

Р. Р. ДОГОНАДЗЕ, А. М. КУЗНЕЦОВ

### К ТЕОРИИ КИНЕТИКИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 29 IV 1970)

В работе (1) был проведен расчет вероятности элементарного акта неадиабатической реакции в растворе в предположении, что поверхности потенциальной энергии начального и конечного состояний (т. е. электронные термы входного и выходного каналов реакции) имеют вид произвольных многомерных параболоидов (гармоническое приближение). Физически такая картина отвечает предположению о том, что в канале реакции движение по различным степеням свободы системы распадается на не взаимодействующие между собой нормальные колебания. В работах (2, 3) был предложен метод, учитывающий анигармоничность колебаний и взаимодействие между движением по различным классическим степеням свободы, однако расчет в (2, 3) по существу проводился в пренебрежении взаимодействием между движением по классическим и квантовым степеням свободы.



Рис. 1

В настоящей работе предлагается метод рассмотрения более общего случая химической реакции, состоящей в использовании двойного адиабатического приближения. Ниже будет приведена схема предлагаемого подхода и будут обсуждены возможные эффекты, возникающие при учете взаимодействия между движением по классическим и квантовым степеням свободы. Детали расчета будут изложены в отдельной статье. Рассмотрение начнем с простейшего случая химической реакции в полярной жидкости такого, когда в ходе реакции изменяется состояние полярности растворителя, совершающей классические колебания, и происходит перенос одной частицы А, которая в реагентах и продуктах совершает квантовые колебания с энергией возбуждения  $\Delta E \gg kT$ . Взаимодействие между квантовой и классической степенями свободы  $V(R, q)$ , которое может возникать в зоне реакции (область пересечения начального и конечного термов), приводит к тому, что форма поверхностей потенциальной энергии в зоне реакции становится более сложной. (На рис. 1 схематически изображены сечения начального и конечного электронных термов плоскостями  $U = \text{const}$  как функции двух координат, описывающих состояние полярности растворителя ( $q$ ) и положение частицы А ( $R$ ).) Поскольку частота колебаний  $\omega_R$  по координате  $R$  значительно превосходит частоту колебаний  $\omega_q$  по координате  $q$ , можно воспользоваться двойным адиабатическим приближением, рассматривая растворитель в качестве медленной подсистемы, а частицу А, совершающую переход, в качестве быстрой подсистемы. Решение уравнения Шредингера при фиксированных значениях координаты  $q$  дает волновые функции  $\Phi_m(R; q)$  частицы А и энергетические уровни  $\varepsilon_m(q)$ , которые зависят от  $q$  как от параметра. Согласно стандартной методике адиабатического приближения, функции  $\varepsilon_m(q)$  служат в качестве потенциальной энергии медленной подсистемы  $U_m(q) = \varepsilon_m(q)$ , вид которой зависит от состояния квантовой подсистемы ( $m$ ). На рис. 2 качественно изображены кривые потенциальной энер-



гии для основных ( $m = 0$ ) и возбужденных ( $m \neq 0$ ) колебательных состояний квантовой подсистемы в начальном и конечном состоянии. Зависимость  $\epsilon_m$  от  $q$  в общем случае может быть разной. Наибольший интерес, по-видимому, представляет случай, когда в зоне реакции химическая связь частицы  $A$  с исходным реагентом ослабляется. Это означает, что по мере движения вдоль координаты  $q$  к области пересечения термов уровни  $\epsilon_m(q)$  сближаются (рис. 2).

Первое вытекающее из этого обстоятельство, состоит в увеличении роли возбужденных состояний в ходе реакции, так как чем сильнее сближаются термы в зоне реакции, тем меньше становится различие в энергиях активации для переходов с участием основного и возбужденных колебательных состояний, в то время как трансмиссионные коэффициенты возрастают с ростом энергии возбуждения колебаний по координате  $R$  из-за большего перекрытия волновых функций. Количественный расчет этого эффекта в случае, когда переходы между различными термами можно считать независимыми<sup>(4)</sup>, можно производить по формуле (1.31) работы<sup>(3)</sup>. Качественно можно утверждать, что этот эффект должен становиться существенным, если расстояние между термами в зоне реакции становится сравнимым с  $kT$ . В случае, когда расстояние между термами в зоне реакции становится значительно меньше  $kT$ , переход осуществляется через общую седловую точку на пересечении электронных термов (рис. 1). Если расстояние между термами в зоне реакции остается большим по сравнению с  $kT$ , то главную роль (в нормальной области<sup>(3)</sup>), будут играть переходы между термами, отвечающими невозбужденным колебательным состояниям.

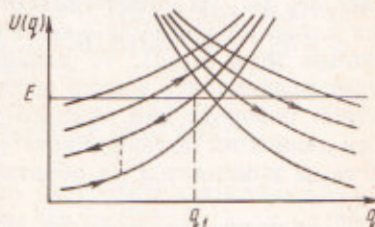


Рис. 2

Второе обстоятельство, которое может оказаться существенным, если взаимодействие  $V_{1,2}$  между реагентами, приводящее к переходу частицы  $A$  от одной молекулы к другой, является достаточно большим (адиабатическая реакция), состоит в том, что предлагаемый метод позволяет учесть многократные переходы в зоне реакции между термами, отвечающими различным возбужденным колебательным и электронным состояниям реагентов (рис. 2). Количественный учет этих переходов в приближении независимых переходов между разными термами можно производить методом, описанным в<sup>(3)</sup>.

