta)$ согласно

$$\chi_{i,f}(q) = \int_{-\infty}^{\infty} d\zeta e^{iq\zeta} g_{i,f}(\zeta), \quad (1.76)$$

т. е. осуществим переход к импульсному представлению. Контур интегрирования выбирается таким образом, чтобы удовлетворить граничным условиям на $\pm\infty$.

Тогда система уравнений (1.72) и граничные условия принимают вид

$$2i \frac{dg_i}{d\zeta} = (\zeta^2 - \nu) g_i + s g_f, \quad (1.77)$$

$$-2i \frac{dg_f}{d\zeta} = (\zeta^2 - \nu) g_f + s g_i, \quad (1.77a)$$

$$|g_i| \rightarrow 1; \quad g_f \rightarrow 0; \quad \zeta \rightarrow -\infty,$$

а вероятность перехода W_{if} выражается через значения g_i и g_f при $\zeta \rightarrow +\infty$:

$$W_{if} = |g_f|^2 / |g_i|^2, \quad \zeta \rightarrow +\infty, \quad (1.78)$$

где

$$s = \frac{V_{if}}{\Delta E} \cdot \frac{2\sqrt{F \cdot F'}}{F + F'}; \quad \nu = \frac{E}{\Delta E}; \quad \Delta E = \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)^{1/3} \cdot \left(\frac{1}{F} + \frac{1}{F'}\right)^{-2/3}. \quad (1.79)$$

Величина s представляет безразмерную энергию взаимодействия, приводящего к переходу, ν — безразмерную энергию системы. Величина ΔE имеет смысл характерного расстояния между энергетическими уровнями в потенциальной яме, образованной двумя линейными термами с наклонами F и $-F'$.

Уравнения (1.77) удобно переписать в виде

$$i \frac{dg}{d\zeta} = s g' \exp[i(\zeta^3/3 - \nu\zeta)], \quad (1.80)$$

$$i \frac{dg'}{d\zeta} = -s^* g \exp[-i(\zeta^3/3 - \nu\zeta)],$$

где новые функции g и g' связаны с g_i и g_f очевидным образом. Граничные условия (1.77а) и соотношение (1.78) сохраняются неизменными и для g и g' . Преобразование (1.76) понижает порядок системы уравнений и позволяет получить решения в широкой области значений параметров.

1. Теория возмущений. Переходя от дифференциальных уравнений (1.80) к интегральным, методом итераций можно записать формальное решение в виде рядов по степеням s . Соответственно выражение для вероятности W_{if}

также можно представить в виде ряда по степеням $s^2 \equiv s \cdot s^*$ [10]:

$$W_{if} = P_0 + P_1 + \dots \quad (1.81)$$

Здесь

$$P_0 = \pi \cdot s^2 \cdot \Phi^2(-\nu), \quad (1.81a)$$

$$P_1 = \pi \cdot s^4 \cdot \Phi(-\nu) \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} dx \Phi(2x - \nu) K_0(2x^{3/2}) - \pi \Phi^3(-\nu) \right\} \quad (1.81b)$$

и т. д., где $\Phi(x)$ — функция Эйри (соответствующая функции $\nu(z)$ в [11]), $K_0(x)$ — функция Макдональда.

Для того чтобы в (1.81) можно было ограничиться первым членом $W_{if} \approx P_0$, необходимо выполнение условий

$$s \ll 1 \text{ при } |\nu| \leq 1, \quad (1.82)$$

$$\gamma \ln |\nu| \equiv \frac{s^2}{8\sqrt{|\nu|}} \ln |\nu| \ll 1 \text{ при } |\nu| \gg 1.$$

Условия (1.82) физически соответствуют в определенном смысле малым значениям взаимодействия, приводящего к переходу.

2. Большие положительные и отрицательные значения энергии E . Решения при больших $|E|$ были найдены в [9, 12].

а. Если энергия системы лежит значительно выше точки пересечения термов, так что выполняются условия

$$\nu \gg s; \quad \nu \gg 1, \quad (1.83)$$

то точки поворота системы уравнений (1.77), определяемые уравнением

$$(\zeta^2 - \nu)^2 - s^2 = 0; \quad \zeta_h = \pm \sqrt{\nu \pm s}, \quad (1.84)$$

лежат попарно на вещественной оси вдали от $\zeta=0$. Поскольку вследствие первого условия (1.83) расстояния между точками поворота, лежащими по одну сторону от точки $\zeta=0$, малы, вблизи каждой пары точек поворота систему уравнений (1.77) или (1.80) необходимо решать точно. Смыкание решений, полученных вблизи каждой пары точек поворота, позволяет получить для вероятности перехода выражения, представляющее осциллирующую функцию энергии

$$P = \frac{1 + \cos \varphi}{1 + d + \cos \varphi}; \quad d = \frac{1}{1 - e^{-2\gamma}} e^{-4\gamma}, \quad (1.85)$$

где φ — большая квазиклассическая фаза, а параметр γ определяется формулой

$$\gamma = s^2 / 8 \sqrt{|\nu|}. \quad (1.86)$$

Он совпадает с параметром γ в формуле (1.62), если в последнем под скоростью v подразумевать $v = \sqrt{2E/m}$.

Усреднение (1.85) по небольшому интервалу энергий, т. е. по квазиклассической фазе φ , дает

$$W_{if} = [1 - \exp(-2\pi\gamma)] / [1 - \frac{1}{2} \exp(-2\pi\gamma)]. \quad (1.87)$$

Если помимо (1.83) выполняется условие

$$\gamma \ll 1, \quad (1.88)$$

то формулы (1.81a) и (1.87) переходят в [1]

$$W_{if} = 4\pi\gamma. \quad (1.89)$$

При выполнении условия (1.83) и $\gamma \gg 1$ из (1.87) получаем

$$P \approx 1. \quad (1.90)$$

б. Если энергия системы лежит значительно ниже точки пересечения термов ($E < 0$), так что выполняются условия

$$-v \gg s, \quad -v \gg 1, \quad (1.91)$$

точки поворота лежат вблизи мнимой оси. В этом случае расчет с использованием метода, предложенного в [13], дает [12]

$$W_{if} \approx B(\gamma) \exp(-\sigma_{ад}); \quad B(\gamma) = \frac{2\pi}{\gamma [\Gamma(\gamma)]^2} \exp(-2\gamma + 2\gamma \ln \gamma); \quad (1.92)$$

$$\sigma_{ад} = 2 \int \left\{ \frac{2m}{\hbar^2} [U_{ад}(q) - E] \right\}^{1/2} \times \\ \times dq = \frac{\pi}{\sqrt{2}} V \bar{s} \cdot |v + s| \cdot F\left(-\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, 2; \frac{v+s}{s}\right); \quad (1.92a)$$

$$U_{ад} = \frac{F-F'}{2} \cdot q - \sqrt{\left(\frac{F+F'}{2} \cdot q\right)^2 + |V_{if}|^2}, \quad (1.92b)$$

где $F(a, b, c, x)$ — гипергеометрическая функция, $\Gamma(x)$ — гамма-функция.

Если, кроме условий (1.91), имеет место (1.88), то (1.92) переходит в формулу (1.81a), которая принимает вид

$$W_{if} = 2\pi\gamma \cdot \exp(-\sigma_{неад}); \quad (1.93)$$

$$\sigma_{неад} = 2 \int \left\{ \frac{2m}{\hbar^2} [\min(Fq; -F'q) - E] \right\}^{1/2} dq = \frac{4}{3} |v|^{3/2}. \quad (1.93a)$$

При $\gamma \gg 1$ из (1.92) получаем

$$W_{if} = \exp(-\sigma_{ад}). \quad (1.94)$$

3. Большие значения взаимодействия $|V_{if}|$ ($s \gg 1$). Случай больших значений взаимодействия, приводящего к переходу, при довольно произвольных энергиях системы E рассмотрен в [10, 14].

а. При выполнении условий

$$s \gg 1, \quad v - s > 0, \quad \gamma = \frac{s^2}{8\sqrt{|v|}} \gg 1 \quad (1.95)$$

вероятность перехода W_{if} близка к единице, за исключением узких областей вблизи терма $U_{ад}^B(q)$ (рис. 9)

$$U_{ад}^B(q) = \frac{F-F'}{2} + \sqrt{\left(\frac{F+F'}{2} \cdot q\right)^2 + |V_{if}|^2}. \quad (1.95a)$$

б. Если

$$s \gg 1, \quad s > v > -s, \quad v + s \gg 1/\sqrt{s}, \quad (1.96)$$

то вероятность W_{if} также равна единице.

в. В области больших отрицательных энергий

$$s \gg 1, \quad v + s < 0, \quad |v + s| \gg 1/\sqrt{s} \quad (1.97)$$

точки поворота $\zeta_k = \pm i\sqrt{|v \pm s|}$ лежат на мнимой оси. При выполнении дополнительного условия $\gamma \gg 1$, для отыскания W_{if} можно использовать метод работы [13], учитывая только одну пару точек поворота $\zeta_k = -i\sqrt{|v \pm s|}$. В результате для W_{if} получается формула (1.94). В узкой области энергий

$$|v + s| \leq 1/\sqrt{s} \ll 1 \quad (1.97a)$$

вероятность быстро изменяется от $\exp(-\sigma_{ад})$ до 1, причем хорошую интерполяцию в этой области дает формула

$$W_{if} = (1 + \exp \sigma_{ад})^{-1}; \quad \sigma_{ад} \approx -\pi \sqrt{\frac{s}{2}} (v + s). \quad (1.97b)$$

Обсуждение результатов

Как следует из полученных результатов, вероятность перехода с начальной поверхности потенциальной энергии U_i на конечную U_f существенно зависит от величины параметров v , s и γ (см. (1.79) и (1.86)), характеризующих форму термов вблизи точки их пересечения и величину взаимодействия, приводящего к переходу. Полная диаграмма зависимости вероятности перехода W_{if} от энергии системы ($E \sim v$) и взаимодействия ($V_{if} \sim s$), приводящего к переходу, показана на рис. 10 на плоскости (s^2, v). Как видно из этой диаграммы, имеются две основные области (разделенные линией AA): 1) область достаточно малых значений взаимодействия между реагентами, в которой применима теория возмущений (ниже линии AA), и 2) область больших значений взаимодействия (выше линии AA).

В первой области вероятность перехода мала. При этом, если энергия лежит значительно выше точки пересечения

термов ($v > 0$), выражение для W_{if} переходит в формулу (1.89), совпадающую с соотношением, полученным полуклассическим методом. Таким образом, при малых взаимодействиях условием применимости полуклассического расчета является требование большой величины энергии системы (т. е.,

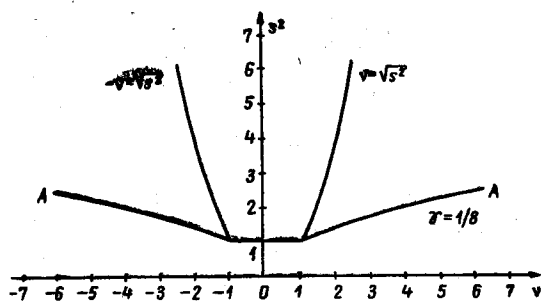


Рис. 10. Диаграмма зависимости средней вероятности перехода между линейными термами от энергии системы E и взаимодействия V_{if} , приводящего к переходу:

$$v = E/\Delta E - \text{безразмерная энергия; } s^2 = \frac{|V_{if}|^2}{(\Delta E)^2} \frac{4 \cdot F \cdot F'}{(F + F')^2} - \text{безразмерное взаимодействие}$$

по существу, требование, чтобы скорость движения ядерной подсистемы при прохождении через окрестность пересечения начальной и конечной поверхностей потенциальной энергии была постоянной). Отметим, что при квантовомеханическом рассмотрении задача ставилась таким образом, что в направлении к области пересечения начальной и конечной поверхностей потенциальной энергии распространяется единичный поток. При этом, если вероятность перехода мала, то в системе будет существовать почти такой же поток в обратном направлении, описывающий возвращение системы в начальный канал. Поэтому получающаяся в результате квантовомеханического расчета формула (1.89) на классическом языке отвечает двукратному прохождению системы через точку пересечения термов.

Если энергия лежит значительно ниже точки пересечения термов, то вероятность перехода определяется формулой (1.93), которая представляет собой произведение двух вероятностей — вероятности туннельного прохождения ядерной подсистемы под потенциальным барьером aOb (рис. 9), образованным канальными термами U_i и U_f , и вероятности того, что электроны при этом успеют перестроить свое состояние с ϕ_i на ϕ_f , т. е. вероятности электронного перехода при однократном (туннельном) прохождении ядер через точку пересечения термов. Первая вероятность описывается фор-

мулой Гамова $\exp(-\sigma_{\text{неад}})$ для барьера aOb , вторая — выражением $2\pi\gamma$, в котором в параметр Ландау—Зинера γ в качестве скорости следует подставить $v = \sqrt{2|E|/m}$ ($E < 0$). Отметим, что в этом случае результат содержит вероятность перестройки электронных состояний лишь за однократное прохождение системы через точку пересечения термов. Это связано с тем обстоятельством, что в отличие от случая положительных энергий при $E < 0$ классическая точка поворота a (рис. 9) лежит слева от точки пересечения термов и отраженный поток не проходит через последнюю. Интересно, что выражение для вероятности перестройки электронного состояния при $E < 0$ формально совпадает с выражением для классического случая ($E > 0$) с той лишь разницей, что теперь оно содержит модуль мнимой скорости ядерной подсистемы [9].

Поскольку вероятность электронного перехода всюду в первой области мала, электроны практически не успевают перестроить свое состояние и после прохождения системы через точку пересечения термов, она с вероятностью, близкой к единице, остается на начальном терме. Перестройка электронного состояния происходит с малой вероятностью в окрестности точки пересечения термов, в которой электронное состояние практически скачком изменяется с ϕ_i на ϕ_f . Такие переходы будем называть неадиабатическими. Заметим, что с отклонением энергии системы в обе стороны от точки пересечения термов область неадиабатических переходов расширяется. Такой результат связан с тем обстоятельством, что при этом растет скорость прохождения системы через точку пересечения термов и поэтому электронное состояние не успевает перестроиться даже при больших значениях энергии взаимодействия.

Во второй области (выше линии AA на рис. 10), где взаимодействие, приводящее к переходу, достаточно велико, вероятность перехода существенно зависит от энергии системы. Если энергия системы лежит значительно выше точки пересечения термов (справа от кривой $v = \sqrt{s^2}$ на рис. 10), то для вероятности перехода оказываются справедливыми результаты, получаемые полуклассическим методом. Отличие формулы (1.87) для W_{if} в этой области от соответствующего выражения (1.62), найденного полуклассическим расчетом, является не принципиальным и связано с различием в постановке задачи. Формула Ландау—Зинера (1.62) отвечает однократному прохождению системы через точку пересечения термов. Квантовомеханическая постановка задачи вследствие отражения потоков от точек поворота учитывает многократное прохождение через точку пересечения термов. Действительно, при движении системы в положительном направлении оси q в результате прохождения через точку

пересечения она с вероятностью $1 - \exp(-2\lambda\gamma)$ совершит переход на конечный терм, а с вероятностью $\exp(-2\lambda\gamma)$ будет совершать движение по начальному терму до точки поворота s (см. рис. 9). Отразившись от точки поворота, система снова пройдет через точку пересечения и с вероятностью $1 - \exp(-2\lambda\gamma)$ перейдет на конечный терм. Двигаясь по этому терму, система отразится от точки поворота d и опять пройдет через точку пересечения термов и т. д. Суммируя вероятности перехода на конечный терм в результате таких процессов, нетрудно получить формулу (1.87), которая впервые в таком виде была выведена в работе [15].

Если энергия системы лежит значительно ниже точки пересечения термов (слева от кривой $-v = \sqrt{s^2}$ на рис. 10), то вероятность перехода определяется формулой Гамова (1.94), описывающей прохождение системы под потенциальным барьером, образованным термом $U_{ад}$ (кривая $U_{ад}$ на рис. 10) (см. (1.926)), который будем называть нижним адиабатическим термом системы (в отличие от верхнего адиабатического терма $U_{ад}^в$ (см. (1.95а)). Выражение для вероятности перехода (1.94) имеет два отличия от соответствующей формулы при малых значениях энергии взаимодействия. Во-первых, потенциальный барьер, под которым туннелирует система, теперь определяется не канальными термами U_i и U_f , а адиабатическим термом $U_{ад}$, который описывает потенциальную энергию системы как функцию координат ядер с учетом всех взаимодействий (т. е. с учетом взаимодействия V_{if} , приводящего к переходу). Таким образом, терм $U_{ад}$ отвечает тому, что при каждой конфигурации ядер устанавливается стационарное состояние электронов для всей системы. Это обстоятельство находит отражение и во втором отличии: при больших значениях взаимодействия вероятность перестройки электронного состояния при туннельном прохождении ядер под барьером оказывается равной единице, т. е. электроны адиабатически следуют за ядрами.

Если энергия лежит выше вершины потенциального барьера, образованного термом $U_{ад}$ (т. е. между кривыми $-v = \sqrt{s^2}$ и $v = \sqrt{s^2}$ на рис. 10), то вероятность перехода равна единице. Таким образом, практически во всей части второй области, представляющей интерес, электроны успевают перестраивать свое состояние по мере изменения ядерной координаты q . Такие переходы будем называть адиабатическими.

Относительно используемой терминологии следует сделать одно замечание. Если рассматривать переход между двумя поверхностями потенциальной энергии, отвечающими начальному и конечному состояниям, то такой переход

всегда является неадиабатическим, поскольку в процессе изменения координаты ядер происходит изменение электронного состояния. Однако при большой величине взаимодействия можно считать, что в процессе перехода система все время находится на нижнем адиабатическом терме $U_{ад}$ и по отношению к этому терму переход является адиабатическим.

Усреднение по энергии

Для отыскания средней вероятности перехода \bar{W}_{if} усредним $W_{if}(E)$ по энергии падающих частиц, считая распределение по энергиям налетающих частиц равновесным [10]:

$$\bar{W}_{if} = Z^{-1} \int \rho(E) dE W_{if}(E) \exp(-E/kT), \quad (1.98)$$

где Z — статистическая сумма для начального канала. Результат усреднения зависит от характера поведения $W_{if}(E)$ как функции энергии E . Зависимость W_{if} от E является различной при разных значениях взаимодействия (т. е. s^2). Ясно, что если $W_{if}(E)$, начиная с некоторых энергий \bar{E} , становится постоянной или убывающей, то вклад в интеграл (1.98) будут давать переходы с участием энергетических уровней, не превышающих \bar{E} на величину порядка kT , поскольку более высокие энергии не дают выигрыша вследствие убывания распределения Гиббса с ростом энергии. Точное положение уровня E_m , дающего наибольший вклад, зависит от соотношения между характерным энергетическим интервалом, на котором существенно изменяется $W_{if}(E)$, и величиной kT .

Прежде чем переходить к непосредственному усреднению вероятности в различных предельных случаях, напомним, что термы можно считать линейными лишь в определенной окрестности точки их пересечения. Вдали от точки пересечения реальные термы начального и конечного каналов либо выходят на константу, либо имеют точку минимума. Поэтому интегрирование в (1.98) проводится от минимальной возможной энергии начального канала $E_{мин}$. Если энергию отсчитывать от точки пересечения начального и конечного канальных термов, то выражение (1.98) можно переписать в виде

$$\bar{W}_{if} = \langle W_{if}(E) \rangle \cdot \exp(-E^*/kT) \cdot \rho, \quad (1.99)$$

где E^* — расстояние от наименьшего энергетического уровня начального терма до точки пересечения термов, а

$$\langle W_{if}(E) \rangle \cong Z^{-1} \cdot \lambda \cdot \int_{-\infty}^{\infty} dv \cdot W_{if}(v; s) \cdot \exp(-\lambda v). \quad (1.100)$$

Пределы интегрирования в (1.100) практически во всех важных случаях можно считать бесконечными. Отметим, что величина E^* в (1.99) в общем случае не совпадает с энергией активации, поскольку $\langle W_{if}(E) \rangle$, вообще говоря, содержит активационную зависимость от температуры. Таким образом, задача сводится к вычислению $\langle W_{if}(E) \rangle$.

1. Теория возмущений. Усреднение первых членов ряда (1.81), представляющего разложение W_{if} по степеням s^2 , дает

$$\langle W_{if}(E) \rangle = \langle P_0 \rangle + \langle P_1 \rangle + \dots, \quad (1.101)$$

где

$$\langle P_0 \rangle = 4\pi^{3/2} \cdot \Gamma e^{\lambda^3/12}; \quad (1.102)$$

$$\langle P_1 \rangle = 32\pi^{3/2} \cdot \Gamma^2 \cdot \lambda^{-1/2} \cdot \int_0^\infty dx K_0(2x^{3/2}) e^{-\frac{x^2}{\lambda} - \lambda x} - 8\pi^2 \Gamma^2 e^{5\lambda^3/96} \cdot K_0\left(\frac{\lambda^3}{32}\right);$$

$$\lambda = \Delta E/kT \equiv 1/\gamma_T; \quad \Gamma \equiv \frac{s^2 \sqrt{\lambda}}{8} = \gamma_T. \quad (1.103)$$

Таким образом, если взаимодействие достаточно мало ($s \ll 1$), в (1.101) можно ограничиться первым членом

$$\langle W_{if}(E) \rangle \approx \langle P_0 \rangle. \quad (1.104)$$

Как будет видно из дальнейшего, область применимости приближения (1.104), (1.102) несколько шире

$$s \ll 1 \text{ при } \lambda \sim 1;$$

$$\Gamma |\ln \Gamma| \ll 1 \text{ при } \lambda \ll 1; \quad (1.105)$$

$$s^2 |\ln \lambda|/\lambda \ll 1 \text{ при } \lambda \gg 1.$$

При выполнении условия

$$\lambda = \Delta E/kT \ll 1 \quad (1.105a)$$

экспоненту в (1.102) можно заменить на единицу. Таким образом, в этом случае $\langle W_{if}(E) \rangle$ не зависит экспоненциально от температуры и энергия активации совпадает с E^* . При выполнении условия, обратного по отношению к (1.105a), экспоненту в (1.102) необходимо учитывать, и энергия активации, определяемая производной $E_a = -\partial \ln \bar{W}_{if} / \partial \frac{1}{kT}$, в этом случае равна

$$E_a = E^* - \frac{(\Delta E)^3}{4(kT)^2}. \quad (1.105b)$$

2. Надбарьерный адиабатический переход.

Если выполняется любое из трех условий

$$\begin{aligned} s &\gg 1, \quad \lambda \sim 1; \\ \Gamma &\gg 1, \quad \lambda \ll 1; \\ s^2/\lambda &\gg 1, \quad \lambda \gg 1, \end{aligned} \quad (1.106)$$

то электронное состояние успеет «подстроиться» полностью под движение ядер. Если при этом выполняется дополнительное условие

$$\lambda \ll \sqrt{s}, \text{ т. е. } kT \gg \Delta E/\sqrt{s}, \quad (1.106a)$$

то вероятность перехода оказывается равной

$$\bar{W}_{if} = \rho \exp\{-[E^* - |V_{if}| \cdot 2\sqrt{F \cdot F'} / (F + F')] / kT\}. \quad (1.107)$$

Второе слагаемое в показателе экспоненты в (1.107) существенно лишь в том случае, если

$$s \geq 1/\lambda, \text{ т. е. } |V_{if}| \geq kT. \quad (1.107a)$$

Если $s \ll 1/\lambda$, то этим членом можно пренебречь. Условие (1.107a) выполняется автоматически при выполнении первого или третьего из условий (1.106). Однако выполнение второго условия (1.106) еще не гарантирует выполнения условия (1.107a).

3. Подбарьерный адиабатический переход. При выполнении условия

$$s \gg 1, \quad \sqrt{s} \ll \lambda \ll s^2 \quad (1.108)$$

переход является подбарьерным. Уровень энергии E_m , дающий наибольший вклад в вероятность, определяется уравнением

$$d\sigma_{ад}/dE = -1/kT, \quad (1.109)$$

где $\sigma_{ад}$ описывается формулой (1.92a). При этом выражение для \bar{W}_{if} имеет вид

$$\bar{W}_{if} \approx \rho \cdot \sqrt{\pi} \cdot \lambda^{3/2} \cdot \exp[-\sigma_{ад}(E_m) - (E^* + E_m)/kT]. \quad (1.110)$$

Для отыскания предэкспоненциального множителя в (1.110) оказывается достаточным использовать $\sigma_{неад}$ вместо $\sigma_{ад}$ (см. (1.93a)).

При выполнении более сильного условия

$$s^{4/5} \ll \lambda \ll s^2 \quad (1.111)$$

замену $\sigma_{ад}$ на $\sigma_{неад}$ можно произвести также и в показателе экспоненты в (1.110).

Если λ лежит в области

$$\pi\sqrt{s}/\sqrt{2} > \lambda \sim \sqrt{s}, \quad (1.112)$$

то для отыскания $\langle W_{if}(E) \rangle$ можно использовать выражение (1.97b). Тогда для $\langle W_{if}(E) \rangle$ получаем

$$\langle W_{if}(E) \rangle = \lambda \int_{-\infty}^{\infty} dv \frac{e^{-\lambda v}}{\{1 + \exp[-\pi(v+s)\sqrt{s/2}]\}} = \frac{\lambda e^{\lambda s}}{\sqrt{\frac{s}{2} \sin \sqrt{s/2}}} \quad (1.113)$$

При $\lambda \ll \sqrt{s}$ формула (1.113) переходит в (1.107). При $\lambda \rightarrow \pi \sqrt{\frac{s}{2}}$ множитель $\exp(\lambda s)$ в (1.113) быстро растет и в области $\frac{\pi}{\lambda} \sqrt{\frac{s}{2}} - 1 \ll 1$ формула (1.113) смыкается с (1.110).

4. Область применимости полуклассического метода. Если выполняется условие

$$\lambda \ll 1, \lambda \ll 1/s, \quad (1.114)$$

то для вычисления $\langle W_{if}(E) \rangle$ можно использовать выражение (1.87)

$$\langle W_{if}(E) \rangle = \int_0^{\infty} dx e^{-x} \frac{1 - \exp(-2\pi\Gamma/\sqrt{x})}{1 - \frac{1}{2} \exp(-2\pi\Gamma/\sqrt{x})} \quad (1.115)$$

При $\Gamma |\ln \Gamma| \ll 1$ (1.115) дает $\langle W_{if}(E) \rangle = 4\pi^{3/2} \Gamma$, т. е. практически совпадает с (1.104) (с учетом (1.114)). При $\Gamma \gg 1$ из (1.115) получаем $\langle W_{if}(E) \rangle = 1$. Для \bar{W}_{if} в этом случае выражение совпадает с (1.107), если в последнем пренебречь вторым слагаемым в показателе экспоненты. Оба эти результата, по существу, аналогичны выражениям, полученным в соответствующих предельных случаях полуклассическим методом в разделе 1.5.2.

5. Подбарьерный неадиабатический переход. При выполнении условия

$$\lambda \gg s^{4/5} \gg 1 \quad (1.116)$$

для вероятности перехода получается формула

$$\langle W_{if} \rangle = \sqrt{\pi} \cdot \lambda^{3/2} \cdot B\left(\frac{s^2}{4\lambda}\right) \exp\{\lambda^3/4 - \sigma_{ад}(-\lambda^2/4)\}, \quad (1.117)$$

где $B(\gamma)$ определяется формулой (1.92). При $\lambda \ll s^2$ это выражение переходит в (1.110). При $\lambda \gg s^2$ можно заменить $\sigma_{ад}$ на $\sigma_{неад}$ ($=\lambda^3/6$) и $B(s^2/4\lambda)$ на $\frac{1}{2}\pi s^2/\lambda$, что дает (1.102).

Обсуждение результатов

Как следует из полученных результатов, усредненная вероятность перехода \bar{W}_{if} зависит от величины двух пара-

метров: λ и s . Параметр $\lambda = \Delta E/kT$ характеризует соотношение между средней тепловой энергией kT и энергетическим интервалом ΔE , определяющимся формой начального и конечного каналов термов (U_i и U_f) вблизи точки их пересечения. ΔE по порядку величины совпадает с расстоянием между нижними уровнями в потенциальной яме, образованной двумя пересекающимися линейными термами, т. е. в потенциальной яме, получающейся путем отражения потенциально го барьера, образованного этими термами, относительно оси q . Как отмечалось в 1.1, эта величина представляет характерный энергетический интервал, на котором существенно изменяется вероятность туннельного просачивания под потенциальным барьером данной формы. Тепловая энергия kT характеризует энергетический интервал, на котором существенно изменяется функция распределения Гиббса. Параметр s характеризует соотношение между взаимодействием V_{if} , приводящим к переходу, и энергетическим интервалом ΔE . Величина $s \cdot \Delta E = |V_{if}| \cdot 2\sqrt{F \cdot F'}/(F + F')$ представляет собой расстояние от точки пересечения термов U_i и U_f до вершины потенциального барьера, образованного нижним адиабатическим термом $U_{ад}$. Диаграмма зависимости \bar{W}_{if} от параметров λ и s на плоскости ($1/\lambda, s^2$) показана на рис. 11.

Кривая a на рис. 11 ограничивает область, в которой выполняются условия (1.105), т. е. слева от этой кривой спра-

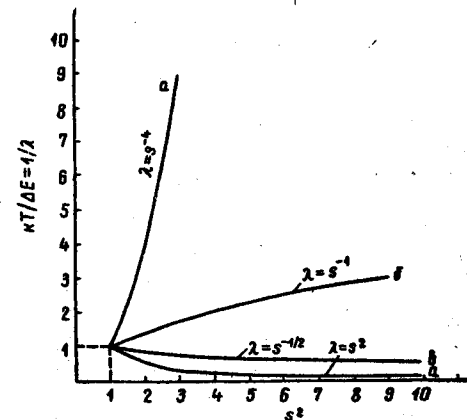


Рис. 11. Диаграмма зависимости средней вероятности перехода между линейными термами от температуры T и взаимодействия V_{if} , приводящего к переходу:

$$\lambda = \Delta E/kT; \quad s^2 = \frac{|V_{if}|^2}{(\Delta E)^2} \frac{4F \cdot F'}{(F + F')^2}$$

ведлива теория возмущений по взаимодействию, приводящему к переходу. Взаимодействие в этой области является достаточно малым и переход имеет чисто неадиабатический характер. Если при этом $kT \gg \Delta E$ (т. е. $\lambda \ll 1$), то в конкуренции двух факторов — вероятности перехода, которая при энергиях ниже точки пересечения термов растет с ростом E , и экспоненциально убывающего гиббсовского фактора — выигрывает первый. Таким образом, в этом случае имеет место надбарьерный неадиабатический переход, для которого энергия активации определяется расстоянием от минимального возможного значения энергии для начального терма до точки пересечения канальных термов, а предэкспоненциальный множитель, определяющий вероятность перестройки электронного состояния при прохождении системой с тепловой скоростью через область вблизи точки пересечения термов, мал. Движение ядер в этом случае можно рассматривать как классическое и условием классичности является

$$\Delta E \ll kT. \quad (1.118)$$

Если это условие не выполняется, то имеет место неадиабатический подбарьерный переход, при котором электронное состояние также перестраивается с малой вероятностью, а энергетический уровень, на котором происходит подбарьерный переход, зависит от температуры (см. (1.109)). Поэтому энергия активации также оказывается зависящей от температуры и определяется формулой (1.1056). Вероятность перестройки электронного состояния как в случае подбарьерного, так и в случае надбарьерного переходов определяется формулой $4\pi^{3/2}\Gamma$ (см. (1.102)).

В области между кривыми a и b , где выполняется условие классичности (1.118), а также условие

$$s^4 \gg \frac{1}{\lambda} \gg s > 1, \text{ т. е. } (|V_{if}|/\Delta E)^4 \gg kT/\Delta E \gg |V_{if}|/\Delta E > 1, \quad (1.119)$$

означающее, что взаимодействие, приводящее к переходу, является достаточно большим, так что параметр Ландау — Зинера Γ , отвечающий тепловой скорости, превышает единицу, но не слишком большим, так что $|V_{if}| \ll kT$, переход является надбарьерным и адиабатическим в том смысле, что за время прохождения ядер через область пересечения термов электронное состояние успевает перестроиться с вероятностью, равной единице. Однако энергия активации в этой области попрежнему определяется точкой пересечения термов.

Если взаимодействие становится достаточно большим (см. (1.107a)), но $1/\lambda$ попрежнему велико, так что выполняется условие (1.106a) (т. е. в области между кривыми b и v на рис. 11), то переход также является надбарьерным и адиабатическим, но теперь энергия активации определяется не точкой пересечения канальных термов, а вершиной барьера на нижнем адиабатическом терме $U_{ад}$, что ниже, чем в предыдущем случае, на величину $|V_{if}| \sim \frac{2\sqrt{FF'}}{F+F'}$ (см. (1.107)). Та-

ким образом, в этом случае переход можно интерпретировать как классическое движение по нижней адиабатической поверхности. Как следует из (1.106a), критерий классичности движения ядер при больших значениях взаимодействия является более слабым по сравнению с соответствующим критерием при малых взаимодействиях.

Наконец, в области между кривой v и нижней ветвью кривой a на рис. 11 условие классичности (1.106a) не выполняется и переход, оставаясь адиабатическим, становится подбарьерным. Вероятность перехода при этом имеет вид произведения формулы Гамова, описывающей вероятность туннелирования прохождения сквозь потенциальный барьер, образованный нижним адиабатическим термом $U_{ад}$, с некоторой энергией E_m , на гиббсовский фактор, определяющий вероятность того, что энергия системы имеет значение E_m . Уровень энергии E_m , на котором эффективно происходит туннелирование в конечное состояние, зависит от температуры. При снижении температуры уровень E_m понижается и при достаточно низкой температуре попадает в область под кривой a , в которой переход снова становится неадиабатическим.

В заключение отметим, что если выполняются условия классичности движения ядер, то переход является надбарьерным и в зависимости от величины энергии взаимодействия может быть как адиабатическим, так и неадиабатическим. Из данной модели вытекает простой достаточный критерий адиабатического протекания реакции. Переход является заведомо адиабатическим, если энергия взаимодействия V_{if} , приводящего к переходу (т. е. резонансное расщепление канальных термов, описывающих зависимость потенциальной энергии от координат только классических степеней свободы), превышает kT . При этом под V_{if} следует понимать обменный интеграл, вычисленный с помощью начальной и конечной волновых функций всех квантовых степеней свободы.

Глава 2

ДИНАМИЧЕСКАЯ РОЛЬ РАСТВОРИТЕЛЯ В ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

Растворитель, как известно, оказывает существенное влияние на протекание элементарного акта химической реакции, изменяя как термодинамические характеристики системы (теплоты и свободные энергии сольватации реагентов и продуктов), так и кинетические параметры процесса (константа скорости реакции, энергия активации). Взаимодействие реагентов со средой во многих случаях является столь сильным, что для определенных классов реакций влияние растворителя на кинетику нельзя рассматривать как малый поправочный эффект. Так, в частности, обстоит дело в реакциях, в ходе которых реагенты обмениваются зарядом или происходит существенное перераспределение электронной плотности в реагентах без изменения их зарядового состояния, протекающих в полярных растворителях. В этом случае сильное взаимодействие реагентов со средой приводит к значительному изменению состояния растворителя в результате реакции в довольно большой области вблизи реагентов. Изменение состояния среды происходит уже просто при внесении реагентов в растворитель. Однако существенно то, что в отличие от термодинамически равновесных систем в кинетических процессах влияние растворителя нельзя свести просто к эффектам равновесной (средней) сольватации реагентов, находящихся в различных конфигурациях. В кинетике большую роль играет динамическое поведение растворителя, т. е. изменения конфигурации молекул растворителя во времени, происходящие в результате теплового движения в жидкости. Параметры сольватации реагентов, измеряемые термодинамическими методами, отражают усредненную картину расположения молекул растворителя вблизи реагентов. Около этого равновесного состояния непрерывно происходят

флуктуации положений молекул среды, приводящие к изменению взаимодействия реагентов с растворителем. Для некоторых реакций (например, в случае так называемых внешнесферных реакций электронного переноса) эти флуктуации являются практически единственным источником активации реагирующей системы. В других случаях динамическое поведение среды, хотя и не является единственным источником активации, но также играет очень важную роль в осуществлении реакции. Прежде чем переходить к описанию влияния динамического поведения среды вблизи реагентов на реакцию, необходимо рассмотреть динамические свойства свободного растворителя без растворенных частиц.

2.1. ПОВЕРХНОСТЬ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ СВОБОДНОГО РАСТВОРИТЕЛЯ

Детальное микроскопическое описание динамического поведения растворителя, по существу, представляет собой сложную задачу теории жидкости. Хотя в общей теории жидкости достигнуты значительные успехи, в настоящее время она, как известно, весьма далека от завершения даже в той её части, которая касается описания средних статистических свойств жидкости. Поэтому ниже будет использован полуфеноменологический подход, состоящий в том, чтобы связать динамические свойства среды с некоторыми экспериментально наблюдаемыми величинами, используя последние в качестве известных параметров [16, 17].

Поскольку в настоящей работе в основном рассматриваются процессы с перераспределением заряда в полярной среде, то прежде всего представляют интерес диэлектрические свойства растворителя, характеризующие взаимодействие внешнего электрического поля с полярным диэлектриком.

2.1.1. Диэлектрические свойства среды (временная и пространственная дисперсии диэлектрической проницаемости)

Рассмотрим однородный изотропный диэлектрик, на который наложено внешнее электрическое поле, имеющее индукцию $\mathbf{D}(\mathbf{r})$. Это поле, в частности, может быть образовано заряженными частицами, помещенными в среду. В полярной среде электрическое поле \mathbf{E} в каждой точке среды не совпадает с внешним полем $\mathbf{D}(\mathbf{r})$. На это поле накладывается еще электрическое поле \mathcal{E}_m , создаваемое дипольными молекулами полярной среды. В результате суммарное электрическое поле равно $\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{D}(\mathbf{r}) + \mathcal{E}_m(\mathbf{r})$. Физически источником поля среды $\mathcal{E}_m(\mathbf{r})$ является неравномерно распределенный в пространстве заряд (например, внутри дипольной молекулы среды), который

может быть описан с помощью так называемого вектора поляризации $\mathbf{P}(\mathbf{r})$, равного дипольному моменту единицы объема среды. Поэтому очевидно, что между $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ и $\mathcal{E}_m(\mathbf{r})$ должна существовать непосредственная связь. Например, в неполяризованной среде, когда удельный дипольный момент в каждой точке пространства равен нулю ($\mathbf{P}(\mathbf{r}) \equiv 0$), \mathcal{E}_m также будет равно нулю. Чем больше поляризуется среда, тем сильнее электрическое поле она создает. Как следует из теории электромагнитного поля [18], связь между \mathcal{E}_m и \mathbf{P} имеет вид $\mathcal{E}_m(\mathbf{r}) = -4\pi\mathbf{P}(\mathbf{r})$. Таким образом, вектор поляризации качественно выражает и удельный дипольный момент среды и поле, создаваемое диполями среды. Суммарное электрическое поле в среде, следовательно, равно $\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{D}(\mathbf{r}) - 4\pi\mathbf{P}(\mathbf{r})$. Всюду выше под поляризацией среды $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ подразумевалась динамическая поляризация среды, т. е. значение дипольного момента единицы объема в точке \mathbf{r} в момент времени t , а не ее среднее значение $\langle \mathbf{P}(\mathbf{r}) \rangle$ (в этом разделе угловыми скобками обозначается квантовоэ статистическое усреднение). Например, в отсутствие внешнего поля \mathbf{D} среда в среднем не поляризована, т. е. $\langle \mathbf{P}(\mathbf{r}) \rangle \equiv 0$, однако в каждой точке пространства среды в единице объема вследствие теплового движения будет возникать на некоторое время отличный от нуля дипольный момент, который затем будет снова исчезать. На языке статистической физики динамической поляризации соответствует флуктуационная поляризация, обусловленная тепловым движением частиц среды.

Для количественного описания динамических свойств поляризационного состояния среды необходимо знать характерные для данной жидкости частоты и интенсивности флуктуации поляризации.

При наложении электрического поля в среде возникает средняя поляризация $\langle \mathbf{P}(\mathbf{r}, t) \rangle$, которая аналогична вынужденным колебаниям механического маятника и существенно зависит от внешнего поля. Пусть внешнее поле имеет вид бегущей волны

$$\mathbf{D} = \mathbf{D}_0 \sin(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t), \quad (2.1)$$

где \mathbf{D}_0 — амплитуда внешнего поля, \mathbf{k} — волновой вектор, определяющий направление распространения и длину волны ($\lambda = 2\pi/k$), ω — частота колебаний поля в любой фиксированной точке пространства. Средняя поляризация $\langle \mathbf{P}(\mathbf{r}, t) \rangle$ (усреднение, как отмечалось выше, понимается в смысле квантовоэ статистического среднего, около которого возможны флуктуации), возникающая под действием поля (2.1), при не слишком больших напряженностях внешнего поля также имеет вид волны с той же частотой ω и длиной волны λ , но отличающейся от (2.1) по амплитуде и по фазе (физически

ясно, что поле среды $\langle \mathcal{E}_m \rangle = -4\pi \langle \mathbf{P}(\mathbf{r}, t) \rangle$ лишь частично экранирует внешнее поле):

$$\langle \mathbf{P}(\mathbf{r}, t) \rangle = \alpha(\mathbf{k}, \omega) \mathbf{D}_0 \sin(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t - \varphi(\mathbf{k}, \omega)),$$

где $\alpha(\mathbf{k}, \omega)$ определяет эффект снижения амплитуды, а $\varphi(\mathbf{k}, \omega)$ — отставание по фазе от внешнего поля \mathbf{D} . Таким образом, величина $\alpha(\mathbf{k}, \omega)$ есть количественная мера полярности или экранирующей способности среды: чем больше $\alpha(\mathbf{k}, \omega)$, тем больше ослабляется внешнее электрическое поле \mathbf{D} . Вместо двух действительных величин $\alpha(\mathbf{k}, \omega)$ и $\varphi(\mathbf{k}, \omega)$ можно использовать одну комплексную величину $G(\mathbf{k}, \omega) = \alpha(\mathbf{k}, \omega) \cdot e^{i\varphi(\mathbf{k}, \omega)}$, модуль которой совпадает с $\alpha(\mathbf{k}, \omega)$, а фаза — с $\varphi(\mathbf{k}, \omega)$. Однако при экспериментальном исследовании полярных сред обычно пользуются комплексной диэлектрической проницаемостью $\epsilon(\mathbf{k}, \omega) = |\epsilon(\mathbf{k}, \omega)| \cdot e^{i\psi(\mathbf{k}, \omega)}$, которая связана с $G(\mathbf{k}, \omega)$ соотношением

$$G(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{4\pi} \left(1 - \frac{1}{\epsilon(\mathbf{k}, \omega)} \right). \quad (2.2)$$

Смысл $\epsilon(\mathbf{k}, \omega)$ становится ясен из соотношения между \mathbf{D} и $\langle \mathbf{E} \rangle$. Подставляя в соотношение $\langle \mathbf{E} \rangle = \mathbf{D} - 4\pi \langle \mathbf{P} \rangle$ выражения для \mathbf{D} с $\langle \mathbf{P} \rangle$ в виде бегущих волн, после несложных преобразований получаем

$$\langle \mathbf{E} \rangle = \frac{\mathbf{D}_0}{|\epsilon(\mathbf{k}, \omega)|} \sin(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t + \psi(\mathbf{k}, \omega)). \quad (2.3)$$

Таким образом, модуль комплексной диэлектрической проницаемости показывает, во сколько раз амплитуда суммарного среднего электрического поля $\langle \mathbf{E} \rangle$ снижена экранирующим действием среды по сравнению с амплитудой приложенного внешнего поля \mathbf{D}_0 , а $\psi(\mathbf{k}, \omega)$ определяет сдвиг фазы между $\langle \mathbf{E} \rangle$ и \mathbf{D} .

Если физическая природа зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon(\mathbf{k}, \omega)$ от частоты ω достаточно хорошо ясна, то зависимость от длины волны $\lambda = 2\pi/|\mathbf{k}|$ внешнего поля требует специального пояснения. Для этого предположим, что в жидкости существует заметная корреляция между величинами и направлениями дипольных моментов в двух точках пространства \mathbf{r} и \mathbf{r}' , расположенных достаточно близко друг от друга. Другими словами, это означает, что если мы попытаемся изменить поляризацию в точке \mathbf{r} , то это вызовет изменение средней поляризации и в точке \mathbf{r}' , так как между молекулами, расположенными в близких точках \mathbf{r} и \mathbf{r}' , существует не только электростатическая, но и упругая сила, обусловленная квантовым взаимодействием и приводящая к образованию микроструктуры из нескольких молекул среды, именуемой ближним порядком. Обозначим характерный размер этой микроструктуры жидкости через l и рассмотрим реакцию среды на внешнее поле, имеющее вид бегущей вол-

ны, при различных соотношениях между l и длиной волны $\lambda = 2\pi/k$. Физически ясно, что когда λ меньше l , т. е. внешняя сила меняет знак (направление) в пределах ближнего порядка, эффект экранировки или $\langle \mathbf{P} \rangle$ будет очень малым, так как внешняя сила не может разрушить микроструктуру жидкости. Если же длина волны λ больше, чем размер ближнего порядка l , то внешнее поле будет относительно легко ориентировать большую группу молекул жидкости, не нарушая микроструктуры. Из сказанного можно сделать два важных вывода. Во-первых, зависимость диэлектрической проницаемости от $k = 2\pi/\lambda$ обусловлена корреляцией поляризации на малых расстояниях и эта зависимость исчезает при $\lambda \gg l$ ($k \ll 2\pi/l$), т. е. для длинноволнового внешнего поля ϵ зависит только от ω . Во-вторых, при рассмотрении малых областей жидкости, имеющих размер порядка l , диэлектрическая проницаемость будет заметно меньше, чем для больших объемов жидкости, так как на малых расстояниях, как отмечалось выше, $\langle \mathbf{P} \rangle$ очень мало, т. е. мало G , а $\epsilon = (1 - 4\pi G)^{-1}$ (см. (2.2)) близко к единице. Этот факт часто используется чисто эмпирически в различных модельных теориях растворов электролитов, в которых полагается, что статическая диэлектрическая проницаемость (т. е. ϵ при $\omega = 0$) вблизи ионов имеет пониженное по сравнению с объемным значением. Например, для воды макроскопическое значение статической диэлектрической проницаемости равно 80, в то время как вблизи ионов принимается эффективное значение, примерно равное трем.

Изложенная выше физическая картина позволяет несколько по-иному ввести в теорию комплексную диэлектрическую проницаемость. Для этого заметим, что средняя поляризация среды $\langle \mathbf{P}(\mathbf{r}, t) \rangle$ в точке \mathbf{r} в момент времени t должна быть пропорциональна внешнему электрическому полю. В частности, если внешнее поле не слишком сильное, эта связь должна быть линейной. Существенно, однако, что средняя поляризация $\langle \mathbf{P}(\mathbf{r}, t) \rangle$ определяется значением внешнего поля не только в точке \mathbf{r} , но и в любой другой точке \mathbf{r}' , так как между дипольными моментами среды в точках \mathbf{r} и \mathbf{r}' существует корреляция. Аналогично, средняя поляризация в момент времени t будет определяться значением внешнего поля во все предшествующие моменты времени, так как для определения $\langle \mathbf{P}(\mathbf{r}, t) \rangle$ существенное значение имеет не только сила, действующая на диполь в данный момент, но и значение поляризации, которое имело до момента t . Следовательно, связь между $\langle \mathbf{P}(\mathbf{r}, t) \rangle$ и $\mathbf{D}(\mathbf{r}, t)$ можно записать в виде

$$\langle \mathbf{P}(\mathbf{r}, t) \rangle = \int_{-\infty}^t dt' \int d\mathbf{r}' G(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') \mathbf{D}(\mathbf{r}', t'),$$

где весовой множитель $G(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t')$ показывает эффективность влияния внешнего поля \mathbf{D} в различных предшествующих моментах времени t' и в различных точках пространства \mathbf{r}' . Учитывая связь между величинами $\langle \mathbf{P}(\mathbf{r}, t) \rangle$, $\mathbf{D}(\mathbf{r}, t)$ и $\langle \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \rangle$, нетрудно показать, что [18]

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^t dt' \int d\mathbf{r}' \epsilon(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') \mathbf{E}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t'), \quad (2.4)$$

где $\epsilon(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t')$ так же, как и $G(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t')$, определяет пространственно-временную корреляцию поляризации в различных точках пространства и в различные моменты времени. Сравнивая формулу (2.3) с формулой (2.4), нетрудно заметить, что последняя является обобщением на случай внешних полей \mathbf{D} , имеющих не только синусоидальную, но и произвольную форму. Поэтому между $\epsilon(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t')$ и $\epsilon(k, \omega)$ существует непосредственная связь, которая может быть получена, если в формуле (2.4) произвести преобразование Фурье. При этом зависимость $\epsilon(k, \omega)$ от k будет отражать зависимость $\epsilon(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t')$ от $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$, а зависимость $\epsilon(k, \omega)$ от ω — зависимость $\epsilon(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t')$ от $t - t'$. Как уже отмечалось, зависимость $\epsilon(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t')$ от $t - t'$, т. е. частотная зависимость диэлектрической проницаемости, характеризует корреляцию между значениями дипольного момента единицы объема среды в разные моменты времени t и t' .

Значение функции $\epsilon(k, \omega)$ полностью характеризует пространственную и временную корреляцию флуктуаций поляризации в среде. Рассмотрим качественно зависимость диэлектрической проницаемости от частоты ω , полагая для определенности, например, $k = 0$ ($\lambda = 2\pi/k \rightarrow \infty$). Из общих физических соображений следует, что в полярной жидкости должны существовать три характерные группы собственных частот колебаний (флуктуаций) поляризации. Первая из них связана с электронной поляризацией, обусловленной деформацией электронных оболочек молекул жидкости. Поскольку характерная частота электронного движения равна $\omega_e \sim \Delta E_e / \hbar$, где ΔE_e — расстояние между электронными уровнями энергии, то собственная частота для электронной поляризации должна лежать в видимой и УФ-областях спектра ($\omega_e \sim 10^{16}$ сек $^{-1}$). Вторая группа связана с ИК-поляризацией, обусловленной внутримолекулярными колебаниями частиц жидкости, и соответствующая полоса частот лежит в ближней ИК-области ($\omega_i \sim 10^{14}$ сек $^{-1}$). Наконец, третья группа частот лежит в дальней ИК-области (радиочастоты) и соответствует широкому диапазону частот $\omega_d \sim 10^{10} - 10^{13}$ сек $^{-1}$. Физически она обусловлена ориентационными смещениями молекул жидкости (заторможенное вращение). На рис. 12 приведен качественный график зависимости действительной ($\text{Re } \epsilon = |\epsilon| \cdot$

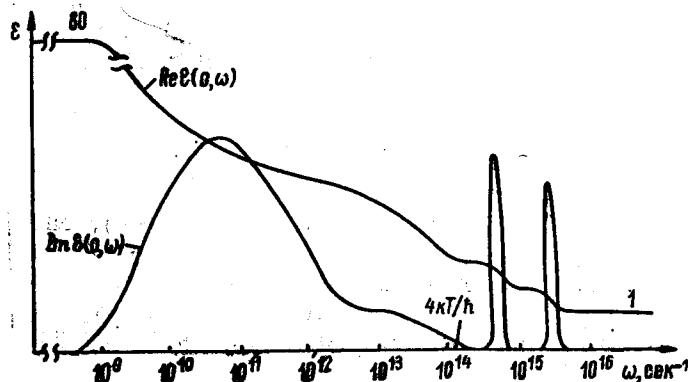


Рис. 12. Зависимость действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости от частоты ω

$\cdot \cos \varphi$) и мнимой ($\text{Im} \varepsilon = |\varepsilon| \sin \varphi$) частей комплексной диэлектрической проницаемости от частоты (некоторые численные значения указаны для воды [19]). Чтобы физически пояснить приведенную на рис. 12 зависимость, рассмотрим сначала случай очень высоких частот внешнего поля.

