

УДК 541.124

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Э. Д. ГЕРМАН, Р. Р. ДОГОНАДЗЕ, В. К. ХИДУРЕЛИ
К РАСЧЕТУ ЭНЕРГИЙ АКТИВАЦИИ АДИАБАТИЧЕСКИХ
РЕАКЦИЙ

(Представлено академиком Я. К. Сыркиным 21 IX 1972)

В работе ⁽¹⁾ была разработана общая методика расчета энергий активации неадиабатических реакций, не сопровождающихся взаимным превращением квантовых и классических степеней свободы * и характеризующихся малой величиной расщепления $2V$ термов начального U_i и конечного U_f состояний (построенных в зависимости от координат ξ_k лишь классической подсистемы), вблизи седловой точки на поверхности пересечения термов. Согласно этой методике, энергия активации $E_a^{\text{неад}}$ определяется расстоянием от минимума начального терма I_i до значения U_i в седловой точке ξ_k^* :

$$E_a^{\text{неад}} = U_i(\xi_k^*) - I_i, \quad (1)$$

координаты которой находятся из решения системы уравнений

$$(1 - \alpha^{\text{неад}}) \partial U_i / \partial \xi_k + \alpha^{\text{неад}} \partial U_f / \partial \xi_k = 0, \quad (2a)$$

$$U_i[\xi_k^*(\alpha^{\text{неад}})] = U_f[\xi_k^*(\alpha^{\text{неад}})], \quad (2б)$$

где $\alpha^{\text{неад}}$ представляет производную энергии активации ($E_a^{\text{неад}}$) по теплоте реакции ΔH :

$$\alpha^{\text{неад}} = \partial E_a^{\text{неад}} / \partial (\Delta H). \quad (3)$$

Для большой группы реакций формальное вычисление $E_a^{\text{неад}}$ может быть проведено ⁽²⁾ без детальных сведений о форме поверхностей потенциальной энергии U_i и U_f при условии, что: 1) в системе из реагентов (продуктов) имеется одно или несколько нормальных колебаний, частоты которых испытывают резкое изменение в ходе реакции; 2) вблизи седловой точки отклонение от симметрии поверхности потенциальной энергии невелико, т. е. коэффициент $\alpha^{\text{неад}}$, определяющий эту симметрию, не слишком близок к нулю или единице.

Ниже показано, что и для адиабатических реакций (когда расщепление термов U_i и U_f велико по сравнению с kT), удовлетворяющих аналогичным требованиям, формальное выражение энергии активации $E_a^{\text{ад}}$ может быть получено также без привлечения детальной информации о поверхности потенциальной энергии.

Для определенности рассмотрим систему из реагентов (продуктов), помещенную в полярный растворитель, в которой имеются два классических нормальных колебания, резко меняющих свою частоту в процессе реакции.

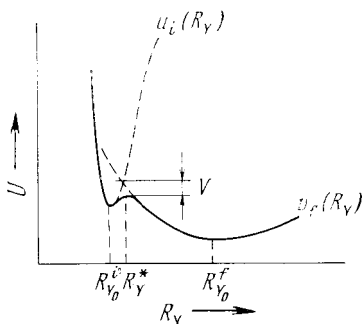


Рис. 1. Сечение поверхности потенциальной энергии по координате R_Y . Жирной линией показан нижний адиабатический терм, пунктиром — неадиабатические термы начального (U_i) и конечного (U_f) состояний

* Согласно установленному в рамках гармонического приближения ⁽³⁾ критерию, степени свободы считаются квантовыми, если $\hbar\omega > 4kT$, и классическими, если $\hbar\omega < 4kT$, где ω — частота колебаний в гармоническом потенциале вдоль соответствующей степени свободы. Для потенциалов более сложного вида критерии квантовости — классичности получены в работе ⁽⁴⁾.

Пусть колебание вдоль координаты R_X резко увеличивает свою частоту при переходе из начального состояния в конечное, а колебание вдоль координаты R_Y , напротив, резко уменьшает свою частоту. Иными словами, это означает, что сечение вдоль координаты R_X терма U_i является пологой кривой $v_i(R_X)$, а терма U_f — крутой кривой $u_f(R_X)$. Наоборот, сечение вдоль координаты R_Y терма U_i представляет крутую кривую $u_i(R_Y)$, а терма U_f — пологую кривую $v_f(R_Y)$ (см. рис. 1, на котором показано сечение U_i и U_f по координате R_Y).

Обозначим через ω_k не изменяющиеся в процессе реакции частоты флуктуаций поляризации растворителя, а через q_k — соответствующие нормальные координаты. Тогда, если потенциальную энергию классической подсистемы отсчитывать от минимума начального терма, т. е. положить $I_i = 0$, термы U_i и U_f можно представить в виде

$$U_i = \frac{1}{2} \sum \hbar \omega_k q_k^2 + u_i(R_Y) + v_i(R_X), \quad (4a)$$

$$U_f = \sum \hbar \omega_k (q_k - q_{k0})^2 + u_f(R_X) + v_f(R_Y) + \Delta I, \quad (4b)$$

где первый член в U_i и U_f обозначает потенциальную энергию растворителя соответственно в начальном и конечном состояниях, записанную в рамках диэлектрического формализма, а величина $\Delta I = I_f - I_i = I_f$ и практически (с точностью до kT) совпадает с теплотой процесса ($\Delta I \approx \Delta H$).