Наконец, предлагаемый метод использования двойного адиабатического приближения позволяет произвести количественный учет еще одного эффекта, связанного с взаимодействием между движением по классическим и квантовым степеням свободы. Указанное взаимодействие может приводить к взаимному превращению энергии поступательного движения по координате  $q$  в энергию колебаний по координате  $R$ <sup>(6)</sup>. В предлагаемом методе рассмотрения эти превращения поступательной и колебательной энергии учитываются следующим образом. Решения уравнения Шредингера, найденные в двойном адиабатическом приближении, вследствие зависимости волновой функции  $\Phi_m(R; q)$  от  $q$  являются приближенными. Учет этой зависимости приводит к переходам между состояниями, отвечающими разным термам  $U_m(q)$ , т. е. к переходам между термами. Поэтому если вначале (при  $q \rightarrow -\infty$ ) система находилась на терме, отвечающем невозбужденному колебательному состоянию ( $m = 0$ ) по координате  $R$ , то при движении вдоль координаты  $q$  к зоне реакции может произойти переход на терм первого возбужденного колебательного состояния ( $m = 1$ ). Если связь между термами в каналах реакции не слишком мала, то при дальнейшем движении вдоль координаты  $q$  возможны переходы на термы более высоких возбужденных колебательных состояний



( $m = 2, 3, \dots$ ). Учет указанных переходов на языке классического описания в известном смысле эквивалентен учету зигзагообразного движения системы по поверхности электронного терма (<sup>6</sup>).

Предлагаемый метод, в частности, позволяет в рамках квантовомеханического рассмотрения количественно описать явление отражения системы в исходный канал, связанное с полным превращением поступательной энергии в колебательную (<sup>6</sup>). Действительно, пусть система движется по невозбужденному терму  $U_0(q)$  с энергией  $E$ , достаточной для преодоления потенциального барьера, определяемого пересечением основных начального ( $U_0$ ) и конечного ( $U_0'$ ) термов (рис. 2). Если в процессе движения вдоль координаты  $q$  произойдет переход системы на первый возбужденный терм  $U_1(q)$ , то дальнейшее движение системы по этому терму будет происходить только до точки  $q_1$ , являющейся при данной энергии  $E$  точкой поворота для данного терма. В этой точке скорость поступательного движения по координате  $q$  обращается в нуль, направление движения системы изменяется на обратное и система возвращается в исходный канал.

Использование двойного адиабатического приближения для описания движения в координатах  $R$  и  $q$  является удобным для практических расчетов в том случае, когда взаимодействие  $L$ , приводящее к переходам между термами в каналах, невелико. В принципе этот метод применим и при большом взаимодействии  $L$ , однако вычисления при этом становятся очень сложными. В этом случае удобнее перейти от координат  $R$  и  $q$  к некоторым криволинейным координатам  $r$  и  $Q$  и воспользоваться двойным адиабатическим приближением, считая, что поступательное движение по криволинейной координате  $Q$  является медленным по сравнению с движением в перпендикулярном направлении. Получающиеся при этом термы  $U_m(Q)$  в общем случае качественно будут иметь вид аналогичный изображенному на рис. 2. Систему криволинейных координат следует выбирать таким образом, чтобы по возможности уменьшить взаимодействие  $L$ , приводящее к переходам между термами в каналах\*. Кроме того, системы координат для начального ( $r, Q$ ) и конечного ( $r', Q'$ ) каналов в общем случае могут не совпадать. В таком виде с необходимыми обобщениями на случай участия большего числа степеней свободы в реакции этот метод можно использовать для расчета скоростей довольно широкого класса реакций как в жидкостях, так и в газовой фазе.

Институт электрохимии  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
27 IV 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. А. Воротынцев, А. М. Кузнецов, Вести. Московск. унив., сер. физ., в. 2, 146 (1970). <sup>2</sup> E. D. German, R. R. Dogonadze et al., Electrochim. acta, 15, 353 (1970). <sup>3</sup> Р. Р. Догонадзе, А. М. Кузнецов, сборн. Итоги науки, Электрохимия, 1967, 1969. <sup>4</sup> М. А. Воротынцев, А. М. Кузнецов, № 1232, 1969 деп., № 1233, 1969 деп. <sup>5</sup> R. R. Dogonadze, A. M. Kuznetsov, M. A. Vorotintsev, J. Electroanal. Chem., 25, № 2, Appl. 17 (1970). <sup>6</sup> С. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, ИЛ, 1948. <sup>7</sup> R. A. Marcus, J. Chem. Phys., 45, 4493 (1966).

\* В отличие от работы (<sup>1</sup>), в которой использовались криволинейные координаты для рассмотрения адиабатического перехода системы из начального состояния в конечное на поверхности адиабатических электронных термов, мы рассматриваем каналные термы.