Легко видеть, что при $\omega \gg \omega_e$ средняя поляризация будет равна нулю, так как даже самые быстрые частицы жидкости — электроны — не будут успевать за быстро меняющимся внешним полем. В этой области частот $G \approx 0$, $\text{Re} \varepsilon \approx 1$ и $\text{Im} \varepsilon \approx 0$, т. е. среда фактически является прозрачной (непоглощающей). При частотах внешнего поля $\omega \approx \omega_e$ возникает условие резонансного поглощения энергии осцилляторами, связанными с электронной поляризацией, в то время как средняя поляризация осцилляторов с низкими частотами $\sim \omega_i$ и ω_d будет по-прежнему равна нулю. В условиях резонанса, естественно, будут отличны от нуля и $\text{Re} \varepsilon$ и $\text{Im} \varepsilon$. Теперь рассмотрим область частот $\omega_i \ll \omega \ll \omega_e$, когда низкочастотные осцилляторы по-прежнему не успевают, а осцилляторы с частотами ω_e адиабатически следуют за внешним полем. Из аналогии с механическим маятником следует, что сдвиг фазы между средней электронной поляризацией и внешним полем φ будет равен нулю, т. е. $\text{Im} G = |G| \sin \varphi \approx 0$. Следовательно, в этой области частот G и ε будут являться действительными величинами, характеризующими количественно степень экранировки внешнего поля за счет электронной поляризации (например, в воде поле будет ослабляться в 1,8 раза). Поскольку в условиях, когда электроны адиабатически следуют за внешним полем, не происходит (в среднем за период колебания) поглощения энергии жидкостью, эта область частот называется зоной прозрачности, в отличие от области частот $\omega \approx \omega_e$, которая называется зоной поглощения. С помощью аналогичного рассмотрения можно проанализировать и дру-

гие зоны прозрачности и поглощения жидкости. Следует только заметить, что в ИК-, УФ- и видимой областях частот может существовать несколько (возможно перекрывающихся) зон поглощения, соответствующих различным внутримолекулярным колебаниям и электронным состояниям частиц жидкости и имеющих относительно небольшие ширины, в то время как частоте $\omega \approx \omega_d$ соответствует очень широкая полоса, называемая дебаевской областью поглощения.

Если частотная зависимость диэлектрической проницаемости довольно хорошо изучена экспериментально (см., например, обзор [19]), то экспериментальные данные о зависимости диэлектрической проницаемости от волнового вектора k , т. е. о пространственной корреляции флуктуаций поляризации, в настоящее время практически отсутствуют. В некоторых случаях имеются лишь косвенные сведения о приближительной величине радиуса корреляции. Такое положение связано с определенными экспериментальными трудностями, на которых стоит кратко остановиться. Вследствие того, что радиусы корреляции в жидкостях весьма малы, обычные измерения диэлектрической проницаемости с помощью электромагнитных волн не пригодны для изучения пространственной дисперсии диэлектрической проницаемости. Причина этого состоит в том, что ввиду однозначной связи между частотой и длиной волны электромагнитного поля $\omega = ck$ (c — скорость света) выбор электромагнитной волны определенной частоты означает выбор и определенного значения волнового вектора k . В том диапазоне частот, в котором обычно проводятся измерения, соответствующий интервал волновых векторов k отвечает большим длинам волн (значительно больше радиуса корреляции), т. е. $k \approx 0$. Существенно, однако, то, что даже если бы длины волн оказались достаточно малыми, таким методом можно было бы измерить зависимость ε не от k и ω , а, по существу, только зависимость от ω при одновременно изменяющемся волновом векторе $\varepsilon(k(\omega), \omega)$. В то же время, как следует из вышеизложенного, зависимости ε от k и ω являются, вообще говоря, совершенно независимыми характеристиками среды (см., например формулу (2.4)). Первая из них характеризует пространственные корреляции флуктуаций поляризации в среде, вторая — временные. Поэтому для измерения зависимости $\varepsilon(k, \omega)$ отдельно от k и от ω нужны такие эксперименты, в которых можно было бы изменять k и ω независимо в довольно широких пределах. В качестве возможного эксперимента такого типа можно рассматривать рассеяние частиц (заряженных или незаряженных) на флуктуациях поляризации среды. В этом случае в качестве ω и k выступают соответственно изменение энергии и импульса рассеиваемой частицы, которые могут в определенных пределах изменяться

независимо. Эксперименты такого рода до настоящего времени еще не проводились. Теоретическое рассмотрение такого процесса дано в работах [20, 21].

Ввиду отсутствия в настоящее время экспериментальных данных по зависимости ϵ от k , для расчетов можно использовать полуэмпирический подход, задаваясь различными модельными функциями пространственной корреляции, содержащими в качестве неизвестного параметра радиус корреляции. Например, если считать, что корреляция экспоненциально убывает с ростом расстояния

$$S(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \sim e^{-|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|/l(\omega)}, \quad (2.5)$$

то для $\epsilon(k, \omega)$ получается приближенная формула

$$\epsilon(k, \omega) = \epsilon(0, \omega) \{1 + \epsilon(0, \omega) \cdot k^2 l^2(\omega) [2 + k^2 l^2(\omega)]\}^{-1} \times \\ \times [1 + k^2 l^2(\omega)]^2. \quad (2.6)$$

В (2.6) принято во внимание, что радиус корреляции, вообще говоря, может зависеть от частоты $l=l(\omega)$. Действительно, из физических соображений ясно, что радиус корреляции для поляризации, связанной с ориентационными движениями молекул среды, может существенно отличаться от радиуса корреляции для электронной поляризации. Как следует из (2.6), в соответствии с общим качественным рассмотрением $\epsilon(k, \omega)$ перестает зависеть от k при $kl \ll 1$, т. е. $k \ll 1/l$. Другие аппроксимации функции пространственной корреляции приведены в [17].

Заканчивая качественное рассмотрение диэлектрических свойств среды, отметим, что, как будет видно из последующего, введенные в среду заряды взаимодействуют только с электрическим полем, представляющим продольные волны, т. е. волны, в которых колебания происходят в направлении волнового вектора. Поэтому всюду в дальнейшем под электрическим полем, поляризацией и диэлектрической проницаемостью будем подразумевать их продольные части.

2.1.2. Гамильтониан свободного растворителя

Из описанной выше физической картины следует, что каждой частоте ω_ν , для которой мнимая часть ϵ отлична от нуля, т. е. на которой жидкость поглощает энергию внешнего поля, можно сопоставить некоторый эффективный осциллятор среды, колеблющийся с данной частотой ω_ν , причем число таких осцилляторов (точнее сила осцилляторов) должно определяться интенсивностью поглощения на данной частоте или мнимой частью комплексной диэлектрической проницаемости ϵ . Приведенный на рис. 12 график соответствует предельному длинноволновому внешнему полю ($\lambda = 2\pi/k \rightarrow \infty$). Однако из физических соображений ясно, что общая

качественная картина должна сохраниться и для полей с конечной длиной волны, хотя количественно кривая, приведенная на рис. 12, может как-то деформироваться. При этом различным $k=2\pi/\lambda$ будут соответствовать, вообще говоря, различные частоты эффективных осцилляторов ω_ν . Поэтому к индексу ν , имеющему практически непрерывный набор значений и определяющему характер поляризации (например, электронная, колебательная, либрационная и т. д.), следует добавить еще индекс k , указывающий длину поляризационной волны λ . На основании сказанного динамическое (флуктуационное) состояние жидкости, характеризующееся вектором поляризации $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$, можно представить в виде набора поляризационных волн, имеющих произвольные волновые векторы \mathbf{k} и частоты ω_ν :

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}\nu} A_{\mathbf{k}\nu} \pi_{\mathbf{k}\nu} e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega_\nu t)}, \quad (2.7)$$

где амплитуды $\pi_{\mathbf{k}\nu}$ играют роль координат эффективных осцилляторов среды, колеблющихся с частотами $\omega_{\mathbf{k}\nu}$, коэффициенты $A_{\mathbf{k}\nu}$ определяют связь поляризации с координатами эффективных осцилляторов.

Растворитель играет существенную динамическую роль в ходе реакции, поэтому координаты, описывающие состояние растворителя, нужно рассматривать как равноправные динамические переменные наряду с координатами, описывающими внутримолекулярное состояние реагентов, и следует ввести в рассмотрение поверхности потенциальной энергии свободного растворителя как функции этих координат и его гамильтониан [16, 17].

Вводя нормальные координаты $q_{\mathbf{k}\nu}$, являющиеся некоторыми линейными комбинациями различных компонент векторов $\pi_{\mathbf{k}\nu}$, можно записать эффективный гамильтониан среды в виде суммы гамильтонианов отдельных осцилляторов

$$H_s = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\nu} \hbar \omega_{\mathbf{k}\nu} \left(q_{\mathbf{k}\nu}^2 - \frac{\partial^2}{\partial q_{\mathbf{k}\nu}^2} \right). \quad (2.8)$$

Здесь первый член в скобках вместе с соответствующими множителями описывает потенциальную энергию растворителя, второй представляет оператор кинетической энергии среды. Таким образом, поверхности потенциальной энергии свободного растворителя, описываемого с помощью эффективных осцилляторов, имеют вид многомерного параболоида*. Начало отсчета нормальных координат $q_{\mathbf{k}\nu}$ выбрано

* Следует отметить, что, строго говоря, эта поверхность не является поверхностью потенциальной энергии для растворителя в целом. Она представляет потенциальную энергию эффективных осцилляторов, с помощью которых производится описание поляризационного состояния среды.

таким образом, что минимум поверхности потенциальной энергии свободного растворителя отвечает точке $\{q_{kv} = 0\}$.

Запись гамильтониана растворителя в виде суммы гамильтонианов эффективных осцилляторов (2.8) эквивалентна предположению, что среда является линейной, т. е. что работа флуктуации некоторых переменных, описывающих поляризационное состояние жидкости, является квадратичной функцией этих переменных. Это означает, что флуктуации соответствующих величин должны быть в известной степени малыми. На языке поляризационных волн это отвечает тому, что амплитуда изменения поляризации в каждой волне с волновым вектором k и частотой ω_v должна быть в определенном смысле мала, хотя при этом флуктуация поляризации в некоторой области пространства, возникающая в результате наложения (суперпозиции) таких волн, может быть весьма большой. Из физических соображений ясно, что такое приближение является заведомо хорошим, если для рассматриваемых процессов необходима значительная флуктуация поляризации в довольно большой области пространства. Такая медленно меняющаяся в пространстве поляризация может быть образована из большого числа длинноволновых поляризационных волн. Поляризация в каждой из таких волн образуется в результате смещений большого числа молекул жидкости и большая амплитуда изменения поляризации может осуществляться при весьма небольших изменениях относительного расположения молекул среды.

Если же значительная флуктуация поляризации должна произойти в малой области пространства, то в образовании такой флуктуации в равной мере участвуют как длинноволновые, так и коротковолновые составляющие поляризации, причем последние создаются за счет изменения положений относительно малого числа молекул, так что для осуществления большой амплитуды изменения поляризации необходимо значительное изменение относительного расположения молекул среды. Поэтому для коротковолновых составляющих поляризации большие амплитуды изменения поляризации отвечают довольно большим флуктуациям, для которых рассматриваемое приближение может оказаться недостаточно хорошим. Вопрос о степени применимости приближения линейной среды для коротковолновых полей зависит от корреляционных свойств жидкости на малых расстояниях и от величины поля, т. е. от характера рассматриваемого процесса.

Математически приведенные выше качественные рассуждения можно сформулировать следующим образом [16, 17]. В рассматриваемом случае поляризационное состояние среды описывается некоторыми коллективными переменными $\pi_v(\mathbf{r}, t)$, представляющими суперпозицию нормальных координат эффек-

тивных осцилляторов, отвечающих поляризационным волнам с различными длинами волн. Приближение линейной среды означает, что классическую функцию Гамильтона \mathcal{H}_s можно представить в виде функционального разложения по координатам $\pi_v(\mathbf{r})$ и по сопряженным им переменным $\mathcal{S}_v(\mathbf{r})$ в виде [16, 17]

$$\mathcal{H}_s = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta, v} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \{ F_{\alpha\beta}^v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \mathcal{S}_{\alpha v}(\mathbf{r}) \mathcal{S}_{\beta v}(\mathbf{r}') + \Phi_{\alpha\beta}^v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \pi_{\alpha v}(\mathbf{r}) \pi_{\beta v}(\mathbf{r}') \}, \quad \alpha, \beta = x, y, z, \quad (2.9)$$

где $F_{\alpha\beta}^v$ и $\Phi_{\alpha\beta}^v$ — функции, характеризующие диэлектрические свойства жидкости. Переходя в (2.9) к компонентам Фурье и отделяя продольные и поперечные части, для гамильтониана H_s , описывающего продольные поляризационные волны, получим

$$H_s = \frac{1}{2} \sum_{kv} \{ F_{kv} |G_{kv}|^2 + \Phi_{kv} |\pi_{kv}|^2 \}, \quad (2.9a)$$

откуда после введения нормальных координат q_{kv} и частот $\omega_{kv} = \sqrt{F_{kv} \Phi_{kv}}$ получим для гамильтониана свободного растворителя формулу (2.8). Если на среду наложено электрическое поле, то к гамильтониану свободного растворителя (2.8) — (2.9a) следует добавить энергию взаимодействия внешнего поля с поляризацией среды, которая равна (с обратным знаком) произведению индукции внешнего поля $D_z(\mathbf{r})$ на дипольный момент единицы объема среды, проинтегрированный по всему пространству, занимаемому средой [18],

$$V^{zs} = - \int \mathbf{P}(\mathbf{r}) D_z(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_{kv} u_{kv} q_{kv}, \quad (2.10)$$

где u_{kv} — коэффициенты, зависящие от параметров среды A_{kv} и Φ_{kv} и пропорциональные компонентам Фурье D_k^z внешнего электрического поля $D_z(\mathbf{r})$. Таким образом, для полного описания поляризационного поведения среды и ее взаимодействия с внешним полем, нужно установить смысл параметров гамильтониана A_{kv} и Φ_{kv} и их связь с экспериментально наблюдаемыми величинами.

2.1.3. Связь параметров гамильтониана с диэлектрической проницаемостью среды

Для отыскания связи параметров гамильтониана с наблюдаемыми величинами вычислим с помощью гамильтониана (2.8) — (2.9a) диэлектрическую проницаемость среды (точнее $G(k, \omega) = \frac{1}{4\pi} \left(1 - \frac{1}{\epsilon(k, \omega)} \right)$ и $\text{Im} \epsilon(k, \omega) / |\epsilon(k, \omega)|^2$), а также ком-

поенты Фурье $S(k)$ функции пространственной корреляции флуктуаций поляризации $S(r-r') = \langle \mathbf{P}(r) \mathbf{P}(r') \rangle$. Расчет дает для этих величин следующие выражения [16, 17]:

$$\left\{ \begin{aligned} G(k, \omega) &= \sum_{\nu} |A_{k\nu}|^2 \frac{\omega_{k\nu}^2}{\Phi_{k\nu}} \frac{1}{\omega_{k\nu}^2 - \omega^2 - i\delta \cdot \omega / |\omega|} \\ \varepsilon(k, \omega) / |\varepsilon(k, \omega)|^2 &= \sum_{\nu} |A_{k\nu}|^2 \cdot \frac{4\pi^2 \omega}{2\Phi_{k\nu}} \times \\ &\{ \delta(\omega - \omega_{k\nu}) + \delta(\omega + \omega_{k\nu}) \}, \end{aligned} \right. \quad (2.11)$$

$$S(k) = \sum_{\nu} |A_{k\nu}|^2 \frac{\hbar \omega_{k\nu}}{2\Phi_{k\nu}} \cdot \text{cth} \frac{\hbar \omega_{k\nu}}{2kT}. \quad (2.12)$$

Как следует из (2.11)–(2.12), параметры $A_{k\nu}$ и $\Phi_{k\nu}$ в отдельности найти невозможно. Однако, как будет видно из дальнейшего, в окончательные выражения входят лишь некоторые суммы, содержащие определенные комбинации этих параметров, которые можно выразить через интегралы от диэлектрической проницаемости. Соответствующие правила суммирования можно получить, воспользовавшись формулами (2.11)–(2.12). Прежде всего, заметим, что при $\omega \rightarrow 0$ формула (2.11) принимает вид

$$G(k, 0) = \frac{1}{4\pi} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon(k, 0)} \right) = \sum_{\nu} |A_{k\nu}|^2 / \Phi_{k\nu}. \quad (2.13)$$

Умножая обе части равенства (2.11a) один раз на $1/\omega$, другой раз на $f(\omega)/\omega$ (где $f(\omega)$ — некоторая функция) и интегрируя по положительным ω , получаем

$$\left\{ \begin{aligned} \int_0^{\infty} \frac{\text{Im} \varepsilon(k, \omega)}{|\varepsilon(k, \omega)|^2} \cdot \frac{d\omega}{\omega} &= 4\pi^2 \sum_{\nu} |A_{k\nu}|^2 / 2\Phi_{k\nu} \\ \int_0^{\infty} \frac{\text{Im} \varepsilon(k, \omega)}{|\varepsilon(k, \omega)|^2} \cdot \frac{f(\omega) d\omega}{\omega} &= 4\pi^2 \sum_{\nu} \frac{|A_{k\nu}|^2}{2\Phi_{k\nu}} f(\omega_{k\nu}). \end{aligned} \right. \quad (2.14)$$

Наряду с этими точными соотношениями можно записать ряд приближенных правил сумм, которые окажутся полезными в дальнейшем. Введем обозначение

$$c_l(k) = 4\pi \sum_{\nu_l} |A_{k\nu_l}|^2 / \Phi_{k\nu_l}, \quad (2.15)$$

где суммирование проводится по всем «ветвям» ν в l -й области поглощения (вблизи пика при частоте ω_l на кривой $\text{Im} \varepsilon(\omega)$), причем эти области поглощения будем нумеровать слева направо, т. е. $l=1$ будет соответствовать дебаевской области

поглощения, $l=2$ — первой инфракрасной и т. д. Аналогично, слева направо будем нумеровать диэлектрические проницаемости в зонах «прозрачности» (где $\text{Im} \varepsilon(\omega) \approx 0$), т. е. ε_1 будет совпадать со статической диэлектрической проницаемостью ε_s , а в последней зоне прозрачности $\varepsilon_N = 1$. Положим теперь в (2.11) $\omega_{l-1} \ll \omega \ll \omega_l$:

$$\begin{aligned} 1 - \frac{1}{\varepsilon_l(k)} &\approx \sum_{n=l}^{N-1} c_n(k) - \sum_{n=1}^{l-1} \sum_{\nu_n} \frac{\omega_{k\nu}^2}{\omega^2} \cdot \frac{|A_{k\nu}|^2}{\Phi_{k\nu}} = \\ &= \sum_{n=l}^{N-1} c_n(k) - \sum_{n=1}^{l-1} \frac{\omega_n^2}{\omega^2} \cdot c_n(k). \end{aligned}$$

Пренебрегая последним членом (что справедливо, если в зоне прозрачности $\varepsilon(k)$ слабо зависит от частоты), получим

$$1 - \frac{1}{\varepsilon_l(k)} = \sum_{n=l}^{N-1} c_n(k).$$

Решение этой системы уравнений относительно $c_n(k)$ имеет вид

$$c_n(k) = 4\pi \sum_{\nu_n} |A_{k\nu}|^2 / \Phi_{k\nu} = \frac{1}{\varepsilon_{n+1}(k)} - \frac{1}{\varepsilon_n(k)}, \quad n=1, 2, \dots, N-1. \quad (2.16)$$

Из (2.16) непосредственно вытекает равенство

$$\sum_{l=1}^{n-1} c_l(k) = 4\pi \sum_{\nu < \nu_n} |A_{k\nu}|^2 / \Phi_{k\nu} = \frac{1}{\varepsilon_n(k)} - \frac{1}{\varepsilon_s(k)}; \quad \varepsilon_1(k) \equiv \varepsilon_s(k). \quad (2.16a)$$

Из (2.12), (2.15) следует, что существует тесная связь между пространственной корреляцией поляризаций $S(k)$ и диэлектрической проницаемостью. Действительно, перепишем формулу (2.12) в виде

$$S(k) = \sum_i S_i(k); \quad S_i(k) = \sum_{\nu_i} |A_{k\nu}|^2 \frac{\hbar \omega_{k\nu}}{2\Phi_{k\nu}} \cdot \text{cth} \frac{\hbar \omega_{k\nu}}{2kT}, \quad (2.17)$$

где $S_i(k)$ определяет пространственную корреляцию той части полной поляризации, которая характеризуется частотами $\omega_{k\nu_i}$ (т. е. поляризации, ответственной за i -ю область поглощения). Рассмотрим сначала классическую часть полной поляризации ($\hbar \omega_{k\nu} \ll kT$), к которой прежде всего относится ориентационная ($\omega_{k\nu} \sim \Gamma_l \sim 10^{11} \text{ сек}^{-1}$) и, возможно, частично ИК-поляризации (рис. 12).

$$S_i(k) = kT \frac{c_i(k)}{4\pi} = \frac{kT}{4\pi} \left[\frac{1}{\varepsilon_{i+1}(k)} - \frac{1}{\varepsilon_i(k)} \right]; \quad \hbar \omega_{k\nu} \ll kT. \quad (2.18)$$

Если пренебречь пространственной дисперсией диэлектрической проницаемости, т. е. считать, что $\epsilon_i(k) \approx \epsilon_i(0)$, то из (2.18) получим

$$S_i(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \approx \frac{kT}{4\pi} \epsilon_i(0) \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}'), \quad (2.18a)$$

т. е. отсутствие пространственной корреляции. Практически, однако, разумнее попытаться найти либо из опытных данных, либо из каких-либо теоретических соображений корреляционную функцию $S_i(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ и по ней восстановить зависимость ϵ_i от k . Например, δ -функцию в (2.18a) можно заменить некоторой «размытой» функцией с характерным радиусом корреляции l_i . Если для $S_i(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ использовать экспоненциальную аппроксимацию типа (2.5), то для $\epsilon_i(k)$ получим

$$\epsilon_i^{\text{экс}}(k) = \epsilon_i(0) [1 + k^2 l_i^2]^{-2}. \quad (2.19)$$

Для квантовой части поляризации ($\hbar\omega_{kv} \gg kT$), включающей электронную и частично ИК-поляризацию

$$S_i(k) = \sum_i \frac{|A_{kv}|^2}{2\Phi_{kv}} \cdot \hbar\omega_{kv}.$$

Поэтому непосредственно связать $S_i(k)$ и $\epsilon_i(k)$ не удастся. Однако, исходя из общих соображений, можно предположить, что для квантовой части поляризации эффекты корреляции должны быть менее существенными, и зависимость ϵ_i от k в этом случае будет слабой.

Полученные выше соотношения устанавливают связь феноменологических коэффициентов с наблюдаемой характеристикой среды $\epsilon(k, \omega)$ и будут использоваться при расчете констант скоростей реакций.

2.2. ПОВЕРХНОСТИ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ В ПРИСУТСТВИИ РЕАГЕНТОВ

2.2.1. Взаимодействие реагентов со средой

При введении реагентов в среду между ними и растворителем возникает взаимодействие, которое и определяет сольватацию реагентов. Согласно современным представлениям о сольватации заряженных частиц полярными жидкостями, это взаимодействие может иметь разную природу и в общем случае суммарная сольватация является результатом сложного наложения эффектов разного типа [22, 23]. Прежде всего, взаимодействие реагентов с растворителем включает взаимодействие заряда с диэлектрическим континуумом, т. е. электростатическое взаимодействие с молекулами среды, расположенными вне так называемой координационной сферы реагентов. Это взаимодействие не изменяет свойств

самой жидкости и приводит лишь к появлению отличной от нуля средней поляризации вокруг иона. Кроме дальнего электростатического взаимодействия, имеется еще взаимодействие иона с ближайшими молекулами среды, включающее эффекты трех типов: электростатическое взаимодействие с дипольными молекулами, эффект образования химических связей с молекулами растворителя и эффект размера иона.

Электростатическое взаимодействие сильно зависит от зарядности иона и от распределения заряда в реагентах, т. е. в случае простых ионов — от размера иона. Для больших однозарядных ионов создаваемое ими электрическое поле относительно невелико и, если отвлечься от других эффектов, электростатическое взаимодействие в этом случае также не должно изменять собственных свойств жидкости и должно приводить к возникновению средней поляризации этих молекул среды, пропорциональной величине электрического поля. В случае малых и особенно многозарядных ионов электрическое поле вблизи иона является весьма большим и может приводить к эффектам диэлектрического насыщения, т. е. к довольно жесткой ориентации ближних молекул среды относительно иона. При этом возможно разрушение ближней микроструктуры жидкости (ближнего порядка) и образование новой упорядоченности (т. е. новой структуры). В последнем случае введение заряженной частицы в жидкость изменяет собственные свойства жидкости. Имеются указания на то, что к таким образователям новой структуры жидкости вблизи иона в воде относятся ионы F^- , Na^+ и Li^+ , в то время как остальные простые одновалентные ионы разрушают структуру. Косвенным указанием на последнее обстоятельство является, в частности, экспериментально установленное увеличение коэффициента самодиффузии воды вблизи этих ионов. Разрушение структуры ионами иногда объясняют большой величиной создаваемого ими электрического поля. Такое объяснение не представляется убедительным, поскольку если бы электрическое поле было способно разрушить структуру, его величины, по-видимому, было бы достаточно для образования новой структуры. Кроме того, из некоторых экспериментальных данных вытекает следующий ряд расположения ионов в порядке их возрастающей способности разрушать структуру: $Cl^- < Br^- < J^-$. Если бы все дело было в величине электрического поля, то порядок расположения ионов должен был быть обратным, поскольку электрическое поле возрастает с уменьшением радиуса иона. Увеличение разрушения структуры с ростом размера иона, по-видимому, может служить указанием на то, что в данном случае электрическое поле не настолько велико, чтобы вызвать эффект диэлектрического насыщения, а разру-

шение структуры в значительной мере обусловлено несоответствием между размерами ионов и геометрическими параметрами ближней структуры воды. Поэтому для электростатического взаимодействия иона с ближними молекулами, по-видимому, можно использовать приближение линейной среды (т. е. средняя поляризация пропорциональна полю), но параметры среды на малых расстояниях от иона (диэлектрическая проницаемость при больших значениях волнового вектора k) могут отличаться от соответствующих величин для свободного растворителя. При этом ясно, что поскольку разрушение структуры означает ослабление корреляции между молекулами жидкости (грубо говоря, уменьшает радиус корреляции), оно должно приводить к увеличению поляризуемости жидкости вокруг иона, т. е. к эффективному увеличению диэлектрической проницаемости при больших k , по сравнению со свободной жидкостью.

Эффекты несоответствия между геометрическими параметрами иона и структурой воды менее всего, по-видимому, проявляются, в случае ионов типа NH_4^+ и BF_4^- , которые практически «вписываются» в структуру воды. Для таких ионов диэлектрические свойства среды вблизи иона должны быть очень близки к диэлектрическим свойствам чистой воды на расстояниях вплоть до растворенной частицы.

Наконец, ряд ионов проявляет сильное химическое взаимодействие с растворителем, образуя, например, прочные аквакомплексы типа $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+,3+}$. Эти комплексы обладают вполне определенной структурой и спектроскопическими характеристиками, и в качестве реагентов следует рассматривать не свободные ионы, а комплексы в целом, описывая их состояние так же, как и состояние обычных молекул. Поэтому в дальнейшем под растворителем будут подразумеваться все молекулы среды, кроме тех, которые связаны прочными химическими связями с собственно реагентами. Поскольку аквакомплексы такого типа обычно имеют довольно большой размер, растворитель вокруг них с хорошим приближением можно рассматривать как диэлектрический континуум с диэлектрическими характеристиками, близкими к диэлектрическим характеристикам чистой жидкости. Аналогичным образом, по-видимому, можно рассматривать и случаи, когда ионы не образуют химической связи с молекулами растворителя, но структура образуется под действием сильного электрического поля (как, например, это имеет место для ионов F^- и Na^+ , которые образуют правильную решетку), поскольку число молекул, входящих в структуру, невелико и для них можно использовать дискретное описание.

Выше, по существу, рассматривалось взаимодействие растворителя с отдельными растворенными ионами. Для того

чтобы произошла реакция, реагенты должны подойти друг к другу на довольно близкое расстояние, так что их сольватные оболочки будут перекрываться. Таким образом, в реакционной зоне следует рассматривать взаимодействие с растворителем пары частиц (ионной пары из ионов одинакового или разных знаков в случае, когда оба реагента заряжены, или иона и нейтральной молекулы). При этом возможны различные случаи, отвечающие разным типам ионных пар и разному характеру взаимодействия составляющих их частиц с растворителем. Однако во всех случаях, когда для взаимодействия каждого реагента в отдельности с растворителем справедливо приближение линейной среды, оно будет справедливо и для ионной пары, т. е. ионная пара также будет поляризовать среду, создавая вокруг себя некоторую среднюю поляризацию, пропорциональную электрическому полю ионной пары и отвечающую распределению плотности заряда в ионной паре. В тех случаях, когда реагенты не нарушают существенно структуру среды, это утверждение является очевидным. Если реагенты разрушают структуру жидкости, то вышесказанное будет справедливо в предположении, что разрушение структуры, производимое ионной парой, отвечающей исходным реагентам, приблизительно такое же, как и разрушение структуры, производимое ионной парой, отвечающей продуктам реакции, т. е. корреляционные свойства растворителя вблизи участвующих в реакции частиц, находящихся в реакционной зоне, непосредственно до и после квантовомеханической перестройки их состояния являются приблизительно одинаковыми. В частности, предполагается, что радиусы корреляции непосредственно до и после химического превращения одинаковы.

Если реагенты образуют жесткую связь с несколькими ближайшими молекулами растворителя (как это имеет место для устойчивых аквакомплексов), сближение таких реагентов обычно происходит до расстояний, больших или равных сумме радиусов комплексов, так что координационные сферы ионов не перекрываются, т. е. комплексы в целом ведут себя как обычные молекулы. Разумеется, возможен промежуточный случай, когда комплексы являются весьма лабильными. Такая ситуация является более сложной и требует специального рассмотрения.

В приближении линейной среды взаимодействие реагентов с растворителем V_{zs} можно записать как взаимодействие электрического поля D_z , создаваемого ионной парой, с поляризацией среды $P(r)$, т. е. в виде (2.10). Взаимодействие реагентов с молекулами среды, образующими с ними жесткую связь, включается в внутримолекулярную потенциальную энергию реагентов.

Добавляя взаимодействие (2.10) к гамильтониану свободного растворителя (2.8) и приводя выражение для потенциальной энергии к полному квадратичному виду, гамильтониан растворителя в присутствии реагентов можно записать следующим образом

$$H_s + V_{zs} = \frac{1}{2} \sum_{\kappa} \hbar \omega_{\kappa} \left[(q_{\kappa} - q_{\kappa 0})^2 - \frac{\partial^2}{\partial q_{\kappa}^2} \right] - \frac{1}{2} \sum_{\kappa} \hbar \omega_{\kappa} q_{\kappa 0}^2; \quad (2.20)$$

$$q_{\kappa 0} = -\frac{u_{\kappa}}{\hbar \omega_{\kappa}},$$

где для краткости индексом κ обозначен набор индексов (\mathbf{k}, ν) . Полученное выражение имеет простой физический смысл: в отсутствие внешнего поля поляризация флукутирует около среднего значения, равного нулю, т. е. вблизи точки $\{q_{\kappa} = 0\}$ (см. (2.8)). При появлении поля возникает отличная от нуля средняя поляризация, определяемая набором равновесных координат $q_{\kappa 0}$, около которой происходят колебания поляризации. Кроме того, взаимодействие растворителя с реагентами понижает минимальную энергию системы на величину $\frac{1}{2} \sum_{\kappa} \hbar \omega_{\kappa} q_{\kappa 0}^2$, что соответствует сольватации реагентов. Смещение равновесных координат $q_{\kappa 0}$ пропорционально соответствующей компоненте Фурье $D_{\mathbf{k}}$ электрического поля, создаваемого реагентами. Поскольку в дальнейшем в окончательных формулах будут встречаться выражения типа $\sum_{\kappa} \hbar \omega_{\kappa} q_{\kappa 0}^2$, найдем их связь с наблюдаемыми величинами. Используя связь нормальных координат q_{κ} с координатами эффективных осцилляторов $\pi_{\mathbf{k}\nu}$, можно показать, что [16, 17]

$$\frac{1}{2} \sum_{\kappa} \hbar \omega_{\kappa} q_{\kappa 0}^2 = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\nu} |D_{\mathbf{k}}|^2 \cdot \frac{|A_{\mathbf{k}\nu}|^2}{2\omega_{\mathbf{k}\nu}}. \quad (2.21)$$

С помощью (2.14) получаем

$$E_{\text{аг}} = -\frac{1}{2} \sum_{\kappa} \hbar \omega_{\kappa} q_{\kappa 0}^2 = -\frac{1}{8\pi} \sum_{\mathbf{k}} |D_{\mathbf{k}}|^2 \cdot \frac{2}{\pi} \int_{\omega > 0} \frac{\text{Im } \varepsilon(\mathbf{k}, \omega)}{|\varepsilon(\mathbf{k}, \omega)|^2} \cdot \frac{d\omega}{\omega} =$$

$$= -\frac{1}{8\pi} \cdot \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} |D(\mathbf{k})|^2 \cdot \frac{2}{\pi} \int_{\omega > 0} \frac{\text{Im } \varepsilon(\mathbf{k}, \omega)}{|\varepsilon(\mathbf{k}, \omega)|^2} \cdot \frac{d\omega}{\omega},$$

$$D(\mathbf{k}) = \int D(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{r}. \quad (2.22)$$

2.2.2. Инерционная и безынерционная поляризации

Как следует из (2.20), потенциальная энергия растворителя в присутствии реагентов также представляет собой сумму потенциальных энергий эффективных осцилляторов, име-

ющих различные частоты, но колеблющихся около смещенных положений равновесия. Как отмечалось в начале этой главы, взаимодействие растворителя с реагентами в этих процессах велико, и его нельзя рассматривать как малый поправочный эффект. На языке потенциальной энергии эффективных осцилляторов это значит, что смещения равновесных координат осцилляторов $q_{\kappa 0}$ не являются малыми.

Сильное взаимодействие ионов с растворителем означает, что его нельзя учитывать по теории возмущений. Как отмечалось в 1.2, наиболее эффективным методом рассмотрения систем, состоящих из нескольких частей, сильно взаимодействующих между собой, является приближение Борна—Оппенгеймера. Для того чтобы его можно было использовать, необходимо, чтобы скорости движения взаимодействующих подсистем сильно различались между собой. В случае растворителя характерные скорости движения определяются частотами эффективных осцилляторов ω_{κ} . Поэтому приближение Борна—Оппенгеймера будет применимо, если частота изменений распределения заряда в реагентах ω_z не совпадает с ω_{κ} , т. е. если ω_z попадает в одну из зон прозрачности растворителя, что и будет предполагаться в дальнейшем. Эта зона прозрачности может быть разной в зависимости от растворителя и от типа реакции. Для реакций, например, электронного переноса в воде ω_z попадает в зону прозрачности, расположенную слева от области электронного поглощения растворителя ($\omega_z \ll \omega_e$).

Допустим, что ω_z попадает в l -ю зону прозрачности растворителя. Тогда поляризация, отвечающая всем областям поглощения ν_n , расположенным справа от l -й зоны прозрачности ($\omega_{\mathbf{k}} \nu_n \gg \omega_z$), будет безынерционно адиабатически следовать за всеми изменениями заряда в реагентах. Поэтому для реакций чисто электронного переноса эта часть поляризации практически не будет создавать никакого барьера для процесса перехода, а в реакциях, включающих изменение внутримолекулярных химических связей, она будет участвовать в образовании электронных термов реагентов начального канала наряду с собственными электронами реагентов. Поэтому аналогично тому, как в электронном терме молекулы (поверхности потенциальной энергии) состояние электрона указывается не его координатой, а квантовым номером состояния, так и состояние эффективных осцилляторов с частотами $\omega_{\mathbf{k}} \nu_n \gg \omega_z$ будет входить в поверхности потенциальной энергии начального и конечного каналов посредством квантового номера состояния, а не своими нормальными координатами q_{κ} .

Наоборот, та часть поляризации, которая отвечает областям поглощения, расположенным слева от l -й зоны прозрачности ($\omega_{\mathbf{k}} \nu_n \ll \omega_z$), не будет успевать подстраиваться под

изменение заряда в реагентах и будет создавать значительную часть франк-кондоновского барьера, который системе приходится преодолевать в ходе реакции. Нормальные координаты эффективных осцилляторов, отвечающих этой (инерционной) части поляризации, будут наряду с нормальными внутримолекулярными координатами реагентов равноправным образом входить в качестве независимых переменных в поверхности потенциальной энергии начального и конечного каналов.

2.2.3. Поверхности потенциальной энергии начального и конечного состояний

Из сказанного следует, что для получения поверхностей потенциальных энергий растворителя для начального U_s^i и конечного U_s^f каналов (основных электронных термов), необходимых для расчета кинетики какого-либо процесса, из суммы по частотам в потенциальной энергии гамильтониана (2.20) нужно исключить члены, отвечающие областям поглощения, лежащим справа от l -й зоны прозрачности, одновременно добавив к минимальной энергии E^{aq} энергию нулевых колебаний этой части поляризации. При этом равновесным координатам $q_{\kappa 0}$ следует придать еще один индекс i или f (соответственно для начального или конечного состояний), поскольку распределение заряда в реагентах и продуктах неодинаково и соответственно неодинаковы равновесные значения координат эффективных осцилляторов среды $q_{\kappa 0}$. Таким образом, для U_s^i и U_s^f получаем

$$U_s^i = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\kappa, \nu \\ n < l}} \hbar \omega_{\kappa} (q_{\kappa} - q_{\kappa 0i})^2 - \frac{1}{2} \sum_{\kappa} \hbar \omega_{\kappa} q_{\kappa 0i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\kappa, \nu \\ n > l}} \hbar \omega_{\kappa} \quad (2.23)$$

$$U_s^f = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\kappa, \nu \\ n < l}} \hbar \omega_{\kappa} (q_{\kappa} - q_{\kappa 0f})^2 - \frac{1}{2} \sum_{\kappa} \hbar \omega_{\kappa} q_{\kappa 0f}^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\kappa, \nu \\ n > l}} \hbar \omega_{\kappa}.$$

Поскольку в окончательные выражения будет входить только разность минимальных энергий начального и конечного состояний, а энергии нулевых колебаний растворителя в начальном и конечном состояниях одинаковы, в дальнейшем последние члены в (2.23) будут опускаться.

2.2.4. Термодинамические величины.

В заключение этого раздела остановимся на физическом смысле минимальных энергий E_i^{aq} и E_f^{aq} (см. (2.22)) и на соответствующих им термодинамических величинах. Поверхности потенциальной энергии U_s^i и U_s^f в (2.23) описывают потен-

циальную энергию растворителя в присутствии растворенных заряженных частиц. Формальная запись поверхности потенциальной энергии одинакова как для случая, когда в растворителе находится один из реагентов, так и для случая, когда в среде имеются два реагента, находящихся на некотором расстоянии R друг от друга. Одинаковым является и формальное выражение (2.22) для минимальной энергии E^{aq} . Различие состоит в величине $q_{\kappa 0}$, т. е. в записи индукции \mathbf{D} , создаваемой заряженными частицами, и в величине $\epsilon(k, \omega)$, которая неявно зависит от расстояния между реагентами R . Таким образом, величина E^{aq} , вообще говоря, зависит от R и различна для начального и конечного состояний. Индукция $\mathbf{D}^{i,f}(\mathbf{r})$, создаваемая реагентами в начальном или конечном состояниях (и соответственно ее компоненты Фурье $\mathbf{D}_k^{i,f}$) равна сумме индукций, создаваемых каждым из реагентов: $\mathbf{D}^i(\mathbf{r}) = \mathbf{D}_{z_1}(\mathbf{r}) + \mathbf{D}_{z_2}(\mathbf{r})$; $\mathbf{D}_k^i = \mathbf{D}_k^{z_1} + \mathbf{D}_k^{z_2}$; $\mathbf{D}^f(\mathbf{r}) = \mathbf{D}_{z_2}(\mathbf{r}) + \mathbf{D}_{z_1}(\mathbf{r})$; $\mathbf{D}_k^f = \mathbf{D}_k^{z_2} + \mathbf{D}_k^{z_1}$. При больших расстояниях между реагентами (в пределе $R \rightarrow \infty$) суммой по \mathbf{k} в (2.22), содержащей перекрестные члены типа $\mathbf{D}_k^{z_1} \cdot \mathbf{D}_k^{z_2}$, возникающие при раскрытии $|\mathbf{D}_k^{i,f}|^2$, можно пренебречь. В результате $E^{aq}(\infty)$ распадается на два слагаемых, каждое из которых зависит от характеристик только одного из реагентов:

$$E_i^{aq}(\infty) = E_i^{z_1} + E_i^{z_2}; \quad E_f^{aq}(\infty) = E_f^{z_2} + E_f^{z_1}, \quad (2.24)$$

где

$$E_i^{z_1} = -\frac{1}{8\pi} \sum_{\mathbf{k}} |\mathbf{D}_k^{z_1}|^2 \cdot \frac{2}{\pi} \int_{\omega > 0} \frac{\text{Im} \epsilon(k, \omega)}{|\epsilon(k, \omega)|^2} \cdot \frac{d\omega}{\omega}. \quad (2.24a)$$

Аналогичный вид имеют и выражения для $E_f^{z_1}$, $E_f^{z_2}$ и $E_i^{z_2}$. Заметим, что суммирование в (2.22) проводится по всем осцилляторам без ограничений на частоты, т. е. интегрирование по ω (2.24a) идет от 0 до ∞ . Поэтому согласно (2.13)–(2.14), $E_i^{z_1}$ равно

$$E_i^{z_1} = -\frac{1}{8\pi} \sum_{\mathbf{k}} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_s(k)}\right) |\mathbf{D}_k^{z_1}|^2 = -\frac{1}{8\pi} \cdot \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_s(k)}\right) |\mathbf{D}_{z_1}(\mathbf{k})|^2, \quad (2.25)$$

где $\epsilon_s(k)$ — статическая диэлектрическая проницаемость. Выражение (2.25) представляет обобщение формулы Борна [22] для электростатической части свободной энергии сольватации иона с учетом пространственной дисперсии диэлектрической проницаемости. Формула Борна получается из (2.25), если считать, что ϵ_s не зависит от k :

$$E_B^{z_1} = -\frac{1}{8\pi} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_s}\right) \int \mathbf{D}_{z_1}^2(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.25a)$$

Таким образом, $E_{i,f}^{aq}(\infty)$ и $E_f^{aq}(\infty)$ представляют собой суммы электростатических частей свободных энергий сольватации соответственно реагентов и продуктов реакции. Для реагентов, находящихся в реакционной зоне на малом расстоянии R друг от друга, $E_{i,f}^{aq}(R)$ и $E_f^{aq}(R)$ уже не распадаются на суммы членов, отвечающих каждой из реагирующих частиц, и равны

$$E_{i,f}^{aq}(R) = -\frac{1}{8\pi} \cdot \frac{1}{(2\pi)^2} \int dk \left(1 - \frac{1}{\epsilon_s(k)}\right) \cdot |D_k^{i,f}|^2, \quad (2.256)$$

где $D_k^i = D_{z_1}(k) + D_{z_2}(k)$; $D_k^f = D_{z_1}(k) + D_{z_2}(k)$. Как следует из (2.256), $E_{i,f}^{aq}(R)$ и $E_f^{aq}(R)$ представляют собой электростатическую часть свободных энергий сольватации ионных пар, расстояние между ионами в которых равно R , с учетом взаимодействия между ионами.

Заметим, что формула Борна (2.25а), не учитывающая пространственной дисперсии диэлектрической проницаемости, дает завышенную величину электростатической свободной энергии сольватации. Это вытекает из того, что в формуле Борна величина $G(k) = (1/4\pi)(1 - 1/\epsilon_s(k))$ считается константой, не зависящей от k , в то время как при наличии коррелирующей дипольных моментов $G(k)$ является убывающей функцией от k (см. (2.19)). Величины $E_{i,f}^{aq}(R)$ и $E_f^{aq}(\infty)$, так же как и свободные энергии сольватации отдельных ионов, вообще говоря, зависят от радиуса корреляции поляризации в среде.

Формулами (2.25) — (2.256) удобно пользоваться, когда радиусы пространственной корреляции флуктуаций поляризации одинаковы для всех частот ω_{kv} . Однако как отмечалось в начале этой главы, радиус корреляции в принципе может зависеть от частоты (см. формулу (2.6)). Конкретный вид этой зависимости не известен, но исходя из качественных физических соображений, можно принять, что радиус корреляции остается постоянным для поляризации, отвечающей определенному типу движений в жидкости (ориентационному, колебательному и т. д.), т. е. не изменяется в пределах каждой из областей поглощения, в то время как при переходе от одной области поглощения к другой радиус корреляции может изменяться. На языке функции пространственной корреляции $S(r-r')$ это означает, что если для $S(r-r')$ принять, скажем, экспоненциальную аппроксимацию, то $S(r-r')$ будет представляться не одной экспонентой (см. (2.5)), а суммой экспонент (с разными коэффициентами), отвечающих каждой области поглощения

$$S(r-r') = \sum_{n=1}^N B_n e^{-|r-r'|/\Lambda_n}. \quad (2.26)$$

Соответственно и формула для $G(k) = \sum_{n=1}^{N-1} c_n(k)$ примет вид суммы (ср. (2.19))

$$G^{\text{экср}}(k) = \sum_{n=1}^{N-1} c_n(0) \cdot [1 + k^2 \Lambda_n^2]^{-2}. \quad (2.26a)$$

В случае, когда радиусы корреляции Λ_n , отвечающие разным областям поглощения, различны, формулы (2.25) — (2.256) можно переписать в более удобном виде. Для этого интегралы по ω в (2.22) и (2.24а) следует разбить на сумму интегралов по каждой области поглощения. Тогда с учетом формул (2.14) и (2.16) получим

$$E^z = -\frac{1}{8\pi} \cdot \frac{1}{(2\pi)^2} \int dk |D_z(k)|^2 \cdot \sum_{n=1}^{N-1} c_n(k), \quad (2.27)$$

$$E_{i,f}^{aq}(R) = -\frac{1}{8\pi} \cdot \frac{1}{(2\pi)^2} \int dk |D_k^{i,f}|^2 \cdot \sum_{n=1}^{N-1} c_n(k), \quad (2.27a)$$

где $c_n(k)$ определяется формулой (2.16).

Приведем выражения для свободной энергии сольватации иона E^z , принимая для ионов модель жестких проводящих сфер, а для функций пространственной корреляции $S_i(r-r')$ экспоненциальную аппроксимацию типа (2.5) [17]:

$$|E^z| = \frac{z^2 e^2}{2r} \cdot \sum_{n=1}^{N-1} c_n(0) \cdot I\left(\frac{2r}{\Lambda_n}\right); \quad (2.28)$$

$$I(x) = 1 - \frac{3}{2x} + \left(\frac{3}{2x} + \frac{1}{2}\right) \exp(-x),$$

где r — радиус иона, ze — его заряд. Как следует из (2.28), $|E^z|$ убывает с ростом радиусов корреляции Λ_n . Рассмотрим отдельно один частный случай формулы (2.28), когда радиус корреляции электронной части поляризации равен нулю, а остальные радиусы корреляции одинаковы ($\Lambda_n = \Lambda$). Тогда выражение для E^z принимает вид

$$E^z = \frac{z^2 e^2}{2r} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_0}\right) + \frac{z^2 e^2}{2r} \left(\frac{1}{\epsilon_0} - \frac{1}{\epsilon_s}\right) I\left(\frac{2r}{\Lambda}\right). \quad (2.29)$$

Глава 3.

ПЕРЕХОДЫ МЕЖДУ МНОГОМЕРНЫМИ ПОВЕРХНОСТЯМИ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ

Поверхности потенциальной энергии реагирующей системы даже для реакций, происходящих в газовой фазе, являются многомерными. Тем более это относится и к реакциям в жидкостях, где в результате реакции изменяется состояние не только внутримолекулярных степеней свободы реагентов, но и большого числа степеней свободы растворителя.

Если характерные частоты реагентов попадают в зону прозрачности растворителя, то поверхности потенциальной энергии начального U_i и конечного U_f состояний можно представить в виде суммы

$$U_{i,f} = U_{i,f}^z + U_s^{i,f} + I_{i,f} \quad (3.1)$$

где $U_{i,f}^z$ — поверхности потенциальной энергии реагентов (продуктов); $U_s^{i,f}$ — поверхности потенциальной энергии растворителя в присутствии реагентов, описывающие изменения поляризации среды около средних значений P_{0i} и P_{0f} , отвечающих распределению заряда в реагентах и продуктах (см. формулу (2.20)); $I_{i,f}$ — значения энергии в точках минимума поверхностей потенциальной энергии $U_{i,f}$.

Ситуация осложняется, если частоты реагентов совпадают с какими-либо собственными частотами растворителя или близки к ним (резонанс). В этом случае, вообще говоря, следует учитывать взаимодействие внутримолекулярных колебаний реагентов с колебаниями молекул среды. Однако указанное взаимодействие будет распространяться лишь на одну или несколько молекул среды в пределах ближней структуры. В таком случае поверхности потенциальной энергии также можно формально записать в виде (3.1), если под $U_{i,f}^z$ подразумевать поверхности потенциальной энергии реагентов (продуктов) с учетом их «резонансного» взаимодей-

ствия с ближайшими молекулами среды, исключив последнее из члена $U_s^{i,f}$.

Под поверхностями потенциальной энергии U_i и U_f в (3.1) подразумеваются электронные термы основного состояния, т. е. поверхности, отвечающие невозбужденным начальному и конечному электронным состояниям. Роль возбужденных состояний будет рассмотрена в разделе 3.2. Точный квантовомеханический расчет вероятности перехода между двумя многомерными поверхностями потенциальной энергии представляет очень сложную задачу, которая при современном уровне развития вычислительной техники не может быть решена даже методами численного расчета. Однако использование приближенных методов, описанных в гл. 1, позволяет произвести аналитические расчеты, которые дают возможность сделать общие качественные выводы относительно кинетики рассматриваемых процессов и тем самым значительно облегчают проведение необходимых численных расчетов.

3.1. ГАРМОНИЧЕСКОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ (КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ)

Одним из таких приближенных методов является теория возмущений, которая в сочетании с гармоническим приближением позволяет произвести аналитический расчет [24, 25]. Теория возмущений справедлива, когда взаимодействие, приводящее к переходу, V_{if} является достаточно малым, т. е. для неадиабатических переходов. Гармоническое приближение означает, что поверхности потенциальной энергии начального и конечного состояний имеют такой же вид, как потенциальная энергия гармонических осцилляторов. В рамках принятой модели полярной среды потенциальная энергия растворителя действительно имеет вид суммы потенциальных энергий эффективных осцилляторов среды. Что касается реагентов, то для них принятие гармонического приближения эквивалентно предположению о том, что для протекания процесса существенны лишь малые внутримолекулярные колебания. Как будет видно из последующего, в тех случаях, когда внутримолекулярные колебания нельзя считать малыми, для их описания можно использовать другие приближенные методы.

В гармоническом приближении поверхности потенциальной энергии начального и конечного состояний в общем случае имеют вид двух многомерных параболоидов, различающихся положениями точек минимума, частотами, направлениями главных осей и энергиями в точках минимума (рис. 13).