В случае адиабатических реакций, когда расщепление термов U_i и U_f велико, для вычисления энергии активации ($E_a^{\text{ад}}$) необходимо построить полную адиабатическую поверхность потенциальной энергии (U_-) как функцию классических координат, которую в двухуровневом приближении можно выразить через термы U_i и U_f :

$$U_- = 1/2 (U_i + U_f) - 1/2 \sqrt{(U_i - U_f)^2 + 4V^2}. \quad (5)$$

При этом величина $E_a^{\text{ад}}$ определяется расстоянием от минимума начального терма U_i до седловой точки на поверхности U_- , т. е.

$$E_a^{\text{ад}} = U_-(\xi_k^*) - I_i = U_-(\xi_k^*). \quad (6)$$

Для нахождения координат (ξ_k^*) седловой точки на адиабатической поверхности введем коэффициент $\alpha^{\text{ад}}$ адиабатических реакций согласно соотношению

$$\alpha^{\text{ад}} = \partial E_a^{\text{ад}} / \partial (\Delta H) = \partial E_a^{\text{ад}} / \partial (\Delta I) \quad (7)$$

и примем во внимание, что в точке (ξ_k^*) производные $\partial U_- / \partial \xi_k$ равны нулю, т. е.

$$\left. \frac{\partial U_-}{\partial \xi_k} \right|_{\xi_k = \xi_k^*} = \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\partial U_i}{\partial \xi_k} + \frac{\partial U_f}{\partial \xi_k} \right) - \frac{1}{2} \frac{U_i - U_f}{\sqrt{(U_i - U_f)^2 + 4V^2}} \left(\frac{\partial U_i}{\partial \xi_k} - \frac{\partial U_f}{\partial \xi_k} \right) \right]_{\xi_k = \xi_k^*} = 0. \quad (8)$$

Учитывая (6) и (8), перепишем (7) в виде

$$\alpha^{\text{ад}} = \partial U_-(\xi_k^*) / \partial (\Delta I) + \sum (\partial U_- / \partial \xi_k)_{\xi_k^*} (\partial \xi_k^* / \partial (\Delta I)) = \partial U_- / \partial (\Delta I),$$

или

$$\alpha^{\text{ад}} = 1/2 + (1/2) (U_i(\xi_k^*) - U_f(\xi_k^*)) / \sqrt{(U_i - U_f)^2 + 4V^2}. \quad (9)$$

Подставляя (9) в (8), получаем систему уравнений для определения координат седловой точки $\xi_k^*(\alpha^{\text{ад}})$:

$$(1 - \alpha^{\text{ад}}) \frac{\partial U_i(\xi_k^*)}{\partial \xi_k} + \alpha^{\text{ад}} \frac{\partial U_f}{\partial \xi_k} = 0, \quad k = 1, 2, \dots, N. \quad (10)$$

Уравнения (10) формально полностью тождественны соответствующим уравнениям (2а) для неадиабатических реакций. При этом хотя координаты седловой точки $\xi_k^*(\alpha^{ад})$ совпадают с координатами $\xi_k^*(\alpha^{неад})$ для неадиабатических термов, коэффициент $\alpha^{ад}$, согласно (9), определяется из решения другого уравнения

$$U_i[\xi_k^*(\alpha^{ад})] = U_f[\xi_k^*(\alpha^{ад})] + (2\alpha^{ад} - 1) \sqrt{\{U_i[\xi_k^*(\alpha^{ад})] - U_f[\xi_k^*(\alpha^{ад})]\}^2 + 4V^2}, \quad (11)$$

которое при $V \rightarrow 0$ переходит в соответствующее уравнение для неадиабатических реакций.

Из анализа выражения (11) (или (9)) можно сделать важный вывод о пределах изменения $\alpha^{ад}$ в зависимости от ΔI (от теплоты реакции). Действительно, так как величина $|(U_i - U_f)[(U_i - U_f)^2 + 4V^2]^{-1/2}|$ при $V \neq 0$ всегда меньше единицы, отсюда следует, что при изменении ΔI во всем интервале теплот от $-\infty$ до ∞ $|2\alpha^{ад} - 1| < 1$, т. е. $0 < \alpha^{ад} < 1$.