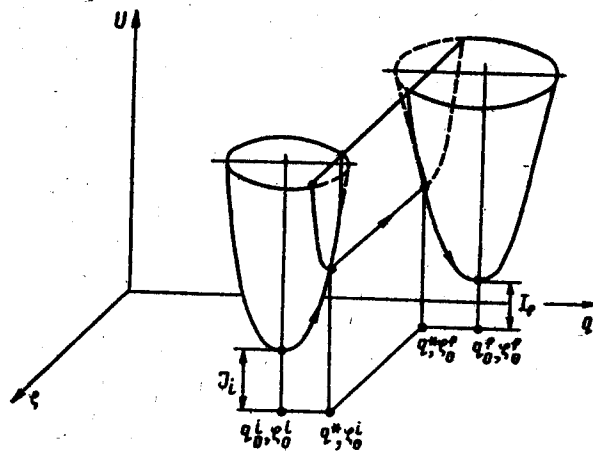


Рис. 13. Поверхности потенциальной энергии начального и конечного состояний в гармоническом приближении как функции координат двух степеней свободы системы: q — координата классической степени свободы; z — координата квантовой степени свободы. Стрелкой показан путь перехода

$$U_i = \frac{1}{2} \sum_{\sigma=1}^N \hbar \omega_{\sigma}^i (q_{\sigma}^i - q_{\sigma 0 i}^i)^2 + I_i; \quad U_f = \frac{1}{2} \sum_{\sigma=1}^N \hbar \omega_{\sigma}^f (q_{\sigma}^f - q_{\sigma 0 f}^f)^2 + I_f, \quad (3.2)$$

где N — число колебательных степеней свободы системы участвующих в реакции; q_{σ}^i и q_{σ}^f — безразмерные нормальные координаты, связанные с размерными нормальными координатами X_{σ}^i и X_{σ}^f соотношениями

$$q_{\sigma}^i = \sqrt{m_{\sigma}^i \omega_{\sigma}^i / \hbar} \cdot X_{\sigma}^i \quad \text{и} \quad q_{\sigma}^f = \sqrt{m_{\sigma}^f \omega_{\sigma}^f / \hbar} \cdot X_{\sigma}^f,$$

где m_{σ}^i и m_{σ}^f — эффективные массы, отвечающие движению вдоль соответствующих степеней свободы.

В общем случае нормальные координаты конечного состояния можно представить в виде линейных комбинаций нормальных координат начального состояния:

$$q_{\sigma}^f = \sum_{\rho=1}^N a_{\sigma\rho} q_{\rho}^i. \quad (3.3)$$

Отыскание коэффициентов $a_{\sigma\rho}$ для каждой конкретной системы в принципе не представляет затруднений, хотя их фактическое определение в ряде случаев может оказаться весьма громоздким и трудоемким делом (см. 6.3).

Для гармонических осцилляторов известны не только волновые функции и энергетический спектр, но также и интегралы перекрывания волновых функций осцилляторов началь-

ного и конечного состояний. Это позволяет провести аналитический расчет вероятности перехода в первом порядке теории возмущений по взаимодействию, приводящему к переходу для произвольного колебательного спектра системы и для произвольного относительного расположения поверхностей потенциальной энергии U_i и U_f . Ниже приводятся основные качественные результаты расчета для различных предельных случаев. Сам расчет будет приведен несколько позднее (см. 3.2).

Общий результат расчета состоит в том, что выражение для средней вероятности перехода в единицу времени \bar{W}_{if} можно записать в виде

$$\bar{W}_{if} = A \exp \{ -H(\Delta J, T) \}. \quad (3.4)$$

Предэкспоненциальный множитель A является медленно меняющейся функцией температуры и ΔJ . Величину ΔJ , равную $\Delta J = I_f - I_i + \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \hbar (\omega_{\sigma}^f - \omega_{\sigma}^i)$, в дальнейшем для краткости

будем называть тепловым эффектом. Показатель экспоненты H является функцией от ΔJ , температуры и параметров, характеризующих реорганизацию колебательных степеней свободы (частоты ω_{σ}^i , ω_{σ}^f , смещения равновесных координат в результате перехода $q_{\sigma 0 i} - q_{\sigma 0 f}$). Конкретный вид предэкспоненциального множителя A и функции $H(\Delta J, T)$ зависит от вида колебательного спектра и от интервала, в котором лежат значения теплового эффекта ΔJ , или точнее от величины логарифмической производной

$$\alpha(\Delta J) = -kT \frac{d \ln \bar{W}_{if}}{d \Delta J} \approx kT \frac{dH}{d \Delta J}, \quad (3.5)$$

которая, как будет видно из дальнейшего, в определенных случаях совпадает с брэнстедовским коэффициентом переноса.

3.1.1. Классическая система

Рассмотрим такую систему, у которой колебания по всем степеням свободы как в начальном, так и в конечном состоянии происходят с низкими частотами

$$\hbar \omega_{\sigma}^i, \hbar \omega_{\sigma}^f \ll kT. \quad (3.6)$$

Расчет показывает, что в этом случае $H(\Delta J, T)$ имеет вид

$$H(\Delta J, T) = E_a / kT = [U_i(q_{\sigma}^{i*}) - J_i] / kT. \quad (3.7)$$

Таким образом, для вероятности перехода получается активационная формула, причем энергия активации E_a равна расстоянию от минимума начальной поверхности потенциальной энергии U_i (с учетом энергии нулевых колебаний) до седловой точки $\{q_{\sigma}^{i*}\}$ на пересечении начальной и конечной

поверхностей потенциальной энергии U_i и U_f . Переход системы из начального состояния в конечное при этом можно трактовать как непрерывное классическое движение по

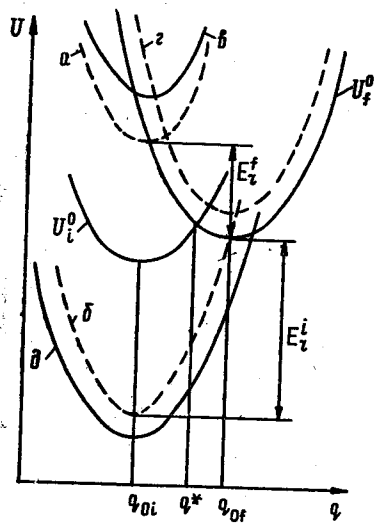


Рис. 14. Поверхности потенциальной энергии начального и конечного состояний для классической подсистемы при фиксированных состояниях квантовых степеней свободы

Условие классичности движения системы в процессе перехода (3.6) является достаточным при не слишком больших энергиях активации. В общем случае требуется выполнение еще одного условия, которое связано с особенностями формы поверхностей потенциальной энергии, используемых для расчета в гармоническом приближении. С ростом энергии активации, т. е. при увеличении смещения равновесных значений нормальных координат $q_{oi} - q_{of}$, наклоны поверхностей потенциальной энергии вблизи седловой точки (по модулю) возрастают, так что барьер между начальными и конечными состояниями становится все тоньше и в принципе может возникнуть подбарьерное просачивание системы в конечное состояние с энергиями, несколько меньшими, чем классическая энергия активации E_a . Это дополнительное условие эквивалентно требованию, чтобы такое просачивание под вершиной барьера отсутствовало.

Если частоты колебаний и система нормальных координат в результате перехода не изменяются, то формула для вероятности перехода приобретает простой вид

поверхностям потенциальной энергии. Таким образом, колебательные степени свободы, для которых выполняются условия (3.6), можно назвать классическими. Полученному результату можно сопоставить следующий путь реакции на электронных термах системы (рис. 14). Из начального равновесного положения q_{oi} точка, изображающая систему в конфигурационном пространстве, движется по поверхности начального терма к седловой точке q^* . В этой точке при фиксированных координатах медленной подсистемы q (принцип Франка—Кондона) происходит квантовый переход электронной подсистемы из начального состояния в конечное, т. е. переход системы с начального терма на конечный. После этого система движется в конечное равновесное состояние q_{of} .

$$\bar{W}_{if} = |V_{if}|^2 \cdot \left(\frac{\pi}{\hbar^2 k T E_r} \right)^{1/2} \cdot \exp \left\{ - \frac{|E_r + \Delta J|^2}{4 E_r k T} \right\}, \quad (3.8)$$

где V_{if} — электронный матричный элемент; E_r — энергия реорганизации системы (рис. 14)

$$E_r = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \hbar \omega_{\alpha} (q_{\alpha oi} - q_{\alpha of})^2. \quad (3.9)$$

Величина E_r является важным параметром. По физическому смыслу E_r представляет работу, которую нужно совершить, чтобы изменить координаты системы от значений, отвечающих начальному (конечному) положению равновесия, до значений, отвечающих конечному (начальному) положению равновесия, оставаясь на начальном (конечном) терме. Если частоты и нормальные координаты в начальном и конечном состояниях различны, то аналогичным образом можно ввести энергии реорганизации E_r^i и E_r^f , отвечающие движению по начальному и по конечному термам, которые в этом случае будут неодинаковы.

Наконец, приведем выражение для энергии активации для случая, когда системы нормальных координат в начальном и конечном состояниях одинаковы, но по некоторым степеням свободы происходит резкое изменение частот. (Такая ситуация может иметь место в реакциях с образованием или разрывом химических связей)

$$E_a = E_M^i + [E_r + \Delta J + E_M^i - E_M^f]^2 / 4 E_r, \quad (3.10)$$

где E_r — энергия реорганизации только тех степеней свободы, частоты колебаний вдоль которых остаются неизменными ($\omega_{\alpha}^i = \omega_{\alpha}^f$), E_M^i и E_M^f — энергии реорганизации соответственно начального и конечного состояний тех степеней свободы, для которых в результате перехода происходит соответственно сильное увеличение ($\omega_k^i \ll \omega_k^f$) и сильное уменьшение ($\omega_k^i \gg \omega_k^f$) частот колебаний:

$$E_M^i = \frac{1}{2} \sum_l \hbar \omega_l^i (q_{loi}^i - q_{lof}^i)^2; \quad E_M^f = \frac{1}{2} \sum_k \hbar \omega_k^f (q_{koi}^f - q_{kof}^f)^2. \quad (3.11)$$

Выражения (3.8) и (3.10) для энергий активации нетрудно получить из геометрических соображений, рассматривая седловую точку на пересечении начальной и конечной поверхностей потенциальной энергии.

Физически полученный результат можно интерпретировать на примере реакции в полярном растворителе следующим образом. Если движение какой-либо частицы А в начальном состоянии происходит с низкой частотой, а в конечном — с высокой, то переходная конфигурация для этой степени свободы будет практически совпадать с конечным рав-

новесным положением частицы А. Если движение некоторой частицы В в начальном состоянии происходит с высокой частотой, а в конечном — с низкой, то переходная конфигурация для этой степени свободы будет практически совпадать с начальным равновесным положением частицы В. Поэтому условно можно считать, что в процессе перехода сначала происходит активация вдоль степени свободы, отвечающей движению частицы А, которая требует затраты энергии, приблизительно равной E_M^i . Затем происходит активация сольватного окружения реагентов, приводящая систему в переходную конфигурацию, в которой происходит электронная перестройка реагентов. При этом роль эффективного теплового эффекта играет величина $\Delta J + E_M^f - E_M^i$, поскольку энергия начального состояния отличается от равновесной на величину E_M^i , а энергия конечного состояния — на величину E_M^f (сразу после электронной перестройки частица В оказывается в сильно возбужденном состоянии и при переходе ее в конечное равновесное состояние выделяется энергия E_M^f).

Как следует из (3.8) и (3.10), для рассмотренных случаев зависимость энергии активации от теплового эффекта ΔJ является квадратичной во всем интервале значений ΔJ . Коэффициент α , определяемый формулой (3.5), в первом случае имеет вид

$$\alpha(\Delta J) = \frac{1}{2} + \frac{\Delta J}{2E_r}, \quad (3.12)$$

а во втором

$$\alpha(\Delta J) = \frac{1}{2} + \frac{\Delta J + E_M^f - E_M^i}{2E_r}. \quad (3.12a)$$

Таким образом, для рассмотренных предельных случаев α линейно зависит от ΔJ и в принципе может принимать любые значения (в том числе меньше нуля и больше единицы).

3.1.2. Роль квантовых степеней свободы

Для реальных систем спектр колебаний в целом редко удовлетворяет условию (3.6). В системе практически всегда имеются как такие степени свободы (например классическая часть поляризации среды), колебательный спектр которых удовлетворяет этому условию, так и такие, для которых выполняются обратные неравенства

$$\hbar\Omega_i^i, \hbar\Omega_i^f \gg kT. \quad (3.13)$$

Степени свободы, для которых выполняются условия (3.13), будем называть квантовыми. Таким образом, представляет интерес рассмотреть систему, в которой имеются как классические, так и квантовые степени свободы. Ниже рассматри-

вается случай, когда квантовая и классическая части системы не «перепутываются» между собой. Это означает, что если в начальном состоянии некоторые степени свободы были квантовыми, то они остаются квантовыми и в конечном состоянии. Аналогично, если часть степеней свободы системы в начальном состоянии была классической, она остается классической и в конечном состоянии.

В отличие от предыдущего случая выражение для A и $H(\Delta J, T)$ в системе, состоящей из классической и квантовой подсистем, имеет различный вид в разных областях значений теплового эффекта ΔJ . Простые аналитические выражения можно получить в трех областях значений ΔJ , которым соответствуют три области значений коэффициента α . Эти области будем называть, соответственно, безбарьерной

$$1 \geq \alpha \geq 1 - kT/\hbar\Omega_i^i, \quad (3.14)$$

нормальной

$$1 - \alpha \gg kT/\hbar\Omega_i^i; \alpha \gg kT/\hbar\Omega_i^f \quad (3.15)$$

и безактивационной

$$kT/\hbar\Omega_i^f \geq \alpha \geq 0. \quad (3.16)$$

Такие термины оправдываются характером протекания процесса в этих областях. В дальнейшем для удобства обозначим нормальные координаты квантовой подсистемы через ζ_i^i и ζ_i^f . Рассмотрение начнем с нормальной области.

Нормальная область

В нормальной области функция $H(\Delta J, T)$ распадается на две части, одна из которых содержит параметры только классической подсистемы, а вторая — только квантовой подсистемы

$$H(\Delta J, T) = \sigma + E_a/kT, \quad (3.17)$$

где

$$\sigma = \sum_i \{ (\zeta_i^{i*} - \zeta_{i0i}^i)^2 + (\zeta_i^{f*} - \zeta_{i0f}^f)^2 \}, \quad (3.18)$$

$$E_a = \sum_{\sigma} \frac{1}{2} \hbar\omega_{\sigma}^i (q_{\sigma}^{i*} - q_{\sigma 0i}^i)^2.$$

В отличие от предыдущего случая, где энергия активации определялась расстоянием от минимума начальной поверхности потенциальной энергии (с учетом энергии нулевых колебаний) до седловой точки на пересечении полных начальной и конечной поверхностей потенциальной энергии, здесь E_a определяется седловой точкой $\{q_{\sigma}^*\}$ не на полных поверхностях потенциальной энергии, а на поверхностях, описывающих потенциальную энергию только

классических степеней свободы. Первое слагаемое σ в (3.17), содержащее координаты только квантовых степеней свободы, не зависит от температуры. Величину σ можно назвать фактором туннелирования, поскольку она определяет вероятность подбарьерного прохождения квантовой подсистемы из основного начального колебательного состояния в основное конечное колебательное состояние. Величина $\exp(-\sigma)$ пропорциональна интегралу перекрытия волновых функций невозбужденных начального и конечного колебательных состояний квантовой подсистемы. Точка $\{\zeta^*\}$ определяется из условия, при котором показатель экспоненты в произведении начальных и конечных волновых функций основного состояния квантовой подсистемы минимален (по модулю).

Если интерпретировать переход на полных поверхностях потенциальной энергии, описывающих как классические, так и квантовые степени свободы, то полученному результату можно сопоставить следующий путь перехода (см. рис. 13, на котором электронные термы изображены схематически как функции двух координат: координаты классической степени свободы q и координаты квантовой степени свободы ζ). Из начального равновесного положения (q_{0i}, ζ_{0i}) система движется вдоль классических степеней свободы $(q_{0i} \rightarrow q^*)$, в то время как координаты квантовых степеней свободы остаются равными своим начальным равновесным значениям (ζ_{0i}) , т. е. квантовая подсистема находится в основном колебательном состоянии. В точке q^* , в которой энергии основного начального и конечного состояний квантовой подсистемы становятся одинаковыми, происходит переход системы с начального терма на конечный $(q^*, \zeta_{0i}) \rightarrow (q^*, \zeta_{0f})$ с изменением состояния электронов и квантовой колебательной подсистемы, причем квантовая подсистема совершает подбарьерный переход из основного начального в основное конечное состояние, т. е. ее координата сразу оказывается равной своему конечному равновесному значению ζ_{0f} . Затем происходит непрерывное движение по координате классической подсистемы в конечное равновесное положение (q_{0f}, ζ_{0f}) .

Таким образом, в этом случае квантовые колебательные степени свободы ведут себя так же, как и электроны. В отличие от первого случая при наличии в системе квантовой подсистемы, изменяющей свое состояние в результате реакции, уже нет непрерывного классического пути на поверхностях электронных термов из начального состояния в конечное. Участок пути $(q^*, \zeta_{0i}) \rightarrow (q^*, \zeta_{0f})$, где система совершает подбарьерный переход по квантовым степеням свободы, можно назвать квантовым.

Поскольку в нормальной области квантовая подсистема совершает переход между начальным и конечным основными

колебательными состояниями, то в этой области оказываются формально справедливыми все выражения, приведенные выше для случая чисто классической системы, однако теперь в них под V_{if} следует понимать электронный обменный интеграл, умноженный на интеграл перекрытия волновых функций основного начального и конечного состояний квантовой подсистемы $\langle \psi_{0i}^{KB} | \psi_{0f}^{KB} \rangle$. Нормальная область отвечает значениям ΔJ , заключенным в интервале

$$-E_f^i < \Delta J < E_f^i, \quad (3.19)$$

где E_f^i и E_f^f — энергии реорганизации начального и конечного состояний классической подсистемы.

Так как квантовая подсистема в рассматриваемом случае ведет себя аналогично электронам и поскольку непрерывное движение системы по поверхностям потенциальной энергии в процессе перехода осуществляется только вдоль координат классических степеней свободы, то помимо полных поверхностей потенциальной энергии можно ввести также поверхности потенциальной энергии только для классической подсистемы, описывающие потенциальную энергию как функцию координат лишь классических степеней свободы. При этом аналогично тому, как в зависимости от состояния электронов можно рассматривать различные электронные термы (раздел 1.2), можно рассматривать различные поверхности потенциальной энергии классической подсистемы, отвечающие разным колебательным состояниям (m) квантовой подсистемы (рис. 14):

$$U_i^m = U_i^0(q_\sigma) + E_i^m; \quad U_f^{m'} = U_f^0(q_\sigma) + E_f^{m'}, \quad (3.20)$$

где $U_i^0(q_\sigma)$ и $U_f^0(q_\sigma)$ описывают потенциальные энергии классических степеней свободы, когда квантовая подсистема находится в невозбужденном колебательном состоянии:

$$U_i^0(q_\sigma) = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \hbar \omega_{\sigma}^i (q_{\sigma}^i - q_{\sigma 0i}^i)^2 + J_i; \\ U_f^0 = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \hbar \omega_{\sigma}^f (q_{\sigma}^f - q_{\sigma 0f}^f)^2 + J_f, \quad (3.21)$$

а E_f^m и $E_f^{m'}$ представляют энергии возбуждения квантовых колебательных степеней свободы:

$$E_f^m = \sum_i \hbar \Omega_i^m m_i; \quad E_f^{m'} = \sum_i \hbar \Omega_i^{m'} m_i'. \quad (3.22)$$

Поскольку энергии колебательных квантов $\hbar \Omega$ (составляю-

щие доли электроновольта) значительно меньше энергий электронного возбуждения (~ 1 эв), различные поверхности потенциальной энергии классической подсистемы находятся друг от друга на меньшем расстоянии, чем разные электронные термы.

Нормальная область отвечает такому взаимному расположению поверхностей потенциальной энергии U_i^m и U_f^m , когда начальная поверхность потенциальной энергии U_i^0 , отвечающая невозбужденному состоянию квантовой подсистемы, находится в промежутке между двумя положениями, отмеченными пунктирными кривыми a и b на рис. 14. Энергия активации для процесса перехода между двумя произвольными поверхностями потенциальной энергии U_i^m и U_f^m определяется седловой точкой на поверхности их пересечения. Однако если U_i^m не совпадает с поверхностью потенциальной энергии для основного состояния квантовой подсистемы U_i^0 , то для отыскания суммарной энергии активации процесса перехода с участием m -го возбужденного состояния квантовой подсистемы необходимо учесть вероятность возбуждения этого состояния, т. е. вероятность того, что в начальном состоянии система находится на поверхности потенциальной энергии U_i^m . Эта вероятность пропорциональна $\exp(-E_i^m/kT)$. С учетом этого обстоятельства не трудно видеть, что в нормальной области наименьшая суммарная энергия активации отвечает переходу между поверхностями потенциальной энергии для невозбужденных состояний квантовой подсистемы U_i^0 и U_f^0 . Предэкспоненциальный множитель, величина которого, в частности, определяется квадратом интеграла перекрытия колебательных волновых функций квантовой подсистемы, возрастает с ростом энергии колебательных состояний вследствие лучшего перекрытия волновых функций. Таким образом, имеет место конкуренция между экспоненциальным активационным множителем и предэкспонентой. Однако расчет показывает, что предэкспоненциальные множители в вероятностях перехода между поверхностями потенциальной энергии для основных и возбужденных колебательных состояний квантовой подсистемы отличаются друг от друга не слишком сильно, так что в целом переход между основными поверхностями потенциальной энергии U_i^0 и U_f^0 оказывается более выгодным.

Безактивационная область

Область, в которой выполняются условия (3.16), отвечает сильно экзотермическим процессам (большие положительные значения $-\Delta J = J_i - J_f$). Как показывает расчет, она

соответствует значениям ΔJ в интервале

$$-E_{rf}^{\text{полн}} < \Delta J < -E_i^f, \quad (3.23)$$

где $E_{rf}^{\text{полн}}$ — полная энергия реорганизации всей системы в конечном состоянии.

В этой области функция $H(\Delta J, T)$ очень слабо зависит от температуры, т. е. энергия активации практически отсутствует и величина $H(\Delta J, T)$ практически целиком определяется фактором туннелирования σ . Однако в этом случае величина $\exp(-\sigma)$ не определяется интегралом перекрытия волновых функций основного состояния квантовой подсистемы. В безактивационной области в переходах существенную роль играют возбужденные колебательные уровни квантовых степеней свободы в конечном состоянии. Безактивационная область отвечает такому взаимному расположению начальных и конечных термов, когда начальная поверхность потенциальной энергии, отвечающая основному колебательному состоянию квантовой подсистемы, лежит выше пунктирной кривой a на рис. 14. В этом случае переход между поверхностями потенциальной энергии невозбужденных состояний требует энергии активации, в то время как энергия активации перехода на поверхности потенциальной энергии, отвечающие определенным возбужденным конечным состояниям, равна или близка к нулю (рис. 14). Такие переходы и дают максимальный вклад в суммарную вероятность перехода. Чем больше величина $-\Delta J$, тем более высокие возбужденные конечные состояния квантовой подсистемы участвуют в переходах. Поэтому величина σ уменьшается с ростом $-\Delta J$; при этом улучшается перекрытие волновых функций возбужденных конечных состояний с волновой функцией основного начального состояния, с которого происходит переход, и при $\Delta J \approx -E_{rf}^{\text{полн}}$ величина σ обращается в нуль. Однако поскольку ширина области значений ΔJ , в которой происходит изменение σ от значения в нормальной области до нуля, велика ($\delta \Delta J \sim E_{rf}^{\text{полн}} - E_i^f$), это изменение является очень медленным, и так как, кроме того, энергия активации в этой области равна нулю, коэффициент $\alpha(\Delta J)$ также практически равен нулю во всей безактивационной области.

Если квантовые степени свободы конечного состояния состоят из нескольких групп с заметно различающимися частотами, то в безактивационной области можно выделить несколько подобластей. При увеличении $-\Delta J$ от E_i^f сначала начинают играть роль возбужденные уровни той группы, которая имеет наименьшие частоты. Ширина этой области примерно равна энергии реорганизации квантовых степеней свободы этой группы. При дальнейшем увеличении $-\Delta J$

начинают «возбуждаться» колебания следующей группы квантовых степеней свободы и т. д.

Безбарьерная область

Область, в которой выполняются условия (3.14), отвечает сильно эндотермическим процессам, когда ΔJ заключено в интервале

$$E_{ri}^{\text{полн}} > \Delta J > E_r^i. \quad (3.24)$$

Эта область соответствует такому взаимному расположению начальных и конечных термов, когда начальная поверхность потенциальной энергии, отвечающая основному колебательному состоянию квантовой подсистемы, лежит ниже пунктирной кривой b на рис. 14. Как видно из рис. 14, в этом случае энергия активации для перехода между поверхностями потенциальной энергии невозбужденных состояний больше энергии активации для перехода с такого начального возбужденного состояния, для которого поверхность потенциальной энергии пересекает самую нижнюю поверхность потенциальной энергии вблизи ее точки минимума (см. кривые b и d на рис. 14). Очевидно, переходы с таких возбужденных начальных колебательных состояний квантовой подсистемы в основное конечное состояние и будут давать главный вклад в суммарную вероятность перехода. При этом суммарная энергия активации перехода между рассматриваемыми состояниями (с учетом вероятности возбуждения соответствующего начального колебательного состояния) равна тепловому эффекту (по модулю) ΔJ , т. е. для таких переходов отсутствует дополнительный (по отношению к тепловому эффекту) активационный барьер [27, 28]. Таким образом, в безбарьерной области величина $H(\Delta J, T)$ имеет вид

$$H(\Delta J, T) = \sigma + \Delta J/kT. \quad (3.25)$$

Поскольку фактор туннелирования σ в безбарьерной области медленно убывает с ростом ΔJ , коэффициент $\alpha(\Delta J)$ приблизительно равен единице.

Из квантовомеханического расчета следует, что в случае, когда в системе имеются квантовые степени свободы, состояние которых изменяется в результате перехода, при изменении теплового эффекта в интервале $E_{ri}^{\text{полн}} > \Delta J > -E_r^i$ коэффициент $\alpha(\Delta J)$ изменяется от нуля (в безактивационной области) до единицы (в безбарьерной области), а энергия активации — соответственно от нуля до ΔJ . Поскольку полные энергии реорганизации $E_{ri}^{\text{полн}}$ и E_r^i очень велики (несколько электроновольт), экспериментально достижимые значения ΔJ в гомогенных процессах практически никогда не выходят за

пределы указанного интервала и коэффициент $\alpha(\Delta J)$ всегда заключен между нулем и единицей

$$0 \leq \alpha(\Delta J) \leq 1. \quad (3.26)$$

3.1.3. Смешанная система

В общем случае в результате реакции может происходить изменение характера движения по каким-либо степеням свободы с классического на квантовый, или наоборот, и разбиение системы на классическую и квантовую колебательные подсистемы в конечном состоянии будет не таким, как в начальном. Как будет видно из дальнейшего, к такому типу процессов относятся многие реакции переноса тяжелых частиц и, в первую очередь, реакции присоединения или диссоциации. Это связано с тем, что обычно частоты валентных колебаний в молекулах велики и удовлетворяют условию (3.13), так что движение частицы в связанном состоянии в молекуле является квантовым, в то время как частоты, описывающие относительное движение частиц в растворителе, не связанных друг с другом химическими силами, во многих случаях являются низкими и соответствующую степень свободы можно считать классической.

Допустим, что из всей колебательной системы можно выделить классическую и квантовую подсистемы, характер движения в которых не изменяется в результате реакции. Эти подсистемы будем условно называть чисто классической и чисто квантовой, а соответствующие им нормальные координаты и частоты, так же как и раньше, будем обозначать соответственно посредством q_i^c, q_i^q и $\omega_i^c, \omega_i^q; \zeta_i^c, \zeta_i^q$ и Ω_i^c, Ω_i^q . Остальную часть системы, в которую могут входить как квантовые, так и классические степени свободы и в которой в результате реакции происходит изменение характера движения по различным степеням свободы, будем называть смешанной. Нормальные координаты и частоты квантовых степеней свободы в смешанной подсистеме будем обозначать посредством Ω_i^c, Ω_i^q и ξ_i^c, ξ_i^q , а классических степеней свободы — посредством ω_i^c, ω_i^q и q_i^c, q_i^q .

Так же как и в предыдущем случае, здесь можно рассмотреть три области: нормальную, безбарьерную и безактивационную.

Нормальная область

Рассмотрим такие значения ΔJ , для которых $\alpha(\Delta J)$ удовлетворяет условиям (3.15) с заменой Ω_i^c, Ω_i^q на Ω , где Ω — наименьшая частота колебаний по квантовым степеням свободы (независимо от того, к какой подсистеме они относятся).

Расчет показывает, что в этом случае выражение для $H(\Delta J, T)$ в формуле (3.4) имеет вид

$$H(\Delta J, T) = \sum_i [(\zeta_i^{i*} - \zeta_{i0i}^i)^2 + (\zeta_i^{i*} - \zeta_{i0f}^i)^2] + \sum_i [(\xi_i^{i*} - \xi_{i0i}^i)^2 + (\xi_i^{i*} - \xi_{i0f}^i)^2] + \left[\sum_i \frac{1}{2} \hbar \omega_\sigma^i (q_\sigma^{i*} - q_{\sigma 0i}^i)^2 + \sum_i \frac{1}{2} \hbar \omega_i^i (q_i^{i*} - q_{i0i}^i)^2 \right] / kT. \quad (3.27)$$

Таким образом, в данном случае энергия активации, как и раньше, связана с реорганизацией только классических степеней свободы чисто квантовой и смешанной подсистем

$$E_a = E_a^{kl} + E_a^{смеш} = \sum_i \frac{1}{2} \hbar \omega_\sigma^i (q_\sigma^{i*} - q_{\sigma 0i}^i)^2 + \sum_i \frac{1}{2} \hbar \omega_i^i (q_i^{i*} - q_{i0i}^i)^2, \quad (3.28)$$

а фактор туннелирования определяется изменением состояния квантовых степеней свободы в чисто квантовой и смешанной подсистемах:

$$\sigma = \sigma_i^{кв} + \sigma^{смеш} = \sum_i [(\zeta_i^{i*} - \zeta_{i0i}^i)^2 + (\zeta_i^{i*} - \zeta_{i0f}^i)^2] + \sum_i [(\xi_i^{i*} - \xi_{i0i}^i)^2 + (\xi_i^{i*} - \xi_{i0f}^i)^2]. \quad (3.28a)$$

Величина $\exp(-\sigma_{кв})$, как и в предыдущем случае, пропорциональна квадрату интеграла перекрытия волновых функций основного начального и конечного состояний чисто квантовой подсистемы $|\langle \psi_{0i}^{кв} | \psi_{0f}^{кв} \rangle|^2$. Координаты q_σ^* и q_i^* классических степеней свободы чисто классической и смешанной подсистем, определяющие переходную конфигурацию системы по этим степеням свободы, отвечают точке минимальной энергии на пересечении поверхностей

$$\tilde{U}_i = U_i^{кл} + U_i^{смеш} = \sum_\sigma \frac{1}{2} \hbar \omega_\sigma^i (q_\sigma^i - q_{\sigma 0i}^i)^2 + \sum_i \frac{1}{2} \hbar \omega_i^i (q_i^i - q_{i0i}^i)^2 + J_i, \quad (3.29)$$

$$\tilde{U}_f = U_f^{кл} + U_f^{смеш} = \sum_\sigma \frac{1}{2} \hbar \omega_\sigma^i (q_\sigma^i - q_{\sigma 0f}^i)^2 + \sum_i \frac{1}{2} \hbar \omega_i^i (q_i^i - q_{i0f}^i)^2 + J_f,$$

описывающих потенциальные энергии начального и конечного состояний как функции только классических степеней свободы чисто классической и смешанной подсистем при условии, что все квантовые колебательные степени свободы находятся в невозбужденных состояниях, а координаты ξ_i^* квантовых степеней свободы смешанной подсистемы находятся из условия минимума (по модулю) показателя экспоненты в произведении волновых функций основного начального и конечного колебательных состояний этих степеней свободы.

При этом роль эффективного теплового эффекта для поверхностей потенциальной энергии (3.29) играет величина

$$\Delta j = \Delta J + E_M^f - E_M^i, \quad (3.30)$$

где

$$E_M^i = \sum_i \frac{1}{2} \hbar \omega_i^i (q_i^{i*} - q_{i0i}^i)^2; \quad E_M^f = \sum_i \frac{1}{2} \hbar \omega_i^i (q_i^{i*} - q_{i0f}^i)^2. \quad (3.30a)$$

Конкретный вид выражений для $E_a^{смеш}$ и $\sigma^{смеш}$ и характер их зависимости от ΔJ являются различными в зависимости от соотношения между числом классических и квантовых степеней свободы в смешанной подсистеме. Наиболее простым является случай, когда суммарное число классических степеней свободы в смешанной подсистеме в начальном и конечном состояниях больше или равно суммарному числу квантовых степеней свободы. В этом случае фактор туннелирования $\sigma^{смеш} \approx 0$, а на поверхности электронных термов имеется непрерывный классический путь из начального состояния в конечное (см. рис. 15,

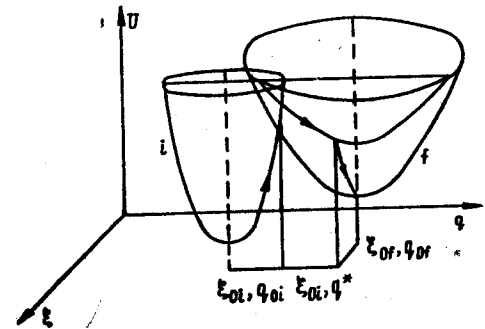


Рис. 15. Поверхности потенциальной энергии (электронные термы) начального и конечного состояний как функции одной степени свободы классической подсистемы q и одной степени свободы смешанной подсистемы ξ . Стрелкой показан путь перехода в нормальной области.

на котором схематически изображены поверхности потенциальной энергии как функции двух координат — одной координаты чисто классической подсистемы q и одной координаты смешанной подсистемы ξ). Переход можно интерпретировать как непрерывное движение по начальному терму только вдоль классической координаты q (при фиксированном значении координаты квантовой степени свободы $\xi = \xi_{0i}$) до точки (q^*, ξ_{0i}) , определяемой пересечением поверхностей:

$$\tilde{U}_i = \frac{1}{2} \hbar \omega_i^i (q^i - q_{i0i}^i)^2 + J_i;$$

$$\bar{U}_f = \frac{1}{2} \hbar \omega_1^f (q^f - q_{0f}^f)^2 + \frac{1}{2} \hbar \omega_2^f (\xi_{0i}^f - \xi_{0f}^f)^2 + J_f. \quad (3.31)$$

В этой точке происходит переход на конечный терм и система движется к конечному равновесному положению уже по двум классическим степеням свободы.

Если суммарное число классических степеней свободы в смешанной подсистеме меньше суммарного числа квантовых степеней свободы, то непрерывный классический путь из начального состояния в конечное отсутствует и $\sigma_{\text{смеш}}$ отличен от нуля. Для отыскания $E_a^{\text{смеш}}$ и $\sigma_{\text{смеш}}$ в этом случае необходимо использовать общее правило, состоящее в следующем.

Для нахождения полного фактора туннелирования σ нужно взять произведение квадратов волновых функций основных начального и конечного состояний всех квантовых степеней свободы (как из чисто квантовой, так и из смешанной подсистем) и найти минимум модуля показателя экспоненты. Для определения полной энергии активации нужно найти пересечение поверхностей потенциальной энергии \bar{U}_i и \bar{U}_f (см. (3.29)). Энергия активации равна минимальному значению энергии на этой поверхности пересечения с условием, что координаты квантовых степеней свободы равны значениям, найденным при определении фактора туннелирования σ .

В частном случае, когда в чисто классической подсистеме не происходит перепутывания нормальных координат и изменения частот, выражение для энергии активации формально имеет такой же вид, как и в (3.10), однако теперь под E_M^i и E_M^f в нем следует понимать энергии реорганизации классических степеней свободы смешанной подсистемы.

Безбарьерная и безактивационная области

Рассмотрим теперь такие области значений ΔJ , при которых выполняются условия типа (3.14) или (3.16). При этом ограничимся случаем, когда число квантовых степеней свободы в смешанной подсистеме не превосходит числа классических, поскольку он представляет интерес для дальнейших приложений.

Пусть выполняются условия типа (3.16). Тогда расчет приводит к следующим выводам.

1. Ширина рассматриваемой области по ΔJ по порядку величины равна энергии реорганизации по всем квантовым степеням свободы в конечном состоянии $\sum_i \frac{1}{2} \hbar \Omega_i^f (\xi_{i0i}^f - \xi_{i0f}^f)^2 +$

$+ \sum_f \frac{1}{2} \hbar \Omega_f^i (\xi_{f0i}^i - \xi_{f0f}^i)^2$. Эта величина значительно превышает практически достижимые значения ΔJ .

2. Энергия активации E_a медленно уменьшается от значения E_M^i на границе с нормальной областью до нуля.

3. Если в нормальной области σ не равен нулю, то в рассматриваемой области он медленно уменьшается до нуля.

4. Коэффициент $\alpha(\Delta J)$ практически равен нулю.

Таким образом, по зависимости вероятности перехода от ΔJ (т. е. по величине коэффициента α) эту область можно было бы назвать безактивационной. Однако в отличие от случая, когда смешанная подсистема отсутствует, здесь это название является условным, так как не отражает полностью фактическую ситуацию, поскольку энергия активации в этой области отлична от нуля и обращается в нуль лишь на внешней границе области. Все реальные значения ΔJ в лучшем случае могут охватывать лишь небольшой участок этой области, граничащий с нормальной областью, поэтому можно говорить о постоянном минимальном значении энергии активации процесса $E_{a(\text{мин.})} = E_M^i$. В этом смысле процесс можно назвать квазибезактивационным.

Аналогичная ситуация имеет место и при выполнении условий типа (3.14). При этом энергия активации приблизительно равна

$$E_a^{\text{безб}} \simeq E_M^f + \Delta J, \quad (3.32)$$

а коэффициент $\alpha(\Delta J)$ приблизительно равен единице. По зависимости вероятности перехода от ΔJ , т. е. по величине коэффициента α , эту область можно назвать безбарьерной. Однако это название также является условным, поскольку в данной области энергия активации не равна тепловому эффекту и имеется дополнительный активационный барьер, равный E_M^f . Таким образом, в этой области процесс является квазибезбарьерным. Однако в дальнейшем для краткости будем пользоваться терминами безбарьерный и безактивационный процессы, а наличие дополнительного активационного барьера или минимальной энергии активации в случае необходи-

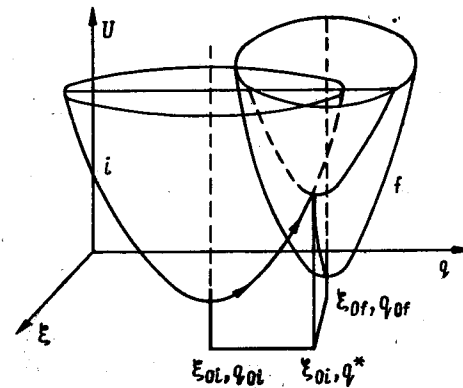


Рис. 16. Расположение поверхностей потенциальной энергии при квазибезбарьерном переходе

мости будем отмечать специально. В квазибездбарьерной и квазибездактивационной областях, так же как и в случае, когда смешанная подсистема отсутствует, значительный вклад в скорость процесса дают переходы с участием соответственно начальных и конечных возбуждённых состояний квантовых степеней свободы как чисто квантовой, так и смешанной подсистем. Наличие активационного барьера и минимальной энергии активации в квазибездбарьерных и квазибездактивационных процессах иллюстрирует рис. 16, на котором изображено взаимное расположение термов U_i и U_f , отвечающее переходу от нормальной области к квазибездбарьерной (для перехода с термина U_i на терм U_f) и квазибездактивационной (для обратного перехода).

§ 3.2. ГАРМОНИЧЕСКОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ (СХЕМА РАСЧЕТА)

Исходная формула для средней вероятности перехода в единицу времени \bar{W}_{if} в первом порядке теории возмущений в методе искаженных волн получается в результате усреднения выражения (1.42) по состояниям начального канала. Поскольку рассматриваются достаточно медленные переходы, можно считать, что равновесие в начальном состоянии практически не нарушается, и производить усреднение с помощью равновесного распределения Гиббса (1.44). Используя приближение Борна—Оппенгеймера для разделения электронного и колебательного движений (см. формулу (1.23)), а также кондоновское приближение [28], согласно которому электронный обменный интеграл V_{if} считается медленно меняющейся функцией координат колебательных степеней свободы q_α , выражение для \bar{W}_{if} можно записать в виде

$$\bar{W}_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{if}|^2 \sum_{\dots n_\alpha \dots} \frac{\exp\{-\beta E^{i \dots n_\alpha \dots}\}}{\sum_{\dots n_\alpha \dots} \exp\{-\beta E^{i \dots n_\alpha \dots}\}} \times \times \left| \left\langle \prod_\rho \chi_{n_\rho}^i(q_\rho^i) \right| \prod_\rho \chi_{n_\rho}^f(q_\rho^f) \right\rangle \right|^2 \delta(E^{i \dots n_\alpha \dots} - E^{f \dots n_\rho}), \quad (3.33)$$

где $E^{i \dots n_\alpha \dots}$ и $E^{f \dots n_\rho \dots}$ — энергии системы в начальном и конечном состояниях, $\chi_n(q)$ — осцилляторные волновые функции, $\beta = 1/kT$. Используя метод производящей функции [30], формулу (3.33) можно преобразовать к виду [24, 25]

$$\bar{W}_{if} = \int_{\frac{1}{2} - i\infty}^{\frac{1}{2} + i\infty} dg(\theta) \int_{-\infty}^{\infty} \exp\{-H(\theta, q_\alpha, \Delta J, T)\} \prod dq_\alpha^i \quad (3.34)$$

где

$$H = \beta \theta \Delta J + \sum_{\alpha=1}^N \left\{ (q_\alpha^i - q_{\alpha 0}^i)^2 \cdot \text{th} \frac{\beta \hbar \omega_\alpha^i (1-\theta)}{2} + (q_\alpha^f - q_{\alpha 0}^f)^2 \text{th} \frac{\beta \hbar \omega_\alpha^f \theta}{2} \right\}; \quad (3.35)$$

$$g(\theta) = \frac{\beta}{i\hbar} |V_{if}|^2 \left\{ \det \left\| \delta_{\alpha\beta} \text{cth} \frac{\beta \hbar \omega_\alpha^i (1-\theta)}{2} + \sum_\gamma \alpha_{\gamma\alpha} \alpha_{\gamma\beta} \text{cth} \frac{\beta \hbar \omega_\gamma^f \theta}{2} \right\| \right\}^{-1/2} \times \prod_{\alpha=1}^N \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{\omega_\alpha^f}{\omega_\alpha^i}} (1 - e^{-\beta \hbar \omega_\alpha^i}) \times \times [1 - e^{-2\beta \hbar \omega_\alpha^i (1-\theta)}]^{-1/2} \cdot [1 - e^{-2\beta \hbar \omega_\alpha^f \theta}]^{-1/2}. \quad (3.36)$$

Для вычисления интегралов по θ и q_α в (3.34) воспользуемся многомерным методом перевала. Так как H является квадратичной формой по q_α , то по этим переменным интегралы будут взяты точно. Что касается применимости метода перевала к интегралу по θ , то она была обоснована, в частности, в работах [15, 31, 32], где было показано также, что основной вклад в интеграл по θ дает область вблизи точки перевала, лежащей на действительной оси. Как показывает анализ, функция $g(\theta)$ является медленно меняющейся по сравнению с $\exp(-H)$, поэтому

$$\bar{W}_{if} = A \exp\{-H[\theta^*(\Delta J), q_\alpha^*(\Delta J); \Delta J, T]\}, \quad (3.37)$$

где A слабо зависит от ΔJ и T :

$$A = |g(\theta^*)| \left(\frac{1}{2\pi} |H''_{\theta\theta}(\theta^*, q_\alpha^*(\theta^*); \Delta J)| \right)^{-1/2} \times \times \left\{ \det \left\| \frac{1}{\pi} \left(\delta_{\alpha\beta} \text{th} \frac{\beta \hbar \omega_\alpha^i (1-\theta^*)}{2} + \sum_\gamma \alpha_{\gamma\alpha} \alpha_{\gamma\beta} \text{th} \frac{\beta \hbar \omega_\gamma^f \theta^*}{2} \right) \right\| \right\}^{-1/2}, \quad (3.38)$$

а координаты перевальной точки $\theta^*(\Delta J)$ и $q_\alpha^*(\Delta J)$ определяются из системы уравнений

$$(q_\alpha^{i*} - q_{\alpha 0}^{i*}) \text{th} \frac{\beta \hbar \omega_\alpha^i (1-\theta^*)}{2} + \sum_\rho \alpha_{\rho\alpha} (q_\rho^{i*} - q_{\rho 0}^{i*}) \text{th} \frac{\beta \hbar \omega_\rho^f \theta^*}{2} = 0; \quad (3.39)$$

$$\Delta J = \sum_\rho \left\{ \frac{\frac{1}{2} \hbar \omega_\rho^i (q_\rho^{i*} - q_{\rho 0}^{i*})^2}{\text{ch}^2 \frac{\beta \hbar \omega_\rho^i (1-\theta^*)}{2}} - \frac{\frac{1}{2} \hbar \omega_\rho^f (q_\rho^{f*} - q_{\rho 0}^{f*})^2}{\text{ch}^2 \frac{\beta \hbar \omega_\rho^f \theta^*}{2}} \right\}. \quad (3.39a)$$

Как видно из приведенного выражения для вероятности перехода (3.37), \bar{W}_{if} зависит явным образом не от минимальных энергий начального и конечного состояний J_i и J_f в отдель-

ности, а лишь от разности $\Delta J = J_f - J_i$, т. е. от теплового эффекта процесса. Этот результат имеет общий характер и является существенным для теоретического обоснования возможности существования определенной корреляции между кинетическими величинами (константа скорости реакции, энергия активации) и термодинамическими величинами (теплота реакции, свободная энергия реакции).

Поскольку предэкспонента A слабо зависит от ΔJ , непосредственным дифференцированием выражения (3.37) с использованием уравнений (3.39) — (3.39a) нетрудно показать, что между коэффициентом $\alpha(\Delta J)$, характеризующим зависимость \bar{W}_{if} от ΔJ , и величиной $\theta^*(\Delta J)$ имеет место соотношение

$$\alpha(\Delta J) \approx kT \frac{dH}{d\Delta J} = \theta^*(\Delta J). \quad (3.40)$$

Система уравнений (3.39) — (3.39a) допускает точное решение при двух значениях теплового эффекта:

$$-\Delta J = \sum_{\gamma=\{s,l,t\}} \frac{1}{2} \hbar \omega_{\gamma}^f (q_{\gamma 0i}^f - q_{\gamma 0f}^f)^2 \equiv E_{rf}^{\text{полн}}$$

и

$$\Delta J = \sum_{\gamma=\{s,l,t\}} \frac{1}{2} \hbar \omega_{\gamma}^i (q_{\gamma 0i}^i - q_{\gamma 0f}^i)^2 \equiv E_{ri}^{\text{полн}}.$$

(Величины $E_{ri}^{\text{полн}}$ и $E_{rf}^{\text{полн}}$ представляют полные энергии реорганизации системы соответственно в начальном и конечном состояниях). В первом случае, когда минимум начального терма находится на поверхности конечного терма, как следует из уравнений (3.39) — (3.39a), $q_{\sigma}^{i*} = q_{\sigma 0i}^i$, $q_{\sigma}^{f*} = q_{\sigma 0f}^f$ и $\theta^* = 0$. При этом энергия активации и фактор туннелирования точно обращаются в нуль, а вероятность перехода достигает максимального значения

$$\bar{W}_{if} = \frac{\beta |V_{if}|^2}{\hbar} V_{\pi}^{-1} \left\{ \text{cth} \frac{\beta \hbar \omega_{\sigma}^i}{2} \left[\sum_{\rho} \frac{\beta \hbar \omega_{\rho}^f}{2} \cdot (q_{\rho 0f}^f - q_{\rho 0i}^f) \cdot \alpha_{\rho\sigma} \right]^2 \right\}^{-1/2}. \quad (3.41)$$

При $\Delta J = E_{ri}^{\text{полн}}$ точным решением системы уравнений (3.39) — (3.39a) является $\theta^* = 1$, $q_{\sigma}^{f*} = q_{\sigma 0f}^f$, $q_{\sigma}^{i*} = q_{\sigma 0i}^i$. С помощью формул (3.35), (3.39), (3.39a) и (3.40) можно показать, что θ^* является монотонно возрастающей функцией ΔJ , поэтому при изменении теплового эффекта от $-E_{rf}^{\text{полн}}$ до $E_{ri}^{\text{полн}}$ коэффициент α будет монотонно возрастать от нуля до единицы, а энергия активации — от нуля до $E_{ri}^{\text{полн}}$. При этом из-за активационного фактора вероятность перехода будет изменяться примерно в $\exp(E_{ri}^{\text{полн}}/kT)$ раз, т. е. при комнатной температуре, и $E_r \approx 1$ эв в $\sim 10^{17}$ раз. В реальных системах всегда выпол-

няется условие $-E_{rf}^{\text{полн}} < \Delta J < E_{ri}^{\text{полн}}$ и, следовательно, $0 < \theta^* < 1$. Поэтому всюду ниже будет предполагаться, что $0 < \theta^* < 1$. Это условие существенно упрощает анализ уравнений (3.39) — (3.39a). Действительно, если ввести понятие классических и квантовых степеней свободы, согласно критериям (3.6), (3.13), то для квантовых степеней свободы в уравнениях (3.39) при значениях θ^* , не слишком близких к нулю и единице, гиперболические тангенсы можно заменить на единицу, а в уравнении (3.39a) опустить члены, соответствующие этим степеням свободы (т. е. гиперболический косинус заменить на бесконечность). Аналогично для классических степеней свободы гиперболический тангенс можно заменить на аргумент, а гиперболический косинус — на единицу.

Для чисто классической системы это приводит к тому, что уравнения (3.39) — (3.39a) превращаются в систему уравнений на седловую точку, которая и определяет энергию активации процесса. Выражение для предэкспоненциального множителя $A_{\text{кл}}$ (см. (3.38)) принимает вид

$$A_{\text{кл}} = |V_{if}|^2 \cdot \left(\frac{2\pi\beta}{\hbar^2} \left| \frac{d\theta^*}{d\Delta J} \right| \right)^{1/2} \times \left\{ \det \left\| \left(1 - \theta^* \right) \delta_{\rho\sigma} + \sum_k \alpha_{k\sigma} \alpha_{k\rho} \cdot \theta^* \cdot \frac{\omega_k^f}{\omega_{\sigma}^i} \right\| \right\}^{-1/2}. \quad (3.42)$$

В случае, когда в системе, кроме чисто классической, имеется также чисто квантовая подсистема, уравнение (3.39a) в нормальной области содержит члены, связанные только с классическими степенями свободы, а система уравнений (3.39) распадается на две независимые системы уравнений соответственно для классических и для квантовых степеней свободы. В нормальной области первая из них в сочетании с уравнением (3.39a) определяет седловую точку на пересечении поверхностей потенциальной энергии только классической подсистемы, а следовательно, определяет и энергию активации перехода E_a . Вторая не содержит температуру и определяет фактор туннелирования σ (см. (3.17) — (3.18)). Выражение для предэкспоненциального множителя A в этом случае имеет вид:

$$A = A_{\text{кл}} \cdot S_{\text{кв}}^2; \quad S_{\text{кв}}^2 = \left| \left\langle \prod_t \Phi_0^i(q_t^i) \left| \prod_s \Phi_0^f(q_s^f) \right. \right\rangle \right|^2 = \exp(-\sigma) \cdot \left\{ \prod_s \sqrt{\frac{4\omega_s^f}{\omega_s^i}} \cdot \left\{ \det \left\| \delta_{st} + \sum_r \alpha_{rs} \alpha_{rt} \right\| \right\}^{-1} \right\}. \quad (3.43)$$

В безактивационной области (см. (3.16)) из уравнений

(3.39) для классической подсистемы

$$q_s^{i*} - q_{s0i}^i \approx \sum_p \theta^* \left(\frac{\omega_p^f}{\omega_s^i} \right)^{3/2} \tau_{ps} (q_{p0f}^f - q_p^{f*}) \approx 0, \quad (3.44)$$

где $\tau_{sp} = \alpha_{sp} \sqrt{\omega_p^i / \omega_s^f}$. При этом для конкретности предполагается, что в результате перехода частоты классической подсистемы не изменяются слишком сильно (например, считается, что $\theta^* \left(\frac{\omega_s^f}{\omega_s^i} \right)^2 \ll 1$). Для квантовой подсистемы из (3.39) получают

$$(q_s^{i*} - q_{s0i}^i) + \sum_t \alpha_{ts} (q_t^{f*} - q_{t0f}^f) \operatorname{th} \frac{\beta \hbar \omega_t^f \theta^*}{2} = 0. \quad (3.45)$$

а уравнение (3.39а) принимает вид

$$\Delta J = -E_r^i - \sum_t \frac{\frac{1}{2} \hbar \omega_t^f (q_t^{f*} - q_{t0f}^f)^2}{\operatorname{ch}^2 \frac{\beta \hbar \omega_t^f \theta^*}{2}}. \quad (3.46)$$

При этом показатель экспоненты H в (3.4) равен

$$H(\Delta J, T) = \sum_s \left\{ (q_s^{i*} - q_{s0i}^i)^2 + (q_s^{f*} - q_{s0f}^f)^2 \operatorname{th} \frac{\beta \hbar \omega_s^f \theta^*}{2} \right\}. \quad (3.47)$$

Результат в безбарьерной области можно получить, используя результаты для безактивационной области (поскольку безбарьерному прямому переходу соответствует безактивационный процесс для обратного перехода) и связь между вероятностями прямого \bar{W}_{if} и обратного \bar{W}_{fi} процессов:

$$\bar{W}_{fi} = \bar{W}_{if} \cdot \exp(\Delta F / kT) = \bar{W}_{if} \cdot \exp\left(\frac{\Delta J}{kT}\right) \cdot \prod \frac{1 - e^{-\beta \hbar \omega_\gamma^f}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_\gamma^i}}, \quad (3.48)$$

где ΔF — изменение свободной энергии в результате перехода.

Аналогичным образом можно провести анализ системы уравнений (3.39) — (3.39а) и в случае, когда, кроме чисто классической и чисто квантовой подсистем, в системе имеется смешанная подсистема.

* Всюду в данной главе при проведении анализа системы уравнений (3.39) — (3.39а) предполагается, что все коэффициенты α_{sp} , осуществляющие связь между нормальными координатами начального и конечного состояний, имеют одинаковый порядок величины. Если какие-либо из коэффициентов сильно отличаются по величине от остальных, следует проявлять осторожность при отбрасывании членов в уравнениях (3.39) — (3.39а).

3.3. ПОЛУКЛАССИЧЕСКИЙ МЕТОД

3.3.1. Постановка вопроса

Один из основных выводов, который можно сделать на основе результатов, полученных в предыдущем разделе, состоит в том, что поведение той или иной степени свободы в ходе реакции существенно зависит от величины соответствующего колебательного кванта $\hbar \omega$. Оказалось, что если $\hbar \omega \ll kT$, то данную степень свободы можно считать классической. Наоборот, при $\hbar \omega \gg kT$ поведение соответствующей степени свободы в реакции является квантовым. Соображения о классическом и квантовом характере движения по различным степеням свободы системы позволяют применить для расчета вероятности перехода в определенном классе процессов более общий метод, возможности которого не ограничиваются только гармоническим приближением [8, 33, 34]. Речь идет о таких реакциях, для которых классические и квантовые степени свободы в ходе процесса не перепутываются между собой, т. е. отсутствует смешанная колебательная подсистема.

Из условий (3.6) и (3.13), определяющих классический и квантовый характер движения по различным степеням свободы, вытекает существенное для дальнейшего соотношение между энергиями возбуждения классических ($\Delta E_{кл}$) и квантовых ($\Delta E_{кв}$) степеней свободы:

$$\Delta E_{кв} \gg \Delta E_{кл}, \quad (3.49)$$

где $\Delta E_{кв} \sim \hbar \Omega$ и $\Delta E_{кл} \sim \hbar \omega$ — характерные расстояния между колебательными энергетическими уровнями соответствующих степеней свободы. Поскольку амплитуды колебаний в рассматриваемых системах имеют одинаковый порядок величины, скорость частиц, содержащихся в подсистеме с большими расстояниями между энергетическими уровнями, значительно больше скоростей частиц для подсистемы с малыми расстояниями между энергетическими уровнями. Поэтому квантовая подсистема является быстрой по отношению к классической подсистеме, и вместо обычного приближения Борна — Оппенгеймера, когда в быструю подсистему включают только электроны, можно рассматривать адиабатическое приближение по отношению ко всей квантовой подсистеме, включив ее целиком в быструю подсистему. В этом приближении начальные (U_i^m) и конечные (U_f^m) термы системы будут представлять собой энергии системы как функции координат классических степеней свободы q_s , аналогичные поверхностям потенциальной энергии (3.20) — (3.22). При этом как в начальном, так и в конечном состояниях будут существовать наборы термов, каждый

из которых содержит термы, отвечающие различным колебательным состояниям (m или m') квантовой подсистемы.

Поскольку рассматривается переход из произвольных начальных состояний в произвольные конечные, то в результате перехода, вообще говоря, изменяется как электронное состояние, так и колебательные состояния квантовых степеней свободы. Так как каждый терм U_i^m и $U_f^{m'}$ соответствует определенному электронному состоянию и определенному колебательному состоянию квантовых степеней свободы, изменение этих состояний приводит к тому, что система переходит с некоторого терма U_i^m на некоторый терм $U_f^{m'}$. Если предположить, что переходы между различными поверхностями потенциальной энергии являются независимыми* то выражение для полной вероятности перехода в единицу времени можно записать в виде

$$\bar{W}_{if} = \sum_{m,m'} P_m \bar{W}_{if}^{mm'}, \quad (3.50)$$

где $\bar{W}_{if}^{mm'}$ — средняя вероятность перехода в единицу времени с m -го терма на m' -й; P_m определяет вероятность того, что в начальном состоянии система находилась на m -м терме:

$$P_m = e^{-\frac{J_i^m}{kT}} \sum_n e^{-\frac{\epsilon_n^m}{kT}} / \sum_m e^{-\frac{J_i^m}{kT}} \sum_n e^{-\frac{\epsilon_n^m}{kT}}, \quad (3.51)$$

где ϵ_n^m — энергетические уровни классической подсистемы для m -го терма, отсчитанные от минимума терма.

Рассмотрим вероятность перехода $W_{if}^{mm'}$ между двумя изолированными (многомерными) термами U_i^m и $U_f^{m'}$. Поскольку эти термы представляют потенциальную энергию классической подсистемы, для нахождения $W_{if}^{mm'}$ можно использовать полуклассический метод расчета, аналогичный методу Ландау — Зинера для одномерных термов [1] (см. 1.5), описывая движение по поверхностям потенциальной энергии U_i^m и $U_f^{m'}$ классическим образом [8, 33, 34]. В отличие от одномерного случая U_i^m и $U_f^{m'}$ пересекаются не в одной точке, а по некоторой поверхности S^* , причем переход с начального терма на конечный может произойти при прохождении системы через любую точку поверхности пересечения по произвольной траектории. Поскольку основную роль в переходе играет окрестность вблизи поверхности пересечения термов, можно прене-

бречь изменением скорости системы \mathbf{v} , с которой она проходит через произвольную точку поверхности пересечения термов $\{q_o^*\}$, т. е. считать, что вблизи $\{q_o^*\}$ траектории в фазовом пространстве являются прямолинейными. Расчет вероятности перехода при однократном прохождении системы через произвольную точку $\{q_o^*\}$ поверхности пересечения по произвольной траектории (\mathbf{v}) приводит к выражению, аналогичному (1.62), в котором v следует заменить на многомерный вектор скорости \mathbf{v} , а $F - F'$ — на разность наклонов термов в точке $\{q_o^*\}$ в направлении движения, т. е.

$$\hbar v |F - F'| \rightarrow \hbar |\nabla_q (U_i^m - U_f^{m'}) \cdot \mathbf{v}| = |\nabla_q (U_i^m - U_f^{m'})| \cdot v_n(q^*),$$

где $v_n(q^*)$ — скорость в направлении, перпендикулярном поверхности пересечения термов в точке $\{q_o^*\}$.

3.3.2. Обсуждение результатов

Усреднение по всем точкам $\{q_o^*\}$ поверхности пересечения и по всем возможным траекториям (т. е. по скоростям \mathbf{v}) дает для средней вероятности $\bar{W}_{if}^{mm'}$ выражение, которое формально можно представить в таком же виде, как это делается в теории абсолютных скоростей реакций [4]

$$\bar{W}_{if}^{mm'} = \frac{kT}{\hbar} \kappa_{mm'} \exp \left[\frac{S_a^{mm'}}{k} - \frac{E_a^{mm'}}{kT} \right], \quad (3.52)$$

где E_a определяется седловой точкой на поверхности пересечения термов U_i^m и $U_f^{m'}$, а S_a имеет вид

$$e^{\frac{S_a^{mm'}}{k}} = (Z_i^{(m)})^{-1} \cdot \hbar^{-N+1} \cdot \int_{\xi_n > 0} dS^* \prod_{k=1}^N d\xi_k (\xi_k / kT) e^{-\frac{\frac{1}{2} \sum_k \xi_k^2 + U_a^m(\xi^*)}{kT}}, \quad (3.53)$$

где вместо размерных координат X_k введены координаты ξ_k , в которых кинетическая энергия представляется в виде $T = \frac{1}{2} \sum_k \xi_k^2$, т. е. $\xi_k = X_k \cdot \sqrt{m_k}$; $Z_i^{(m)}$ — колебательная статистическая сумма для терма U_i^m .

Трансмиссионный коэффициент $\kappa_{mm'}$ для адиабатических реакций равен единице, а для неадиабатических определяется формулой

$$\kappa_{mm'} = \sqrt{\frac{2\pi}{kT}} \cdot \frac{2\pi}{\hbar} |V_{mm'}|^2 \cdot \int dS^* \cdot e^{-U_a^m(\xi^*)/kT} \cdot |\nabla_{\xi} (U_i^m - U_f^{m'})|^{-1} \times \\ \times \left(\int dS^* e^{-U_a^m(\xi^*)/kT} \right)^{-1} \equiv 2 |V_{mm'}|^2 / V_{\text{крит}}^2, \quad (3.54)$$

* Такое предположение представляется очевидным в первом порядке теории возмущений (т. е. для неадиабатических реакций). Для адиабатических реакций этот вопрос требует специального рассмотрения, которое проведено в [74].

где $U_a^m(\xi^*) = U_i^m(\xi^*) - U_i^m(\xi_s^*)$; ξ_s^* — седловая точка; $V_{mm'}$ — матричный элемент от энергии взаимодействия между реагентами, вычисленный с помощью как электронных волновых функций, так и волновых функций всей квантовой колебательной подсистемы χ_m и $\chi_{m'}$, $V_{\text{крит}}$ — критическое значение матричного элемента.

Реакция является неадиабатической, если выполняется условие

$$|V_{mm'}| \ll V_{\text{крит}}. \quad (3.55)$$

При выполнении обратного условия реакция является адиабатической.*

Как следует из (3.52), выражение для вероятности перехода распадается на произведение двух сомножителей — предэкспоненциального и экспоненциального. Рассмотрим те факторы, которые определяют величину каждого из этих сомножителей. Показатель экспоненты во втором сомножителе формально представлен в виде $-F_a/kT = -(F^\ddagger - F_i)/kT$, где F_i — свободная энергия в начальном состоянии; $-F^\ddagger/kT$ — логарифм конфигурационного интеграла по поверхности пересечения начального и конечного термов. Величину $F_a = E_a - TS_a$ формально можно назвать свободной энергией активации. Однако из самого определения этой величины видно, что реальный смысл в ней имеет энергия активации E_a , а энтропия активации введена чисто формально.

Энергия активации определяется расстоянием от минимума начального терма до седловой точки на пересечении эффективных начального и конечного термов, т. е. термов, описывающих потенциальную энергию начального и конечного состояний как функцию координат только классических степеней свободы при фиксированном состоянии квантовых степеней свободы. Следует подчеркнуть, что эти термы отвечают не свободным реагентам и продуктам, а частицам, находящимся в реакционной зоне, т. е. в них, кроме потенциальной энергии растворителя и внутримолекулярных степеней свободы, в принципе, включается энергия взаимодействия соответственно между реагентами и продуктами как целое, т. е. та часть взаимодействия между реагирующими частицами, которая не приводит к реакции. Это взаимодействие существенно зависит от относительного расположения реагентов, их взаимной ориентации и распределения электронной плотности в них, т. е. от химической природы реагирующих частиц. Таким образом, энергия активации зависит как от взаимо-

* В случае, когда полная система разбивается на ряд подсистем, отличающихся друг от друга скоростями движения входящих в них частиц, понятие адиабатического и неадиабатического перехода является более сложным. Этот вопрос будет рассмотрен подробнее в гл. 5.

действия реагентов со средой, так и от их внутренних характеристик, а также от их взаимодействия между собой как целого. При этом для определения энергии активации следует использовать поверхности потенциальной энергии только классических степеней свободы.

Квантовые степени свободы системы (как колебательная, так и электронная подсистемы) играют двойную роль в вероятности перехода. Во-первых, величина предэкспоненциального множителя в выражении для вероятности перехода, содержащего трансмиссионный коэффициент κ , существенно определяется перекрытием волновых функций начального и конечного состояний электронов и квантовых колебательных степеней свободы, а также энергией взаимодействия между реагентами, приводящей к реакции. Все эти величины зависят от химической природы реагентов, от расстояния между ними и от их взаимной ориентации. Таким образом, квантовые степени свободы играют значительную роль в определении вероятности перехода, причем это относится как к неадиабатическим реакциям, для которых трансмиссионный коэффициент меньше единицы и содержит явным образом все указанные факторы, так и к адиабатическим реакциям, для которых трансмиссионный коэффициент равен единице и не содержит явным образом параметров квантовой подсистемы. Последнее обстоятельство связано с тем, что в окончательные выражения для вероятности перехода входит эффективное (среднее) значение трансмиссионного коэффициента, отвечающее наиболее выгодной ориентации реагентов и оптимальному значению расстояния между ними (см. гл. 4). В то же время оптимальная ориентация и расстояние в значительной мере определяются зависимостью трансмиссионного коэффициента от характеристик реагентов. При отклонении реагентов от оптимального расположения перекрытие волновых функций квантовой подсистемы резко уменьшается и вероятность перехода практически обращается в нуль.

В этом состоит второй аспект той роли, которую играют квантовые степени свободы. Определяя оптимальное расположение реагентов, они тем самым определяют возможные пути реакции вдоль классических степеней свободы, т. е. возможные профили потенциальной энергии вдоль координат классических степеней свободы, и влияют на величину энергии активации и на величину экспоненциального множителя в целом. Кроме того, для адиабатических реакций квантовые степени свободы влияют на энергию активации явным образом, поскольку в этом случае энергия активации отличается от значения энергии активации, найденного как расстояние от минимума начального терма классической подсистемы до седловой точки на поверхности его пересечения с конечным

термом, на величину, пропорциональную квадрату обменного интеграла по волновым функциям всей квантовой подсистемы (см. разделы 1.5 и 3.4).

Следует отметить, что в отличие от одномерного случая для многомерных поверхностей потенциальной энергии отсутствует указанная в разделе 1.5 трудность во введении понятия вероятности перехода в единицу времени. Последнее связано с тем, что если при некотором значении полной энергии, близком к энергии седловой точки, происходит переход системы с начальной поверхности потенциальной энергии на конечную, то для возвращения системы в начальное состояние в отсутствие релаксации по энергии требуется довольно большое время (значительно превышающее время одного колебания), поскольку система будет совершать сложное движение по многомерной потенциальной поверхности. За это время успевает произойти релаксация по энергии, так что, после того как траектория системы будет иметь нужное для обратного перехода направление, она уже не будет иметь достаточно энергии для того, чтобы такой переход мог осуществиться.

Выражения для трансмиссионного коэффициента и энтропии активации для случая, когда эффективные термы классической подсистемы имеют параболическую форму, причем нормальные координаты и частоты в начальном и конечном состояниях одинаковы, определяются формулами (1.68а) и (1.69) с заменой ω на $\omega_{эфф}$, где $\omega_{эфф}$ имеет вид

$$\omega_{эфф}^2 = \frac{1}{E_r} \sum_{\sigma} \omega_{\sigma}^2 \cdot \frac{1}{2} \hbar \omega_{\sigma} (q_{\sigma 01} - q_{\sigma 0f})^2 = \frac{1}{E_a} \sum_{\sigma} \omega_{\sigma}^2 \cdot \frac{1}{2} \hbar \omega_{\sigma} (q_{\sigma}^* - q_{\sigma 01})^2. \quad (3.56)$$

≠ 3.4. АДИАБАТИЧЕСКИЕ ПЕРЕХОДЫ (КВАНТОМЕХАНИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ)

Приведенный в предыдущем разделе полуклассический метод для адиабатических реакций (так же как и в случае одномерных поверхностей потенциальной энергии, рассмотренном в 1.5) может приводить к завышенным значениям энергии активации. Для более точного определения энергии активации необходимо полностью квантовомеханическое рассмотрение вероятности перехода при не малых значениях взаимодействия V_{if} , приводящего к переходу. Такое рассмотрение можно провести, используя точные формулы для средней вероятности перехода \bar{W}_{if} в единицу времени (1.57) и (1.41). При этом, как и прежде, под V_i и V_f в (1.57) и (1.41) будем подразумевать недиагональную часть взаимодействий, приводящих к переходу, считая, что диагональные части включены в определение соответствующих каналов реакции (см. раздел 1.5).

Разложение τ -оператора в (1.57) по степеням взаимодействий V_i и V_f приводит к выражению для \bar{W}_{if} в виде бесконечного ряда по степеням $|V_{if}|^2$:

$$\bar{W}_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\alpha, \alpha'} e^{\beta(\mathcal{F}_i - E_{i\alpha})} \left| \langle f\alpha' \left| \sum_{l=0}^{\infty} [V_f G_l(E_{i\alpha}) V_i G_l(E_{i\alpha})]^l \times \right. \right. \\ \left. \left. \times (V_i + V_f G_l(E_{i\alpha}) V_i) \right| i\alpha \rangle \right|^2 \cdot \delta(E_{i\alpha} - E_{f\alpha'}). \quad (3.57)$$

где α (α') — полный набор квантовых чисел реагентов (продуктов), участвующих в одном элементарном акте, и среды; \mathcal{F}_i — свободная энергия системы в начальном канале, а функции Грина $G_l(E_{i\alpha})$ и $G_f(E_{i\alpha})$ имеют вид:

$$G_l(E_{i\alpha}) = [E_{i\alpha} - H_i + i\delta]^{-1}; \quad G_f(E_{i\alpha}) = [E_{i\alpha} - H_f + i\delta]^{-1}, \quad (3.58)$$

где H_i и H_f — гамильтонианы в каналах. Поскольку под состояниями в каналах подразумеваются искаженные волны, второе слагаемое в фигурных скобках в (3.57) может быть приближенно отброшено.

Используя интегральные представления для функций Грина и для δ -функции

$$\delta(E_{i\alpha} - E_{f\alpha'}) = \frac{\beta}{2\pi i} \int_{-i\infty}^{i\infty} d\theta e^{\beta\theta(E_{i\alpha} - E_{f\alpha'})}; \quad (3.59)$$

$$G_{l(f)}(E_{i\alpha}) = -\beta \int_0^{i\infty} d\tau e^{\beta\tau[E_{i\alpha} - H_{l(f)} + i\delta]} = \\ = -\beta \int_0^{i\infty} d\tau e^{\beta\tau(E_{i\alpha} - \mathcal{F}_{l(f)} + i\delta)} \cdot R_{l(f)}(\tau),$$

где $R_l(\tau)$ и $R_f(\tau)$ — матрицы плотности с эффективной температурой T/τ , выражение (3.57) можно преобразовать к виду

$$\bar{W}_{if} = \frac{1}{i\beta\hbar} \sum_{k,l=0}^{\infty} \beta^{2l+2k+2} \int_{-i\infty}^{i\infty} d\theta \int_0^{i\infty} d\tau_1 \dots d\tau_{2l} \int_0^{-i\infty} d\tau_{2l+2} \dots d\tau_{2l+2k+1} \times \\ \times e^{-\beta\theta\Delta\mathcal{F}} \text{Sp} \left\{ [V_f R_l(\tau_1) V_i R_f(\tau_2)] \dots [V_f R_l(\tau_{2l-1}) V_i R_f(\tau_{2l})] \times \right. \\ \left. \times V_i R_l(\tau_{2l+1}) V_i [R_f(\tau_{2l+2}) V_i R_l(\tau_{2l+3}) V_f] \dots \right. \\ \left. \dots [R_f(\tau_{2l+2k}) V_i R_l(\tau_{2l+2k+2}) V_f] \cdot R_f \left(1 - \sum_{m=1}^{2l+2k+1} \tau_m \right) \right\}, \quad (3.60)$$

где τ_{2l+1} определяется из условия $\sum_{m=0}^{l+k} \tau_{2m+1} = 1 - \theta$, а $\Delta\mathcal{F} = \mathcal{F}_f - \mathcal{F}_i$ — свободная энергия реакции.

Для иллюстрации ниже рассмотрим простейшую реакцию электронного переноса между двумя частицами в растворе, находящимися на фиксированном расстоянии R друг от друга. В двухуровневом приближении по электронной подсистеме, оставляя лишь невозбужденные состояния электронов в начальном и конечном каналах реакции в формуле (3.60), можно вынести электронные матричные элементы V_{ij} и V_{ji} из-под знаков шпура и интегралов.

Считая, что системы нормальных координат и частоты колебаний в ходе реакции не изменяются ($\omega_x^i = \omega_x^f$), H_i и H_f можно записать следующим образом:

$$H_i = \sum_x \hbar \omega_x a_x^+ a_x; \quad (3.61)$$

$$H_f = \sum_x \hbar \omega_x \left(a_x^+ + \frac{q_{x0}}{\sqrt{2}} \right) \left(a_x + \frac{q_{x0}}{\sqrt{2}} \right) + \Delta I,$$

где a_x^+ и a_x — операторы рождения и уничтожения колебательных квантов. С помощью оператора сдвига $P = \prod_x \exp [q_{x0} (a_x^+ - a_x)] / \sqrt{2}$ гамильтониан H_f можно записать в виде $H_f = P^+ H_i P + \Delta I$, выражение под знаком шпура в (3.60) после вынесения V_{ij} примет вид

$$\exp \beta \theta (\Delta \mathcal{F} - \Delta I) \text{Sp} \left[P P^+ (\tau_1) P (\tau_1 + \tau_2) \dots \dots P^+ \left(\sum_{m=1}^{2k+2l+1} \tau_m \right) R_i(1) \right], \quad (3.62)$$

где

$$P(\tau) = \exp(-\beta \tau H_i) P \exp \beta \tau H_i = \prod_x \exp \left[\frac{q_{x0}}{\sqrt{2}} \left(a_x^+ e^{-\beta \hbar \omega_x \tau} - a_x e^{\beta \hbar \omega_x \tau} \right) \right].$$

Шпур в (3.62) можно вычислить, используя соотношение

$$\exp [\alpha a + \beta a^+] \exp (\gamma a + \delta a^+) = \exp \left[\frac{1}{2} (\alpha \delta - \beta \gamma) \right] \cdot \exp [(\alpha + \gamma) a + (\beta + \delta) a^+].$$

Опуская простые, но длительные вычисления, приведем окончательное выражение вероятности перехода

$$\bar{W}_{if}(R) = \frac{1}{i \hbar \beta} \sum_{k,l=0}^{\infty} (\beta V_{ij})^{l+k+2} \cdot (\beta V_{ji})^{l+k} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} d\theta e^{-\beta \Delta J(R)} \cdot \int_0^{\infty} \prod_{m=1}^{2l} d\tau_m \times$$

$$\times \int_0^{-i\infty} \prod_{n=2l+2}^{-i\infty} d\tau_n \cdot \exp \left\{ \sum_x \frac{q_{x0}^2}{\text{Sh} \frac{\beta \hbar \omega_x}{2}} \cdot \sum_{j=1}^{2l+2k+1} \sum_{i=0}^{j-1} (-1)^{i+j} \text{Sh} \frac{\beta \hbar \omega_x}{2} \times \right.$$

$$\left. \times \sum_{s=i+1}^j \tau_s \text{Sh} \frac{\beta \hbar \omega_s}{2} \cdot \left(1 - \sum_{p=i+1}^j \tau_p \right) \right\}. \quad (3.63)$$

В классическом пределе, когда все $\beta \hbar \omega_x \ll 1$, показатель последней экспоненты приближенно можно записать в виде

$$-\beta E_r (1-\theta) \theta - \frac{\beta^2 E_r \hbar^2 \omega_{\text{эфф}}^2}{12} \cdot \left\{ (1-\theta)^2 - \sum_{j=1}^{2l+2k+1} \sum_{i=0}^{j-1} (-1)^{i+j} \times \right.$$

$$\left. \times \left(\sum_{s=i+1}^j \tau_s \right)^s \cdot \left(2 - \sum_{p=i+1}^j \tau_p \right) \right\}, \quad (3.64)$$

где E_r и $\omega_{\text{эфф}}$ определяются формулами (3.9) и (3.56).

Полученный результат позволяет сделать один весьма важный вывод. В классическом пределе ($\beta \hbar \omega_x \ll 1$) многомерную задачу формально можно решать для одномерных термов, заменяя H_i и H_f в (3.61) на эффективные гамильтонианы

$$H_i^{\text{эфф}} = \hbar \omega_{\text{эфф}} a^+ a; \quad (3.65)$$

$$H_f^{\text{эфф}} = \hbar \omega_{\text{эфф}} \left(a^+ + \frac{\sqrt{2} \cdot E_r}{\hbar \omega_{\text{эфф}}} \right) \left(a + \frac{\sqrt{2} E_r}{\hbar \omega_{\text{эфф}}} \right) + \Delta I.$$

Следует помнить, что полученные в этом случае интегралы по τ будут расходясь из-за осцилляций подынтегрального выражения (см. (3.63)). Однако если под интегралом разложить все функции с точностью до членов $(\beta \hbar \omega_{\text{эфф}})^3$, то результат окажется конечным и совпадающим с соответствующим выражением для многомерной задачи. (В формуле (3.63) сходимость интегралов по τ обеспечивается благодаря наличию дисперсии частот). Физически этот искусственный прием связан с тем, что в одномерной задаче вероятность перехода следует вычислять лишь за время, меньшее, чем период колебания системы ($\omega_{\text{эфф}} t \ll 1$), так как в классическом пределе основную роль играет область вблизи пересечения термов. Поскольку в этой области с достаточной степенью точности термы можно линеаризовать, то все результаты, полученные в разделе 1.5 для одномерных линейных термов, справедливы и для переходов между рассматриваемыми многомерными поверхностями потенциальной энергии с подстановкой в формулы соответствующих эффективных параметров. В частности, при выполнении условий (1.106) —

(1.106a) переход является надбарьерным и адиабатическим, а вероятность перехода определяется выражением, аналогичным (1.107)

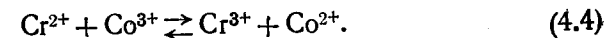
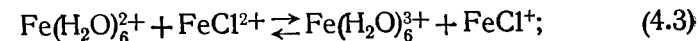
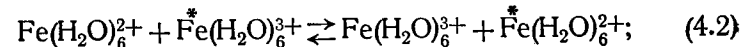
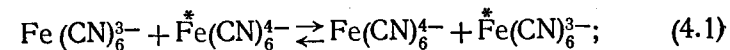
$$\bar{W}_{if}(R) = \frac{\omega_{эфф}}{2\pi} \exp\{-\beta[E^* - 2|V_{if}| \sqrt{\alpha(1-\alpha)}]\}, \quad (3.66)$$

где E^* — расстояние от минимума начального терма до точки минимума на поверхности пересечения термов. Из (3.66) видно, что согласно точному квантовомеханическому расчету энергия активации адиабатических переходов определяется потенциальным барьером, образованным нижним адиабатическим электронным термом.

Глава 4.

ГОМОГЕННЫЕ РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОННОГО ПЕРЕНОСА

Одним из простейших классов химических реакций в полярных жидкостях являются процессы электронного обмена между ионами. Эти реакции могут происходить как между ионами, отличающимися только валентностью, так и между совершенно различными ионами. В качестве примера можно привести реакции перезарядки:



Температурная зависимость констант скоростей этих реакций подчиняется уравнению Аррениуса. Значения констант скоростей реакций такого типа охватывают широкий интервал и могут отличаться друг от друга на пять и более порядков. Такое различие обусловлено не только разницей в предэкспоненциальных множителях, но и различием в энергиях активации. Так, например, энергия активации реакции (4.2) равна 9,9 ккал/моль [35], а энергия активации реакции электронного обмена между двух- и трехвалентным европием составляет 20,8 ккал/моль [36]. Интенсивное изучение таких реакций началось приблизительно 10—15 лет назад и к настоящему времени накоплен значительный экспериментальный материал, который позволяет дать некоторую классификацию реакций электронного обмена.

С точки зрения расчета кинетики обычных одноэлектронных реакций наиболее существенным является то обстоятельство, что, как оказалось, из реакций электронного обмена можно выделить две группы: 1) реакции, в ходе которых

происходит значительное изменение конфигурации ближней координационной сферы ионов, и 2) реакции, в которых положение ближайших к иону молекул не изменяется. Типичной реакцией первой группы является реакция (4.2). Характерными реакциями второй группы являются процессы с участием больших прочных комплексных ионов (4.1). Например, в ионах $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ и $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ группы CN расположены симметрично относительно иона Fe^{2+} или Fe^{3+} и структура комплекса в начальном и конечном состояниях одинакова [37].

Прежде чем переходить к рассмотрению каждой из этих групп реакций, приведем общие выражения для константы скорости бимолекулярной реакции.

Рассмотрим «столкновение» двух реагирующих частиц, находящихся в жидкости. Понятие «столкновение» в жидкости несколько отличается от аналогичного понятия для частиц в газовой фазе, поскольку в жидкости частицы движутся не как свободные, а совершают переходы из одной «клетки», образованной молекулами растворителя, в другую. В каждой такой «клетке» частица проводит в среднем время τ_g ($\sim 10^{-9}$ сек.), называемое временем оседлой жизни [38], и совершает колебания возле некоторого положения равновесия. В результате таких диффузионных перескоков реагирующие частицы (точнее временные положения равновесия частиц) сближаются друг с другом, а затем снова расходятся на большое расстояние. Найдем вероятность того, что за одно такое столкновение произойдет реакция. Поскольку реагирующая система в начальном и конечном состояниях обладает практически непрерывным спектром из-за взаимодействия со средой, для реагентов, находящихся в «клетках» растворителя, расположенных на произвольном расстоянии R друг от друга, можно ввести понятие вероятности перехода в единицу времени $\bar{W}_{ij}(R)$. В принципе переход возможен при любом расстоянии между реагентами, но вероятность перехода сильно зависит от R . Поскольку вероятность перехода быстро убывает с увеличением расстояния между реагентами, переходы между частицами будут в основном происходить в малой области пространства δV вблизи некоторого эффективного расстояния R_0 и эффективной взаимной ориентации реагентов. Поэтому если выполняется условие

$$P = \bar{W}_{ij}(R_0) \cdot \tau_r \ll 1, \quad (4.5)$$

где τ_r — среднее время нахождения реагентов в реакционной области δV (по порядку величины τ_r близко к τ_g), то вероятность перехода в результате одного столкновения P мала и определяется формулой (4.5). Таким образом, реагенты успевают многократно столкнуться, прежде чем произойдет ре-

акция. Это приводит к тому, что для таких медленных реакций в системе устанавливается равновесное (или квазиравновесное) пространственное распределение частиц.

Если условие (4.5) не выполняется, то скорость процесса во многом определяется числом «столкновений» реагентов. В дальнейшем рассматриваются только медленные реакции (в смысле (4.5)), для которых скорость процесса определяется не доставкой реагентов в зону реакции, а собственно химическим превращением.

Константа скорости реакции k , определяемая соотношением

$$dC_A/dt = -kC_A C_B, \quad (4.6)$$

представляет собой вероятность перехода в единицу времени $\bar{W}_{ij}(R)$ между одной парой частиц A и B, усредненную с помощью бинарной корреляционной функции $f_{AB}(R)$:

$$k = \int f_{AB}(R) \bar{W}_{ij}(R) dR. \quad (4.7)$$

Соотношение (4.7) учитывает как то, что переход возможен на различных расстояниях между реагентами ($\bar{W}_{ij}(R)$), так и вероятность нахождения частиц A и B на расстоянии R друг от друга ($f_{AB}(R)$). Поскольку $\bar{W}_{ij}(R)$ на больших расстояниях практически равна нулю, а $f_{AB}(R)$ убывает на малых расстояниях, выражение (4.7) для константы скорости приближенно можно записать в виде

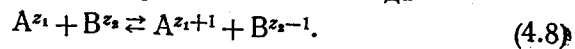
$$k \approx f_{AB}(R_0) \bar{W}_{ij}(R_0) \delta V, \quad (4.7a)$$

где R_0 — расстояние, на котором эффективно происходит переход; δV — объем реакционной области.

Все изложенные в настоящей работе результаты относятся лишь к $\bar{W}_{ij}(R_0)$. Для вычисления абсолютной величины константы скорости необходимо знать также $f_{AB}(R_0)$ и δV . Однако для получения различных корреляционных соотношений, т. е. для сравнения констант скоростей реакций в рядах сходных соединений, величину $f_{AB}(R_0)$ в ряде случаев можно считать приблизительно постоянной. В некоторых случаях можно рассчитать изменение $f_{AB}(R_0)$ при переходе от одного реагента к другому. Величина f_{AB} зависит главным образом от геометрических характеристик реагентов и от их зарядового состояния и слабо зависит от их энергетических параметров (теплота реакции, энергии диссоциации и сродства и т. д.). В то же время последние сильно влияют на величину вероятности перехода $\bar{W}_{ij}(R_0)$. Поэтому зависимость константы скорости реакции от химической природы реагентов во многом определяется соответствующей зависимостью вероятности перехода $\bar{W}_{ij}(R_0)$.

4.1. ВНЕШНЕСФЕРНЫЕ РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОННОГО ПЕРЕНОСА

Рассмотрим реакцию электронного обмена вида



Будем считать, что в результате реакции изменяется только электронное состояние реагентов А и В и состояние растворителя вне координационной сферы реагентов. Поскольку реакции такого типа обычно протекают между большими комплексными ионами, взаимодействие реагентов со средой в этом случае (как отмечалось в гл. 2) можно рассматривать как электростатическое взаимодействие зарядов с диэлектрическим континуумом (см. (2.10)). С точки зрения состояния растворителя начальное и конечное состояния для таких реакций различаются величиной равновесной поляризации среды $P_{0i}(r) \neq P_{0f}(r)$, т. е. ориентацией диполей молекул растворителя по отношению к реагирующим частицам (рис. 17). С точки зрения электрона начальное и конечное

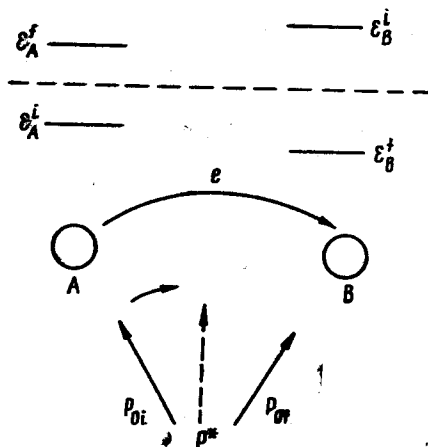


Рис. 17. Схема реакции электронного переноса между двумя ионами в растворе

состояния имеют различные волновые функции φ_i и φ_f . Начальная волновая функция φ_i отвечает локализации электрона вблизи иона A^{z_1} , конечная φ_f — вблизи иона B^{z_2-1} . При этом при отыскании волновых функций электрона φ_i и φ_f следует, в принципе, учитывать эффекты взаимной поляризации ионов А и В, т. е. диагональную часть взаимодействия между реагентами. Переход электрона от иона А к иону В осуществляется благодаря отличному от нуля электронному обменному интегралу $V_{if} = \int \varphi_i V_{ев} \varphi_f d\tau$, где $V_{ев}$ — взаимодействие электрона с ионом В. Вследствие взаимодействия электрона с поляризацией энергетические уровни электрона

ϵ_A и ϵ_B в ионах А и В в начальном и конечном состояниях при фиксированном значении поляризации среды не совпадают друг с другом (даже для одинаковых ионов) (рис. 17), что обусловлено различной равновесной ориентацией диполей растворителя. Существующий франк-кондоновский барьер система преодолевает благодаря тепловой флуктуации поляризации среды, в результате которой энергетические уровни ϵ_A и ϵ_B становятся одинаковыми. При таком значении поляризации $P^*(r)$, отвечающем переходной конфигурации, происходит перескок электрона от иона А к иону В, после чего флуктуация рассасывается и система переходит в конечное равновесное состояние (рис. 17).

Поскольку в реакциях данного типа для описания растворителя является удовлетворительным приближение диэлектрического континуума, все свойства растворителя, определяющие кинетические и термодинамические параметры этих реакций, можно выразить через одну характеристику растворителя — комплексную диэлектрическую проницаемость $\epsilon(k, \omega)$. В частности, $f_{AB}(R_0)$ можно записать в виде [38]

$$f_{AB}(R_0) \sim \exp\{-[E_i^{aq}(R_0) - E_i^{aq}(\infty)]/kT\} \cdot \exp\left(-\frac{z_1 z_2 e^2}{R_0 kT}\right), \quad (4.9)$$

где $E_i^{aq}(R_0)$ и $E_i^{aq}(\infty)$ определяются формулами (2.25б) и (2.24а).

Так как в ходе реакции внутримолекулярное состояние ядер реагентов не изменяется, поверхности потенциальной энергии системы в начальном и конечном состояниях зависят только от нормальных координат, описывающих состояние поляризации среды, и определяются формулой (2.20). Таким образом, поверхности потенциальной энергии в этом случае представляют собой многомерные параболоиды, причем частоты и системы нормальных координат в начальном и конечном состояниях одинаковы. Поэтому если области диэлектрического поглощения среды, отвечающие классическим и квантовым флуктуациям поляризации, разделены зоной прозрачности, то выражения для вероятности неадиабатического перехода можно записать, воспользовавшись общими результатами, полученными в гл. 3 в рамках гармонического приближения.

4.1.1. Неадиабатические переходы в среде с классическим и квантовым спектрами флуктуаций поляризации, разделенными зоной прозрачности

Пусть области диэлектрического поглощения растворителя, отвечающие высоким ($\omega \gg kT/h$) и низким ($\omega \ll kT/h$) частотами, разделены зоной прозрачности. Рассмотрим сначала реакцию электронного переноса между двумя одина-

ковыми ионами. В этом случае, воспользовавшись общими формулами гл. 3 и правилами суммирования (2.14), для вероятности неадиабатического перехода можно получить выражение [40]

$$\bar{W}_{ij} = \frac{1}{\hbar} |V_{ij}|^2 \sqrt{\frac{4\pi}{kTE_r}} \cdot \exp \left[- \sum_k |D_k^i - D_k^j|^2 \times \right. \\ \left. \times \frac{1}{4\pi^2} \int_{4kT/\hbar}^{\omega_z} \frac{\text{Im } \varepsilon(k, \omega)}{|\varepsilon(k, \omega)|^2} \frac{d\omega}{\hbar\omega^2} \right] \cdot e^{-\frac{E_r}{4kT}}, \quad (4.10)$$

где ω_z — характерная частота движения электрона в ионе, а энергия реорганизации растворителя E_r равна

$$E_r = \sum_k |D_k^i - D_k^j|^2 \cdot \sum_{kl} \frac{1}{8\pi} c_l(k) = \\ = \frac{1}{8\pi} \sum_k |D_k^i - D_k^j|^2 \cdot \frac{2}{\pi} \int_0^{4kT/\hbar} \frac{\text{Im } \varepsilon(k, \omega)}{|\varepsilon(k, \omega)|^2} \frac{d\omega}{\omega}. \quad (4.11)$$

Суммирование в (4.11) по l проводится только по классическим областям поглощения.

Как следует из (4.10), энергия активации вероятности перехода определяется энергией реорганизации только классических степеней свободы растворителя. Экспоненциальный множитель в вероятности перехода, не зависящий от температуры, представляет интеграл перекрытия волновых функций начального и конечного основных состояний квантовых осцилляторов ($\hbar\omega \gg kT$). Если поглощение в области частот $\omega_z > \omega > 4kT/\hbar$ отсутствует, то этот множитель обращается в единицу, а выражение (4.11) для E_r принимает вид

$$E_r = \frac{1}{8\pi} \sum_k c(k) |D_k^i - D_k^j|^2, \quad (4.11a)$$

где

$$c(k) = \frac{1}{\varepsilon_0} - \frac{1}{\varepsilon_s(k)}. \quad (4.12)$$

Как следует из (4.11) — (4.12), энергия реорганизации E_r зависит от перераспределения заряда в системе $(D_k^i - D_k^j)$ и от диэлектрических свойств среды $(c(k))$. Перераспределение заряда в системе в случае реакций электронного переноса определяется расстоянием, на которое происходит перенос электрона, и локализацией электрона вблизи первого и второго ионов. Если известны электронные волновые функции начального и конечного состояний $\varphi_i(\mathbf{r})$ и $\varphi_j(\mathbf{r})$, то величину $|D_k^i - D_k^j|^2$ можно найти по формуле

$$|D_k^i - D_k^j|^2 = e^2 \left| \int \left\{ |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \cdot \frac{\mathbf{r} - \mathbf{R}_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|^3} + \right. \right. \\ \left. \left. + |\varphi_j(\mathbf{r})|^2 \cdot \frac{\mathbf{r} - \mathbf{R}_j}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|^3} \right\} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{r} \right|^2 \quad (4.11b)$$

где \mathbf{R}_i и \mathbf{R}_j — координаты точек, в которых расположены первый и второй ионы. Из (4.11) — (4.11b) и (2.19) следует, что чем больше радиус корреляции l флуктуаций поляризации среды, тем меньше величина E_r . Максимального значения E_r достигает в случае, когда пространственные корреляции в среде отсутствуют. При этом входящий в (4.11a) параметр $c(k)$ переходит в известный параметр теории Пекара $c(0) = 1/\varepsilon_0 - 1/\varepsilon_s(0)$, а выражение для E_r принимает вид [41, 42]

$$E_r^0 = \frac{c}{8\pi} \int (D^i - D^j)^2 d\mathbf{r}. \quad (4.12)$$

Ясно, что (4.12) должно давать хорошее приближение в том случае, когда характерные расстояния, играющие существенную роль в процессе, превышают радиус корреляции l . Для реакций электронного переноса таким характерным расстоянием является расстояние между реагирующими ионами $R_0 = |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|$, поскольку основной вклад в сумму по \mathbf{k} в (4.11) — (4.11a) дают члены с $k \leq 1/R_0$. Поэтому пространственную корреляцию можно не учитывать, если R_0 превышает радиус корреляции l .

Как следует из (4.7a), (4.9), (4.10), наблюдаемая энергия активации процесса, определяемая соотношением

$$E_a^{\text{набл}} = - \frac{d \ln k}{d \frac{1}{kT}}, \quad (4.13)$$

для реакций электронного обмена между двумя одинаковыми ионами

$$E_a^{\text{набл}} = [E_i^{\text{aq}}(R_0) - E_i^{\text{aq}}(\infty)] + \frac{z_1 z_2 e^2}{R_0} + \frac{E_r}{4} + \\ + \frac{1}{kT} \frac{d}{d \frac{1}{kT}} \left\{ E_i^{\text{aq}}(R_0) - E_i^{\text{aq}}(\infty) + \frac{E_r}{4} \right\} + kT. \quad (4.14)$$

Последний член в (4.14) связан с зависимостью предэкспоненты от температуры и им можно пренебречь. Зависимость E_i^{aq} и E_r от температуры связана с температурной зависимостью диэлектрической проницаемости $\varepsilon(k, \omega)$. В ряде случаев эта зависимость является слабой и ею также можно пренебречь. Тогда энергия активации определяется в основном энергией реорганизации растворителя и работой, которую нужно затратить, чтобы сблизить реагенты до расстояния R_0 , на котором происходит электронный перенос. Последняя

для больших ионов в случае, когда пространственную корреляцию в среде можно не учитывать, имеет вид

$$E_i^{aq}(R_0) - E_i^{aq}(\infty) + \frac{z_1 z_2 e^2}{R_0} = \frac{z_1 z_2 e^2}{\epsilon_s R_0}, \quad (4.14a)$$

т. е. представляет энергию кулоновского взаимодействия ионов в среде.

Имеющиеся в настоящее время сведения о свойствах ионов и растворителей не позволяют с достаточной степенью точности производить количественное вычисление констант скоростей и энергий активации. Однако с помощью полученных соотношений можно сравнивать кинетические параметры для различных реакций. Так, из (4.12в) следует, что если пространственной корреляцией в среде можно пренебречь, то энергия реорганизации E_r распадается на произведение двух множителей, один из которых зависит только от свойств растворителя, а другой — только от свойств реагирующих ионов. Поэтому если, например, рассмотреть ряд окислительно-восстановительных систем A^{z_1}/A^{z_1-1} , B^{z_2}/B^{z_2-1} и т. д. в различных растворителях, то из (4.14) следует, что отношение энергий активации реакций электронного обмена в любых двух таких системах за вычетом энергии кулоновского взаимодействия (4.14a) во всех растворителях должно быть одинаковым

$$\gamma_{A;B} = \frac{(\Delta E_a^{набл})_{A/A}^{s_1}}{(\Delta E_a^{набл})_{B/B}^{s_1}} = \frac{\left(E_a^{набл} - \frac{z_1 z_2 e^2}{\epsilon_s R_0}\right)_{A/A}^{s_1}}{\left(E_a^{набл} - \frac{z_1 z_2 e^2}{\epsilon_s R_0}\right)_{B/B}^{s_1}} = \frac{(\Delta E_a^{набл})_{A/A}^{s_2}}{(\Delta E_a^{набл})_{B/B}^{s_2}} = \dots, \quad (4.15)$$

где посредством s_1, s_2, \dots обозначены различные растворители. Это отношение равно

$$\gamma_{A;B} = \left[\int (\mathbf{D}^I - \mathbf{D}^f)^2 d\mathbf{r} \right]_A / \left[\int (\mathbf{D}^I - \mathbf{D}^f)^2 d\mathbf{r} \right]_B$$

и характеризует различие в перераспределении заряда в ходе этих двух реакций. Аналогично, если взять два любых растворителя s_1 и s_2 , то для всех окислительно-восстановительных систем рассматриваемого типа должно быть постоянным отношение

$$\delta^{s_1; s_2} = \frac{(\Delta E_a^{набл})_{A/A}^{s_1}}{(\Delta E_a^{набл})_{A/A}^{s_2}} = \frac{(\Delta E_a^{набл})_{B/B}^{s_1}}{(\Delta E_a^{набл})_{B/B}^{s_2}} = \dots \quad (4.15a)$$

Это отношение равно $\delta^{s_1; s_2} = c_{s_1}/c_{s_2}$ и характеризует изменение диэлектрических свойств среды при переходе от растворителя s_1 к растворителю s_2 . Непостоянство указанных отношений может означать, что пространственной корреляцией в этих растворителях пренебречь нельзя.

Наконец, если известны величина $\gamma_{A;B}^{s_1}$ для каких-либо

двух окислительно-восстановительных систем A^{z_1}/A^{z_1-1} и B^{z_2}/B^{z_2-1} в растворителе s_1 и величина $\delta_C^{s_1; s_2}$ для любой другой окислительно-восстановительной системы C^{z_3}/C^{z_3-1} для растворителей s_1 и s_2 , то можно найти отношение энергий активации разных окислительно-восстановительных систем A^{z_1}/A^{z_1-1} и B^{z_2}/B^{z_2-1} в разных растворителях s_1 и s_2 :

$$\beta_{A;B}^{s_1; s_2} = \frac{(\Delta E_a^{набл})_{A/A}^{s_1}}{(\Delta E_a^{набл})_{B/B}^{s_1}} = \gamma_{A;B}^{s_1} \cdot \delta_C^{s_1; s_2}. \quad (4.15b)$$

Если использовать модель жестких металлических сфер и принять, что электронный переход происходит, когда ионы находятся друг от друга на расстоянии удвоенного ионного радиуса $R_0 = 2a$, то E_r можно записать в виде

$$E_r = \frac{ce^2}{2} \left(\frac{2}{a} - \frac{1}{2a} \right) = \frac{3ce^2}{4a}.$$

С помощью этого соотношения можно оценить параметр c , если построить зависимость $\left[E_a^{набл} - \frac{z_1 z_2 e^2}{\epsilon_s R_0} \right] / e^2$ от обратного ионного радиуса $1/a$. Полученную величину можно затем использовать при расчете энергий активации других реакций в данном растворителе. Следует подчеркнуть, что если имеется поглощение в области частот $\omega > kT/\hbar$, параметр c не равен $1/\epsilon_0 - 1/\epsilon_s$, так что для его определения недостаточно знать лишь статистическую и оптическую диэлектрические проницаемости. Для теоретического вычисления c необходимо знать значение диэлектрической проницаемости в зоне прозрачности, отвечающей частотам $\omega \sim kT/\hbar$. Поскольку для большинства растворителей эта величина неизвестна, параметр c можно определять, используя данные по кинетике реакций электронного обмена.

Рассмотрим теперь случай, когда электроном обмениваются ионы разной природы, т. е. реакции общего вида (4.8). Поскольку в реакциях чисто электронного обмена разность между энергиями начального и конечного состояний невелика (по модулю значительно меньше E_r), реакции идут в нормальной области. Выражение для вероятности перехода \bar{W}_{if} в этом случае формально отличается от (4.10) только тем, что вместо $E_r/4$ в нем в качестве энергии активации выступает величина

$$E_a = [E_r + \Delta J]^2 / 4E_r; \quad |\Delta J| < E_r, \quad (4.16)$$

где

$$\begin{aligned} \Delta J = & \epsilon_f - \epsilon_i + E_f^{aq}(\infty) - E_i^{aq}(\infty) + [E_f^{aq}(R_0) - E_i^{aq}(\infty)] - \\ & - [E_i^{aq}(R_0) - E_i^{aq}(\infty)] + \frac{e^2(z_1+1)(z_2-1)}{R_0} - \frac{z_1 z_2 e^2}{R_0} = \\ = & \Delta F^0 + [E_f^{aq}(R_0) - E_f^{aq}(\infty)] - [E_i^{aq}(R_0) - E_i^{aq}(\infty)] + \\ & + \frac{(z_1+1)(z_2-1)e^2}{R_0} - \frac{z_1 z_2 e^2}{R_0}. \end{aligned} \quad (4.17)$$

Здесь ϵ_i и ϵ_f — энергии электрона в ионах А и В; ΔF^0 — свободная энергия реакции. Следует отметить, что в реакциях рассматриваемого типа свободная энергия реакции ΔF^0 практически совпадает с теплотой реакции ΔH , поскольку различие между ними обусловлено только слабой зависимостью диэлектрической проницаемости от температуры.

Если выполняется условие

$$\Delta J < \sqrt{4E_f \cdot kT}, \quad (4.18)$$

то формула (4.16) принимает вид

$$E_a \approx \frac{E_f}{4} + \frac{1}{2} \Delta F^0 + \frac{1}{2} [E_f^{aq}(R_0) - E_f^{aq}(\infty)] - \frac{1}{2} [E_i^{aq}(R_0) - E_i^{aq}(\infty)] + \frac{(z_1 + 1)(z_2 - 1)e^2}{2R_0} - \frac{z_1 z_2 e^2}{2R_0}. \quad (4.18a)$$

В этом случае также можно получить соотношения, аналогичные (4.15) — (4.15a), но для другой величины $\Delta E_a^{набл} = E_a^{набл} - \frac{1}{2} \Delta F^0 - \frac{1}{2} [E_f^{aq}(R_0) - E_f^{aq}(\infty)] + \frac{1}{2} [E_i^{aq}(R_0) - E_i^{aq}(\infty)] - \frac{(z_1 + 1)(z_2 - 1)e^2}{2R_0} + \frac{z_1 z_2 e^2}{2R_0}$:

$$\frac{(\Delta E_a^{набл})_{A/B}^{s_1}}{(\Delta E_a^{набл})_{C/D}^{s_1}} = \frac{(\Delta E_a^{набл})_{A/B}^{s_2}}{(\Delta E_a^{набл})_{C/D}^{s_2}} = \dots \neq \frac{(\Delta E_a^{набл})_{A/A}^{s_1}}{(\Delta E_a^{набл})_{B/B}^{s_1}}; \quad (4.19)$$

$$\frac{(\Delta E_a^{набл})_{A/B}^{s_1}}{(\Delta E_a^{набл})_{A/B}^{s_2}} = \frac{(\Delta E_a^{набл})_{C/D}^{s_1}}{(\Delta E_a^{набл})_{C/D}^{s_2}} = \dots = \frac{(\Delta E_a^{набл})_{A/A}^{s_1}}{(\Delta E_a^{набл})_{A/A}^{s_2}}. \quad (4.19a)$$

В реальных жидкостях полосы поглощения являются сильно размытыми и могут перекрываться друг с другом. Представляет интерес выяснить, как влияют высокочастотные флуктуации поляризации на энергию активации процесса в том случае, когда частота $\omega \sim kT/h$ попадает в полосу поглощения или расположена вблизи ее границы с зоной прозрачности.

≠ 4.1.2. Неадиабатические переходы в среде с произвольным спектром флуктуаций поляризации (схема расчета)

Как отмечалось выше, выражение для W_{if} можно получить, воспользовавшись общим анализом, проведенным в гл. 3 [40]. Однако здесь будет дан другой вывод, который позволяет получить дополнительные сведения о физическом смысле используемой модели [43]. Если в формуле (1.42) для вероятности перехода в первом порядке теории возмущений использовать приближение Кондона, состоящее в вынесении электронного обменного интеграла за знак интеграла по координатам ядер, и интегральное представление для δ -функ-

ции, то ее можно преобразовать к виду

$$\bar{W}_{if} = \frac{1}{\hbar^2} |V_{if}|^2 \cdot (\text{Sp } e^{-\beta H_i^a})^{-1} \cdot \int dt \text{Sp} [e^{-\beta H_i^a} e^{iH_i^a t/\hbar} \cdot e^{-iH_f^a t/\hbar}], \quad (4.20)$$

где H_i^a и H_f^a — гамильтонианы начального и конечного состояний растворителя (взаимодействующего с ионами), т. е. гамильтонианы каналов, усредненные по электронным волновым функциям соответствующего канала. Шпуры в (4.20) понимаются только по колебательным состояниям растворителя. Использование символа хронологического упорядочивания операторов (T) позволяет записать (4.20) в виде

$$\bar{W}_{if} = \frac{1}{\hbar^2} |V_{if}|^2 \cdot (\text{Sp } e^{-\beta H_i^a})^{-1} \times \times \int dt \text{Sp} \left[e^{-\beta H_i^a} T e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t [H_f^a(s) - H_i^a(s)] ds} \right], \quad (4.20a)$$

где

$$H_\alpha^a(s) = \exp \left[\frac{i}{\hbar} H_\alpha^a \cdot s \right] H_\alpha^a \exp \left[-\frac{i}{\hbar} H_\alpha^a \cdot s \right]. \quad (4.21)$$

Разность гамильтонианов начального и конечного состояний $\Delta H \equiv H_f^a - H_i^a$ равна

$$\Delta H = \epsilon_f - \epsilon_i - \sum_k P_k^{ин} (D_k^i - D_k^f)^* - \frac{1}{8\pi} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \int [D^{f2} - D^{i2}] dr - (z_1 + 1)(z_2 + 1)/R_0 + z_1 z_2 / R_0, \quad (4.22)$$

где D^i и D^f — индукции, создаваемые реагентами в начальном и конечном состояниях. Отметим, что в (4.22) входят компоненты Фурье только инерционной поляризации (см. раздел 2,2), т. е. поляризации, отвечающей эффективным осцилляторам среды с частотами $\omega_k < \omega_z$. Если из поляризации $P_k^{ин}$ вычесть постоянную величину — равновесную инерционную поляризацию $P_{koi}^{ин}$, отвечающую начальному состоянию, то при подстановке (4.22) в (4.20a) возникнет необходимость вычислять среднее типа

$$\langle \langle \dots \rangle \rangle = \langle \langle T \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \int_0^t \sum_k \delta P_k(s) (D_k^i - D_k^f)^* ds \right\} \rangle \rangle, \quad (4.23)$$

где $\delta P_k = P_k^{ин} - P_{koi}^{ин}$. При разложении экспоненты при вычислении среднего в (4.23) возникают средние от произведений различного числа величин $\delta P_k(s)$, т. е. корреляционные функции старших порядков. Однако если использовать явный вид гамильтониана H_i^a (см. (2.23)) и связь поляризации с нормальными координатами среды q_n , то среднее (4.23) вычисляется точно и выражается только через корреляционную функцию

второго порядка:

$$\begin{aligned} \ln \langle \dots \rangle &= \frac{1}{2} \left(\frac{i}{\hbar} \right)^2 \int_0^t \int_0^t ds_1 ds_2 \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} (D_{\mathbf{k}}^f - D_{\mathbf{k}}^i)^* (D_{\mathbf{k}'}^f - D_{\mathbf{k}'}^i) \times \\ &\times \langle \langle T \delta P_{\mathbf{k}}(s_1) \delta P_{\mathbf{k}'}(s_2) \rangle \rangle = it \sum_{\mathbf{x}} \frac{|A_{\mathbf{x}}|^2}{2\hbar\Phi_{\mathbf{x}}} \cdot |D_{\mathbf{x}}^f - D_{\mathbf{x}}^i|^2 - \\ &- \sum_{\mathbf{x}} \frac{|A_{\mathbf{x}}|^2}{2\hbar\omega_{\mathbf{x}}\Phi_{\mathbf{x}}} \cdot |D_{\mathbf{x}}^f - D_{\mathbf{x}}^i|^2 \cdot [(2\bar{n}_{\mathbf{x}} + 1)(1 - \cos \omega_{\mathbf{x}}t) + \\ &+ i \sin \omega_{\mathbf{x}}t], \end{aligned} \quad (4.23a)$$

где $\bar{n}_{\mathbf{x}} = [\exp(\hbar\omega_{\mathbf{x}}/kT) - 1]^{-1}$.

С учетом (4.22)–(4.23a) и правил суммирования (2.14) формулу (4.20a) для вероятности перехода можно записать в виде

$$\bar{W}_{if} = \frac{\beta}{i\hbar} |V_{if}|^2 \cdot \int_{-i\infty}^{i\infty} d\theta \exp \{ -\beta\theta (J_f - J_i) - F(\theta) \}, \quad (4.24)$$

где

$$\begin{aligned} F(\theta) &= \frac{2}{\pi} \int_0^{\omega_z} d\omega \left\{ \frac{1}{8\pi} \sum_{\mathbf{k}} |D_{\mathbf{k}}^f - D_{\mathbf{k}}^i|^2 \cdot \frac{\text{Im} \varepsilon(\mathbf{k}, \omega)}{\hbar\omega^2 \cdot |\varepsilon(\mathbf{k}, \omega)|^2} \right\} \times \\ &+ \frac{\text{ch} \frac{\beta\hbar\omega}{2} - \text{ch} \frac{\beta\hbar\omega(1-\theta)}{2}}{\text{Sh} \frac{\beta\hbar\omega}{2}}. \end{aligned} \quad (4.24a)$$

Как видно из приведенного вывода, вероятность перехода выражается только через среднее $\langle \langle T [\delta P_{\mathbf{k}}(s_1) \delta P_{\mathbf{k}'}(s_2)] \rangle \rangle$, т. е. фактически только через $\langle \langle T [\delta P(\mathbf{r}_1, t_1) \delta P(\mathbf{r}_2, t_2)] \rangle \rangle$ или в конечном счете через функцию пространственно-временной корреляции флуктуации поляризации $S_{\alpha\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t')$. То обстоятельство, что окончательный результат содержит лишь корреляционные функции второго порядка, связано с тем, что в данной модели корреляционные функции старших порядков выражаются через корреляционную функцию второго порядка. Такой же результат без использования конкретного вида гамильтониана среды в длинноволновом приближении (малые \mathbf{k}) был получен в [44].

Вычисляя интеграл по θ в (4.24) методом перевала, для \bar{W}_{if} получим

$$\bar{W}_{if} = \frac{\beta}{i\hbar} |V_{if}|^2 \cdot \sqrt{\frac{\pi}{\left| \frac{d^2 F}{d\theta^2} \right|}} \cdot \exp \{ -H(\Delta J, \theta^*(\Delta J)) \}, \quad (4.25)$$

где

$$H = F(\theta^*) + \beta\theta^* \Delta J, \quad (4.25a)$$

а значение переменной θ в перевальной точке (θ^*) определяется уравнением

$$\beta \Delta J + \frac{dF}{d\theta} \Big|_{\theta=\theta^*} = 0. \quad (4.25b)$$

4.1.3. Связь вероятности перехода с диэлектрическими свойствами среды

Формулы (4.24)–(4.25b) полностью определяют вероятность перехода электрона в полярной среде с произвольным законом дисперсии диэлектрической проницаемости $\varepsilon(\mathbf{k}, \omega)$. Для приближенного вычисления функции $H(\Delta J)$ и получения качественных физических результатов относительно вероятности перехода рассмотрим более подробно свойства функции $F(\theta)$. Выражение под знаком интеграла по ω в (4.24a) состоит из двух сомножителей. Первый сомножитель (в фигурных скобках) характеризует реорганизацию степеней свободы растворителя, обладающих частотами колебаний ω . Он зависит от перераспределения заряда в ходе реакции и от диэлектрических свойств среды и слабо зависит от температуры (только посредством температурной зависимости $\varepsilon(\mathbf{k}, \omega)$). Второй сомножитель представляет универсальную функцию

$$f(\omega; \theta) = \left[\text{ch} \frac{\beta\hbar\omega}{2} - \text{ch} \frac{\beta\hbar\omega(1-\theta)}{2} \right] / \text{Sh} \frac{\beta\hbar\omega}{2}, \quad (4.26)$$

определяющую при заданных температуре и θ характер поведения осциллятора с частотой ω в ходе процесса.

Будем аппроксимировать $f(\omega; \theta)$ функцией $\tilde{f}(\omega; \theta)$:

$$\tilde{f}(\omega; \theta) = \begin{cases} \beta\hbar\omega\theta(1-\theta), & \omega < \tilde{\omega}(\theta), \\ 1, & \omega > \tilde{\omega}(\theta), \end{cases} \quad (4.27)$$

где

$$\tilde{\omega}(\theta) = kT/\hbar\theta(1-\theta). \quad (4.28)$$

Эта аппроксимация соответствует грубому разбиению осцилляторов на классические ($\omega < \tilde{\omega}$) и квантовые ($\omega > \tilde{\omega}$). В результате $F(\theta)$ распадается на два слагаемых:

$$\begin{aligned} F(\theta) &= \frac{1}{8\pi} \sum_{\mathbf{k}} |D_{\mathbf{k}}^f - D_{\mathbf{k}}^i|^2 \frac{2}{\pi} \left[\int_0^{\tilde{\omega}(\theta)} \frac{d\omega \text{Im} \varepsilon(\mathbf{k}, \omega)}{\omega |\varepsilon(\mathbf{k}, \omega)|^2} \cdot \frac{\theta(1-\theta)}{kT} + \right. \\ &\left. + \int_{\tilde{\omega}(\theta)}^{\omega_z} \frac{d\omega \text{Im} \varepsilon(\mathbf{k}, \omega)}{\hbar\omega^2 |\varepsilon(\mathbf{k}, \omega)|^2} \right], \end{aligned} \quad (4.29)$$

первое из которых пропорционально $1/kT$, а второе от температуры зависит слабо. Подстановка (4.29) в уравнение (4.256) дает

$$\theta^* = \alpha(\Delta J) = \frac{1}{2} \left[1 + \frac{\Delta J}{E_s(\Delta J)} \right], \quad (4.30)$$

где

$$E_s(\Delta J) = \frac{1}{8\pi} \sum_k |D_k^i - D_k^f|^2 \cdot \frac{2}{\pi} \int_0^{\omega^*(\Delta J)} \frac{d\omega \operatorname{Im} \varepsilon(k, \omega)}{\omega |\varepsilon(k, \omega)|^2}; \quad (4.31)$$

$$\omega^*(\Delta J) \equiv \tilde{\omega}(\theta^*) = \frac{4kT}{\hbar} \left[1 - \left(\frac{\Delta J}{E_s(\Delta J)} \right)^2 \right]^{-1}. \quad (4.32)$$

Для функции $H(\Delta J)$ получаем

$$H(\Delta J) \approx \beta E_a + \sigma, \quad (4.33)$$

где

$$E_a = [E_s(\Delta J) + \Delta J]^2 / 4E_s(\Delta J); \quad (4.34)$$

$$\sigma = \frac{1}{8\pi} \sum_k |D_k^i - D_k^f|^2 \cdot \frac{2}{\pi} \int_0^{\omega^*(\Delta J)} \frac{d\omega \operatorname{Im} \varepsilon(k, \omega)}{\omega^2 |\varepsilon(k, \omega)|^2}. \quad (4.34a)$$

Таким образом, в случае довольно произвольного спектра флуктуаций поляризации в среде низкочастотные колебания обеспечивают преодоление системой активационного барьера E_a , а высокочастотные определяют фактор туннелирования σ , но граница высокочастотных и низкочастотных колебаний, вообще говоря, является функцией от ΔJ :

$$\omega^* = kT/\hbar \alpha(\Delta J) [1 - \alpha(\Delta J)]. \quad (4.35)$$

С ростом $|\Delta J|$, т. е. при стремлении α к нулю или единице, указанная граница сдвигается вправо. При этом вклад в E_s увеличивается, а в σ уменьшается.

Следует отметить, что константа скорости и энергия активации реакции электронного обмена, вообще говоря, зависят не от статической или оптической диэлектрических проницаемостей среды, а от спектра диэлектрических потерь в широком интервале частот, т. е. от $\varepsilon(k, \omega)$ (см. формулы (4.24) — (4.24a), (4.31), (4.34) — (4.34a)). Особенно существенной может оказаться пространственная дисперсия диэлектрической проницаемости (т. е. зависимость ε от k), связанная с существованием ближнего порядка в жидкости. В свете сказанного представляется неудивительным, что в ряде случаев не наблюдается корреляции между кинетическими параметрами и статической диэлектрической проницаемостью среды $\varepsilon_s = \varepsilon(0, 0)$ [37].

Для того чтобы выяснить, насколько хорошим приближением является сделанная выше аппроксимация функции $f(\omega; \theta)$, сравним полученные выше приближенные результаты для $H(\Delta J)$, E_a и σ с результатами точного вычисления ин-

теграла по ω в (4.24a) для случая, когда в качестве растворителя выступает вода. При этом будем пренебрегать пространственной дисперсией диэлектрической проницаемости $\varepsilon(k, \omega)$. Выражения для диэлектрической проницаемости $\varepsilon(\omega)$, описывающие экспериментальную зависимость ε от ω для воды в интервале частот от $\sim 10^{10}$ сек $^{-1}$ до 10^{14} сек $^{-1}$ [19] приведены в [44]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_0 + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{np}}{1 + i\omega\tau_D} + \frac{\varepsilon_{np} - \varepsilon_0}{2} \left[\frac{1 - i\omega_r\tau_r}{1 - i(\omega + \omega_r)\tau_r} + \frac{1 + i\omega_r\tau_r}{1 - i(\omega - \omega_r)\tau_r} \right]; \quad (4.36)$$

$$\frac{\operatorname{Im} \varepsilon}{|\varepsilon|^2} = A_0 \frac{\omega\tau_0}{1 + \omega^2\tau_0^2} + A_1 \frac{\omega\tau_1}{1 + \omega^2\tau_1^2} + A_2 \frac{\omega\tau_2}{1 + \omega^2\tau_2^2}, \quad (4.37)$$

где $\tau_D = 0,85 \cdot 10^{-11}$ сек.; $\omega_r = 6,67 \cdot 10^{12}$ сек $^{-1}$; $\tau_r = 3,84 \cdot 10^{-14}$ сек. $\varepsilon_s = 78$; $\varepsilon_{np} = 4,9$; $\varepsilon_0 = 1,8$;

$$\tau_0 = \varepsilon_{np}\tau_D/\varepsilon_s; \quad \tau_{1,2} = \tau_r/a_{1,2}; \quad (4.38)$$

$$a_{1,2} = \frac{\varepsilon_{np} + \varepsilon_0}{2} \pm \left[\left(\frac{\varepsilon_{np} - \varepsilon_0}{2\varepsilon_0} \right)^2 - \frac{\varepsilon_{np}}{\varepsilon_0} \omega_r^2 \tau_r^2 \right]^{1/2}; \quad (4.39)$$

$$A_0 = \frac{1}{\varepsilon_{np}} - \frac{1}{\varepsilon_s}; \quad A_1 = \frac{1}{\varepsilon_0} - \frac{1}{\varepsilon_{np}} + \delta; \quad A_2 = -\delta = -0,026. \quad (4.40)$$

Разложение точного выражения для $H(\Delta J)$ по степеням ΔJ полученное с использованием формул (4.36) — (4.40), имеет вид

$$H = \frac{E_p}{4kT} \left[0,873 + 2 \frac{\Delta J}{E_p} + 1,245 \left(\frac{\Delta J}{E_p} \right)^2 - 0,113 \left(\frac{\Delta J}{E_p} \right)^4 + \dots \right] = \frac{E_p}{4kT} \cdot 0,803 \left[1,09 + \frac{2\Delta J}{0,803E_p} + \left(\frac{\Delta J}{0,803E_p} \right)^2 - 0,059 \left(\frac{\Delta J}{0,803E_p} \right)^4 + \dots \right], \quad (4.41)$$

где

$$E_p = \frac{1}{8\pi} \int (D^i - D^f)^2 d\tau \cdot \frac{2}{\pi} \int_0^{\omega^*} \frac{d\omega \operatorname{Im} \varepsilon(0, \omega)}{\omega |\varepsilon(\omega)|^2}. \quad (4.42)$$

Разложения энергии активации $\mathcal{E}_a = dH/d \frac{1}{kT}$ и величины $s = H - E_a/kT$, аналогичной по смыслу фактору туннелирования σ , имеют вид

$$\left\{ \begin{aligned} \mathcal{E}_a &= \frac{E_p}{4} \left[0,771 + 2 \frac{\Delta J}{E_p} + 1,473 \left(\frac{\Delta J}{E_p} \right)^2 - 0,258 \left(\frac{\Delta J}{E_p} \right)^4 + \dots \right] \\ &= \frac{E_p}{4} \cdot 0,679 \left[1,138 + 2 \frac{\Delta J}{0,679E_p} + \left(\frac{\Delta J}{0,679E_p} \right)^2 - 0,081 \left(\frac{\Delta J}{0,679E_p} \right)^4 + \dots \right] \end{aligned} \right. \quad (4.43)$$

$$\left\{ \begin{aligned} s &= \beta \frac{E_p}{4} \cdot \left[0,101 - 0,227 \left(\frac{\Delta J}{E_p} \right)^2 + 0,144 \left(\frac{\Delta J}{E_p} \right)^4 + \dots \right]. \end{aligned} \right. \quad (4.44)$$

Аналогично, для приближенных выражений (4.34) — (4.34а), полученных с использованием аппроксимации (4.27), получаем

$$E_a = \frac{E_p}{4} [0,821 + 2\Delta J/E_p + 1,454 (\Delta J/E_p)^2 - 0,430 (\Delta J/E_p)^4 + \dots]; \quad (4.45)$$

$$\sigma = \beta \frac{E_p}{4} [0,087 - 0,236 (\Delta J/E_p)^2 + 0,255 (\Delta J/E_p)^4 + \dots].$$

Из сравнения формул (4.43) — (4.45) видно, что приближенные выражения весьма близки к точным. Физически это связано с тем, что поглощение в воде в области $\omega \geq kT/\hbar$ является слабым и вклад этой области спектра в энергию реорганизации мал.

Из (4.41) — (4.44) видно, что вплоть до значений $|\Delta J| \sim E_p$ зависимость H и $\beta \mathcal{E}_a$ от ΔJ с хорошей точностью описывается простой квадратичной формой вида (4.16), где E_r для H равно $0,8E_p$, а для \mathcal{E}_a равно $0,68E_p$.

4.1.4. Адиабатические переходы в среде с классическим спектром флуктуаций поляризации

Если поглощение в жидкости в основном происходит в области частот $\omega \ll kT/\hbar$, а поглощением в области $\omega \geq kT/\hbar$ можно пренебречь, то можно записать выражение для вероятности элементарного акта адиабатической реакции электронного переноса [45]. В этом случае полностью применимы все результаты, полученные в разделах 3.3 и 3.4. В частности, вероятность перехода и энергия активации описываются формулой (3.66), где E^* определяется выражением (4.16), а $\omega_{эфф}$ можно записать в виде

$$\omega_{эфф}^2 = \frac{1}{E_r} \sum_k |D_k^i - D_k^f|^2 \cdot \frac{2}{\pi} \int_0^{\omega} \frac{\omega' \text{Im} \varepsilon(k, \omega')}{\omega |\varepsilon(k, \omega)|^2} d\omega. \quad (4.46)$$

4.2. ВЛИЯНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ В КООРДИНАЦИОННОЙ СФЕРЕ РЕАГЕНТОВ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ

4.2.1. Неадиабатические реакции между стабильными комплексными ионами

1. Модель гармонических колебаний. Реакции, в ходе которых изменяется не только состояние довольно удаленных от ионов молекул среды, но также и состояние ближайших к иону молекул и внутримолекулярное состояние реагентов, являются наиболее общим и распространенным классом реакций электронного обмена. Учет изменений в координационной сфере иона в процессе реакции связан с

упомянутыми в гл. 2 трудностями описания ближайших к иону молекул среды. Самыми простыми с точки зрения преодоления этих трудностей являются реакции с участием стабильных комплексных ионов, для которых точно известно количество лигандов, образующих химическую связь с центральным ионом, и геометрическая структура комплекса. Для описания координационной сферы таких ионов в качестве первого приближения можно использовать модель малых гармонических колебаний. Однако даже в такой модели количественные оценки часто бывают затруднены из-за отсутствия данных о параметрах геометрической структуры и спектроскопических характеристик таких ионов (частоты колебаний, длины химических связей).

Строгий количественный расчет вероятности перехода для конкретных реакций в рамках данной модели для произвольного вида колебательного спектра комплексов можно провести, используя общий анализ, данный в гл. 3. Для получения общих качественных результатов относительно влияния изменений в координационной сфере иона на кинетику реакций ниже будет рассмотрен самый простой случай, когда системы нормальных координат $\{q_i\}$ и частоты колебаний ω_i в комплексах одинаковы в начальном и конечном состояниях, но равновесные координаты $\{q_{i0}^i\}$ и $\{q_{i0}^f\}$ (т. е. равновесные длины связей) различны.

Это предположение, по-видимому, отвечает симметричным октаэдрическим комплексам типа $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+, 3+}$, в которых при изменении валентности центрального иона геометрическая конфигурация сохраняется, а изменяются лишь длины химических связей $\text{Fe}-\text{O}$ [46].

В рамках принятой модели общее выражение для вероятности перехода формально будет иметь такой же вид, как и (4.24), с заменой функции $F(\theta)$ на новую функцию $\tilde{F}(\theta)$:

$$\tilde{F}(\theta) = F(\theta) + \sum_l (q_{l0}^i - q_{l0}^f)^2 \cdot \frac{\text{Sh} \frac{\beta \hbar \omega_l (1-\theta)}{2} \cdot \text{Sh} \frac{\beta \hbar \omega_l \theta}{2}}{\text{Sh} \frac{\beta \hbar \omega_l}{2}}. \quad (4.47)$$

Последняя сумма в (4.47) связана с изменением структуры комплекса и при $q_{l0}^i = q_{l0}^f$ обращается в нуль. Конкретный вид окончательного выражения для вероятности перехода зависит от частот, характеризующих колебания в комплексе.

Если все частоты ω_l удовлетворяют условию

$$\hbar \omega_l \ll kT,$$

то сумма по l в (4.47) имеет такую же структуру, как и первое слагаемое в (4.29). Таким образом, в этом случае система преодолевает активационный барьер как за счет флуктуации поляризации среды, так и за счет растяжения или сжатия

химических связей в комплексах. Выражение для вероятности неадиабатического перехода при этом имеет вид*

$$\bar{W}_{if} = \frac{1}{\hbar} |V_{if}|^2 \cdot [4\pi/(E_r + E_r^k) kT]^{1/2} \times \exp\{-[E_r + E_r^k + \Delta J]^2/4(E_r + E_r^k) kT\}, \quad (4.48)$$

где $E_r^k = \sum_i E_{ri}^k = \sum_i \frac{1}{2} \hbar \omega_i (q_{i0}^i - q_{i0}^f)^2$ — энергия реорганизации комплекса. Формула (4.48) отличается от соответствующего выражения, не учитывающего изменений в координационной сфере иона ($q_{i0}^i = q_{i0}^f$), наличием дополнительной энергии реорганизации. В связи с тем, что полная энергия реорганизации $E_r + E_r^k$ при этом увеличивается, изменение структуры комплекса в данном случае приводит к возрастанию энергии активации и незначительному изменению предэкспоненциального множителя и тем самым замедляет реакцию. Выражение для энергии активации в (4.48) отвечает тому, что переход в данном случае осуществляется через седловую точку на пересечении начальной и конечной поверхностей потенциальной энергии, описывающих потенциальную энергию классической части поляризации среды и молекул, входящих в состав комплексов.

Если частоты внутримолекулярных колебаний в комплексах велики ($\hbar \omega_i \gg kT$), а изменение структуры комплекса является не слишком большим, так что выполняется условие

$$\sum_i (E_{ri}^k / \hbar \omega_i) \cdot \exp\left\{-\frac{\beta}{2} (1 \pm \Delta J/E_r) \hbar \omega_i\right\} \ll 1,$$

то выражение для \bar{W}_{if} принимает вид

$$\bar{W}_{if} = \frac{1}{\hbar} |V_{if}|^2 \cdot V \sqrt{4\pi/E_r kT} e^{-\sum_i E_{ri}^k / \hbar \omega_i} e^{\frac{E_r + \Delta J}{4E_r kT}}. \quad (4.49)$$

В этом случае изменение структуры координационной сферы реагентов не влияет на энергию активации, а приводит лишь к появлению в вероятности перехода малого нетемпературного множителя.

Таким образом, изменение структуры комплекса в ходе реакции в любом случае приводит к уменьшению константы скорости реакции. Этим объясняется резкое различие в скоростях реакций электронного обмена между разными комплексами ионами. Так, например, известно, что структура комплексов $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ и $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ практически одинакова, в то время как длины химических связей $\text{Co}-\text{N}$ в ионах $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ и $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ весьма различны [46]. Вследствие

* Здесь для простоты приведено выражение для случая, когда поглощением в среде в области $\omega \gg kT/\hbar$ можно пренебречь.

этого реакция электронного обмена в последней системе протекает на несколько порядков медленнее, чем в первой, несмотря на меньшую энергию кулоновского отталкивания. Для теоретической оценки вклада изменений в комплексах в кинетические параметры необходимо знать изменение длин связей в ходе реакции и частоты колебаний. Иногда вклад удастся найти с помощью экспериментальных данных. Так, расчет, проведенный в [44] в рамках описанной выше модели, дал для вклада от изменения структуры комплекса в энергию активации реакции электронного обмена в системе $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}/\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} \sim 20\%$. Расчет кинетических параметров других внутрисферных реакций электронного переноса и сравнение с экспериментом проведены в [47].

2. Случай негармонических внутримолекулярных колебаний. Один из основных выводов, которые можно сделать на основе проведенного выше рассмотрения, состоит в том, что поведение той или иной колебательной степени свободы в ходе реакции может быть классическим или квантовым, причем если колебания являются гармоническими, то соответствующие условия сводятся к условиям на величину колебательного кванта $\hbar \omega \lesssim kT$. Однако в некоторых случаях для описания внутримолекулярных степеней свободы гармоническое приближение может оказаться недостаточным и при вычислении вероятности элементарного акта реакции потребуется использовать термы более сложной формы, например типа кривых Морзе. В связи с этим возникает вопрос, как влияет форма терма на вывод о классическом и квантовом характере поведения степеней свободы системы. Кроме того, поскольку этот случай является более общим, представляет интерес получить для него выражения для основных кинетических параметров процесса и, прежде всего, для энергии активации.

Вероятность перехода, согласно (1.42), пропорциональна статистическому среднему квадратов интегралов перекрывания начальных и конечных волновых функций степеней свободы, участвующих в реакции:

$$\bar{W}_{if} \sim \sum_n e^{-E_n/kT} |\langle \psi_f | \psi_i \rangle|^2. \quad (4.50)$$

Характер поведения какой-либо степени свободы в ходе реакции отражает конкуренцию двух факторов, представленных в этой формуле. С одной стороны, с ростом энергии возбуждения растет величина интегралов перекрывания волновых функций, с другой — вероятность возбуждения системы экспоненциально падает с ростом энергии возбуждения. Указанная конкуренция обычно приводит к тому, что в сумме (4.50) имеется один член (или группа членов), отвечающих неко-

тому энергетическому уровню E_n^* , который дает основной вклад в сумму. Положение энергетического уровня E_n^* и определяет характер поведения степени свободы. Если E_n^* лежит выше энергии E_c , отвечающей точке пересечения термов для соответствующей степени свободы, то последнюю можно считать классической. Если E_n^* лежит значительно ниже энергии E_c , то такую степень свободы следует считать квантовой.

Следует отметить, что сумма (4.50) содержит члены, отвечающие различному взаимному расположению термов начального и конечного состояний для разных степеней свободы. Однако поскольку при переходе должен выполняться закон сохранения полной энергии системы, их расположение не является совсем произвольным. Так, если рассмотреть те члены в сумме (4.50), которые отвечают такому взаимному расположению термов какой-либо степени свободы, что переход вдоль этой степени свободы происходит с некоторым парциальным тепловым эффектом Δj , то парциальный тепловой эффект для перехода по остальным степеням свободы должен быть равен $\Delta J - \Delta j$.

Приведем основные качественные результаты и схему расчета на примере реакции электронного обмена, в результате которой изменяется состояние растворителя и одной внутримолекулярной степени свободы, характеризующейся в начальном и конечном состояниях потенциальными кривыми $U_i(R)$ и $U_f(R)$ (результаты непосредственно обобщаются и на случай нескольких невзаимодействующих внутримолекулярных степеней свободы). Поверхности потенциальной энергии в начальном и конечном состояниях имеют вид

$$U_i(R) + U_s^i(q) = U_i(R) + \sum_x \frac{1}{2} \hbar \omega_x (q_x - q_{x0i})^2 + I_i;$$

$$U_f(R) + U_s^f(q) = U_f(R) + \sum_x \frac{1}{2} \hbar \omega_x (q_x - q_{x0f})^2 + I_f. \quad (4.51)$$

Основной качественный результат расчета состоит в следующем. Если выполняется условие [48]

$$\Delta E \equiv \left[\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{\left(\frac{\partial U_i(R)}{\partial R} \right)^2 \cdot \left(\frac{\partial U_f(R)}{\partial R} \right)^2}{\left\{ \frac{\partial U_i(R)}{\partial R} - \frac{\partial U_f(R)}{\partial R} \right\}^2} \right]^{1/3} \ll kT, \quad (4.52)$$

то поведение данной внутримолекулярной степени свободы в ходе реакции является классическим. При выполнении обратного условия поведение этой степени свободы является квантовым. Под $\partial U_i(R)/\partial R$ и $\partial U_f(R)/\partial R$ в (4.52) подразумеваются наклоны кривых потенциальной энергии рассматриваемой внутримолекулярной степени свободы начального и

конечного состояний в окрестности точки их пересечения (рис. 18). Для непрямолинейных термов эти величины, вообще говоря, зависят от того, в какой точке происходит пересечение термов $U_i(R)$ и $U_f(R)$. Условие (4.52) для классической степени свободы или обратное ему (для квантовой степени свободы) должно выполняться в нормальной области расположения термов $U_i(R)$ и $U_f(R)$, т. е. для значений парциальных теплот перехода по этой степени свободы $\Delta \tilde{j}$, значительно меньших энергий реорганизации по этой степени свободы: $|\Delta \tilde{j}| \ll E_{\text{вн}}$.

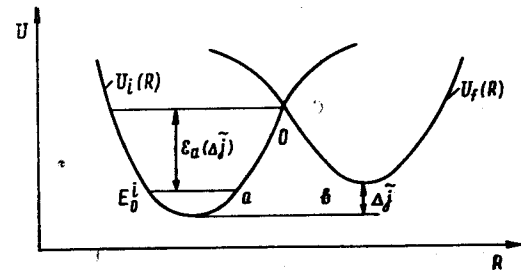


Рис. 18. Потенциальная энергия начального и конечного состояний для одной внутримолекулярной степени свободы

Величина ΔE в (4.52) определяет характерное расстояние между нижними энергетическими уровнями в потенциальной яме, получающейся зеркальным отражением потенциального барьера aOb относительно оси R (рис. 18) (см. раздел 1.3). Она характеризует масштаб энергий, на котором существенно изменяется интеграл перекрытия волновых функций начального и конечного состояний для данной степени свободы. Условия типа (4.52) определяют соотношение между этим масштабом и характерным интервалом энергий, на котором происходит существенное изменение гиббсовского множителя (в 4.50) (последний равен kT). Если интеграл перекрытия волновых функций значительно изменяется только при большом изменении энергии, т. е. ΔE достаточно велико, то в описанной выше конкуренции «выигрывает» гиббсовский фактор и переход вдоль этой степени свободы происходит квантовым образом с основного начального в основное конечное состояние. Вероятность перехода при этом определяется таким же выражением, как и для внешнесферной реакции электронного переноса (см., например, формулы (4.24) — (4.25)), с заменой в последнем электронного обменного интеграла $|V_{ij}|^2$ на $|V_{ij}|^2 \cdot S_{ij}^2$, где S_{ij} — интеграл перекрытия волновых функций основных начального и конечного состояний для рассматриваемой степени свободы.

Картина перехода при этом может быть интерпретирована следующим образом. В результате флуктуации поляризации среды вблизи начального состояния I (рис. 19а) диполи среды поворачиваются в переходную конфигурацию II. В этой конфигурации при фиксированном положении диполей среды происходит квантовый перескок электрона от одного реагента к другому с одновременным квантовым изменением длины внутримолекулярной химической связи АС. После этого диполи среды поворачиваются таким образом, чтобы поляризация среды отвечала конечному равновесному значению III.

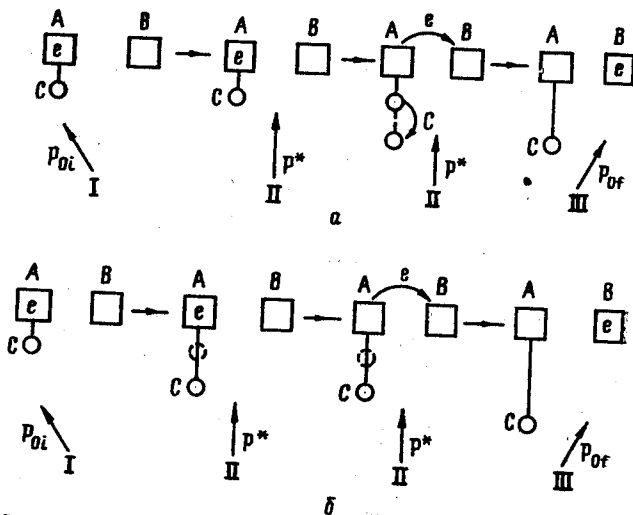


Рис. 19. Схема реакции электронного переноса, сопровождающейся изменением состояния внутримолекулярной степени свободы (состояния частицы С):
а — случай квантовой внутримолекулярной степени свободы;
б — случай классической внутримолекулярной степени свободы

При выполнении условия (4.52) в конкуренции «побеждает» интеграл перекрывания волновых функций, и при каждом фиксированном значении парциального теплового эффекта $\Delta\tilde{j}$ для данной степени свободы переход осуществляется надбарьерно через точку пересечения термов $U_i(R)$ и $U_f(R)$, так что соответствующий вклад в энергию активации от этой степени свободы $\mathcal{E}_a(\Delta\tilde{j})$ равен (рис. 18)

$$\mathcal{E}_a(\Delta\tilde{j}) = U_i(R^*) - E_0^i.$$

Переход по степеням свободы, описывающим поляризацию среды, при этом происходит с парциальным тепловым эффектом $\Delta J - \Delta\tilde{j}$. Таким образом, с учетом формулы (4.16) полную энергию активации такого перехода можно записать в виде

$$E_a = [E_r + \Delta J - \Delta\tilde{j}]^2 / 4E_r + \mathcal{E}_a(\Delta\tilde{j}). \quad (4.53)$$

Для получения полной вероятности перехода нужно просуммировать вероятности переходов со всеми возможными парциальными значениями теплового эффекта $\Delta\tilde{j}$:

$$\bar{W}_{if} = B \cdot \int_{-\infty}^{\infty} d\Delta\tilde{j} \exp \left\{ -\beta \frac{[E_r + \Delta J - \Delta\tilde{j}]^2}{4E_r} - \beta \mathcal{E}_a(\Delta\tilde{j}) \right\}, \quad (4.54)$$

где B — константа.

Основной вклад в интеграл (4.54) и, следовательно, в полную вероятность перехода определяется переходом, отвечающим наименьшей полной энергии активации $E_a(\Delta\tilde{j}^*)$:

$$E_a(\Delta\tilde{j}^*) = [E_r + \Delta J - \Delta\tilde{j}^*]^2 / 4E_r + \mathcal{E}_a(\Delta\tilde{j}^*), \quad (4.55)$$

где $\Delta\tilde{j}^*$ находится из уравнения

$$\frac{1}{2} + \frac{\Delta J}{2E_r} - \frac{\Delta\tilde{j}^*}{2E_r} = \frac{\partial \mathcal{E}_a(\Delta\tilde{j}^*)}{\partial \Delta\tilde{j}^*}. \quad (4.56)$$

Легко убедиться, что соотношения (4.55) — (4.56) определяют седловую точку на пересечении полных начальной и конечной поверхностей потенциальной энергии (4.51) (за вычетом квантовых степеней свободы растворителя). Картина перехода при этом представляется следующей. В результате флуктуации система переходит в переходную конфигурацию II (рис. 19б), отвечающую некоторой промежуточной ориентации диполей среды и некоторому растяжению химической связи А—С рассматриваемой внутримолекулярной степени свободы. В этой конфигурации происходит квантовый перескок электрона, дальнейшее растяжение связи А—С и поворот диполей среды к конечному равновесному состоянию III.

Приведем одно следствие, вытекающее из (4.56). Если внутримолекулярная степень свободы характеризуется такими потенциальными энергиями $U_i(R)$ и $U_f(R)$, что парциальный коэффициент переноса для этой степени свободы $\alpha_{\text{парц}} = \partial \mathcal{E}_a / \partial \Delta\tilde{j}$ в некотором интервале изменения $\Delta\tilde{j}$ остается постоянным, то будет оставаться постоянным в том же интервале изменения полного теплового эффекта ΔJ и коэффициент переноса для процесса в целом

$$\alpha = \alpha_{\text{парц}} = \text{const.}$$

Соотношение (4.56) при этом определяет величину парциального теплового эффекта для степеней свободы растворителя:

$$\Delta\tilde{j}^* - \Delta J = E_r \cdot (1 - 2\alpha_{\text{парц}}).$$

Соответственно энергия активации оказывается равной

$$E_a = E_r \cdot \alpha_{\text{парц}}^2 + \mathcal{G}_a [\Delta J + E_r \cdot (1 - 2\alpha_{\text{парц}})]. \quad (4.55a)$$

В частности, при $\alpha_{\text{парц}} = 1/2$ из (4.55a) имеем

$$E_a = \frac{E_r}{4} + \mathcal{G}_a (\Delta J). \quad (4.55b)$$

Таким образом, в последнем случае парциальный тепловой эффект для перехода по степеням свободы растворителя равен нулю. Если $\alpha_{\text{парц}} = \text{const}$, то растворитель дает постоянный вклад в энергию активации, и вся зависимость энергии активации от теплового эффекта ΔJ определяется величиной \mathcal{G}_a .

≠Схема расчета

Расчет, приводящий к изложенным выше результатам, может быть проведен с использованием квазиклассических волновых функций для описания состояния внутримолекулярной степени свободы*. Для рассматриваемого случая вероятность неадиабатического перехода можно записать в виде

$$\bar{W}_{if} = \left[\sum_n e^{-\beta E_n^i} \right]^{-1} \cdot \sum_{n, n'} e^{-E_n^i / kT} \cdot |\langle \varphi_n^i | \varphi_{n'}^i \rangle|^2 \times \\ \times W_s [(E_n^i - E_0^i) - (E_{n'}^i - E_0^i) - \Delta J], \quad (4.57)$$

где E_n^i , φ_n^i и $E_{n'}^i$, $\varphi_{n'}^i$ — уровни энергии и волновые функции для внутримолекулярной степени свободы, соответственно в начальном и конечном состояниях, а W_s определяется формулами (4.10) и (4.16) с заменой в них ΔJ на $\Delta J + (E_n^i - E_0^i) - (E_{n'}^i - E_0^i)$. При малых n и n' волновые функции φ_n^i и $\varphi_{n'}^i$ перекрываются в основном в классически недоступной области, вследствие чего интеграл перекрывания является экспоненциально малым [1]:

$$|\langle \varphi_n^i | \varphi_{n'}^i \rangle|^2 \sim \exp(-2S_{nn'}), \quad (4.58)$$

где

$$S_{nn'} = \int_{R_n}^{R_n^*} dR \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} [U_i(R) - E_n^i]} + \int_{R_n^*}^{R_{n'}} dR \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} [U_f(R) - E_{n'}^i]}.$$

Если выполняется условие

$$\beta(E_1^i - E_0^i) \ll 4(S_{00} - S_{01}); \quad \beta(E_1^i - E_0^i) \ll 4(S_{00} - S_{10}), \quad (4.59)$$

то значительный вклад в сумму (4.57) будет давать большое число членов, отвечающих начальным и конечным возбужден-

* Использование квазиклассических волновых функций иногда может приводить к неточному определению предэкспоненциального множителя, но дает правильную зависимость интеграла перекрывания от энергии.

ным состояниям. Поэтому в (4.57) можно перейти к интегрированию по энергии

$$\bar{W}_{if} = A \left[\sum_n \exp(-\beta E_n^i) \right]^{-1} \cdot \int dE^i dE^f e^{-\beta E^i} \rho_i(E^i) \rho_f(E^f) \times \\ \times |\langle \varphi_f(E^f) | \varphi_i(E^i) \rangle|^2 \exp\{-\beta[E_r + \Delta J + (E^f - E_0^f) - (E^i - E_0^i)]^2 / 4E_r\}, \quad (4.60)$$

где ρ_i и ρ_f — плотности энергетических уровней в потенциалах $U_i(R)$ и $U_f(R)$. Если термы $U_i(R)$ и $U_f(R)$ являются не слишком сильно искривленными, то вдали от минимума их можно рассматривать в некотором интервале приблизительно как линейные. Используя известное выражение для интеграла от произведения функций Эйри [49], через которые выражаются волновые функции φ_i и φ_f в случае линейных потенциалов $U_i(R)$ и $U_f(R)$, для \bar{W}_{if} получаем

$$\bar{W}_{if} = \frac{A}{Z_i} \cdot \frac{4}{\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \cdot [F_i F_f (F_i + F_f)]^{-1/3} \int_{-\infty}^{\infty} d\tilde{j} \times \\ \times \exp\left\{-\beta \frac{[E_r + \Delta J - \Delta\tilde{j}]^2}{4E_r kT}\right\} \int dE e^{-\beta E} \Phi^2\left(\frac{\mathcal{G}_a(\Delta\tilde{j}) - E}{\Delta E}\right),$$

где $F_{i,f} = \partial U_{i,f} / \partial R$, Φ — функция Эйри, ΔE определяется формулой (4.52) и введена новая переменная $\Delta\tilde{j} = (E^f - E_0^f) - (E^i - E_0^i)$. Интеграл по E был вычислен в [50], где рассматривались атомно-молекулярные столкновения в газовой фазе. В том случае, когда выполняется условие (4.52), основной вклад в вероятность дают уровни, волновые функции которых перекрываются в классически доступной области, и последнее выражение переходит в формулу (4.54).

В пределе, обратном по отношению к (4.59), основной вклад в сумму (4.57) дают переходы между невозбужденными уровнями $n = n' = 0$ и поведение внутримолекулярной степени свободы является квантовым.

4.2.2. Расчет кинетических параметров полуклассическим методом. Свободная энергия активации и трансмиссионный коэффициент

Если поведение внутримолекулярных степеней свободы и всех степеней свободы растворителя в ходе реакции является классическим*, то для расчета кинетических величин можно использовать полуклассический метод, изложенный в разде-

* Адиабатические переходы в случае квантового поведения какой-либо внутримолекулярной степени свободы будут рассмотрены в гл. 5.

ле 1.3, с учетом поправки к энергии активации δE_a в случае адиабатических реакций, связанной с резонансным расщеплением электронных термов (рис. 9) (см. (1.107) и (3.66)).

Существо этого метода состоит в том, что сначала вычисляется вероятность перехода W_{if} с начальной поверхности потенциальной энергии на конечную при однократном прохождении системы через любую точку поверхности пересечения термов $\{Q_k^*\}$ с произвольными скоростями $\{\dot{Q}_k\}$, а затем производится усреднение по всем точкам поверхности пересечения и по скоростям [34]. (Посредством Q_k обозначена совокупность нормальных координат растворителя $q_k \sqrt{\hbar/\omega_k}$ и нормальные координаты ξ_k внутримолекулярных степеней свободы). Усреднение производится с помощью функции $\Phi_i(\dots Q_k \dots \dot{Q}_k \dots) \sum_k \dot{Q}_k n_k \times$

$\times \delta(U_i - U_f)$, где второй сомножитель представляет нормальную к поверхности пересечения компоненту скорости, а $\Phi_i(\dots Q_k \dots \dot{Q}_k \dots)$ — функция распределения Гиббса по координатам и скоростям для классической системы. Интеграл по скоростям \dot{Q}_k в выражении для средней вероятности перехода в единицу времени вычисляется в аналитическом виде в двух предельных случаях: для адиабатических и для неадиабатических реакций. В случае адиабатических реакций, когда $W_{if} \approx 1$, для \bar{W}_{if} получаем

$$\bar{W}_{if}^{ад} = \left(\frac{kT}{2\pi}\right)^{1/2} \int \exp[-U_i(Q_k^*)/kT] \times \times dS^* \int \exp[-U_i(Q_k)/kT] \prod_k dQ_k. \quad (4.61)$$

Если сравнить это выражение с формулой теории абсолютных скоростей реакций, то свободную энергию активации F_a формально можно ввести следующим образом

$$\exp(-F_a/kT) = \delta V \cdot \exp\left[-\frac{E_i^{aq}(R_0) - E_i^{aq}(\infty) + z_1 z_2 e^2/R_0}{kT}\right] \times \times \exp(-\Delta F^*/kT), \quad (4.62)$$

где

$$\exp\left(-\frac{\Delta F^*}{kT}\right) = (2\pi\hbar^2/kT)^{1/2} \times \times \int \exp(-U_i/kT) dS^* \int \exp(-U_i/kT) \prod_k dQ_k. \quad (4.63)$$

Для рассматриваемых реакций электронного переноса, в ходе которых изменяется состояние среды и внутримолекулярных степеней свободы ξ_k , если пренебречь взаимодействием

этих степеней свободы со средой, то U_i распадается на две части (см. (4.51)), причем $U_s^i(q)_k$ в зависимости от того, зависит ли от температуры или нет, можно рассматривать соответственно как свободную или потенциальную энергию растворителя в функции его нормальных координат q_k , а $U_i(\xi_k)$ представляет потенциальную энергию внутримолекулярных степеней свободы.

При вычислении интеграла по поверхности S^* в (4.63) воспользуемся тем, что основной вклад в него дает небольшая область вблизи точки $\{Q_k^*\}$ минимальной энергии на поверхности пересечения термов. Для отыскания этой точки нужно минимизировать потенциальную энергию $U_i(Q_k)$ при дополнительном условии $U_i = U_f$. Последнее можно учесть с помощью введения множителя Лагранжа α . Уравнения для седловой точки $\{Q_k^*\}$ имеют вид

$$(1 - \alpha) \partial U_i / \partial Q_k + \alpha \partial U_f / \partial Q_k = 0, \quad k = 1, 2, \dots \quad (4.64)$$

Для отыскания множителя Лагранжа α следует использовать условие, что седловая точка принадлежит поверхности пересечения термов

$$U_i(Q_k^*(\alpha)) = U_f(Q_k^*(\alpha)) + \Delta J. \quad (4.65)$$

Для выяснения физического смысла множителя Лагранжа воспользуемся тем фактом, что для неадиабатической реакции $U_i(Q_k^*)$ совпадает с энергией активации $E_a^{неад}$. Рассмотрим изменение энергии активации $E_a^{неад}$ с изменением ΔJ :

$$\frac{\partial E_a^{неад}}{\partial \Delta J} = \frac{dU_i(Q_k^*)}{d\Delta J} = \sum_k \frac{\partial U_i(Q_k^*)}{\partial Q_k^*} \cdot \frac{dQ_k^*}{d\Delta J}. \quad (4.66)$$

С другой стороны, согласно (4.65), имеем

$$\frac{\partial E_a^{неад}}{\partial \Delta J} = \frac{dU_i(Q_k^*)}{d\Delta J} = 1 + \sum_k \frac{\partial U_i(Q_k^*)}{\partial Q_k^*} \cdot \frac{dQ_k^*}{d\Delta J}. \quad (4.67)$$

Используя (4.64), из (4.66) — (4.67) получаем

$$\alpha = \frac{\partial E_a^{неад}}{\partial \Delta J} = \alpha^{неад}, \quad (4.68)$$

т. е. α совпадает с коэффициентом переноса для неадиабатической реакции. Как следует из (4.64), геометрическая интерпретация коэффициента переноса в случае многомерных термов остается такой же, как и для одномерных термов [51]:

$$\alpha^{неад} = \frac{\partial U_i(Q_k^*)}{\partial Q_k^*} / \left[\frac{\partial U_i(Q_k^*)}{\partial Q_k^*} - \frac{\partial U_f(Q_k^*)}{\partial Q_k^*} \right]. \quad (4.69)$$

Вводя в (4.51) новые координаты $\eta_k = q_k (\hbar/\omega_k)^{1/2}$ и под-

ставляя (4.51) в (4.64), получим

$$\begin{aligned} \eta_{\kappa}^* - \eta_{\kappa 0i} &= a(\eta_{\kappa 0f} - \eta_{\kappa 0i}); \\ (1-a)\partial U_i(\xi_k)/\partial \xi_k + a\partial U_f(\xi_k)/\partial \xi_k &= 0. \end{aligned} \quad (4.70)$$

Поверхность S^* определяется уравнением

$$\begin{aligned} \eta_1 - \eta_{10i} &= [\omega_1^2(\eta_{10f} - \eta_{10i})]^{-1} \cdot [U_f(\xi_k) - U_i(\xi_k) + \Delta J + E_f - \\ &- \sum_{\kappa=2}^N \omega_{\kappa}^2(\eta_{\kappa} - \eta_{\kappa 0i})(\eta_{\kappa 0f} - \eta_{\kappa 0i})]. \end{aligned} \quad (4.71)$$

Вычисляя интеграл по поверхности S^* , получим

$$\begin{aligned} \left[1 + \sum_{\kappa=2}^N (\partial \eta_1 / \partial \eta_{\kappa})^2 + \sum_{k=1}^L (\partial \eta_1 / \partial \xi_k)^2 \right]^{1/2} \exp(-E_a^{\text{неад}}/kT) \times \\ \times (2\pi kT)^{(N+L-1)/2} \{\det \|A_{kl}\|\}^{-1/2}. \end{aligned} \quad (4.72)$$

Из сравнения (4.72) с (4.63) видно, что $E_a^{\text{неад}}$ играет роль энергии активации неадиабатической реакции, а энтропия активации определяется соотношением

$$\begin{aligned} \exp(S_a/k) &= 2\pi h (2\pi kT)^{(N+L-2)/2} \{\det \|A_{kl}\|\}^{1/2} \times \\ &\times \left[1 + \sum_{\kappa=2}^N (\partial \eta_1 / \partial \eta_{\kappa})^2 + \sum_{k=1}^L (\partial \eta_1 / \partial \xi_k)^2 \right]^{1/2} \times \\ &\times \left[\int \exp(-U_i/kT) \prod_k dQ_k \right]^{-1}. \end{aligned} \quad (4.73)$$

Использованный при вычислении интеграла метод, по существу, означает, что вблизи седловой точки внутримолекулярные потенциалы $U_i(\dots \xi_k \dots)$ и $U_f(\dots \xi_k \dots)$ можно аппроксимировать квадратичной формой вида

$$\begin{aligned} U_i(\dots \xi_k \dots) &\approx U_i(\xi_k^*) + \sum_{i=1}^L (\partial U_i(\xi^*) / \partial \xi_i)(\xi_i - \xi_i^*) + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i,n} \frac{\partial^2 U_i(\xi^*)}{\partial \xi_i \partial \xi_n} (\xi_i - \xi_i^*)(\xi_n - \xi_n^*). \end{aligned} \quad (4.74)$$

Поворотом системы координат эту квадратичную форму можно привести к диагональному виду

$$\begin{aligned} U_i(\dots \xi_k \dots) &\approx U_i(\xi_k^*) + \sum_{i,k=1}^L \frac{\partial U_i(\xi^*)}{\partial \xi_i} \tau_{ik}^i (\xi_k^i - \xi_k^{i*}) + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^L \Omega_i^{i*2} (\xi_i^i - \xi_i^{i*})^2, \end{aligned} \quad (4.75)$$

где координаты ξ_k^i связаны с ξ_k соотношением $\xi_i = \sum_k \tau_{ik}^i \xi_k^i$, а ортогональная матрица τ_{ik}^i определяется из условий

$$\sum_n \tau_{in}^i \tau_{kn}^i = \delta_{ik}; \quad \sum_{l,n} (\partial^2 U_i(\xi^*) / \partial \xi_i \partial \xi_n) \tau_{ik}^i \tau_{ln}^i = \delta_{km} \Omega_k^{i*2}.$$

«Частоты» Ω_k^{i*} определяют кривизну терма в точке ξ^* , и некоторые из них в общем случае могут быть мнимыми (если седловая точка расположена достаточно далеко от минимума терма, где становится существенной аангармоничность). Аналогично (4.75) можно записать и потенциал $U_f(\dots \xi_k \dots)$:

$$\begin{aligned} U_f(\dots \xi_k \dots) &\approx U_f(\xi^*) + \sum_{i,k=1}^L \frac{\partial U_f(\xi^*)}{\partial \xi_i} \tau_{ik}^f (\xi_k^f - \xi_k^{f*}) + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^L \Omega_i^{f*2} (\xi_i^f - \xi_i^{f*})^2, \end{aligned} \quad (4.76)$$

где координаты ξ_k^i и ξ_k^f связаны друг с другом ортогональным преобразованием:

$$\xi_i^i = \sum_{k=1}^L \tau_{ik}^i \xi_k^i; \quad \tau_{in} = \sum_{k=1}^L \tau_{ik}^i \tau_{kn}^f. \quad (4.77)$$

Вблизи седловой точки ξ_k^i и ξ_k^f можно рассматривать как нормальные координаты начального и конечного состояний, т. е. движение системы по начальной потенциальной поверхности можно рассматривать независимо вдоль различных координат ξ_k^i . В общем случае нормальные координаты в начальном и конечном состояниях не совпадают ($\tau_{ik}^i \neq \delta_{ik}$ и $\xi_k^i \neq \xi_k^f$), т. е. имеет место перепутывание нормальных координат.

Следует отметить, что как частоты Ω_k^{i*} и Ω_k^{f*} , так и матрица τ зависят от положения седловой точки, т. е. от ΔJ .

С использованием (4.73)–(4.77) выражение для энтропии активации можно преобразовать к виду

$$\exp(S_a/k) = (h\omega_{\text{эфф}}/kT) \tilde{Z}_i^{-1} \{\det \|G_{kl}\|\}^{-1/2}, \quad (4.78)$$

где

$$\|G_{kl}\| = \left\| (1 - \alpha^{\text{неад}}) \Omega_k^{i*2} \delta_{kl} + \alpha^{\text{неад}} \sum_n \Omega_n^{f*2} \tau_{kn}^f \tau_{ln}^i \right\|; \quad (4.79)$$

\tilde{Z}_i представляет конфигурационный интеграл по внутримолекулярным степеням свободы:

$$\tilde{Z}_i = \int \exp(-U_i(\xi_k)/kT) \times \prod_{k=1}^L (2\pi kT)^{-1/2} d\xi_k, \quad (4.80)$$

а эффективная частота определяется соотношением

$$\omega_{эфф}^2 = \frac{(\alpha^{неад})^2 \sum_{\kappa=1}^N \omega_{\kappa}^4 (\eta_{\kappa 0i} - \eta_{\kappa 0f})^2 + \sum_{k=1}^L (\partial U_i(\xi^*) / \partial \xi_k^i)^2}{(\alpha^{неад})^2 \sum_{\kappa=1}^N \omega_{\kappa}^2 (\eta_{\kappa 0i} - \eta_{\kappa 0f})^2 + \sum_{k,l=1}^L D_{kl}^{-1}}, \quad (4.81)$$

где D_{kl}^{-1} — элементы матрицы, обратной по отношению к $\|D_{kl}\|$:

$$\|D_{kl}\| = \left\| \frac{(1 - \alpha^{неад}) \Omega_k^{i*2} \delta_{kl}}{(\partial U_i(\xi^*) / \partial \xi_k^i)^2} + \frac{\alpha^{неад} \sum_{n=1}^L \Omega_n^{f*2} \tau_{kn} \tau_{ln}}{(\partial U_i(\xi^*) / \partial \xi_k^i)(\partial U_i(\xi^*) / \partial \xi_l^i)} \right\|. \quad (4.82)$$

Таким образом, для вычисления энтропии активации необходимо знать форму внутримолекулярных термов $U_i(\dots \xi_k \dots)$, диэлектрические свойства среды и перераспределение заряда в ходе реакции. Если экспериментально известна зависимость коэффициента $\alpha^{неад}$ от ΔJ , то для вычисления энтропии активации удобно пользоваться формулой

$$\sum_{\kappa=1}^N \frac{1}{2} \hbar \omega_{\kappa} (q_{\kappa}^* - q_{\kappa 0i})^2 + \frac{1}{2} \sum_{k,l=1}^L D_{kl}^{-1} = \frac{1}{2} \alpha^2 \frac{d\Delta J}{d\alpha}, \quad (4.83)$$

которая вытекает из (4.64) — (4.65).

Используя (4.65), (4.51) и (4.70), выражение для энергии активации $E_a^{неад}$ можно записать в виде

$$E_a^{неад} = \vec{E}^* + (\alpha^{неад})^2 E_r = \vec{E}^* + \frac{1}{4} (E_r + \Delta J + \vec{E}^* - \vec{E}^*)^2 / 4E_r, \quad (4.84)$$

где $\vec{E}^* = U_i(\xi^*)$ представляет вклад внутримолекулярных степеней свободы в полную энергию активации. Аналогичный смысл, но для обратного процесса, имеет величина $\vec{E}^* = U_f(\xi^*)$. Второй член в (4.84) отвечает вкладу растворителя в энергию активации.

Следует отметить, что полученные выше выражения для энергии и энтропии активации и коэффициента переноса относятся к неадиабатическим реакциям. К адиабатическим реакциям они, строго говоря, применимы, только если величина δE_a (рис. 9) мала ($\delta E_a < kT$). Если последнее условие не выполняется, то энергия активации адиабатической реакции

$$E_a^{ад} = E_a^{неад} - \frac{\delta E_a = E_a^{неад} - 2|V_{if}| \cdot V \alpha^{неад} (1 - \alpha^{неад})}{}, \quad (4.85)$$

где использовано соотношение (4.69). Таким образом, коэффициент переноса для адиабатической реакции равен

$$\alpha^{ад} = \frac{\partial E_a^{ад}}{\partial \Delta J} = \alpha^{неад} - \frac{|V_{if}| \cdot (1 - 2\alpha^{неад})}{V \alpha^{неад} (1 - \alpha^{неад})} \frac{d\alpha^{неад}}{d\Delta J} - 2 \frac{d|V_{if}|}{d\Delta J} V \alpha^{неад} (1 - \alpha^{неад}). \quad (4.86)$$

Поскольку $\alpha^{неад}$ обычно зависит от ΔJ весьма слабо, вторым членом в (4.86) в ряде случаев можно пренебречь и считать, что

$$\alpha^{ад} \approx \alpha^{неад} - 2 \frac{d|V_{if}|}{d\Delta J} V \alpha^{неад} (1 - \alpha^{неад}). \quad (4.86a)$$

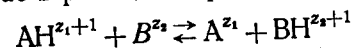
Наконец, приведем выражение для критического значения обменного интеграла $V_{крит}$, которое входит в выражение (3.54) для трансмиссионного коэффициента неадиабатической реакции и в критерий (3.54a) адиабатического или неадиабатического протекания реакции:

$$V_{крит}^2 = \left\{ \frac{\hbar^2 kT}{2\pi^2 (\alpha^{неад})^2} \left[(\alpha^{неад})^2 \cdot \sum_{\kappa=1}^N \omega_{\kappa}^4 (\eta_{\kappa 0i} - \eta_{\kappa 0f})^2 + \sum_{k=1}^L \left(\frac{\partial U_i(\xi^*)}{\partial \xi_k^i} \right)^2 \right] \right\}^{1/2}. \quad (4.87)$$

В заключение отметим, что весь расчет был проведен для фиксированного расстояния между реагентами, отвечающего наибольшему значению полнотой вероятности перехода с учетом вероятности сближения ионов. Для адиабатических реакций это эффективное расстояние определяется условием типа $|V_{if}| \approx V_{крит}$, поскольку дальнейшее сближение ионов не увеличивает существенно вероятности собственно электронного переноса ($\kappa \approx 1$), но является невыгодным из-за сильного отталкивания между ионами. Из этого следует, что если $V_{крит}$ достаточно мала ($V_{крит} < kT$), то соответственно является малой и величина V_{if} . В этом случае второе слагаемое в (4.85) несущественно, а использованное при расчете двухуровневое приближение (по электронам) является вполне строгим.

В заключение этой главы отметим, что здесь рассматривались реакции переноса одного электрона между двумя ионами. Однако изложенные методы применимы и для расчета кинетики реакций переноса нескольких электронов, а также реакций электронного обмена, протекающих посредством мостикового механизма [52, 53].

В общем случае в реакции переноса протона



происходит изменение электронного состояния реагирующих молекул, изменение состояния переносимого протона и окружающей среды, и, кроме того, может происходить изменение внутримолекулярной структуры молекул A^{z_1} и B^{z_2} .

В начальном состоянии протон образует химическую связь с одним из атомов D молекулы A^{z_1} и участвует в общей системе нормальных колебаний молекулы AH^{z_1+1} . Следует отметить, что, рассматривая колебания, отвечающие, например, растяжению какой-либо химической связи, в общем случае нельзя считать, что растяжение этой связи, происходит в результате движения какой-то одной частицы. Поскольку молекула AH^{z_1+1} представляет систему взаимодействующих друг с другом частиц, она обладает набором нормальных колебаний, в каждом из которых участвует несколько частиц. (Так, например, в линейной трехатомной молекуле $O=C=O$ имеется симметричное колебание, связанное с растяжением и сжатием связей $C=O$, в котором участвуют два атома кислорода, и несимметричное колебание, связанное с растяжением одной и сжатием другой связи $C=O$ в котором участвуют все три частицы). Поэтому в результате перехода протона от молекулы A^{z_1} к молекуле B^{z_2} в общем случае изменяется система нормальных колебаний молекулы A^{z_1} и ее колебательное состояние в целом. При этом в начальном и конечном состояниях наборы нормальных координат, описывающие нормальные колебания молекулы, оказываются различными. Каждая нормальная координата начального состояния оказывается связанной с несколькими нормальными координатами конечного состояния, т. е. происходит так называемое перепутывание нормальных координат. Все сказанное в равной мере относится и к молекуле B^{z_2} .

Вопросы перепутывания нормальных координат и влияния взаимосвязанности движений отдельных атомов в многоатомных системах будут рассмотрены в гл. 6; как будет показано, в определенных случаях они не играют существенной роли и можно считать, что в колебаниях, играющих роль в переносе какой-либо частицы, участвует лишь сама переносимая частица.

Для процессов переноса протона во многих случаях можно принять модель, согласно которой протон совершает колебания относительно атома D в молекуле A^{z_1} и не оказывает влияния на движение последнего. Эта модель и будет использована в данной главе. Она, по существу, предполагает

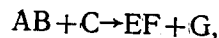
Глава 5.

ГОМОГЕННЫЕ РЕАКЦИИ ПЕРЕНОСА ПРОТОНА

Реакции с переносом протона занимают значительное место в химии. Их изучение представляет интерес для понимания детального механизма ряда процессов, элементарный акт которых заключается в переносе протона от одного реагента к другому. Одним из наиболее распространенных примеров такого типа процессов является диссоциация кислот. Кроме того, существует большое число сложных реакций, одной из стадий которых (и часто замедленной) является перенос протона, который к тому же может сопровождаться изменением структуры обменивающихся протоном частиц. К ним, в частности, относятся реакции кислотно-основного катализа, для которых впервые было эмпирически установлено линейное соотношение между логарифмом константы скорости реакции k и логарифмом константы равновесия K (соотношение Бренстеда) [54]:

$$\lg k = \text{const} - \text{alg } K. \quad (5.1)$$

В отличие от реакций электронного переноса, в которых химическая структура реагентов оставалась неизменной, процессы с переносом протона представляют более общий класс реакций, в которых происходит образование и разрыв химических связей, т. е. изменяется химическая структура реагирующих молекул. С точки зрения расчета они являются более сложными, чем реакции электронного переноса, но в то же время более простыми, чем производные химические реакции, поскольку в данном случае масса переносимой частицы (протона) мала по сравнению с массой реагентов. По существу, они представляют относительно простой частный случай реакций общего типа



которые будут рассмотрены в гл. 6.

ет, что протон адиабатически подстраивается под движение атома, с которым он химически связан. Для протонов такое приближение часто является значительно более приемлемым, чем для реакций с переносом других частиц, поскольку масса протона обычно мала по сравнению с массой атома, с которым он образует химическую связь.

Для того чтобы могла произойти реакция, реагенты должны сблизиться до некоторого расстояния и определенным образом сориентироваться относительно друг друга. Кроме того, должна произойти определенная переориентация дипольных молекул среды и изменение конфигурации внутримолекулярных классических степеней свободы реагентов, состояние которых изменяется. В этой переходной конфигурации изменяются электронное состояние молекул и состояние протона, совершающего переход от одной молекулы к другой, а также состояние квантовых внутримолекулярных степеней свободы реагентов, после чего происходит поворот диполей среды и переход классических внутримолекулярных степеней свободы в конечное равновесное положение, а затем реагенты расходятся на большое расстояние. Детальная картина перехода и вид переходной конфигурации в рамках описанной общей схемы процесса являются различными в зависимости от свойств конкретных систем. Можно рассмотреть несколько предельных случаев, поскольку в процессах данного типа изменяется состояние нескольких подсистем, характеризующихся различными скоростями движения. Самой быстрой подсистемой являются электроны, которые имеют характерные времена движения порядка 10^{-15} — 10^{-16} сек., что соответствует расстояниям между энергетическими уровнями порядка нескольких электроновольт. Более медленными частями системы являются протон и квантовые внутримолекулярные степени свободы реагентов и квантовые степени свободы среды с характерными временами движения $\sim 10^{-14}$ сек. (энергия колебательного кванта порядка долей электроновольта). Для дальнейшего существенно, что частота валентных колебаний протона в большинстве химических соединений велика ($\hbar\omega_p \sim 0,3$ эв), так что поведение протона в химических реакциях является квантовым. Наконец, самой медленной подсистемой являются классические степени свободы среды и реагентов (включая относительное движение реагентов как целого на больших расстояниях) с характерными временами движения $> 10^{-13}$ сек.

5.1.1. Полностью неадиабатический переход

Рассмотрим случай, когда электроны не успевают адиабатически подстраиваться под изменение состояния как протона и квантовых степеней свободы реагентов, так и классиче-

ских степеней свободы реагентов и среды*. Такие переходы будем называть полностью неадиабатическими. Они могут происходить лишь при достаточно малой величине электронного обменного интеграла V_{if} , содержащего энергию взаимодействия между реагентами, приводящего к переходу. Для интерпретации полностью неадиабатических переходов удобно использовать понятие каналов реакции и канальных электронных термов U_i и U_f (поверхностей потенциальной энергии).

Начальный канал реакции включает в себя молекулы AH^{z_1+1} и B^{z_2} , конечный — молекулы A^{z_1} и BH^{z_2+1} . Протон совершает в молекулах AH^{z_1+1} и BH^{z_2+1} колебания вблизи некоторых положений равновесия r_{oi} и r_{of} , отвечающих равновесным значениям длин химических связей А—Н и В—Н. Таким образом, зависимость потенциальной энергии $U_i(r, R, X, x, q)$ и $U_f(r, R, X, x, q)$ от координаты протона r при фиксированных значениях остальных координат (расстояния между реагентами R , внутримолекулярных координат X и x классических и квантовых степеней свободы реагентов, нормальных координат среды q) качественно имеет вид, показанный на рис. 20 пунктирными кривыми. Под молекулами AH^{z_1+1} и B^{z_2} и A^{z_1} и BH^{z_2+1} , следуя методу искаженных волн, нужно подразумевать не изолированные частицы, разведенные на большое расстояние, а молекулы, находящиеся на довольно близком расстоянии друг от друга и взаимодействующие друг с другом. Другими словами, в каналы реакции включается часть взаимодействия между реагентами как целого, не приводящая к реакции, но искажающая состояние реагентов. В результате такой взаимной поляризации реагентов в ходе их сближения может происходить деформация молекул и, в частности, изменение длин химических связей А—Н и В—Н. Следует подчеркнуть, что здесь речь идет не об изменении длин химических связей в результате колебаний протона в потенциальных ямах U_i и U_f (рис. 20), а об изменении равновесных значений длин химических связей при сближении реагентов, $r_{oi}(R)$ и $r_{of}(R)$, т. е. о смещении минимумов этих потенциальных ям относительно молекул А и В. Для полностью неадиабатических реакций протонного переноса это смещение, по-видимому, невелико.

В принципе возможны два типа переходных конфигураций, связанных с характером движения реагентов как целого.

* Здесь подразумевается, что электроны не успевают адиабатически следовать за ядрами при их переходе из начального состояния в конечное. В то же время внутри каждого канала реакции (как начального, так и конечного) здесь и всюду в дальнейшем считается справедливым приближение Борна — Оппенгеймера.

1. Если отталкивание между реагентами является не слишком сильным, то частицы А и В могут классическим образом сблизиться друг с другом до расстояния \bar{R} , равного сумме равновесных длин химических связей протона с молекулами А и В: $\bar{R} = r_{oi}(\bar{R}) + r_{of}(\bar{R})$. Схема перехода для этого

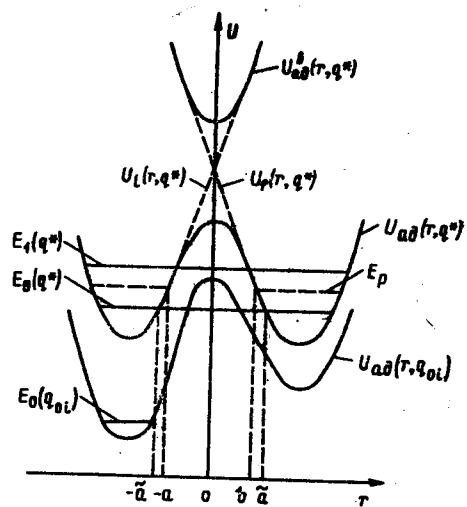


Рис. 20. Схема потенциальных энергий протона для полностью неадиабатических (пунктирные кривые) и частично адиабатических (сплошные кривые) реакций переноса протона при различных значениях нормальных координат реактора

случая показана на рис. 21а. Из начального равновесного положения I система переходит в переходную конфигурацию II. Эта конфигурация отличается от I расстоянием между реагентами, а также флуктуационным изменением длин и ориентаций классических химических связей реагентов и состояния классических степеней свободы среды (в том числе и переориентацией диполей). В то же время частицы, движением которых в рассматриваемом процессе является квантовым, остаются в своих равновесных положениях (хотя последние могут и не совпадать с исходными). В переходной конфигурации II происходит изменение электронного состояния реагентов, а также состояния их квантовых степеней свободы, в том числе и протона. При этом изменение состояния протона в данном случае происходит без изменения его пространственного положения. После этого система переходит в конечную равновесную конфигурацию. Следует отметить, что поскольку в рассматриваемом случае в переходной кон-

фигурации волновые функции основного начального и конечного состояний протона перекрываются достаточно хорошо, неадиабатичность процесса может быть обусловлена лишь достаточно малой величиной электронного обменного интеграла V_{if} . Поэтому в реальных процессах неадиабатические переходы такого типа должны быть редким исключением.

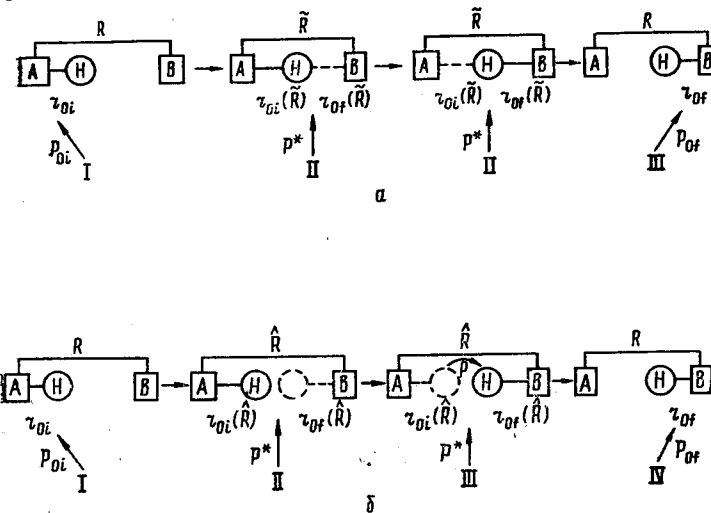


Рис. 21. Схема реакции переноса протона:

а — реакция, в которой в переходной конфигурации не происходит изменения пространственного положения протона; б — реакция с изменением пространственного положения протона в переходной конфигурации

2. Если начиная с некоторого расстояния $\hat{R} > r_{oi}(\hat{R}) + r_{of}(\hat{R})$ отталкивание между реагентами становится достаточно сильным, дальнейшее сближение реагентов классическим образом становится невозможным и \hat{R} , по существу, представляет расстояние их наибольшего сближения. В этом случае в переходной конфигурации (рис. 21б) начальное (II) и конечное (III) равновесное положение протона не совпадают друг с другом. Поэтому в переходной конфигурации при фиксированных значениях координат всех классических степеней свободы происходит квантовый перескок протона из основного (равновесного) начального состояния в основное (равновесное) конечное. Поскольку при этом перекрывание протонных волновых функций является экспоненциально малым, то для неадиабатичности процесса не требуется слишком малых значений электронного обменного интеграла V_{if} . Отметим, что переход от конфигурации II к III в принципе может включать, помимо квантового перескока протона, также и проникновение реагентов в классически недоступную область.

5.1.2. Частично неадиабатический переход

Поскольку в реальных системах электронный обменный интеграл обычно велик (~ 1 эв), более типичными для рассматриваемых процессов должны быть такие переходы, когда электроны успевают адиабатически подстраиваться под изменение состояния как протона, так и всей классической подсистемы. При этом также возможны две ситуации: 1) процесс в целом является неадиабатическим вследствие того, что протон не успевает адиабатически следовать за изменением состояния классических степеней свободы, и 2) процесс в целом является адиабатическим (полностью адиабатический переход). В этом разделе будет рассмотрен первый процесс.

Для интерпретации частично неадиабатических и полностью адиабатических переходов удобно пользоваться не канальными электронными термами, а адиабатическими электронными термами системы, при построении которых учитывается как взаимодействие между реагентами как целое, так и взаимодействие, приводящее к реакции, т. е. электронные обменные интегралы V_{ij} . В этом случае нижний электронный терм представляет единую многомерную поверхность потенциальной энергии $U_{ад}(r, R, X, x, q)$. Потенциальная энергия протона при фиксированных значениях остальных переменных при этом имеет вид, схематически изображенный на рис. 20 сплошной кривой (при не слишком малых расстояниях между реагентами). Форма этой двойной потенциальной ямы, т. е. относительное расположение минимумов и высота потенциального барьера (так же как и относительное расположение потенциальных ям U_i и U_f на рис. 20 для предыдущего случая), зависит от значений координат классических степеней свободы реагентов и среды и от расстояния между реагентами.

Если отталкивание между реагентами достаточно велико и расстояние наибольшего сближения R превышает сумму длин химических связей А—Н и В—Н $r_{0i}(\hat{R}) + r_{0f}(R)$ (для рассматриваемого случая взаимное влияние реагентов вследствие учета электронных обменных интегралов может приводить к некоторому удлинению равновесных химических связей А—Н и В—Н), то формально переходная конфигурация не отличается от изображенной на рис. 21б. При этом взаимное расположение потенциальных ям для протона в переходной конфигурации отвечает сплошной кривой $U_{ад}(r, q^*)$ на рис. 20. В этой конфигурации происходит подбарьерное просачивание протона из первой потенциальной ямы во вторую, причем основной вклад в переход дает самый нижний уровень двойной потенциальной ямы $E_0(q^*)$ (рис. 20). Процесс

в целом является неадиабатическим, если вероятность такого туннельного перехода за время существования переходной конфигурации достаточно мала.

5.1.3. Полностью адиабатический переход

Если за время существования переходной конфигурации протон заведомо успевает совершить подбарьерный переход во вторую потенциальную яму, то процесс является полностью адиабатическим, т. е. и электроны и протоны успевают адиабатически подстраиваться под движение классических степеней свободы. (При этом подразумевается, что нет других квантовых степеней свободы, состояние которых изменяется в ходе реакции. Если это не так, то для полностью адиабатического протекания процесса необходимо, чтобы за время существования переходной конфигурации успело произойти изменение состояния и этих степеней свободы).

Если отталкивание между реагентами не слишком велико, то в принципе возможен полностью адиабатический переход, для которого переходная конфигурация отвечает лишь одной потенциальной яме для протона (т. е. исчезает потенциальный барьер). Однако если не образуется промежуточное соединение АНВ, то такие переходы должны иметь место лишь при очень малой величине электронного обменного интеграла V_{ij} . Наиболее типичная переходная конфигурация для полностью адиабатических переходов должна отвечать наличию двух минимумов для протона. Исчезновение потенциального барьера происходит лишь при очень малых расстояниях между реагентами. Однако вероятность подбарьерного прохождения становится достаточно большой уже на больших расстояниях, что может привести к адиабатическому протеканию процесса. Поскольку для адиабатических реакций трансмиссионный коэффициент равен единице, дальнейшее сближение реагентов становится невыгодным из-за того, что оно приводит к увеличению энергии активации при неизменном трансмиссионном коэффициенте.

Следует отметить, что во всех рассмотренных случаях преодоление системой активационного барьера происходит не за счет растяжения химической связи А—Н в результате перхода протона в более высокие колебательные состояния в своей потенциальной яме, а за счет флуктуационного изменения координат классических степеней свободы реагентов и среды и расстояния между реагентами. В нормальной области протон в ходе реакции остается на основном энергетическом уровне и изменение его состояния определяет величину трансмиссионного коэффициента. На энергию активации протон оказывает влияние только посредством теплового эффекта процесса, а также косвенным образом через зависимость

трансмиссионного коэффициента от расстояния между реагентами и от их взаимной ориентации, которая во многом определяет переходную конфигурацию.

≠ 5.2. МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Схема и методы расчета вероятности элементарного акта реакции будут проиллюстрированы на примере реакций переноса протона в предположении, что атомы, между которыми происходит переход протона, и протон расположены на одной прямой (модель линейного комплекса). Кроме того, будем для простоты считать, что реагенты представляют собой молекулы с большой массой, так что в процессе перехода их можно считать неподвижными и расположенными на расстоянии наибольшего сближения друг с другом.* Основные качественные результаты о квантовом поведении протона в ходе реакции можно получить уже из рассмотрения полностью неадиабатических переходов в рамках гармонического приближения.

5.2.1. Расчет вероятности полностью неадиабатического перехода в гармоническом приближении

Состояния системы в начальном (*i*) и конечном (*f*) каналах реакции отличаются друг от друга состоянием протона ($\Phi_{i(f)}(r)$), электронными состояниями молекул А и В ($\varphi_A^i, \varphi_B^i, \varphi_A^f, \varphi_B^f$), внутримолекулярными колебательными состояниями ($\chi_i(\xi), \chi_f(\xi)$) и состоянием среды. Следуя стандартной процедуре приближения Борна—Оппенгеймера, запишем уравнения для электронных волновых функций начального и конечного состояний:

$$H_{\text{АН(ВН)}}^e \varphi_{\text{А(В)}}^{i(f)} = \varepsilon_{\text{А(В)}}^{i(f)}(r, q, \xi) \varphi_{\text{А(В)}}^{i(f)}; H_{\text{В(А)}}^e \varphi_{\text{В(А)}}^{i(f)} = \varepsilon_{\text{В(А)}}^{i(f)}(q, \xi) \varphi_{\text{В(А)}}^{i(f)}. \quad (5.2)$$

В электронные гамильтонианы $H_{\text{АН}}^e, H_{\text{В}}^e, H_{\text{ВН}}^e, H_{\text{А}}^e$ включены все взаимодействия (в том числе и с растворителем), кроме недиагональной (по начальному и конечному каналам реакции) части взаимодействия между частицами АН^{z_1+1} и В^{z_2} (или А^{z_1} и ВН^{z_2+1}). Роль возмущения, приводящего к переходу протона от А^{z_1} к В^{z_2} (или обратно), играет недиагональная часть взаимодействия $V_{\text{рв}}(V_{\text{ра}})$ с молекулой $\text{В}^{z_2}(\text{А}^{z_1})$. Считая внутримолекулярные колебания (включая колебания молекул среды в координационной сфере реагентов) гармоническими, электронные термы начального и конечного состояний можно записать

* Некоторые вопросы, связанные с относительным движением реагентов в ходе реакции, будут рассмотрены в гл. 6.

в виде:

$$U_{i(f)} = J_{i(f)} + \frac{1}{2} \sum_k \hbar \omega_k (q_k - q_{k0}^{i(f)})^2 + \sum \frac{1}{2} M \omega_{i(f)}^2 (r - r_{oi(f)})^2 + \\ + \sum_s \frac{1}{2} m_s \omega_{si(f)}^2 (\xi_s - \xi_{s0}^{i(f)})^2 + \sum_k \sum \frac{\partial^2 U_{i(f)}}{\partial r \partial q_k} \Big|_{q_{k0}^{i(f)}, r_{oi(f)}} \times \quad (5.3) \\ \times (r - r_{oi(f)}) \cdot (q_k - q_{k0}^{i(f)}) + \sum_s \sum \frac{\partial^2 U_{i(f)}}{\partial q_k \partial \xi_s} (\xi_s - \xi_{s0}^{i(f)}) \cdot (q_k - q_{k0}^{i(f)}),$$

где M — масса протона, $r_{oi(f)}, \xi_{s0}^{i(f)}, q_{k0}^{i(f)}$ — равновесные значения координат протона, внутримолекулярных координат и осцилляторов среды. Сумма в третьем члене формулы (5.3) производится по всем колебаниям протона (валентному и деформационным). Электронные термы (5.3) без двух последних членов, которые описывают взаимодействие колебаний протона и внутримолекулярных колебаний с осцилляторами среды, представляют многомерные параболоиды. Наличие последних членов приводит лишь к повороту главных осей параболоидов. Оценка величины этого поворота показывает, что им можно пренебречь ввиду малости параметра типа [43]

$$\delta \sim 10 \frac{\omega_0}{\omega_{i(f)}^2} \cdot \frac{|r_{oi(f)}^0 - r_{oi(f)}|}{\Delta r},$$

где Δr — размер иона АН^{z_1+1} , ω_0 — характерная частота флуктуаций поляризации среды, а величина $|r_{oi(f)}^0 - r_{oi(f)}|$ представляет изменение длины химической связи А—Н под действием поляризации среды. Поэтому в дальнейшем недиагональные члены в (5.3) будем опускать.

Для вычисления вероятности полностью неадиабатического перехода можно ограничиться первым порядком теории возмущений по взаимодействию протона с молекулой В ($V_{\text{рв}}$) [43]. Воспользовавшись результатами гл. 4, для вероятности перехода \overline{W}_{if} в кондоновском приближении нетрудно получить выражение

$$\overline{W}_{if} = |(V_{\text{рв}})_{if}|^2 \frac{1}{\hbar} [4\pi / (E_r + E_r^{\text{внутр}}) kT]^{1/2} \cdot A v_{i,m} \sum_{l', m'} |\langle \Phi_{i'}^l | \Phi_i^l \rangle|^2 \times \\ \times |\langle \chi_f^{m'} | \chi_i^m \rangle|^2 \cdot \exp \left\{ -[E_r + E_r^{\text{внутр}} + \Delta J + \sum (\hbar \omega_p^l l' - \hbar \omega_p^l l) + \right. \\ \left. + \sum_s (\hbar \omega_s^{f m'} - \hbar \omega_s^{i m})^2 / 4(E_r + E_r^{\text{внутр}}) kT \right\}, \quad (5.4)$$

где $(V_{\text{рв}})_{if}$ — электронный обменный интеграл; под χ_i, χ_f и ω_s^i, ω_s^f подразумеваются волновые функции и частоты колебаний только квантовых внутримолекулярных степеней сво-

боды; $E_r^{\text{внутр}}$ — энергия реорганизации классических внутри молекулярных степеней свободы. Полная вероятность в (5.4) складывается из суммы вероятностей переходов, связанных с переходом протона и квантовых внутримолекулярных степеней свободы с различных возбужденных начатых уровней (l, m) на различные возбужденные конечные (l', m') . Используя в качестве Φ и χ волновые функции гармонического осциллятора, нетрудно убедиться, что в соответствии с общими результатами гл. 3 в нормальной области ($|\Delta J| \ll E_r + E_r^{\text{внутр}}$) в случае переноса протона на расстояния $\Delta r \leq 1\text{А}$ основной вклад в сумму по l, l', m, m' дает член с $l=l'=m=m'=0$.

При переходе в безбарьерную ($\Delta J > E_r + E_r^{\text{внутр}}$) или в безактивационную область ($\Delta J < -(E_r + E_r^{\text{внутр}})$) (см. гл. 3) значительный вклад в сумму начинают давать члены с $l, m \neq 0$ или $l', m' \neq 0$. При этом энергия активации оказывается равной соответственно ΔJ и 0.

Полученные качественные выводы сохраняются и при более точном учете характера движения протона и внутримолекулярных степеней свободы.

5.2.2. Вероятность перехода в двойном адиабатическом приближении

Как следует из проведенного выше рассмотрения, переход протона от молекулы Az_1 к молекуле Bz_2 соответствует переходу системы с начального электронного термина $U_i(r, R, X, x, q)$ на конечный $U_f(r, R, X, x, q)$. Использование канальных электронных термов $U_i(r, R, X, x, q)$ и $U_f(r, R, X, x, q)$ для расчета вероятности перехода при немалых значениях электронного обменного интеграла (V_{if}) даже в рамках гармонического приближения сталкивается со значительными математическими трудностями. Для произвольного вида колебательного спектра при наличии перепутывания нормальных координат задача решена лишь при малых значениях электронных обменных интегралов (см. гл. 3). Квантовомеханический расчет \bar{W}_{if} при больших V_{if} до настоящего времени удалось выполнить только для случая, когда частоты колебаний и системы нормальных координат в начальном и конечном состояниях одинаковы, а колебательный спектр в целом удовлетворяет условию $\hbar\omega_k \ll kT$ (см. раздел 3.4). В процессах переноса протона есть по крайней мере одно колебание (валентное колебание протона $АН^{z_1+1}$ и $ВН^{z_2+1}$), не удовлетворяющее этому условию ($\hbar\omega_p^{i,f} \gg kT$). Кроме того, может возникнуть необходимость более точного учета характера колебаний протока, т. е. необходимость использовать негармонические потенциалы для описа-

ния потенциальной энергии протона (например, кривые Морзе). Поэтому, ниже излагается другой метод, основанный на применении двойного адиабатического приближения (см. раздел 4,2). При этом для простоты учитывается лишь валентное колебание протона (вдоль химических связей А—Н и В—Н) и считается, что внутримолекулярное колебательное состояние молекул Az_1 и Bz_2 в результате реакции существенно не изменяется.

Поскольку частоты колебаний протона $\omega_p^{i(f)}$ в молекулах $АН^{z_1+1}$ и $ВН^{z_2+1}$ значительно превышают частоты эффективных осцилляторов среды ω_k , для описания состояния протона в начальном и конечном каналах можно воспользоваться приближением Борна—Оппенгеймера с тем, чтобы отделить движение протона от остальной колебательной системы (двойное адиабатическое приближение). Это позволяет ввести электрон-протонные каналные термы $U_i^{ep}(q)$ и $U_f^{ep}(q)$ (рис. 22). Термы

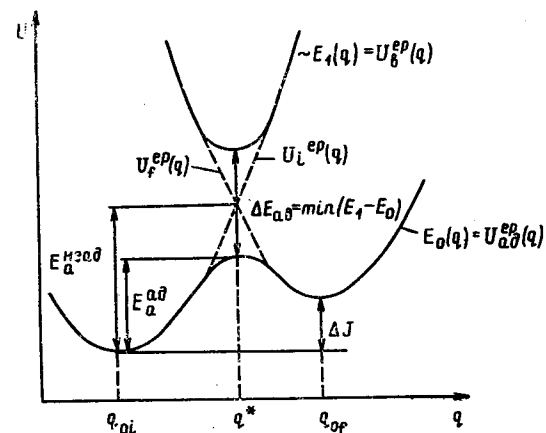


Рис. 22. Поверхности потенциальной энергии растворителя в реакции протонного переноса (электрон-протонные термы)

$U_i^{ep}(q)$ и $U_f^{ep}(q)$ описывают потенциальную энергию системы в каналах как функцию нормальных координат среды при фиксированных колебательных состояниях протона. Каждому колебательному состоянию протона отвечает свой электрон-протонный терм. Переход системы из начального состояния в конечное соответствует переходу между этими термами, который осуществляется благодаря наличию недиагональных матричных элементов V_{ep} представляющих обменный интеграл от энергии взаимодействия $V_{pв}$ как по электронным, так и по протонным начальной и конечной волновым функциям. При этом, как следует из полученных выше результатов, при не слишком больших (по модулю) значениях теплового эффекта ΔJ (нормальная область) для полностью неадиабатического

перехода можно ограничиться рассмотрением двух термов $U_i^{ep}(q)$ и $U_f^{ep}(q)$, отвечающих невозбужденным начальному и конечному колебательным состояниям протона (двухуровневое приближение) [8].

1. Полностью неадиабатический переход. Выражение для вероятности полностью неадиабатического перехода можно получить в рамках первого порядка теории возмущений по V_{ep} :

$$\bar{W}_{if} = (\omega_{эфф}/2\pi) \cdot \kappa_{ep} \cdot \exp(-E_a^{неад}/kT);$$

$$\kappa_{ep} = 2 |V_{ep}|^2 / (\hbar^2 \omega_{эфф}^2 kT \cdot E_r \cdot \pi^{-3})^{1/2} \equiv 2 |V_{ep}|^2 / V_{крит}^2, \quad (5.5)$$

где энергия активации $E_a^{неад}$ определяется седловой точкой на пересечении термов U_i^{ep} и U_f^{ep} (рис. 22), а $\omega_{эфф}$ — формулой (3.56). При этом условия полностью неадиабатического протекания процесса имеют вид:

$$2\pi |V_{if}|^2 / \hbar |v_p| \cdot |F_i^p - F_f^p| \ll 1, \quad \kappa_{ep} \equiv 2 |V_{ep}|^2 / V_{крит}^2 \ll 1, \quad (5.6)$$

где $F_i^p = \partial U_i(r, q^*) / \partial r$ и $F_f^p = \partial U_f(r, q^*) / \partial r$ — наклоны электронных термов $U_i(r, q^*)$ и $U_f(r, q^*)$ начального и конечного состояний для протона в точке их пересечения (при значений нормальных координат осцилляторов среды q_k , выступающих в качестве параметров, отвечающих седловой точке на пересечении электрон-протонных термов $U_i^{ep}(q^*) = U_f^{ep}(q^*)$ (рис. 22));

$v_p = \sqrt{2[U_i(0, q^*) - E_p] / 2M}$; E_p — энергия основного колебательного состояния протона в каналах реакции.

Первое условие в (5.6) означает, что электроны не успевают адиабатически подстраиваться под изменение состояния протона.* Второе условие означает, что электрон-протонная подсистема в целом не успевает адиабатически подстраиваться под изменение состояния среды. Результат (5.5) — (5.6) согласуется с соответствующим выражением (см. первый член суммы в (5.4)), полученным в первом порядке теории возмущений в гармоническом приближении, если учесть, что ввиду слабой зависимости электронного обменного интеграла V_{if} от координаты протона r его можно вынести из-под знака интеграла по r в электрон-протонном обменном интеграле V_{ep} (приближение Кондона):

$$V_{ep} = \langle \Phi_i | V_{if} | \Phi_f \rangle \approx V_{if} \langle \Phi_i | \Phi_f \rangle. \quad (5.7)$$

* Условие такого типа было впервые получено в [9] для одномерных линейных термов, где было показано, что соответствующий критерий имеет вид первого неравенства в формуле (5.6), в котором под $|v_p|$ для энергий выше точки пересечения термов следует понимать скорость классического движения по терму в точке пересечения термов, а при подбарьерном прохождении (энергия ниже точки пересечения термов) — модуль мнимой скорости в точке пересечения термов, отвечающий данной энергии системы.

Если в качестве волновых функций протона Φ_i, Φ_f использовать соответствующие квазиклассические волновые функции, то (5.7) можно аппроксимировать следующим выражением (см. также рис. 20).

$$|V_{ep}| \sim |V_{if}| \cdot \exp(-\sigma_{неад}/2), \quad (5.8)$$

где

$$\sigma_{неад} = \frac{2}{\hbar} \int_{-a}^0 dr \sqrt{2M[U_i(r, q^*) - E_p]} +$$

$$+ \frac{2}{\hbar} \int_0^b dr \sqrt{2M[U_f(r, q^*) - E_p]}, \quad (5.9)$$

а коэффициент пропорциональности зависит от формы термов $U_i(r, q^*)$ и $U_f(r, q^*)$.

Используя явный вид выражения для электронного обменного интеграла, V_{ep} можно переписать следующим образом:

$$V_{ep} = \langle \Phi_i \varphi_A^i \varphi_B^i | V_{pB} - (V_{pB})_{ii} | \varphi_A^f \varphi_B^f \Phi_f \rangle, \quad (5.8a)$$

где под V_{pB} подразумевается взаимодействие всех электронов и ядер молекулы АН (включая протон, совершающий переход) со всеми электронами и ядрами молекулы В, а $(V_{pB})_{ii}$ представляет взаимодействие V_{pB} , усредненное по начальному состоянию молекул АН и В:

$$(V_{pB})_{ii} = \langle \Phi_i \varphi_A^i \varphi_B^i | V_{pB} | \varphi_A^i \varphi_B^i \Phi_i \rangle. \quad (5.8b)$$

Величина $V_{pB} - (V_{pB})_{ii}$ представляет недиагональную часть взаимодействия между реагентами, приводящего к переходу протона от молекулы А к молекуле В. Аналогичный вид имеет взаимодействие, приводящее к обратной реакции: $V_{pA} - (V_{pA})_{ff}$. Следует отметить, что выражения для недиагональной части взаимодействия, приводящего к реакции типа (5.8a) — (5.8b), записанные для реакций протонного переноса, в двухуровневом приближении формально справедливы и для других типов реакций (в частности, для рассмотренных в гл. 4 реакций электронного переноса) с учетом того, что под V_{pB} следует понимать взаимодействие между реагирующими частицами, а под $\Phi_i \varphi_A^i \varphi_B^i$ и $\Phi_f \varphi_A^f \varphi_B^f$ — их волновые функции.

2. Частично неадиабатический переход. При большой величине электронного обменного интеграла может оказаться выполненным условие, обратное первому неравенству в (5.6), в то время как условие типа $\kappa_{ep} \ll 1$ все еще может иметь место. Этот случай соответствует тому, что электроны успевают адиабатически подстраиваться под изменение состояния протона, в то время как процесс в целом является неадиабатическим, так как протон не успевает

адиабатически подстроиться под изменение состояния среды вследствие малого перекрытия его волновых функций начального и конечного состояния.

Для нахождения вероятности перехода в этом случае удобно перейти к рассмотрению адиабатических электронных термов для протона, причем обычно (в нормальной области) можно ограничиться двухуровневым приближением, т. е. рассматривать лишь основной и первый возбужденный энергетические уровни $E_0(q)$ и $E_1(q)$ протона в нижней потенциальной яме $U_{ад}(r; q)$ (рис. 20). Термы $U_{ад}(r, q)$ и $U_{ад}^в(r, q)$ получаются в результате решения уравнения Шрёдингера $H^e\psi = U(r; q)\psi$ для электронов, причем в гамильтониан H^e включаются все взаимодействия (в том числе и взаимодействие между реагентами), т. е. H^e совпадает с точным гамильтонианом системы H , из которого исключена кинетическая энергия ядер.

Вследствие взаимодействия протона со средой конфигурация потенциальной ямы $U_{ад}(r; q)$ для протона зависит от нормальных координат растворителя q_k . При значениях q_k , близких к q_{k0}^i , минимум левой потенциальной ямы расположен существенно ниже минимума правой ямы (рис. 20), так что волновая функция $\Phi_0(r; q)$ основного состояния протона, являющаяся решением полного гамильтониана для ядер за вычетом кинетической энергии степеней свободы растворителя, отвечает локализации протона вблизи молекулы A_2 (рис. 20). При изменении нормальных координат q_k минимум левой ямы поднимается по отношению к минимуму правой ямы. При этом два нижних уровня энергии E_0 и E_1 в потенциальной яме $U_{ад}(r; q)$ сближаются, так что при $\{q_k = q_k^*\}$ разность $E_1 - E_0$ достигает минимума. Если рассмотреть два адиабатических электрон-протонных терма $U_{ад}^{ep}(q) \equiv E_0(q)$ и $U_{в}^{ep}(q) \equiv E_1(q)$, то минимальное расстояние между этими уровнями $\Delta E_{ад} = \min(E_1 - E_0)$ определяет величину расщепления электрон-протонных термов $U_{ад}^{ep}(q)$ и $U_{в}^{ep}(q)$ (рис. 22). При дальнейшем изменении нормальных координат q_k расстояние между уровнями E_0 и E_1 снова возрастает, а минимум правой ямы опускается ниже минимума левой ямы. При значениях координат q_k , близких к q_{k0}^i , волновая функция основного состояния протона $\Phi_0(r, q)$ отвечает локализации протона у молекулы B_2 . Таким образом, задача отыскания вероятности переноса протона сводится к отысканию вероятности того, что при прохождении системы через область вблизи точки $\{q_k^*\}$ она останется на нижнем адиабатическом электрон-протонном терме $U_{ад}^{ep}(q)$. Вероятность такого перехода существенно зависит от величины расщепления $\Delta E_{ад}$ адиабатических электрон-протонных термов $U_{ад}^{ep}(q)$ и $U_{в}^{ep}(q)$ [49, 55].

Если расщепление $\Delta E_{ад}$ мало, так что выполняется условие

$$\kappa_{ep}^{ад} \equiv 2\pi \left(\frac{\Delta E_{ад}}{2} \right)^2 / \hbar v_T \cdot |\tilde{F}_i - \tilde{F}_f| = \left(\frac{\Delta E_{ад}}{2} \right)^2 \cdot (\hbar^2 \omega_{эфф}^2 k T E_r / 4 \pi^3)^{-1/2} \ll 1, \quad (5.10)$$

то для вероятности перехода получаем

$$\bar{W}_{if} = \frac{\omega_{эфф}}{2\pi} \kappa_{ep}^{ад} \cdot \exp(-\tilde{E}_a^{неад} / kT). \quad (5.11)$$

Выражение (5.11) отличается от (5.5) заменой κ_{ep} на $\kappa_{ep}^{ад}$. Энергия активации $\tilde{E}_a^{неад}$ в этом случае определяется седловой точкой на пересечении электрон-протонных термов $\tilde{U}_i^{ep}(q)$ и $\tilde{U}_f^{ep}(q)$, которые вводятся согласно соотношениям

$$U_{ад,в}^{ep}(q) = \frac{1}{2} \{ [\tilde{U}_i^{ep} + \tilde{U}_f^{ep}] \pm \sqrt{(\tilde{U}_i^{ep} - \tilde{U}_f^{ep})^2 + (\Delta E_{ад})^2} \}, \quad (5.12)$$

где знак плюс перед корнем относится к терму $U_{в}^{ep}(q)$, а знак минус — к терму $U_{ад}^{ep}(q)$. Величины \tilde{F}_i и \tilde{F}_f представляют наклоны термов $\tilde{U}_i^{ep}(q)$ и $\tilde{U}_f^{ep}(q)$ в седловой точке на поверхности их пересечения $\tilde{F}_{i,f} = \partial \tilde{U}_{i,f}^{ep} / \partial q$.

Таким образом, для того чтобы переход был частично неадиабатическим, необходимо выполнение условия (5.10), а также условия

$$2\pi |V_{if}|^2 / \hbar v_p \cdot |F_i^p - F_f^p| > 1. \quad (5.13)$$

Для выполнения условия (5.10) необходимо, чтобы величина $\Delta E_{ад}$ была достаточно малой. Расщепление $\Delta E_{ад}$ может быть достаточно малым, несмотря на большую величину электронного обменного интеграла вследствие того, что вероятность туннельного просачивания протона из одной потенциальной ямы в другую мала. В квазиклассическом приближении $\Delta E_{ад}$ можно аппроксимировать выражением

$$\Delta E_{ад} \sim \hbar \omega_p \exp(-\sigma_{ад}/2); \quad \sigma_{ад} = \frac{2}{\hbar} \int_{-a}^a dr \sqrt{2M[U_{ад}(r; q^*) - E_0(q^*)]}, \quad (5.14)$$

где коэффициент пропорциональности зависит от формы адиабатического электронного терма для протона $U_{ад}(r; q)$. (Для простоты выражение для $\sigma_{ад}$ в (5.14) приведено для случая, когда в переходной конфигурации терм $U_{ад}(r; q^*)$ является симметричным).

3. Полностью адиабатический переход. Если расщепление является достаточно большим, так что выполняется условие, обратное (5.10),

$$\kappa_{ep}^{ад} > 1 \quad (5.15)$$

и условие (5.13), формула для вероятности перехода имеет вид

$$\bar{W}_{if} = \frac{\omega_{эфф}}{2\pi} \exp\{-E_a^{ад}/kT\}. \quad (5.16)$$

Это выражение отличается от (5.11) заменой трансмиссионного коэффициента $\kappa_{ер}^{ад}$, определяющего вероятность перестройки состояния протона при прохождении классической подсистемы через область пересечения термов $\bar{U}_i^{еп}(q)$ и $\bar{U}_f^{еп}(q)$, на единицу. Кроме того, энергия активации $E_a^{ад}$ теперь определяется седловой точкой на адиабатическом электрон-протонном терме $U_{ад}^{еп}(q)$ (рис. 22). В нормальной области выражение для $E_a^{ад}$ приближенно можно записать в виде

$$E_a^{ад} = \bar{E}_a^{неад} - \Delta E_{ад} \sqrt{|\bar{F}_i \cdot \bar{F}_f| / |\bar{F}_i - \bar{F}_f|}. \quad (5.17)$$

Следует отметить, что во всех приведенных выше выражениях под q можно понимать как нормальные координаты растворителя, так и координаты классических внутримолекулярных степеней свободы реагентов, изменяющих свое состояние в результате реакции. Конкретный вид выражений для энергии активации зависит от типа реакции и формы поверхностей потенциальной энергии классической подсистемы.

5.3. СООТНОШЕНИЕ БРЕНСТЕДА

Из самых общих выражений для вероятности перехода (см., например, (1.40) и (3.33)) видно, что минимальные энергии начального и конечного состояний J_i и J_f могут входить в окончательные формулы для вероятности перехода, а следовательно, и для константы скорости реакции явным образом только в комбинации $\Delta J = J_f - J_i$. Это обстоятельство служит основой, которая позволяет в принципе надеяться на существование корреляции между кинетическими параметрами реакции и ее термодинамическими характеристиками (свободная энергия, тепловой эффект реакции). Однако для теоретического обоснования такой корреляции для каждого класса реакций необходимо, прежде всего, установить, какие параметры системы должны оставаться постоянными при изменении термодинамических характеристик реакций в рамках определенных моделей (предположений). Поскольку изменение термодинамических характеристик гомогенных реакций осуществляется путем подбора ряда реагентов со сходными свойствами, при этом неизбежно происходит изменение и других параметров реагентов. Некоторые из этих параметров коррелируют с энергетической

характеристикой начального (J_i) или конечного (J_f) состояний (например, имеется эмпирическая связь между частотами валентных колебаний и энергиями диссоциации химической связей [56]). Другие не коррелируют непосредственно с J_i или J_f .

Для того чтобы выяснить условия, при которых должны наблюдаться какие-либо корреляции между кинетическими и термодинамическими величинами, стоит остановиться на том, каким образом входят различные параметры в выражение для константы скорости разных типов реакций.

Рассмотрим сначала класс реакций, в результате которых происходит лишь перенос протона (без изменения состояния внутримолекулярных степеней свободы реагентов и молекул среды в координационной сфере) и изменяется состояние диэлектрического континуума среды.

а. Для полностью неадиабатических реакций такого типа энергия активации $E_a^{неад}$ в нормальной области определяется формой поверхностей потенциальной энергии свободного растворителя (т. е. энергией реорганизации растворителя в результате перехода E_r^* и тепловым эффектом ΔJ):

$$E_a^{неад} = [E_r + \Delta J]^2 / 4E_r. \quad (5.18)$$

Форма потенциальных ям, в которых происходят колебания протона в реагентах и продуктах, влияет лишь на трансмиссионный коэффициент $\kappa_{ер}$ (5.6), а на энергию активации — косвенно посредством величины ΔJ . Величина трансмиссионного коэффициента существенно зависит от расстояния Δr , на которое происходит перескок протона.

Поскольку между E_r и ΔJ нет однозначной связи, одним из первых условий, при которых может наблюдаться корреляция между кинетическими и термодинамическими величинами в рассматриваемом круге реакций, является требование постоянства E_r . Далее, так как $\kappa_{ер}$ в общем случае может быть связана с J_i и J_f в отдельности, корреляции, вообще говоря, должны наблюдаться в рядах реакций с постоянным одним из реагентов. Корреляции в рядах с заменой обоих реагентов могут иметь место, если зависимостью $\kappa_{ер}$ от J_i и J_f можно пренебречь. В последнем случае, как следует из (5.18), существует корреляция как между ΔJ и энергией активации процесса $E_a^{неад}$, так и между ΔF и $\lg k$, поскольку энтропией реакции для рассматриваемого типа процессов можно пренебречь. При этом для бренстедовского коэффициента в нормальной области

* Напомним, что выражение (5.18), строго говоря, содержит также некоторую энтропийную часть вследствие зависимости диэлектрической проницаемости среды от температуры.

$$\alpha = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\Delta J}{E_r} \right) = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\Delta F}{E_r} + \frac{[E_f^{aq}(R_0) - E_i^{aq}(R_0)] - [E_f^{aq}(\infty) - E_i^{aq}(\infty)]}{E_r} + \frac{z_1(z_2 + 1)e^2}{R_0 E_r} - \frac{(z_1 + 1)z_2 e^2}{R_0 E_r} \right). \quad (5.19)$$

В безактивационной и безбарьерной областях α обращается, соответственно, в нуль и единицу.

б. В случае частично неадиабатического перехода остается в силе все сказанное выше относительно влияния формы потенциальной ямы для протона на трансмиссионный коэффициент. Что касается энергии активации, то в этом случае она, вообще говоря, косвенно зависит от характеристик химических связей протона с А и В, поскольку взаимодействие протона со средой несколько искажает форму поверхностей потенциальной энергии растворителя вблизи вершины барьера. Однако поскольку это изменение происходит в относительно небольшой области вблизи точки пересечения электрон-протонных термов, для определения α им, по-видимому, можно пренебречь и по-прежнему использовать выражение (5.19).

в. Наконец, в случае полностью адиабатических переходов трансмиссионный коэффициент равен единице и не зависит от ΔJ . Энергия активации отличается от $E_a^{\text{неад}}$ на величину $\delta E_a \sim \Delta E_{\text{ад}}/2$. Последняя, вообще говоря, зависит от J_i и J_f . Однако можно надеяться, что эта зависимость является весьма слабой, и, поскольку δE_a составляет лишь небольшую часть от энергии активации, использовать для брэнстедовского коэффициента α в нормальной области в качестве приближенного выражения формулу (5.19). Следует отметить, что во всех случаях предполагается постоянной величина $E_f^{aq}(R) - E_i^{aq}(\infty)$, определяющая вероятность сближения реагентов.

Для класса реакций, включающих, кроме переноса протона, изменение внутримолекулярного состояния реагентов, энергия активации, помимо члена, описываемого формулой типа (5.18), содержит величину \mathcal{E}_a , обусловленную вкладом классических внутримолекулярных степеней свободы в энергию активации (см. формулу (4.55)). Трансмиссионный коэффициент в случае неадиабатического перехода определяется также формой поверхностей потенциальной энергии для квантовых внутримолекулярных степеней свободы.

Поэтому для реакций такого типа требования, обеспечивающие существование корреляций между E_a и ΔJ и особенно между $\lg k$ и ΔF , являются значительно более жесткими, чем для рассмотренного выше класса реакций. Относительно корреляции между $\lg k$ и ΔF следует отметить, что для ее существования необходимо постоянство энтропийных факторов в ряду реакций. Это связано, в частности, с тем, что

энергия активации явным образом зависит от величины ΔJ , которая не совпадает со свободной энергией реакции

$$\Delta F = \Delta J(\infty) + [E_f^{aq}(R_0) - E_f^{aq}(\infty)] - [E_i^{aq}(R_0) - E_i^{aq}(\infty)] + \frac{z_1(z_2 + 1)e^2}{R_0} - \frac{(z_1 + 1)z_2 e^2}{R_0} + kT(N_r^f - N_r^i) - T\Delta S, \quad (5.20)$$

где $N_r^{i(f)}$ — число классических колебательных степеней свободы реагентов (продуктов), ΔS — изменение энтропии реагентов в результате реакции.

5.4. РЕАКЦИИ ПРОТОНИРОВАНИЯ И ИОНИЗАЦИИ В ВОДЕ

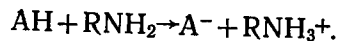
При экспериментальном изучении реакций с переносом протона было установлено [54], что между наблюдаемыми константами скоростей реакций k и константами равновесия процесса диссоциации соответствующих кислот $K_{\text{АН}}$ (или константами равновесия изучаемых реакций K) существует линейное соотношение типа (5.1), в котором α для реакционной серии является величиной постоянной и изменяется при переходе к другой серии, причем значения α для разных серий лежат в интервале между нулем и единицей [57]. Однако в ряде работ отмечалось, что коэффициент α может изменяться в этом интервале даже в пределах одной реакционной серии. Первая попытка объяснения предельных значений α , близких к нулю и единице, была сделана Эйгеном [58], который считал, что предельные значения α должны быть связаны с диффузионными ограничениями, соответственно, для прямой и обратной реакций. Такое объяснение вполне допустимо для быстрых реакций. Однако известны случаи изменения коэффициента α и для довольно медленных реакций, когда диффузионные ограничения отсутствуют [59]. В то же время, как было показано выше, изменение коэффициента α в пределах одной реакционной серии вытекает из результатов квантовомеханического расчета.

Ниже рассматриваются реакции, в которых происходит лишь перенос протона от одного реагента к другому без изменения классического или квантового характера движения по каким-либо степеням свободы. При этом предполагается, что изменение внутренней структуры реагентов и частот колебаний при таком переходе мало, так что им можно пренебречь. Для таких реакций зависимость α от ΔJ в нормальной области приближенно определяется формулой (5.19). Согласно (5.19), скорость изменения α при изменении ΔJ определяется величиной E_r . Ясно, что значительное изменение коэффициента α будет наблюдаться лишь в том случае,

если интервал изменения ΔJ не слишком мал по сравнению с E_r . При малых изменениях ΔJ коэффициент α будет постоянным и зависимость E_a от ΔJ будет линейной (линейное соотношение Бренстеда).

5.4.1. Протонирование аминов

Реакции протонирования аминов представляют процесс переноса протона от какой-либо кислоты АН к атому азота этих соединений, например,



Ниже рассматриваются реакции протонирования первичных, вторичных и третичных аминов, которые формально получаются из NH_3 путем замещения в нем соответствующего числа протонов определенными группами. Так, в случае метиламинов такими группами являются метильные: CH_3NH_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ и $(\text{CH}_3)_3\text{N}$. Кроме того, вводя различные заместители в эти группы, можно получать ряды первичных, вторичных и третичных аминов. Существенно, что реакционным центром во всех аминах является атом азота, в то время как остальные группы атомов в ходе реакции практически не затрагиваются. Хотя формально рассматриваемые амины отличаются друг от друга лишь заместителями, их свойства в отношении реакции присоединения протона могут оказаться весьма различными в зависимости от того, в каком месте находится заместитель. Наиболее сильное различие в свойствах можно ожидать, если заместитель находится непосредственно вблизи реакционного атома, поскольку это может приводить к значительному различию в распределении электронной плотности в исходном и замещенном соединениях. В то же время для аминов, не имеющих сопряженных связей, введение заместителя вдали от реакционного атома не должно существенно сказаться на перераспределении заряда в ходе реакции, т. е. на величине E_r .

Оценка E_r (без учета энергии кулоновского взаимодействия реагентов и продуктов) с использованием экспериментальных значений энергий активации и теплот реакций метиламинов и пиридина с нитроэтаном [61] проведена в [60]. Полученные величины E_r составляют порядка 80 ккал/моль. Оказалось, что значения E_r в реакции $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ с пиридином и с $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ заметно отличаются от значений E_r в реакции $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ с CH_3NH_2 . Такое различие в E_r для аминов разного типа, видимо, обусловлено тем, что группы NH_3 , замещающие водород, находятся непосредственно вблизи реакционного атома. Этим различием можно объяснить известный на примере других реакций экспериментальный факт, состоящий в том, что первичные, вторичные и третичные амины

не образуют единой реакционной серии. В то же время амины внутри одной группы должны обладать более сходными (в отношении реакций данного типа) свойствами, поскольку они различаются заместителями, расположенными вдали от реакционного атома. Поэтому можно ожидать, что величина E_r в пределах одной группы аминов остается постоянной, т. е. эти амины могут образовывать реакционную серию. Так как энтропия реакции и предэкспоненциальный множитель в уравнении для константы скорости реакции k в ряду одного типа аминов практически не изменяются, для них можно ожидать корреляцию как между $\lg k$ и ΔJ , так и между $\lg k$ и $pK \equiv -\lg K$ [58]. Проведенные оценки позволяют сделать вывод о большей реакционной способности третичных аминов по сравнению с первичными (в равных условиях).

5.4.2. Ионизация нитросоединений

Рассмотрим на примере реакций ионизации нитрометана, нитроэтана и 2-нитропропана в воде процессы, обратные по отношению к реакциям протонирования. Отрыв протона от указанных соединений сопровождается некоторым смещением электронной плотности с углерода на кислород. Однако происходящее при этом изменение геометрического строения молекул является незначительным [62] (и к тому же отвечает изменению состояния квантовых степеней свободы, поскольку внутримолекулярные колебания в этих соединениях являются высокочастотными), так что можно считать, что процесс активации в этих реакциях определяется реорганизацией молекул среды. Пользуясь известными экспериментальными данными для энергий активации, можно по формуле (5.18) оценить энергии реорганизации растворителя E_r в реакциях данного типа (табл. 1).

Таблица 1

Нитросоединение	E_a' ккал/моль	$-\Delta J$ ккал/моль	E_r ккал/моль	ΔE_r ккал/моль	Литература
CH_3NO_2	23,0	6,8	78,0	0,0	[63]
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$	23,0	1,7	87,5	9,5	[63]
$(\text{CH}_3)_2\text{CHNO}_2$	20,0	3,2	74,0	-4,0	[63]

Как видно из табл. 1, все три нитросоединения имеют разные значения E_r и не должны образовывать единую реакционную серию.

В тех случаях, когда нет экспериментальных данных непосредственно по энергиям активации, можно попытаться сопоставить с экспериментом теоретическую зависимость

константы скорости реакции от константы равновесия, определяемую приближенным соотношением

$$k = A \exp\{-[E_r + \ln K + \text{const}]^2 / 4E_r kT\} \quad (5.21)$$

(в предположении, что энтропия реакции ΔS и предэкспоненциальный множитель постоянны), используя одну из экспериментальных точек (для которой известны значения константы скорости реакции, энергия активации, ΔJ и $\ln K$) для определения параметров A и E_r , входящих в формулу (5.21). На рис. 23а,б изображены теоретические кривые $\lg k$ как функции $\lg K$ для реакций взаимодействия нитро-

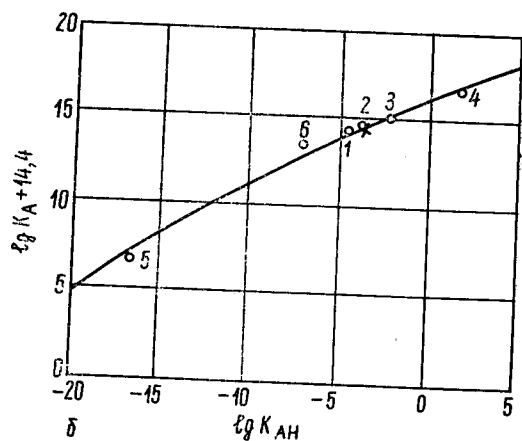
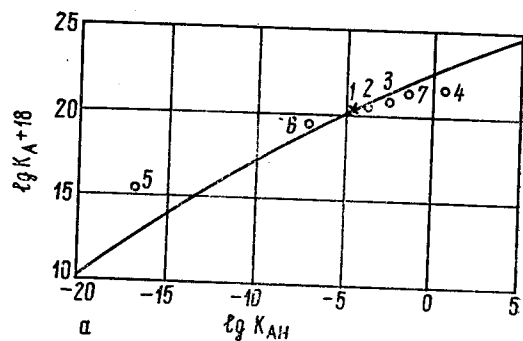
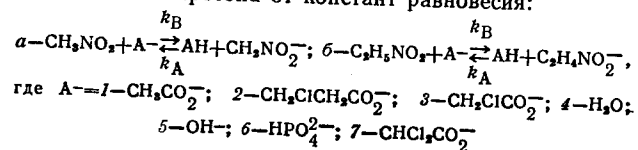


Рис. 23. Зависимость констант скоростей реакций переноса протона от констант равновесия:



метана и нитроэтана с рядом оснований. Крестиком отмечены точки, по которым определялись параметры, входящие в (5.21). Оценка величины E_r для реакций нитрометана дала значение $E_r \approx 80$ ккал/моль.

5.4.3. Ионизация кетонов

Лимитирующей стадией галоидирования кетонов в щелочной среде является разрыв связи С—Н. Энергию реорганизации среды E_r для таких процессов можно оценить, исследуя корреляции $\lg k - pK$. В табл. 2 приведены рассчитанные значения E_r , полученные из анализа корреляций $\lg k - pK$ для реакций различных дикетонов с одними и теми же карбоксилат-ионами.

Таблица 2

№	Кетон	$\Delta E_r = E_r N - E_{r1}$, ккал/моль	E_r , ккал/моль	Литература
1	$\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	0,0	55,5	[64]
2	$\text{CH}_3\text{COCHBrCOCH}_3$	0,5	55,0	[65]
3	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	-4,6	50,9	[65]
4	$\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$	-6,9	48,6	[65]
5	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$	-4,6	50,9	[65]
6	$(\text{CH}_2)_4\text{COCHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	-4,6	50,9	[66]

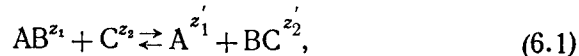
Одно значение E_r было вычислено из уравнения (5.21) для этил- α -метилацетоацетата, а для других соединений были найдены изменения E_r по отношению к данному дикетону. Как видно из табл. 2, замещение вблизи атома углерода, связанного с уходящим протоном, ведет к заметному увеличению E_r , т. е. к существенному перераспределению заряда. В случае, когда замещение происходит достаточно далеко от реакционного центра, соответствующие замещенные кетоны (кетоны 3—5 в табл. 2) будут образовывать одну реакционную серию, так как для них величина E_r должна быть примерно постоянной.

Глава 6

РЕАКЦИИ С ПЕРЕНОСОМ ТЯЖЕЛЫХ ЧАСТИЦ

В предыдущих разделах в основном рассматривались реакции, в которых реагенты обмениваются друг с другом относительно легкими частицами (электронами, протонами). При этом положение самих реагентов в результате реакции практически оставалось неизменным.

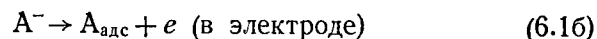
В общем случае в ходе химической реакции наряду с изменением состояния легких частиц происходит перегруппировка и тяжелых атомов. Типичными примерами реакций, в ходе которых изменяется координата тяжелой частицы, являются гомогенные реакции замещения



процессы диссоциации или образования молекул



электрохимические реакции, включающие стадию адсорбции атомов и молекул на электроде



и т. д. Все эти реакции, по существу, относятся к весьма общему классу химических процессов с перестройкой.

Процессы с перестройкой тяжелых частиц обладают рядом особенностей по сравнению с реакциями чисто электронного или протонного обмена. Поскольку в ходе реакции изменяется взаимное расположение частиц со сравнимыми массами, как правило, происходит перепутывание нормальных координат (см. ниже). Вследствие того, что частоты большинства валентных колебаний велики [67] ($\hbar\omega \gg kT$), в реакциях с образованием или разрывом валентных связей во многих случаях должно происходить изменение характера движения по различным степеням свободы (с квантового на

классический или наоборот). Наконец, электронные термы (поверхности потенциальной энергии) начального и конечного каналов реакции могут быть несимметричными относительно точки своего минимума вдоль координаты, описывающей положение тяжелой частицы. Последнее обусловлено тем, что при сближении реагентов, находящихся в реакционной области, на достаточно малое расстояние между ними возникает сильное отталкивание*, в то время как сопротивление движению реагентов в противоположном направлении, возникающее в результате их взаимодействия с молекулами растворителя, является значительно более слабым.

Вопросы изменения характера движения по различным степеням свободы и перепутывания нормальных координат в рамках гармонического приближения для общего случая рассматривались в гл. 3. Ниже полученные там результаты будут обобщены и применены для рассмотрения реакций типа (6.1). Кроме того, будет проведено качественное обсуждение вопроса о несимметричных термах [43].

6.1. ПЕРЕПУТЫВАНИЕ НОРМАЛЬНЫХ КООРДИНАТ И НЕСИММЕТРИЧНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ В РЕАКЦИЯХ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

6.1.1. Модель и общее качественное рассмотрение

Вопрос о перепутывании нормальных координат и о поведении различных степеней свободы в ходе процесса удобно исследовать на примере весьма распространенного класса гомогенных химических реакций — реакций замещения типа (6.1). Рассмотрим самую простую модель, когда наиболее «выгодная» ориентация реагентов отвечает тому, что все три частицы расположены на одной прямой (рис. 24а) и будем рассматривать движение частиц, находящихся в реакционной области, как одномерное движение вдоль этой прямой [43]. Учет колебаний частиц в поперечном направлении и рассмотрение других возможных ориентаций реагентов можно произвести аналогичным образом.

В рассматриваемой модели для описания состояния реагентов необходимо ввести, по меньшей мере, две координаты — одну для описания внутримолекулярных колебаний и одну для описания относительного движения реагентов как целого. В качестве этих координат в начальном состоянии удобно ввести расстояние $r_{AB} = r_A - r_B$ между частицами А и В в молекуле АВ и расстояние $R_{AB/C} = R_{AB} - r_C$ между центром масс

* Это отталкивание обусловлено не приводящей к реакции диагональной частью взаимодействия между реагентами как целого.

молекулы АВ (R_{AB}) и частицей С (r_C). Каждая из двух частиц молекулы АВ, таким образом, участвует в двух типах движений — колебательном и поступательном.* Удобство введения координат r_{AB} и $R_{AB/C}$ состоит в том, что во многих случаях колебательное внутримолекулярное движение можно отделить от поступательного движения молекулы как целого, воспользовавшись приближением Борна—Оппенгеймера, поскольку характерные времена для внутримолекулярных колебаний обычно значительно меньше, чем характерное время для поступательного движения. В этом случае координаты r_{AB} и $R_{AB/C}$ выступают в качестве нормальных координат, описывающих две как бы независимые степени свободы системы.

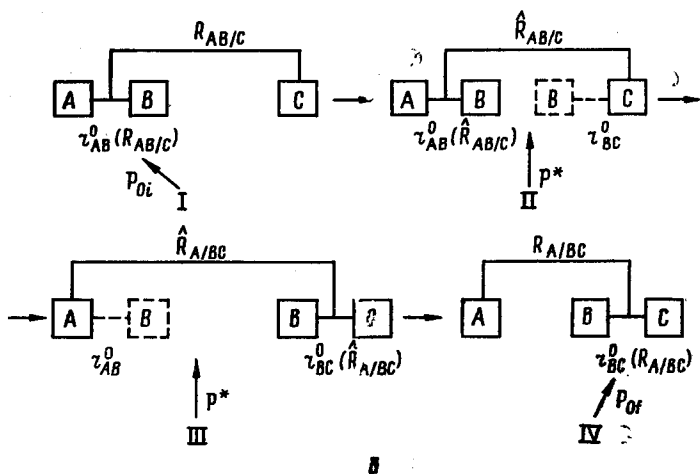
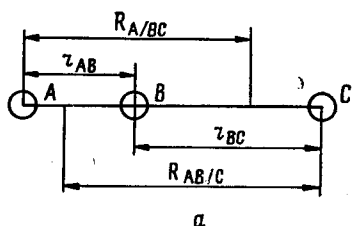


Рис. 24. Схема реакции замещения:

а — модель линейного комплекса; б — схема перехода

Исходя из таких же соображений, в конечном канале удобно в качестве координат ввести расстояние $r_{BC} = r_B - r_C$.

* В отличие от газовой фазы поступательное движение в жидкости имеет сложный диффузионный характер.

между частицами В и С в молекуле ВС и расстояние $R_{A/BC} = r_A - R_{BC}$ между частицей А и центром масс (R_{BC}) молекулы ВС. Таким образом, нормальные координаты, описывающие систему в начальном и конечном состояниях, различны. Они связаны друг с другом соотношениями:

$$r_{BC} = R_{AB/C} - \frac{m_A}{m_A + m_B} r_{AB}; \quad R_{A/BC} = \frac{m_C}{m_B + m_C} R_{AB/C} - \left(1 - \frac{m_C m_A}{(m_B + m_C)(m_B + m_A)}\right) r_{AB}, \quad (6.2)$$

где m_A , m_B и m_C — массы частиц А, В и С. Из (6.2) следует, что нормальная координата каждой степени свободы конечного состояния связана с нормальными координатами обеих степеней свободы начального состояния (т. е. имеет место перепутывание нормальных координат).

Так же как и для реакций протонного переноса, здесь можно рассматривать разные предельные случаи, поскольку в процессах такого типа изменяется состояние нескольких подсистем, характеризующихся различными скоростями движения (электроны, внутримолекулярные колебания, молекулы среды, положение реагентов как целого).

6.1.2. Полностью неадиабатический переход

В случае, когда электроны не успевают подстраиваться под изменение состояния ядер*, остается справедливым (с небольшими модификациями) все сказанное в гл. 5 относительно полностью неадиабатических реакций протонного переноса. И здесь для описания переходов такого типа удобно использовать понятие каналов реакции и канальных электронных термов U_i и U_f (пов-стей потенциальной энергии).

Потенциальная энергия реагентов в начальном состоянии U_i содержит два члена

$$U_i = U_{AB} + U_{AB/C}, \quad (6.3)$$

описывающих энергию взаимодействия между реагентами как целое $U_{AB/C}$ и потенциальную энергию химической связи А—В. Аналогичный вид имеет потенциальная энергия конечного состояния

$$U_f = U_{BC} + U_{A/BC}. \quad (6.3a)$$

Параметры внутримолекулярного движения (частоты колебаний и равновесные длины химических связей) могут зависеть от расстояния между реагентами (продуктами).

* Подразумевается переход из начального канала в конечный. Внутри каждого канала здесь, как и всюду выше, считается справедливым приближение Борна—Оппенгеймера.

Так же как и для реакций протонного переноса, здесь возможны переходные конфигурации двух типов. Переходные конфигурации первого типа соответствуют такому сближению реагентов, когда расстояния между частицами А и В и В и С равны равновесным значениям r_{AB}^0 ($R_{AB/C}^*$) и r_{BC}^0 ($R_{A/BC}^*$) длин химических связей А—В и В—С. Этот случай ничем не отличается от соответствующей переходной конфигурации (рис. 21а) в реакциях протонного переноса (см. раздел 5.1). Изменение электронного состояния молекул в переходной конфигурации такого типа не сопровождается изменением пространственного положения тяжелых частиц.

В переходной конфигурации второго типа (см. положение II на рис. 24б) расстояние между частицами В и С превосходит равновесную длину r_{BC}^0 химической связи В—С. В этой конфигурации происходит изменение как электронного состояния молекул, так и состояния тяжелых частиц, сопровождающееся изменением их положения в пространстве (рис. 24б, III). При этом в отличие от реакций протонного переноса, для которых переход от конфигурации II к III (рис. 21б) соответствовал перескоку протона от молекулы А к молекуле В при практически неизменном положении самих молекул А и В, в реакциях с переносом частиц сравнимой массы переход от конфигурации II к III (рис. 24б) связан не просто с перескоком частицы В из равновесного положения в молекуле АВ в равновесное положение в молекуле ВС, а сопровождается изменением пространственного положения всех трех частиц А, В и С (при неизменном положении их общего центра масс). В случае реакций протонного переноса конфигурации II и III отвечали одинаковому расстоянию между реагентами, равному расстоянию их наибольшего сближения классическим образом. Для реакций рассматриваемого типа конфигурация II также отвечает расстоянию наибольшего сближения реагентов классическим образом $\hat{R}_{AB/C}$, т. е. минимальному расстоянию $R_{AB/C}$. Однако после перехода в конфигурацию III расстояние $R_{AB/C}$ изменяется, так что конфигурация III уже не соответствует наибольшему сближению исходных частиц АВ и С и требует уточнения. Из качественных соображений (подтверждаемых расчетом) ясно, что конфигурация III должна соответствовать расстоянию наибольшего возможного сближения классическим образом $\hat{R}_{A/BC}$ продуктов реакции А и ВС, поскольку из всех возможных конфигураций такая конфигурация обеспечивает наименьшую величину фактора тунnelирования. Переход от II к III на языке электронных термов начального U_i и конечного U_f каналов означает подбарьерный переход из точки $(\hat{R}_{AB/C}, r_{AB}^0)$ в точку $(\hat{R}_{A/BC}, r_{BC}^0)$ (рис. 25). Этот подбарьерный переход может происходить по различным траекториям (рис. 25)

и с точки зрения движения реагентов как целого могут быть траектории двух типов: 1) классическая (см. траекторию *a* на рис. 25) и 2) квантовая. Первый случай может иметь место, когда уже в области классического движения реагентов отталкивание между ними является достаточно сильным. Это приводит к тому, что реагенты не проникают в классически

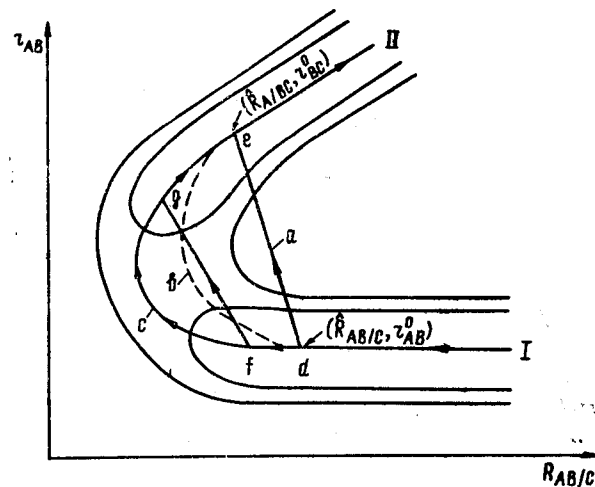


Рис. 25. Схема перехода на поверхности потенциальной энергии

недоступную область. Второй случай (траектория *b* на рис. 25) может иметь место, когда отталкивание между реагентами в области их классического движения является не слишком сильным, но точки, в которых происходит резкое возрастание потенциалов $U_{AB/C}$ и $U_{A/BC}$, отвечают такому расстоянию между реагентами, что расстояния между частицами А и В и В и С значительно превышают значения равновесных длин химических связей А—В и В—С. В этом случае минимальному фактору тунnelирования может отвечать траектория, содержащая участки подбарьерного движения реагентов как целого (*df* и *ge* на рис. 25).

6.1.3. Частично-адиабатический переход

Если электроны успевают адиабатически подстраиваться под изменение состояния тяжелых частиц, то процесс в целом может быть как частично, так и полностью адиабатическим. Для описания таких переходов удобно пользоваться адиабатическими электронными термами, т. е. поверхностью потенциальной энергии, построенной с учетом всех взаимодействий между реагентами (как диагональных, так и недиагональных).

Схематически на рис. 25 показаны линии постоянной энергии в плоскостях ($r_{AB}, R_{AB/C}$) и ($r_{BC}, R_{A/BC}$) при фиксированном значении координат q_x .

Поскольку в классической механике переход из области I (рис. 25), отвечающей исходным реагентам, в область II (продукты) происходил бы по криволинейной траектории вблизи линии c , отвечающей минимальной потенциальной энергии, с небольшим смещением от последней в сторону большего радиуса из-за искривленности траектории, для описания перехода в квантовой механике также удобно ввести криволинейные координаты. Как будет видно из дальнейшего, для одного из случаев полностью адиабатического перехода в качестве одной из координат удобно выбрать расстояние l вдоль траектории c , поскольку в этом случае эта траектория совпадает с траекторией перехода из начального состояния в конечное. Однако в общем случае траектория перехода не совпадает с c . Несмотря на это, рассмотрение удобно начать с такого выбора координат.*

Частично адиабатический переход возможен только в том случае, если классическое движение вдоль координаты l возможно не на всей траектории c , и имеется участок de , на котором движение является существенно квантовомеханическим (рис. 25), т. е. возможны эффекты подбарьерного прохождения. В этом случае система будет двигаться классическим образом по координате l до точки d и формально переходная конфигурация не будет отличаться от изображенной на рис. 24б (II). Следует отметить, что понятие переходной конфигурации относится лишь к частицам, совершающим классическое движение. Поэтому говорить о переходной конфигурации в области, где система совершает квантовый подбарьерный переход (de на рис. 25), не имеет смысла. Иногда этот термин используется для обозначения области пространства, отвечающей наибольшему перекрытию волновых функций начального и конечного состояний независимо от того, является движение квантовым или классическим. Однако такое определение переходной конфигурации является условным, и обычный смысл этому понятию можно придавать только для классических степеней свободы системы.

В рассматриваемых реакциях области классического движения в начальном и конечном состояниях, вообще говоря, не совпадают, поэтому следует различать две переходные конфигурации: отвечающую точке d , в которой система нахо-

* Такие криволинейные координаты были использованы в [68] при рассмотрении газозафазных реакций. Отличие рассматриваемых жидкофазных реакций от реакций в газовой фазе состоит в том, что здесь в качестве дополнительных координат выступают нормальные координаты среды q_x .

дится непосредственно перед квантовым переходом, и отвечающую точке e , в которую система попадает сразу после квантового перехода (рис. 25). Из качественных соображений можно ожидать, что переход из точки d в точку e не обязательно будет происходить вдоль траектории c , поскольку такой путь может приводить к слишком малой (по сравнению с другими путями) вероятности подбарьерного прохождения. Переход будет происходить по такой (эффективной) траектории b (в общем случае не совпадающей с c), которая отвечает наименьшему фактору туннелирования $\sigma_{ад}$. Таким образом, в том случае, когда вдоль координаты l классическое движение возможно не на всей траектории c , в качестве криволинейных координат можно выбрать две ортогональных координаты, одна из которых $l_{эфф}$ отвечает движению по траектории b .

Следует отметить, что в принципе возможны различные случаи в зависимости от того, успевае ли растворитель адиабатически подстраиваться под движение реагентов или, наоборот, реагенты адиабатически следуют за движением частиц растворителя. В первом случае форма поверхности потенциальной энергии будет определяться статическими свойствами растворителя, во втором она будет зависеть от значений нормальных координат среды в каждый момент времени. В связи с этим возможны два типа полностью адиабатических переходов.

6.1.4. Полностью адиабатический переход

Первый тип полностью адиабатического перехода отвечает случаю, когда классическое движение по координате l возможно не на всей траектории c и реагенты являются более быстрой подсистемой, чем среда. Тогда если переходная конфигурация существует достаточно долго, система может с вероятностью, равной единице, совершить подбарьерный переход по траектории b .

Второй тип полностью адиабатического перехода отвечает случаю классического движения по траектории c через седловую точку на полной поверхности электронного терма. При таком движении происходит сближение реагентов, в ходе которого изменяются классическим образом длины химических связей в реагентах. Электронная подсистема при этом адиабатически подстраивается под движение ядер.

≠6.1.5. Схема расчета

Расчет вероятности полностью неадиабатического перехода может быть проведен, исходя из формулы первого порядка теории возмущений типа (1.57а) и (3.33) [43, 48]:

$$\begin{aligned} \bar{W}_{ij} = & \frac{1}{h} |V_{ij}|^2 \cdot \beta \cdot Z^{-1} \cdot \frac{1}{i} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} d\theta \int dr_{AB} d\tilde{r}_{AB} D^{-1} \sum_n \psi_n^i(r_{AB}; R_{AB/C}) \times \\ & \times \psi_n^i(\tilde{r}_{AB}; \tilde{R}_{AB/C}) \sum_v e^{-\beta(1-\theta)E_{v,n}} \Phi_{v,n}^i(\tilde{R}_{AB/C}) \times \\ & \times \Phi_{v,n}^i(\tilde{R}_{AB/C}) \sum_{n'} \psi_{n'}^i(r_{BC}; R_{A/BC}) \times \\ & \times \psi_{n'}^i(\tilde{r}_{BC}; \tilde{R}_{A/BC}) \sum_{v'} e^{-\beta\theta E_{v',n'}} \Phi_{v',n'}^i(R_{A/BC}) \Phi_{v',n'}^i(\tilde{R}_{A/BC}) \times \\ & \times \left\{ e^{-\beta\theta\Delta J} \int \prod_x dq_x d\tilde{q}_x \sum_{m_x, m'_x} e^{-\beta(1-\theta)\sum_x \hbar\omega_x m_x} e^{-\beta\theta\sum_x \hbar\omega_x m'_x} \times \right. \\ & \left. \times \chi_{m_x}^i(q_x) \chi_{m_x}^i(\tilde{q}_x) \chi_{m'_x}^i(q_x) \chi_{m'_x}^i(\tilde{q}_x) \right\}, \quad (6.4) \end{aligned}$$

где Φ и ψ — волновые функции, описывающие, соответственно, движение реагентов и продуктов как целого и внутримолекулярные колебания в них; $E_{v,n}$ и $E_{v',n'}$ — энергии возбуждения системы в начальном и конечном состояниях*; χ^i, χ^f — волновые функции эффективных осцилляторов среды; Z — статистическая сумма, D — якобиан перехода от переменных $R_{AB/C}, r_{AB}$ к $R_{A/BC}, r_{BC}$. Преобразуя выражение в фигурных скобках, как в гл. 3, и сделав замену переменных

$$\begin{aligned} R_i = & \frac{1}{2} (R_{AB/C} + \tilde{R}_{AB/C}); \quad S_i = R_{AB/C} - \tilde{R}_{AB/C}; \\ r_i = & \frac{1}{2} (r_{AB} + \tilde{r}_{AB}); \quad Q_i = r_{AB} - \tilde{r}_{AB}, \quad (6.5) \end{aligned}$$

формулу (6.4) можно преобразовать к виду

$$\begin{aligned} \bar{W}_{ij} = & \frac{1}{i} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} \tilde{\varphi}(\theta) g_{ij}(\theta) d\theta \int dR_i dr_i dS_i dQ_i \prod_x d\xi_x \times \\ & \times \sum_n \psi_n^i\left(r_i + \frac{Q_i}{2}; R_i + \frac{S_i}{2}\right) \psi_n^i\left(r_i - \frac{Q_i}{2}; R_i - \frac{S_i}{2}\right) \mathcal{F}_{i,n}(\theta; R_i; S_i) \times \\ & \times \sum_{n'} \psi_{n'}^f\left(r_f + \frac{Q_f}{2}; R_f + \frac{S_f}{2}\right) \psi_{n'}^f\left(r_f - \frac{Q_f}{2}; R_f - \frac{S_f}{2}\right) \times \\ & \times \mathcal{F}_{f,n'}(\theta; R_f; S_f) \exp H_{ij}(\Delta J, \theta, \xi_x), \quad (6.6) \end{aligned}$$

где

* В формуле (6.4) использовано приближение Борна—Оппенгеймера для разделения относительного движения реагентов как целого и внутримолекулярных колебаний.

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{i,n}(\theta; R_i; S_i) = & \sum_v e^{-\beta(1-\theta)E_{v,n}} \Phi_{v,n}^i\left(R_i + \frac{S_i}{2}\right) \times \\ & \times \Phi_{v,n}^i\left(R_i - \frac{S_i}{2}\right) / \sum_v e^{-\beta(1-\theta)E_{v,n}}; \\ \mathcal{F}_{f,n'}(\theta; R_f; S_f) = & \sum_{v'} e^{-\beta\theta E_{v',n'}} \Phi_{v',n'}^f\left(R_f + \frac{S_f}{2}\right) \times \\ & \times \Phi_{v',n'}^f\left(R_f - \frac{S_f}{2}\right) / \sum_{v'} e^{-\beta\theta E_{v',n'}}; \quad (6.6a) \\ \tilde{\varphi}(\theta) = & D^{-1} Z^{-1}(\beta) Z_n^f(\beta(1-\theta)) Z_{n'}^f(\beta\theta). \end{aligned}$$

Здесь $Z(\beta)$ — статистическая сумма реагентов начального состояния; $Z_n^i(\beta(1-\theta))$ и $Z_{n'}^f(\beta\theta)$ — частичные статистические суммы (при фиксированных n и n') реагентов в начальном и конечном состояниях, вычисленные при температурах соответственно $T/(1-\theta)$ и T/θ . Функции $g_{ij}(\theta)$ и $H_{ij}(\Delta J; \theta; \xi_x)$ определяются формулами (3.35) — (3.36). Переменные r_f, R_f, S_f и Q_f определяются аналогично (6.5) и связаны с r_i, R_i, S_i и Q_i линейными соотношениями

$$\begin{aligned} r_f = & R_i - \frac{m_A}{m_A + m_B} r_i; \\ R_f = & \frac{m_C}{m_B + m_C} R_i - \left(1 - \frac{m_C m_A}{(m_B + m_C)(m_B + m_A)}\right) r_i; \quad (6.7) \\ Q_f = & S_i - \frac{m_A}{m_A + m_B} Q_i; \\ S_f = & \frac{m_C}{m_B + m_C} S_i - \left(1 - \frac{m_C m_A}{(m_B + m_C)(m_B + m_A)}\right) Q_i. \end{aligned}$$

Величины $\mathcal{F}_{i,n}(\theta, R_i, S_i)$ и $\mathcal{F}_{f,n'}(\theta, R_f, S_f)$ представляют недиагональные элементы матрицы плотности в координатном представлении для реагентов и продуктов как целого при фиксированном их внутримолекулярном колебательном состоянии (n и n'). При вычислении интегралов по Q_i и S_i в (6.6) воспользуемся тем, что подынтегральная функция имеет острый максимум при $Q_i = Q_f = S_i = S_f = 0$. Тогда приближенно получим

$$\begin{aligned} \bar{W}_{ij} \approx & \frac{1}{i} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} d\theta \int dR_i dr_i \prod_x d\xi_x \tilde{g}_{ij}(\theta; R_i; R_f) \times \\ & \times \left\{ \sum_n |\psi_n^i(r_i; R_i)|^2 f_{AB/C,n}(\beta(1-\theta), R_i) \times \right. \\ & \left. \times \sum_{n'} |\psi_{n'}^f(r_f; R_f)|^2 f_{A/BC,n'}(\beta\theta, R_f) \exp H_{ij}(\Delta J, \theta, \xi_x) \right\}, \quad (6.8) \end{aligned}$$

где посредством $\tilde{g}_{if}(\theta)$ обозначены все множители, слабо зависящие от θ , R_i, R_f, r_i, r_f . Функции

$$f_{AB/C,n}(\beta(1-\theta); R_i) \equiv \mathcal{F}_i(\theta, R_i, 0)$$

и

$$f_{A/BC,n'}(\beta\theta; R_f) \equiv \mathcal{F}_{f,n'}(\theta, R_f, 0)$$

представляют диагональные элементы матриц плотности, описывающих движение реагентов и продуктов как целого, т. е. определяют распределение реагентов и продуктов по координатам при фиксированном внутримолекулярном колебательном состоянии при температурах $T/(1-\theta)$ и T/θ . Во многих случаях интеграл в (6.8) можно вычислять методом перевала. Тогда выражение для вероятности перехода принимает вид

$$\bar{W}_{if} = \bar{A} \sum_n |\psi_n^i(r_i^*; R_i^*)|^2 f_{AB/C,n}(\beta(1-\theta^*); R_i^*) \sum_{n'} |\psi_{n'}^f(r_f^*; R_f^*)|^2 \times \\ \times f_{A/BC,n'}(\beta\theta^*; R_f^*) \exp H_{if}(\Delta J, \theta^*, \xi_n^*), \quad (6.9)$$

где посредством \bar{A} обозначены все постоянные предэкспоненциальные множители и значения медленно изменяющихся функций в точке перевала $\{\theta^*, \xi_n^*, R_i^*, r_i^*\}$. Точка перевала определяется условием равенства нулю логарифмической производной от выражения в фигурных скобках в (6.8). Дальнейшее упрощение выражения (6.9) зависит от вида функций $f_{AB/C,n}$ и $f_{A/BC,n'}$ в окрестности перевальной точки и от характера зависимости параметров внутримолекулярных колебаний от R_i и R_f .

В том случае, когда можно пренебречь зависимостью колебательного спектра молекул АВ и ВС от расстояния между реагентами R_i и R_f в окрестности перевальной точки, выражение (6.9) для \bar{W}_{if} удастся записать в симметричной форме. В этом случае зависимость $f_{AB/C,n}$ и $f_{A/BC,n'}$ от n и n' имеет простой вид:

$$f_{AB/C,n} = f_{AB/C,0} \cdot \exp[-\beta(1-\theta)\epsilon_n]; \\ f_{A/BC,n'} = f_{A/BC,0} \cdot \exp(-\beta\theta\epsilon_{n'}), \quad (6.10)$$

где ϵ_n и $\epsilon_{n'}$ — энергии возбуждения внутримолекулярных колебаний в АВ и ВС. Тогда, учитывая, что

$$f_{AB}(\beta(1-\theta); r_i, R_i) \equiv \frac{\sum_n |\psi_n^i|^2 \cdot e^{-\beta(1-\theta)\epsilon_n}}{\sum_n e^{-\beta(1-\theta)\epsilon_n}}$$

и

$$f_{BC}(\beta\theta; r_f, R_f) \equiv \frac{\sum_{n'} e^{-\beta\theta\epsilon_{n'}} \cdot |\psi_{n'}^f|^2}{\sum_{n'} e^{-\beta\theta\epsilon_{n'}}}, \quad (6.11)$$

представляют функции распределения по координатам для внутримолекулярных колебаний,

$$\bar{W}_{if} = A f_{AB}(\beta(1-\theta^*); r_i^*, R_i^*) f_{AB/C,0}(\beta(1-\theta^*); R_i^*) \times \\ \times f_{BC}(\beta\theta^*; r_f^*, R_f^*) f_{A/BC,0}(\beta\theta^*; R_f^*) \exp H_{if}(\Delta J, \theta^*, \xi_n^*). \quad (6.12)$$

Последнюю экспоненту в (6.12) также можно выразить через произведение функций распределения для координат осцилляторов среды. Таким образом, в этом случае вероятность перехода представляется в виде произведения функций распределения всей системы по координатам в начальном и конечном состояниях, вычисленных при эффективных температурах $T_{эфф}^i = T/(1-\theta^*)$ и $T_{эфф}^f = T/\theta^*$. Непосредственным дифференцированием нетрудно показать, что величина θ^* совпадает с введенным ранее коэффициентом α при любом виде функций $f_{AB/C,n}$ и $f_{A/BC,n'}$ и при любом характере зависимости колебательного спектра от R_i и R_f при условии, что для вычисления интегралов в (6.8) можно использовать метод перевала. Конкретный вид выражения (6.12) и форма переходной конфигурации зависят от вида функций распределения f .

Если для описания внутримолекулярных колебаний ограничиться гармоническим приближением, то для функции распределения имеет место формула (1.52). Таким образом, если $\beta\hbar\omega_{AB}(1-\theta^*) \gg 1$ и $\beta\hbar\omega_{BC}\theta^* \gg 1$, то f_{AB} и f_{BC} можно аппроксимировать выражениями

$$f_{AB} \sim \exp\left[-\frac{\mu_{AB}\omega_{AB}}{\hbar}(r_i - r_{AB}^0(R_i))^2\right]; \\ f_{BC} \sim \exp\left[-\frac{\mu_{BC}\omega_{BC}}{\hbar}(r_f - r_{BC}^0(R_f))^2\right], \quad (6.13)$$

где μ_{AB} и μ_{BC} — приведенные массы молекул АВ и ВС, $r_{AB}^0(R_i)$ и $r_{BC}^0(R_f)$ — равновесные длины химических связей А—В и В—С при данном расстоянии между реагентами (R_i) и продуктами (R_f). Выражения (6.13) отвечают квантовому характеру поведения колебательных степеней свободы в ходе реакции.

Классическое или квантовое поведение степеней свободы, отвечающих относительному движению реагентов и продуктов как целого, определяется тем, какой вид имеют выражения для функций распределения $f_{AB/C}$ и $f_{A/BC}$ в окрестности точки перевала. Если в точках R_i^* и R_f^* для $f_{AB/C}$ и $f_{A/BC}$ можно пользоваться классическими формулами

$$f_{AB/C} \sim e^{-\beta(1-\theta)U_{AB/C}(R_i)}; \quad f_{A/BC} \sim e^{-\beta\theta U_{A/BC}(R_f)}, \quad (6.14)$$

то поведение этих степеней свободы в ходе реакции является классическим. В противном случае необходимо учитывать

квантовые эффекты, связанные с возможностью проникновения частиц в классически недоступную область.

Вид функций $f_{AB/C}$ и $f_{A/BC}$ зависит от формы потенциалов $U_{AB/C}(R_i)$ и $U_{A/BC}(R_f)$, описывающих взаимодействие между реагентами и продуктами. Качественно поведение этих потенциалов имеет следующий вид. На малых расстояниях между реагентами (продуктами), т. е. когда $R_i(R_f)$ становится меньше некоторой величины $R_{oi}(R_{of})$, между ними возникает отталкивание, которое возрастает с уменьшением $R_i(R_f)$. При увеличении $R_i(R_f)$ в область $R_i > R_{oi}(R_f > R_{of})$ потенциальная энергия также может возрасти вследствие взаимодействия реагентов (продуктов) с молекулами растворителя и притяжения между реагирующими частицами на больших расстояниях. Таким образом, точка $R_{oi}(R_{of})$ отвечает минимуму потенциала $U_{AB/C}(U_{A/BC})$. Однако поскольку взаимодействие реагентов (продуктов) в области $R_i > R_{oi}(R > R_{of})$ является более слабым, чем отталкивание при $R_i < R_{oi}(R_f < R_{of})$, форма потенциала $U_{AB/C}(U_{A/BC})$ в общем случае является несимметричной относительно точки минимума $R_{oi}(R_{of})$. Основную роль в реакции играет та ветвь потенциала, которая отвечает взаимодействию частиц на малых расстояниях $R_i < R_{oi}$ и $R_f < R_{of}$.

1. Классический случай. Если на малых расстояниях, включая точку перевала, $R_{oi} \geq R_i \geq R_i^*$ и $R_{of} \geq R_f \geq R_f^*$ выполняются условия

$$\beta(1-\theta^*) \left[\frac{\hbar^2}{\mu_{AB/C}} F_i^2(R_i) \right]^{1/3} \ll 1; \quad \beta\theta^* \left[\frac{\hbar^2}{\mu_{A/BC}} F_f^2(R_f) \right]^{1/3} \ll 1, \quad (6.15)$$

где $F_i(R_i) \equiv dU_{AB/C}(R_i)/dR_i$; $F_f(R_f) \equiv dU_{A/BC}(R_f)/dR_f$; $\mu_{AB/C}$ и $\mu_{A/BC}$ — приведенные массы, то для $f_{AB/C}$ и $f_{A/BC}$ можно пользоваться выражениями (6.14).

Уравнения на точку перевала в этом случае имеют вид

$$\begin{aligned} \Delta J = & U_{AB/C}(R_i) - U_{A/BC}(R_f) + \\ & + \sum_x \left\{ \frac{1}{2} \hbar \omega_x (\xi_x - \xi_{xoi})^2 - \frac{1}{2} \hbar \omega_x (\xi_x - \xi_{xof})^2 \right\} \\ & (1-\theta)(\xi_x - \xi_{xoi}) + \theta(\xi_x - \xi_{xof}) = 0; \\ \beta(1-\theta) & \frac{dU_{AB/C}(R_i)}{dR_i} + \beta\theta \frac{dU_{A/BC}(R_f)}{dR_f} \cdot \frac{m_C}{m_B + m_C} + \\ & + \frac{2\mu_{BC}\omega_{BC}}{\hbar} (r_f - r_{BC}^0(R_f)) \left[1 - \frac{dr_{BC}^0}{dR_f} \cdot \frac{m_C}{m_B + m_C} \right] - \\ & - \frac{2\mu_{AB}\omega_{AB}}{\hbar} (r_i - r_{AB}^0(R_i)) \cdot \frac{dr_{AB}^0}{dR_i} = 0; \end{aligned} \quad (6.16)$$

$$\begin{aligned} \beta(1-\theta) \frac{dU_{AB/C}(R_i)}{dR_i} \cdot \frac{m_A}{m_A + m_B} + \beta\theta \frac{dU_{A/BC}(R_f)}{dR_f} + \\ + \frac{2\mu_{AB}\omega_{AB}}{\hbar} (r_i - r_{AB}^0(R_i)) \left[1 - \frac{dr_{AB}^0}{dR_i} \cdot \frac{m_A}{m_A + m_B} \right] - \\ - \frac{2\mu_{BC}\omega_{BC}}{\hbar} (r_f - r_{BC}^0(R_f)) \cdot \frac{dr_{BC}^0}{dR_f} = 0. \end{aligned}$$

Здесь первое уравнение определяет поверхность пересечения начальной и конечной поверхностей потенциальной энергии классических степеней свободы; второе уравнение определяет значения нормальных координат, описывающих среду, а два последних — взаимное расположение частиц, составляющих реагенты и продукты, в переходной конфигурации.

Используя уравнения (6.16), выражение (6.12) для вероятности перехода можно преобразовать к виду

$$\begin{aligned} \bar{W}_{ij} = & B \exp[-\beta E_a - \sigma]; \\ E_a = & U_{AB/C}(R_i^*) + [E_f + \Delta J + U_{A/BC}(R_f^*) - U_{AB/C}(R_i^*)]^2 / 4E_f; \\ \sigma = & \frac{\mu_{AB}\omega_{AB}}{\hbar} (r_i^* - r_{AB}^0(R_i^*))^2 + \frac{\mu_{BC}\omega_{BC}}{\hbar} (r_f^* - r_{BC}^0(R_f^*))^2. \end{aligned} \quad (6.17)$$

Если, помимо (6.15), выполняются условия

$$\begin{aligned} \beta(1-\theta^*) \left| \frac{dU_{AB/C}}{dR_i} \right| \cdot \frac{m_A}{m_A + m_B}, \quad \beta\theta^* \left| \frac{dU_{A/BC}}{dR_f} \right| \ll \frac{2\mu_{AB}\omega_{AB}r_{AB}^0}{\hbar}; \\ \beta(1-\theta^*) \left| \frac{dU_{AB/C}}{dR_i} \right|, \quad \beta\theta^* \left| \frac{dU_{A/BC}}{dR_f} \right| \cdot \frac{m_C}{m_C + m_B} \ll \frac{2\mu_{BC}\omega_{BC}r_{BC}^0}{\hbar}, \end{aligned} \quad (6.17a)$$

а зависимость r_{AB}^0 и r_{BC}^0 от R_i и R_f является не слишком сильной, так что

$$\left[1 - \frac{dr_{AB}^0}{dR_i} \cdot \frac{m_A}{m_A + m_B} \right] \cdot \left[1 - \frac{dr_{BC}^0}{dR_f} \cdot \frac{m_C}{m_C + m_B} \right] - \frac{dr_{AB}^0}{dR_i} \cdot \frac{dr_{BC}^0}{dR_f} \neq 0,$$

то решение последней пары уравнений в (6.16) имеет вид

$$\begin{aligned} r_i^* \approx & r_{AB}^0(R_i^*); \quad r_f^* \approx r_{BC}^0(R_f^*); \quad \tilde{R} \equiv R_i^* \approx r_{BC}^0(R_f^*) + \\ & + \frac{m_A}{m_A + m_B} r_{AB}^0(R_i^*); \\ \tilde{R}_f \equiv & R_f^* \approx r_{AB}^0(R_i^*) + \frac{m_C}{m_B + m_C} \cdot r_{BC}^0(R_f^*). \end{aligned} \quad (6.18)$$

При этом фактор туннелирования σ обращается в нуль. Результат (6.17) — (6.18) отвечает первому типу переходной конфигурации для полностью неадиабатических переходов, описанному выше.

Если в области $R_i > \bar{R}_i$ и $R_f > \bar{R}_f$ отталкивание между реагентами и продуктами является достаточно сильным, так что условия (6.17а) перестают выполняться, но неравенства (6.15) еще имеют силу, то решения последней пары уравнений в (6.16) будут превышать значения, определяемые формулами (6.18) ($r_i^* > r_{AB}^0(\bar{R}_i)$; $r_f^* > r_{BC}^0(\bar{R}_f)$; $R_i^* > \bar{R}_i$; $R_f^* > \bar{R}_f$), что соответствует переходной конфигурации второго типа.

В случае, когда частоты внутримолекулярных колебаний являются столь низкими ($\hbar\omega_{AB}, \hbar\omega_{BC} \ll kT$), что для f_{AB} и f_{BC} также можно пользоваться классическими формулами Больцмана, уравнения на точку перевала совпадают с уравнениями, определяющими точку минимальной энергии на пересечении полных начальных и конечных поверхностей потенциальной энергии (седловая точка).

2. Проникновение реагентов в классически недоступную область. Если точка перевала лежит в области, где не выполняются условия (6.15), то формулы типа (6.14) для $f_{AB/C}$ и $f_{A/BC}$ неприменимы. В этом случае в квазиклассическом приближении для них можно воспользоваться формулами типа (1.55а) — (1.56а):

$$f_{AB/C} \sim \exp\{-\beta(1-\theta)U_{AB/C}(\bar{R}_i) - \frac{2}{\hbar} \int_{\bar{R}_i}^{\bar{R}_i(R_i)} \sqrt{2\mu_{AB/C} [U_{AB/C}(R) - U_{AB/C}(\bar{R}_i)]} dR\}; \quad (6.19)$$

$$f_{A/BC} \sim \exp\{-\beta\theta_{A/BC}(\bar{R}_f) - \frac{2}{\hbar} \int_{\bar{R}_f}^{\bar{R}_f(R_f)} \sqrt{2\mu_{A/BC} [U_{A/BC}(R) - U_{A/BC}(\bar{R}_f)]} dR\},$$

где $\bar{R}_i(R_i)$ и $\bar{R}_f(R_f)$ определяются соотношениями

$$\hbar\beta(1-\theta)/\sqrt{2\mu_{AB/C}} = \int_{\bar{R}_i}^{\bar{R}_i} [U_{AB/C}(R) - U_{AB/C}(\bar{R}_i)]^{-1/2} dR;$$

$$\hbar\beta\theta/\sqrt{2\mu_{A/BC}} = \int_{\bar{R}_f}^{\bar{R}_f} [U_{A/BC}(R) - U_{A/BC}(\bar{R}_f)]^{-1/2} dR. \quad (6.20)$$

Используя (6.19) — (6.20), можно записать уравнения, аналогичные последней паре уравнений в (6.16). Однако поскольку в общем случае они имеют весьма громоздкий вид, ограничимся случаем, когда \bar{R}_i и \bar{R}_f не зависят от R_i и R_f . Это

имеет место если потенциал $U_{AB/C}(U_{A/BC})$ с уменьшением $R_i(R_f)$ медленно (в смысле условий (6.15), (6.17а)) возрастает до некоторой точки $\hat{R}_i(\hat{R}_f)$, после чего резко увеличивается. Если переход от одной области изменения потенциала к другой происходит в малом энергетическом интервале $\delta E < kT$, то можно считать, что $\bar{R}_i(\bar{R}_f)$ практически совпадает с $\hat{R}_i(\hat{R}_f)$. Тогда соответствующие уравнения имеют вид:

$$\frac{m_A}{m_A + m_B} \cdot \sqrt{2\mu_{AB/C} [U_{AB/C}(R_i) - U_{AB/C}(\hat{R}_i)]} + \sqrt{2\mu_{A/BC} [U_{A/BC}(R_f) - U_{A/BC}(\hat{R}_f)]} - \mu_{AB} \omega_{AB} (r_i - r_{AB}^0(R_i)) \cdot \left[1 - \frac{m_A}{m_A + m_B} \cdot \frac{dr_{AB}^0}{dR_i}\right] = 0;$$

$$\sqrt{2\mu_{AB/C} [U_{AB/C}(R_i) - U_{AB/C}(\hat{R}_i)]} + \frac{m_C}{m_C + m_B} \sqrt{2\mu_{A/BC} [U_{A/BC}(R_f) - U_{A/BC}(\hat{R}_f)]} - \mu_{BC} \omega_{BC} (r_f - r_{BC}^0(R_f)) \cdot \left[1 - \frac{m_C}{m_C + m_B} \cdot \frac{dr_{BC}^0}{dR_f}\right] = 0.$$

В этом случае энергия активации, по-прежнему, определяется формулой (6.17) с заменой R_i^* и R_f^* на \hat{R}_i и \hat{R}_f . Однако выражение для σ изменяется:

$$\sigma = \frac{\mu_{AB} \omega_{AB}}{\hbar} (r_i^* - r_{AB}^0(R_i^*))^2 + \frac{\mu_{BC} \omega_{BC}}{\hbar} (r_f^* - r_{BC}^0(R_f^*))^2 + \frac{2}{\hbar} \int_{\hat{R}_i}^{\hat{R}_i} \sqrt{2\mu_{AB/C} [U_{AB/C}(R) - U_{AB/C}(\hat{R}_i)]} dR + \frac{2}{\hbar} \int_{\hat{R}_f}^{\hat{R}_f} \sqrt{2\mu_{A/BC} [U_{A/BC}(R) - U_{A/BC}(\hat{R}_f)]} dR. \quad (6.176)$$

Таким образом, в этом случае реагенты сближаются друг с другом путем классического движения только до расстояния \hat{R}_i . Далее происходит их проникновение в классически недоступную область. Следует отметить, что поскольку для фиксированного потенциала вероятность просачивания частиц в классически недоступную область быстро уменьшается с увеличением их массы, проявление таких эффектов можно ожидать в реакциях с участием легких реагентов (молекул водорода, дейтерия и т. д.). Физическая картина перехода в ре-

акциях с участием тяжелых молекул, по-видимому, отвечает рассмотренному выше классическому случаю.

Аналогичным образом можно исследовать промежуточные случаи, когда относительное движение реагентов можно считать классическим, но следует учитывать квантовомеханический характер движения продуктов реакции, или наоборот.

В заключение этого раздела отметим, что в общем случае критерий классического или квантового поведения той или иной степени свободы не связан непосредственно с видом ее энергетического спектра. Характер поведения степени свободы в ходе процесса определяется видом выражения для диагонального элемента соответствующей матрицы плотности в той области пространства, которая дает наибольший вклад при вычислении вероятности перехода.

Расчет вероятности частично неадиабатических переходов представляет значительно более сложную задачу. Трудность расчета таких переходов в реакциях переноса тяжелых частиц связана с тем, что в рассматриваемых реакциях происходит перепутывание координат начального и конечного состояний двух степеней свободы реагентов с сильно различающимися скоростями движения, причем одна из степеней свободы (внутримолекулярные колебания) обычно является квантовой и более быстрой по отношению к растворителю, а другая (поступательное движение молекул как целого) более медленной по сравнению со степенями свободы среды. Причем поскольку в процессе перехода участвуют обе степени свободы реагентов, при движении по некоторым траекториям в конфигурационном пространстве может изменяться соотношение между скоростями движения по степеням свободы растворителя и по степеням свободы реагентов.

Если на некотором участке траектории перехода движение идет вдоль степеней свободы, являющихся медленными по отношению к среде, а затем происходит переход вдоль степеней свободы, относящихся к быстрой подсистеме по отношению к растворителю, с последующим движением вдоль степеней свободы медленной подсистемы, то ситуация является сходной с той, которая имеет место для процессов протонного переноса. Отличие состоит в том, что в более общем случае траектория на электронном терме может быть криволинейной. Кроме того, для более тяжелых частиц может оказаться недостаточным двухуровневое приближение.

Если на всей траектории перехода движение по степеням свободы реагентов является более медленным, чем движение по степеням свободы среды, то растворитель будет подстраиваться адиабатически под изменение состояния реагентов. В этом случае переход будет аналогичен соответствующей

реакции в газовой фазе (в модели линейного комплекса) с тем отличием, что форма нижнего адиабатического электронного терма должна быть найдена с учетом взаимодействия реагирующих частиц со средой.

Если вдоль всей траектории движение является классическим, то в нулевом адиабатическом приближении переход происходит через седловую точку (полностью адиабатический переход) и отличие трансмиссионного коэффициента от единицы может быть связано лишь с поправками, обусловленными наличием операторов неадиабатичности, но не туннельным эффектом.

6.2. РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ

В этом разделе будут рассмотрены вопросы взаимосвязанности движений отдельных атомов в молекулах на примере реакций присоединения атома (или иона) С к двухатомной молекуле АВ (заряженной или незаряженной)



Вопросы взаимосвязанности колебаний частиц в реакциях присоединения и замещения с участием многоатомных молекул имеют много общего с аналогичной проблемой в электрохимических реакциях, включающих стадию адсорбции частиц на электроде, а также в реакциях растворения и осаждения металлов и будут рассмотрены в разделе 6.3.

Предположим, что в результате реакции (6.21) происходит сильное перераспределение заряда в реагентах и значительная реорганизация поляризации среды вокруг реагентов. Рассмотрение будет проводиться в рамках модели линейного комплекса в предположении, что масса атома А значительно превосходит массы атомов В и С ($m_A \gg m_B, m_C$), так что частицу А в процессе реакции можно считать покоящейся. В этом случае в реакции, помимо степеней свободы растворителя, будут участвовать только две степени свободы реагентов, описывающие взаимное расположение частиц А и В и В и С (рис. 26 а).

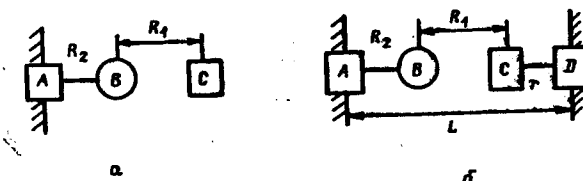


Рис. 26. Схема реакции присоединения в модели линейного комплекса:
а — случай «свободной» частицы С; б — случай связанной частицы С

6.2.1. Качественное рассмотрение

Используя для описания внутримолекулярных колебаний гармоническое приближение, потенциальные энергии молекулы АВ и образующейся в конечном состоянии молекулы АВС, можно записать в виде (обозначения см. на рис. 26а)

$$U_{AB} = \frac{1}{2} g_2^i (R_2 - R_{20}^i)^2 + I_i; \quad U_{ABC} = \frac{1}{2} g_2^f (R_2 - R_{20}^f)^2 + \frac{1}{2} g_1^f (R_1 - R_{10}^f)^2 + I_f, \quad (6.22)$$

где g_1^i и g_2^i , g_1^f и g_2^f — силовые постоянные, а R_{20}^i , R_{20}^f и R_{10}^f — равновесные значения длин химических связей ВС и АВ в начальном (i) и конечном (f) состояниях, I_i , I_f — минимальные значения потенциальной энергии всей системы. При записи U_{ABC} принята модель, в которой учитывается взаимодействие каждого атома только с ближайшими соседями [69]. Таким образом, потенциальные энергии всей системы в начальном и конечном состояниях имеют вид

$$U_i = U_s^i + U_{AB} + U_{AB/C}; \quad U_f = U_s^f + U_{ABC}, \quad (6.23)$$

где U_s^i , U_s^f — потенциальные энергии растворителя, $U_{AB/C}$ — потенциальную энергию частицы С и энергию ее взаимодействия с молекулой АВ. В зависимости от типа реакции (6.21) можно рассмотреть два основных случая

6.2.2. Случай свободной частицы С

Сначала рассмотрим процесс, когда частица С не связана химически с какими-либо частицами, находящимися в растворе. Тогда в принятой модели взаимодействия между ближайшими соседями $U_{AB/C}$ зависит только от расстояния R_1 между частицами В и С.

Вследствие взаимодействия между атомами В и С их движения не являются независимыми. В гармоническом приближении для описания колебаний в молекуле АВС, как известно, можно ввести нормальные координаты, выражающиеся в виде некоторых линейных комбинаций координат отдельных атомов. Это позволяет найти частоты нормальных колебаний ω_1^f , ω_2^f и волновые функции. Однако для начального состояния при произвольной форме потенциала $U_{AB/C}(R_1)$, описывающего на малых расстояниях отталкивание между атомами В и С, введение нормальных координат невозможно и отыскание начальной волновой функции системы без использования приближения Борна—Оппенгеймера оказывается весьма затруднительным.

Точный расчет при довольно произвольной форме потенциала $U_{AB/C}(R_1)$ можно провести в том случае, когда частоты

нормальных колебаний ω_1^f , ω_2^f в молекуле АВС, частота ω^i внутримолекулярных колебаний молекулы АВ и потенциал $U_{AB/C}(R_1)$ удовлетворяют условиям классичности [43, 48]:

$$h\omega^i, h\omega_1^f, h\omega_2^f \ll kT; \quad \left[\frac{\hbar^2}{\mu} \left(\frac{dU_{AB/C}}{dR_1} \right)^2 \right]^{1/3} \ll kT. \quad (6.24)$$

Переход системы из начального состояния в конечное в этом случае осуществляется через седловую точку на пересечении начальной и конечной поверхности потенциальной энергии (6.22) — (6.23). Для значений нормальных координат растворителя и расстояний между атомами реагентов в переходной конфигурации несложный расчет дает

$$q_x^* = (1 - \alpha) q_{x0i} + \alpha q_{x0f}; \quad R_2^* = \frac{(1 - \alpha) g_2^i R_{20}^i + \alpha g_2^f R_{20}^f}{(1 - \alpha) g_2^i + \alpha g_2^f}, \quad (6.25)$$

а R_1^* определяется уравнением

$$(1 - \alpha) \frac{dU_{AB/C}(R_1)}{dR_1} + \alpha g_1^f (R_1 - R_{10}^f) = 0, \quad (6.26)$$

где α — брэнстедовский коэффициент. Результат (6.25) — (6.26) отвечает тому, что в переходной конфигурации длина связи А—В является промежуточной между начальным и конечным равновесными значениями, а расстояние R между атомами В и С превышает равновесную длину связи В—С в конечном состоянии на величину, зависящую от крутизны потенциала $U_{AB/C}(R_1)$. Отметим, что в данном случае расстояние R_2^* в переходной конфигурации определяется только параметрами, описывающими взаимодействие атомов А и В, в то время как R_1^* определяется только параметрами взаимодействия атомов В и С. Таким образом, в этом случае взаимосвязанность движений отдельных атомов не играет существенной роли в определении переходной конфигурации и энергии активации процесса, которая имеет вид

$$E_a = U_i(q_x^*, R_1^*, R_2^*) - I_i = U_s^i(q_x^*) + U_{AB/C}(R_1^*) + U_{AB}(R_2^*) - I_i. \quad (6.27)$$

Из (6.25) следует, в частности, что если в результате реакции силовая постоянная g_2 и равновесное значение R_{20} длины связи А—В остаются неизменными ($g_2^i = g_2^f$, $R_{20}^i = R_{20}^f$), то в переходной конфигурации $R_2^* = R_{20}$, т. е. в процессе активации химическая связь не растягивается, а наряду с изменением нормальных координат растворителя происходит сближение частицы С с атомом В, находящимся в своем равновесном положении. Таким образом, в этом случае движение частицы В в ходе реакции можно вообще не учитывать.

При этом выражение для энергии активации принимает вид

$$E_a = U_s^i(q_x^*) + U_{AB/C}(R_1^*) \quad (6.27a)$$

Сделанный вывод является особенно существенным для многоатомных молекул, поскольку значительно упрощает в подобных ситуациях построение поверхностей потенциальной энергии.

Если равновесная длина связи А—В не изменяется, но $g_2^i \neq g_2^f$, то полученный выше результат относительно переходной конфигурации и энергии активации остается справедливым и в этом случае. Однако поскольку изменение силовой константы химической связи влияет на величину предэкспоненциального множителя, ее динамические характеристики необходимо учитывать при расчете вероятности перехода, даже если равновесная длина химической связи в результате реакции не изменяется.

Из (6.26) следует, что, чем больше величина g_1^f (т. е. чем выше частоты колебаний в молекуле АВ) и чем меньше величина $dU_{AB/C}/dR_1$ (т. е. чем слабее отталкивание частицы С от атома В), тем ближе R_1^* к R_{10}^f .

Экстраполируя этот результат на случай, когда силовые константы $g_2^i = g_2^f$ и g_1^f столь велики, что соответствующие частоты колебаний удовлетворяют условиям квантовости

$$\hbar\omega^i, \hbar\omega_1^f, \hbar\omega_2^f \gg kT, \quad (6.28)$$

но потенциал $U_{AB/C}(R_1)$ по-прежнему удовлетворяет условию классичности (6.24), можно утверждать, что в этом случае в нормальной области ($\alpha \sim 1/2$) при условии, что $R_{20}^i = R_{20}^f$, в переходной конфигурации химическая связь А—В остается нерастянутой ($R_2^* = R_{20}$), а частица С сближается с атомом В на расстояние, практически равное равновесному значению длины химической связи В—С в молекуле АВС ($R_1^* \approx R_{10}^f$). Этот вывод подтверждается, в частности, аналитическим расчетом для потенциалов $U_{AB/C}(R_1)$, имеющих параболическую форму [25].

Энергия активации в этом случае также определяется формулой (6.27a).

Если потенциал $U_{AB/C}(R_1)$ удовлетворяет условию квантовости, точный расчет для потенциала произвольной формы провести не удастся. Однако можно показать, что в этом случае движение атома В необходимо учитывать (т. е. $R_2^* \neq R_{20}$), даже если его равновесное положение в начальном и конечном состояниях одинаково ($R_{20}^i = R_{20}^f = R_{20}$). В этом можно убедиться, выбрав в качестве $U_{AB/C}(R_1)$ потенциал параболической формы.

6.2.3. Случай связанной частицы С

Если частица С в начальном состоянии связана химически с другой молекулой (или атомом) D, имеющей значительно большую массу, так что в ходе реакции ее можно считать покоящейся на некотором фиксированном расстоянии L от частицы А, то потенциал $U_{AB/C}$ будет зависеть не только от расстояния R_1 , между атомами В и С, но также от расстояния между С и D, т. е. от степени растяжения химической связи С—D (рис. 26б):

$$U_{AB/C} = U_{AB/C}^{(1)}(R_1) + U_{AB/C}^{(2)}(r - r_0^i), \quad (6.29)$$

где r_0^i — равновесное значение длины химической связи С—D. При этом в конечном состоянии, когда связь С—D разорвана и образовалась молекула АВС, в потенциальной энергии U_f в (6.23) появится еще один член $U_{CD}(r - r_0^f)$, описывающий отталкивание между атомами С и D, где r_0^f — равновесное расстояние между С и D в конечном состоянии.

Возможны разные случаи, отвечающие классическому или квантовому поведению различных степеней свободы. Ограничимся рассмотрением только полностью классического случая. Поскольку при этом переход осуществляется через седловую точку, переходной конфигурации будет отвечать точка наименьшей энергии на пересечении начальной и конечной поверхностей потенциальной энергии U_i и U_f . Выражение для энергии активации при этом имеет вид

$$E_a = U_s^i(q_x^*) + [U_{AB}(R_2^*) - I_i] + U_{AB/C}^{(1)}(R_1^*) + U_{AB/C}^{(2)}(r^* - r_0^i). \quad (6.30)$$

В отличие от (6.27a) член $U_{AB}(R_2^*) - I_i$ теперь не обращается в нуль и, кроме того, появляется еще один член

$U_{AB/C}^{(2)}(r^* - r_0^i)$. Это обусловлено тем, что сближение частицы С с атомом В при фиксированном положении последнего оказывается «невыгодным», поскольку из-за притяжения частицы С к молекуле D для этого требуется слишком большая энергия. Системе оказывается «выгоднее», чтобы в процессе активации произошло некоторое смещение атома В навстречу частице С с тем, чтобы растяжение химической связи С—D было не слишком большим. Таким образом, и в этом случае необходимо учитывать движение частицы В в ходе реакции.

6.3. МОДЕЛЬ ЛИНЕЙНОЙ ЦЕПОЧКИ АТОМОВ

Влияние взаимосвязанности движения отдельных атомов в многоатомных системах удобно рассмотреть на примере реакции присоединения иона к линейной цепочке атомов в полярном растворителе (рис. 27) [43]. Этот процесс можно

рассматривать в качестве первого приближения в моделировании как некоторых гомогенных реакций, так и гетерогенных процессов (полимеризация, осаждение или растворение металлов, адсорбция). Поскольку для достаточно длинной цепочки атомов результат не должен зависеть от условий на ее противоположном конце, будем для простоты считать, что этот конец цепочки «закреплен», т. е. смещение x_{N+1} атома цепочки с номером $N+1$ во все моменты времени равно нулю (это фактически отвечает выбору начала координат в точке, где находится $(N+1)$ -й атом).

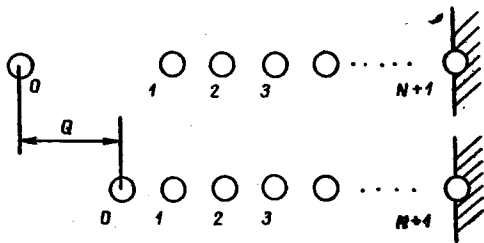


Рис. 27. Схема реакции присоединения к линейной цепочке атомов для случая свободной частицы С

Если взаимодействие атомов цепочки друг с другом учитывать в приближении «ближайших соседей» [69], то потенциальную энергию цепочки атомов в начальном состоянии U_i^L можно записать в виде

$$U_i^L = \sum_{l=3}^{N+1} \frac{g_l^i}{2} (x_l^i - x_{l-1}^i)^2, \quad x_{N+1}^i = 0, \quad (6.31)$$

где g_l^i — силовые константы; x_l^i — смещение l -го атома из начального равновесного положения. Потенциальная энергия (6.31) отсчитывается от потенциальной энергии цепочки, в которой все атомы находятся в своих равновесных положениях (т. е. все $x_l^i = 0$). Как видно из (6.31), в рассматриваемой модели потенциальная энергия цепочки атомов зависит только от расстояний между соседними атомами. Аналогичным образом можно записать потенциальную энергию цепочки атомов в конечном состоянии:

$$U_f^L = \sum_{l=2}^{N+1} \frac{g_l^f}{2} (x_l^f - x_{l-1}^f)^2, \quad x_{N+1}^f = 0. \quad (6.31a)$$

Поскольку в результате присоединения к цепочке некоторого атома С число атомов в ней увеличивается на единицу, суммирование в (6.31a) в отличие от (6.31) проводится не от $l=3$, а от $l=2$. Кроме того, в результате реакции в общем

случае может происходить изменение силовых констант ($g^i \neq g^f$), определяющих взаимодействие атомов цепочки, расположенных недалеко от того ее конца, на котором происходит реакция, а также изменение равновесных расстояний между атомами цепочки ($a_k^i \neq a_k^f$, где a_k^i, a_k^f — равновесные расстояния между k -м и $k+1$ -м атомами в начальном и конечном состояниях). Поскольку смещения атомов в начальном x_l^i и конечном x_l^f состояниях отсчитываются от соответствующих равновесных положений атомов, на основании простых геометрических соображений между ними можно установить следующую связь:

$$x_l^i + \sum_{k=l}^N a_k^i = x_l^f + \sum_{k=l}^N a_k^f. \quad (6.32)$$

Потенциальная энергия всей системы в начальном и конечном состояниях имеет вид:

$$U_i = U_s^i + U_i^L + U_{LC} + I_i; \quad U_f = U_s^f + U_f^L + I_f, \quad (6.33)$$

где U_{LC} — потенциальная энергия частицы С с учетом ее взаимодействия с атомами цепочки; U_s — потенциальная энергия растворителя; $I_{i,f}$ — минимальные значения потенциальной энергии. Остановимся лишь на случае «свободной» частицы С [43]. Расчет для связанной частицы С проводится аналогично.

Если частица С не связана химически с какими-либо молекулами, находящимися в растворе, то в принятой модели взаимодействия между ближайшими соседями U_{LC} зависит только от расстояния между частицей С и последним атомом цепочки $R_1 = x_2^i - x_1^i$.

6.3.1. Расчет переходной конфигурации для классического колебательного спектра

Если все частоты нормальных колебаний цепочки в начальном и конечном состояниях и потенциал U_{LC} удовлетворяют условиям классичности типа (6.24), то переход системы из начального состояния в конечное осуществляется через седловую точку на пересечении начальной и конечной поверхности потенциальной энергии. Для отыскания седловой точки нужно найти минимум функции $F = (1-\alpha)U_i + \alpha U_f$ (где α — брэнстедовский коэффициент, играющий здесь роль множителя Лагранжа) по всем переменным, включая α . Рассмотрим реакцию, в результате которой изменяется состояние атомов цепочки до некоторого атома с номером $m-1$, а остальная часть цепочки (от m до N) не изменяется. Тогда

$$x_l^i = x_l^f; g_{l+1}^i = g_{l+1}^f \quad (l > m); \quad (6.34)$$

$$x_l^i + \sum_{k=l}^{m-1} a_k^i = x_l^f + \sum_{k=l}^{m-1} a_k^f \quad (l < m).$$

Дифференцируя F по x_l^i ($l \neq 1, 2$), получим

$$(1-\alpha) [g_l^i (x_l^i - x_{l-1}^i) - g_{l+1}^i (x_{l+1}^i - x_l^i)] + \alpha [g_l^f (x_l^f - x_{l-1}^f) - g_{l+1}^f (x_{l+1}^f - x_l^f)] = 0. \quad (6.35)$$

Дифференцирование по x_1^i и x_2^i дает

$$(1-\alpha) \left[\frac{\partial U_{LC}}{\partial x_2^i} - g_3^i (x_3^i - x_2^i) \right] + \alpha [g_2^f (x_2^f - x_1^f) - g_3^f (x_3^f - x_2^f)] = 0; \quad (6.36)$$

$$(1-\alpha) \frac{\partial U_{LC}}{\partial x_1^i} - \alpha g_2^f (x_2^f - x_1^f) = 0. \quad (6.36a)$$

Складывая два последние уравнения и учитывая, что $\partial U_{LC} / \partial x_2^i = -\partial U_{LC} / \partial x_1^i$, получаем

$$(1-\alpha) g_3^i (x_3^i - x_2^i) + \alpha g_3^f (x_3^f - x_2^f) = 0. \quad (6.37)$$

Из (6.35) и (6.37) следует, что

$$(1-\alpha) g_l^i (x_l^i - x_{l-1}^i) + \alpha g_l^f (x_l^f - x_{l-1}^f) = 0, \quad l \geq 3. \quad (6.38)$$

Учитывая, что для $l \geq m$ имеют место равенства (6.34), из (6.38) получаем

$$x_l^i - x_{l-1}^i = 0, \quad l \geq m+1. \quad (6.39)$$

Поскольку конец цепочки закреплен ($x_{N+1} = 0$), из (6.39) имеем

$$x_l^{i*} = 0, \quad l \geq m, \quad (6.40)$$

Значения x_l^{i*} при $3 < l < m$ не равны нулю и определяются системой уравнений (6.36) — (6.36a) и (6.38).

6.3.2. Обсуждение результатов

Как следует из приведенного расчета, нужно учитывать движение лишь тех атомов (находящихся обычно вблизи конца цепочки), положение которых (и соответствующие силовые постоянные) в результате реакции изменяется, а остальные атомы можно считать закрепленными в своих положениях равновесия, поскольку их смещения в переходной конфигурации оказываются равными нулю ($x_k^* = 0$). Для тех атомов, положение которых изменяется, их смещения в переходной конфигурации определяются системами уравнений (6.36) — (6.36a) и (6.38). В частном случае, когда параметры

цепочки в целом (силовые константы и равновесные расстояния между атомами) в результате реакции не изменяются, колебания атомов цепочки в процессе реакции можно вообще не учитывать. В переходной конфигурации все атомы цепочки будут находиться в своих равновесных положениях ($x_k^* = 0$), а атом С будет занимать некоторое промежуточное (между начальным и конечным) положение, причем величина x_1^* в переходной конфигурации будет определяться уравнением, аналогичным (6.26):

$$(1-\alpha) \frac{\partial U_{LC}}{\partial x_1} + \alpha g_2 x_1 = 0. \quad (6.41)$$

Из (6.41) видно, что чем больше силовая константа g_2 в цепочке и чем слабее отталкивание атома С от цепочки, тем меньше величина x_1^* .

Экстраполируя последний результат на случай, когда силовые константы столь велики, что в колебательном спектре цепочки имеются как «классические», так и «квантовые» частоты, причем параметры цепочки в результате реакции не изменяются, можно утверждать, что и в этом случае в переходной конфигурации смещения всех атомов цепочки из равновесных положений равны нулю, а атом С находится в положении, практически совпадающем с его равновесным положением в цепочке в конечном состоянии, т. е. $x_1^* \approx 0$.

Общее выражение для энергии активации рассматриваемого процесса имеет вид

$$E_a = U_s^i(q_x^*) + U_l^i(x_k^*) + U_{LC}(x_2^* - x_1^*). \quad (6.42)$$

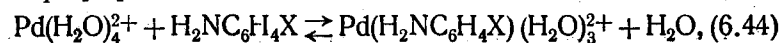
В случае, когда параметры цепочки не изменяются, это выражение упрощается и становится аналогичным (6.27a):

$$E_a = U_s^i(q_x^*) + U_{LC}(-x_1^*). \quad (6.43)$$

Таким образом, активация здесь осуществляется за счет изменения конфигурации диполей среды (q_x^*) и за счет приближения атома С к концу цепочки. Колебания цепочки в процессе активации не участвуют.

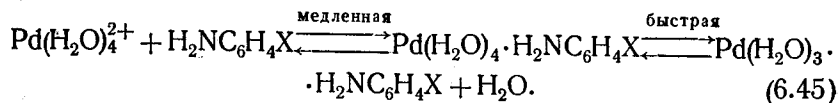
6.4. КИНЕТИКА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ АКВА-ИОНА ПЛЛАДИЯ (II) С АРОМАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

В качестве примера реакций с переносом тяжелых частиц рассмотрим кинетику комплексообразования иона тетрааквапалладия (II) с рядом близких по структуре лигандов — мета- и паразамещенных производных анилина в водном растворе [70]:



где $X=H$, $n\text{-CH}_3$, $m\text{-CH}_3$, $n\text{-OCH}_3$, $m\text{-Br}$, $m\text{-NO}_2$ и $n\text{-NO}_2$. Наиболее вероятными являются следующие механизмы реакции (6.44).

1. Ассоциативный механизм типа А [71] или S_{N2im} [46] с медленным образованием пятикоординационного комплекса и быстрым отрывом H_2O :



2. Ассоциативный механизм того же типа, но с быстрой первой стадией и медленной второй.

3. Синхронный механизм типа I_a [71] или S_{N2} [46].

Поскольку во всех вариантах происходит резкое увеличение частоты колебаний входящей группы и резкое уменьшение частоты колебаний уходящей группы, то выражение для энергии активации можно найти из формулы (3.10). Например, при первом варианте механизма энергия активации реакции, обратной (6.41), выражается соотношением

$$E_{-1}^{(1)} = \Delta H' + (E_r^{(1)} + \Delta H'' + E_r^{Am})^2 / 4E_r^{(1)}, \quad (6.46)$$

где $\Delta H'$ — теплота присоединения молекулы H_2O к $Pd(H_2O)_3 \cdot H_2NC_6H_4X^{2+}$, а $\Delta H''$ — тепловой эффект стадии отрыва амина. Величина $E_r^{(1)}$ включает как энергию реорганизации растворителя, так и реорганизацию незамещаемых лигандов, так как соответствующие частоты не претерпевают заметного изменения в ходе реакции. При втором варианте ассоциативного механизма энергию активации прямой реакции (6.44) можно записать в виде

$$E_1^{(2)} = \Delta H'' + (E_r^{(2)} + \Delta H' + E_r^{H_2O})^2 / 4E_r^{(2)}. \quad (6.47)$$

Обработка экспериментальных данных по формулам (6.37) и (6.38) по методу наименьших квадратов приводит к следующим выражениям [70]:

$$E_{-1}^{(1)} = \{16,1 + (0,195 \Delta H - 0,181)^2\}, \text{ ккал/моль}; \quad (6.46a)$$

$$E_1^{(2)} = \{8,5 + (0,195 \Delta H \pm 2,75)^2\}, \text{ ккал/моль}, \quad (6.47a)$$

где ΔH — теплота суммарной реакции. Сопоставление коэффициентов уравнения (6.46a) с уравнением (6.46) показывает, что тепловой эффект должен быть равен 16,1 ккал/моль, что маловероятно. Если же оценить величину этого теплового эффекта в разумных пределах от +5 до -5 ккал/моль, то вычисление по формулам (6.46) и (6.46a) приводит к физически бессмысленному значению E_r^{Am} в интервале от -11 до -17 ккал/моль. Аналогичное сопоставление уравнений (6.47)

и (6.47a) приводит также к бессмысленному значению $E_r^{(1)}$ от -33 до -36 ккал/моль.

К хорошему согласию с экспериментальными данными приводит лишь синхронный механизм, для которого энергия активации может быть записана в виде

$$E_1^{(3)} = E_r^{Am} + (E_r + \Delta H - E_r^{Am} + E_r^{H_2O})^2 / 4E_r, \quad (6.48)$$

причем обработка методом наименьших квадратов дает следующие значения параметров [70]: $E_r = 6,6$ ккал/моль, $E_r^{Am} = 8,5$ ккал/моль и $E_r^{H_2O} = 16,1$ ккал/моль.

Проведенный анализ показывает, что теория позволяет на основании экспериментальных данных сделать выбор между различными механизмами элементарного акта замещения лигандов в квадратном комплексе.

Другие примеры анализа экспериментальных данных по реакциям переноса тяжелых частиц можно найти в работах [72, 73].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изложенные в настоящем обзоре результаты работ представляют определенный этап квантовомеханической теории кинетики элементарного акта химических реакций в полярных растворителях. В этих работах не только решен ряд основных общих вопросов теории, но и произведен анализ экспериментальных данных для конкретных реакций в рамках упрощенных моделей. Обзор, разумеется, не охватывает всех вопросов, связанных с микроскопической теорией химической кинетики. Некоторые из них, как, например, теория реакций электронного переноса посредством мостикового механизма, лишь кратко упомянуты, другие совсем не получили освещения в обзоре. К последним относится, в частности, важный круг вопросов теории адиабатических и неадиабатических переходов с участием возбужденных состояний, т. е. переходов в системе нескольких термов. Эти вопросы рассмотрены в [74—77]. Они представляют интерес не только для гомогенных реакций, но в особенности и для электрохимических процессов (см. [78—84]). Дальнейшее развитие теории, по-видимому, будет происходить по двум направлениям, являющимся одинаково важными: решения принципиальных вопросов, остающихся невыясненными к настоящему времени, и расчета более сложных моделей, которыми описываются реальные процессы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. М., Физматгиз, 1963
2. Гольдбергер М., Ватсон К. Теория столкновений. М., «Мир», 1967
3. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М., «Наука», 1964
4. Глесстон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М., ИЛ, 1948
5. Dogonadze R. R. «Ber. Bunsenges. Phys. Chem.», 1971, 75, 628
6. Miller W. H. «J. Chem. Phys.», 1971, 55, 3146
7. Bates D. R. «Proc. Roy. Soc.», 1960, A257, 22
8. Догонадзе Р. Р., Кузнецов А. М. Итоги науки. Сер. «Электрохимия. 1967». М., ВИНТИ, 1969
9. Быховский В. К., Никитин Е. Е., Овчинникова М. Я. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1964, 47, 750
10. Воротынцева М. А., Догонадзе Р. Р., Кузнецов А. М. «Вестн. МГУ», сер. физ., 1973, вып. 2, 3
11. Фок В. А. «Таблицы функций Эйри». М., ГИТТЛ, 1946
12. Овчинникова М. Я. «Оптика и спектроскопия», 1964, 17, 821; «Докл. АН СССР», 1965, 161, 641
13. Покровский В. Л., Халатников И. М. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1961, 40, 1713
14. Dogonadze R. R. ISE, 22nd Meeting. Extended abstracts. Dubrovnik, Jugoslavija. 1971, p. 69
15. Holstein T. «Ann. Phys.», 1959, 8, 325
16. Догонадзе Р. Р., Кузнецов А. М. «Электрохимия», 1971, 7, 763
17. Dogonadze R. R., Kornyshev A. A. «Phys. status solidi», 1972, 53b, 439
18. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред. М., ГИТТЛ, 1957
19. Saxton R. «Proc. Roy. Soc.», 1952, A213, 473
20. Dogonadze R. R., Kornyshev A. A. «Phys. status solidi», 1972, 49b, 453
21. Догонадзе Р. Р., Корнышев А. А. «Докл. АН СССР», 1972, 204, 1381
22. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М., ИЛ, 1963
23. Конуэй В., Бокрис Дж. С'М. Современные проблемы электрохимии. М., «Мир», 1971, 11
24. Воротынцева М. А., Кузнецов А. М. «Вестн. МГУ», сер. физ., 1970, вып. 2, 146
25. Dogonadze R. R., Kuznetsov A. M., Vorotyntsev M. A. «Phys. status solidi», 1972, 54b, 125
26. Dogonadze R. R., Kuznetsov A. M., Vorotyntsev M. A. «Phys. status solidi», 1972, 54b, 425
27. Кристаллик Л. И. «Ж. физ. хим.», 1960, 34, 117
28. Кристаллик Л. И. «Успехи химии», 1965, 34, 11831
29. Lax M. «J. Chem. Phys.», 1952, 20, 1752
30. Kubo R., Toyozawa Y. «Progr. Theor. Phys.», 1955, 13, 160
31. Кривоглаз М. А. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1953, 25, 191
32. Rickaizen G. «Proc. Roy. Soc.», 1957, A241, 480
33. Догонадзе Р. Р., Кузнецов А. М. «Теор. и эксперим. химия», 1970, 6, 298
34. Dogonadze R. R., Urushadze Z. D. «J. Electroanal. Chem.», 1971, 32, 235
35. Hudis J., Wahl A. C. «J. Amer. Chem. Soc.», 1953, 75, 4153
36. Meier R. «J. Phys. Chem.», 1952, 56, 8533
37. Амис Э. Влияние растворителя на скорость и механизм химических реакций. М., «Мир», 1968
38. Френкель Я. Н. Собрание избранных трудов. 1956—1959. Т. 3. АН СССР
39. Догонадзе Р. Р., Корнышев А. А. «Докл. АН СССР», 1972, 207, 896
40. Воротынцева М. А., Догонадзе Р. Р., Кузнецов А. М. «Докл. АН СССР», 1970, 195, 1135
41. Пекар С. И. Исследования по электронной теории кристаллов. М., Физматгиз, 1951
42. Marcus R. A. «J. Chem. Phys.», 1956, 24, 976; 1957, 26, 867
43. Кузнецов А. М. Дисс. докт. физ.-мат. наук. М., 1971
44. Овчинников А. А., Овчинникова М. Я. «Докл. АН СССР», 1969, 186, 76; «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1969, 56, 1278
45. Кузнецов А. М. «Электрохимия», 1971, 7, 1067
46. Басоло Ф., Пирсон Р. Механизм неорганических реакций. М., «Мир», 1970
47. Dogonadze R. R., Ulstrup J., Kharkatz Yu. I. «J. Chem. Soc., Faraday Trans. II», 1972, 68, 744
48. Догонадзе Р. Р., Кузнецов А. М. «Докл. АН СССР», 1971, 198, 130
49. Landau L. D. «Phys. Z. Sow.», 1932, 1, 88; 2, 46
50. Никитин Е. Е. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. М., «Химия», 1970
51. Фрумкин А. Н., Барбцкнй В. С., Иофа З. А., Кабанов Б. Н. Кинетика электродных процессов. М., МГУ, 1952
52. Волькенштейн М. В., Догонадзе Р. Р., Мадумаров А. К., Харкац Ю. И. «Докл. АН СССР», 1971, 199, 124
53. Dogonadze R. R., Ulstrup J., Kharkatz Yu. I. «J. Electroanal. Chem.», 1972, 39, 47
54. Бенсон С. Основы химической кинетики. М., «Мир», 1964
55. Дыхне А. М., Чаплик А. В. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1962, 43, 889
56. Кристаллик Л. И. «Ж. физ. хим.», 1957, 31, 2403
57. Колдин Е. Быстрые реакции в растворе. М., «Мир», 1966
58. Eigen M. «Disc. Faraday Soc.», 1965, 39, 10; «Angew. Chem.», Int. ed., 1964, 3, 1
59. Bell R. Proton in chemistry. N. Y., 1959
60. German E. D., Dogonadze R. R., Kuznetsov A. M., Le-lich V. G., Kharkatz Yu. I. «J. Res. Inst. Catalysis Hokkaido Univ.», 1971, 19, 99, 115
61. Pearson R. «J. Amer. Chem. Soc.», 1948, 70, 204
62. Ritchie C., Ushold R. «J. Amer. Chem. Soc.», 1968, 90, 3415; 1969, 91, 6749
63. Turnbull D., Maron S. «J. Amer. Chem. Soc.», 1943, 65, 212
64. Bell R. «Disc. Faraday Soc.», 1965, 39, 18
65. Bell R., Gelles F., Moller E. «Proc. Roy. Soc.», 1949, A198, 308
66. Bell R., Smith R., Woodward L. «Proc. Roy. Soc.», 1948, A192, 479
67. Беллами Л. ИК-спектры молекул. М., ИЛ, 1957
68. Marcus R. A. «J. Chem. Phys.», 1966, 45, 4493
69. Пайерлс Р. Квантовая теория твердых тел. М., ИЛ, 1956
70. Варгафтик М. Н., Герман Э. Д., Сыркин Я. К. «Докл. АН СССР», 1972, 206, 370
71. Ленгфорд К., Грей Г. Процессы замещения лигандов. М., «Мир», 1969
72. German E. D., Dogonadze R. R. «J. Res. Inst. Catalysis Hokkaido Univ.», 1972, 20, 34
73. Герман Э. Д. «Докл. АН СССР», 1972, 204, 373

74. Воротынец М. А., Догонадзе Р. Р., Кузнецов А. М. «Физ. тв. тела», 1970, 12, 1605
75. Воротынец М. А., Грановский А. А., Догонадзе Р. Р., Кузнецов А. М. «Вестн. МГУ», 1972, вып. I, 59
76. Демков Ю. Н., Ошеров В. И. «Ж. exper. и теор. физ.», 1967, 53, 1589
77. Ошеров В. И. «Физ. тв. тела», 1968, 10, 30
78. Dogonadze R. R., Kuznetsov A. M., Vorotyntsev M. A. «Croat. chem. acta», 1972, 44, 257
79. Бокрис Дж. О'М. Некоторые проблемы современной электрохимии. М., ИЛ, 1958
80. Воротынец М. А., Догонадзе Р. Р., Кузнецов А. М. «Электрохимия», 1971, 7, 306
81. Кришталик Л. И., Ционский В. М. «Электрохимия», 1969, 5, 1019; 1184, 1501
82. Кришталик Л. И. «Ж. физ. хим.», 1965, 39, 1907
83. Кришталик Л. И. «Электрохимия», 1970, 6
84. Воротынец М. А., Кац В. М., Кузнецов А. М. «Электрохимия», 1971, 7, 597

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	5
Глава I. Физические принципы рассмотрения кинетических процессов	7
1.1. Стационарные состояния	8
1.1.1. Свободная частица	9
1.1.2. Частица в потенциальном «ящике»	9
1.1.3. Гармонический осциллятор	13
1.2. Молекулы	14
1.2.1. Приближение Борна — Оппенгеймера	14
1.2.2. Ион H_2^+	19
1.2.3. Многоатомные молекулы	22
1.3. Вероятность перехода	24
1.3.1. Прохождение частицы сквозь потенциальный барьер	24
1.3.2. Переходы между связанными состояниями	27
1.3.3. Вероятность перехода в единицу времени	28
1.4. Статистическое усреднение	30
1.4.1. Распределение Гиббса	31
1.4.2. Энергия и энтропия	31
1.4.3. Распределение по координатам	32
1.4.4. Средняя вероятность перехода в единицу времени	37
1.5. Переходы между поверхностями потенциальной энергии (одномерные термы)	38
1.5.1. «Искаженные» волны	38
1.5.2. Полуклассический метод	40
1.5.3. Квантовомеханическое рассмотрение	47
Глава 2. Динамическая роль растворителя в химических реакциях	64
2.1. Поверхность потенциальной энергии свободного растворителя	65
2.1.1. Диэлектрические свойства среды (временная и пространственная дисперсии диэлектрической проницаемости)	65
2.1.2. Гамильтониан свободного растворителя	72
2.1.3. Связь параметров гамильтониана с диэлектрической проницаемостью среды	75
2.2. Поверхности потенциальной энергии в присутствии реагентов	78
2.2.1. Взаимодействие реагентов со средой	78
2.2.2. Инерционная и безынерционная поляризации	82
2.2.3. Поверхности потенциальной энергии начального и конечного состояний	84
2.2.4. Термодинамические величины	84

Глава 3. Переходы между многомерными поверхностями потенциальной энергии	88
3.1. Гармоническое приближение (качественные результаты)	89
3.1.1. Классическая система	91
3.1.2. Роль квантовых степеней свободы	94
3.1.3. Смешанная система	101
≠3.2. Гармоническое приближение (схема расчета)	106
3.3. Полуклассический метод	111
3.3.1. Постановка вопроса	111
3.3.2. Обсуждение результатов	113
≠3.4. Адиабатические переходы (квантовомеханическое рассмотрение)	116
Глава 4. Гомогенные реакции электронного переноса	121
4.1. Внешнесферные реакции электронного переноса	124
4.1.1. Неадиабатические переходы в среде с классическим и квантовым спектрами флуктуаций поляризации, разделенными зоной прозрачности	125
≠4.1.2. Неадиабатические переходы в среде с произвольным спектром флуктуаций поляризации (схема расчета)	130
4.1.3. Связь вероятности перехода с диэлектрическими свойствами среды	133
4.1.4. Адиабатические переходы в среде с классическим спектром флуктуаций поляризации	136
4.2. Влияние изменений в координационной сфере реагентов на скорость реакции	136
4.2.1. Неадиабатические реакции между стабильными комплексными ионами	136
4.2.2. Расчет кинетических параметров полуклассическим методом. Свободная энергия активации и трансмиссионный коэффициент	145
Глава 5. Гомогенные реакции переноса протона	152
5.1. Модель и общее качественное рассмотрение	153
5.1.1. Полностью неадиабатический переход	154
5.1.2. Частично неадиабатический переход	158
5.1.3. Полностью адиабатический переход	159
≠5.2. Методы расчета	160
5.2.1. Расчет вероятности полностью неадиабатического перехода в гармоническом приближении	160
5.2.2. Вероятность перехода в двойном адиабатическом приближении	162
5.3. Соотношение Бренстеда	168
5.4. Реакции протонирования и ионизации в воде	171
5.4.1. Протонирование аминов	172
5.4.2. Ионизация нитросоединений	173
5.4.3. Ионизация кетонов	175
Глава 6. Реакции с переносом тяжелых частиц	176
6.1. Перепутывание нормальных координат и несимметричные потенциалы в реакциях нуклеофильного замещения	177
6.1.1. Модель и общее качественное рассмотрение	177
6.1.2. Полностью неадиабатический переход	179
6.1.3. Частично адиабатический переход	181
6.1.4. Полностью адиабатический переход	183
≠6.1.5. Схема расчета	183
6.2. Реакции присоединения	193

6.2.1. Качественное рассмотрение	194
6.2.2. Случай свободной частицы С	194
6.2.3. Случай связанной частицы С	197
6.3. Модель линейной цепочки атомов	197
6.3.1. Расчет переходной конфигурации для классического колебательного спектра	199
6.3.2. Обсуждение результатов	200
6.4. Кинетика комплексообразования аква-иона палладия (II) с ароматическими аминами в водном растворе	201
Заключение	203
Литература	204

Технический редактор Л. И. Савельева

Т—12174 от 14/VIII-1973 г. Формат бумаги 60 × 90¹/₁₆ Тираж 1000 экз.
 Печ. л. 13,25 Уч.-над. л. 12,23 Цена 1 р. 46 коп. Заказ 2295

Производственно-издательский комбинат ВИНТИ,
 Люберцы, Октябрьский проспект, 403