Уравнения (10) вместе с условием 2), согласно которому $\alpha^{ад} \sim 1/2$, приводят к известным соотношениям для координат седловой точки, полученным ранее (3) при вычислении энергии активации неадиабатических реакций (см. рис. 1):

$$R_X^* \cong R_{X_0}^f, \quad R_Y^* \cong R_{Y_0}^i, \quad q_k = \alpha^{ад} q_{k_0}. \quad (12)$$

Таким образом, согласно (10) пересечение потенциалов $u_{i,f}(R_{Y,X})$ и $v_{f,i}(R_{X,Y})$ происходит вблизи минимумов $u(R_Y)$ и $u_f(R_X)$.

В общем случае решение уравнения (11) невозможно. Однако можно найти приближенное решение, если учесть, что потенциал $v_{f,i}(R_{X,Y})$ является значительно более плавным по сравнению с $u_{i,f}(R_{Y,X})$ (см. рис. 1). Это обстоятельство позволяет, разложив $v_{f,i}(R_{X,Y})$ в ряд вблизи точки $R_{X_0}^f(R_{Y_0}^i)$, ограничиться линейными членами:

$$v_i(R_X) = E_r^X + A_X(R_X - R_{X_0}^f), \quad v_f(R_Y) = E_r^Y - A_Y(R_Y - R_{Y_0}^i). \quad (13)$$

Входящие в разложение (13) величины $E_r^X = v_i(R_{X_0}^f) \approx v_i(R_X^*)$ и $E_r^Y = v_f(R_{Y_0}^i) \approx v_f(R_Y^*)$ носят название энергий реорганизации соответственно по координатам R_X и R_Y (более подробно об этих параметрах см. в (1, 2)), а $A_X = |\partial v_i / \partial R_X|_{R_X=R_{X_0}^f}$, и $A_Y = |\partial v_f / \partial R_Y|_{R_Y=R_{Y_0}^i}$, представляя наклоны линеаризованных термов $v_i(R_X)$ и $v_f(R_Y)$ в точках $R_{X_0}^f$ и $R_{Y_0}^i$. Поскольку, как отмечалось выше, пересечение $u_i(R_Y)$ и $v_f(R_Y)$, $u_f(R_X)$ и $v_i(R_X)$ происходит вблизи минимумов соответственно $u_i(R_Y)$ и $u_f(R_X)$, последние можно в этой области с хорошей точностью аппроксимировать параболическими потенциалами с частотами ω_X и ω_Y :

$$u_i(R_Y) = 1/2 M_Y \omega_Y^2 (R_Y - R_{Y_0}^i)^2; \quad u_f(R_X) = 1/2 M_X \omega_X^2 (R_X - R_{X_0}^f)^2, \quad (14)$$

где M_X и M_Y — эффективные массы осцилляторов.

Из уравнений (10) и выражений (13) и (14) следуют соотношения между $R_X^*(R_Y^*)$ и $R_{X_0}^f(R_{Y_0}^i)$

$$R_X^* = R_{X_0}^f + \frac{\alpha^{ад} - 1}{\alpha^{ад}} \frac{A_X}{M_X \omega_X^2}; \quad R_Y^* = R_{Y_0}^i + \frac{\alpha^{ад}}{1 - \alpha^{ад}} \frac{A_Y}{M_Y \omega_Y^2}, \quad (15)$$

которые, если известны $A_X(A_Y)$ и $\omega_X(\omega_Y)$, позволяют оценить точность приближений (12).

Представляя (13), (14) и (15) в (11), получаем уравнение для определения $\alpha^{ад}$ в виде

$$\begin{aligned} 2\alpha^{ад} - 1 - (\Delta j/E_s) + (z_Y/E_s) [\alpha^{ад}(2 - \alpha^{ад})/(1 - \alpha^{ад})^2] - \varepsilon_X (1 - (\alpha^{ад})^2)/(\alpha^{ад})^2 = \\ = (2\alpha^{ад} - 1) \left\{ (4V^2/E_s) + \right. \\ \left. + \left[2\alpha^{ад} - 1 - (\Delta j/E_s) + \frac{\varepsilon_Y}{E_s} \frac{\alpha^{ад}(2 - \alpha^{ад})}{(1 - \alpha^{ад})^2} - \frac{\varepsilon_X (1 - (\alpha^{ад})^2)}{E_s (\alpha^{ад})^2} \right]^2 \right\}^{1/2}, \quad (16) \end{aligned}$$

где $E_s = 1/2 \sum \hbar \omega_k q_{k_0}^2$ — энергия реорганизации растворителя; $\Delta j = \Delta I + E_r^Y - E_r^X$ — эффективная теплота реакции по координате растворителя; $\epsilon_X = A_X^2 / 2M_X \omega_X^2$ и $\epsilon_Y = A_Y^2 / 2M_Y \omega_Y^2$. В этом уравнении величины V/E_s , ϵ_Y/kT и ϵ_X/kT являются малыми параметрами. Решение (16) по методу уточнения корней приводит к следующему выражению для $\alpha^{ад}$:

$$\alpha^{ад} = \frac{1}{2} + \frac{\Delta j}{2E_s} + \frac{V}{E_s} \frac{\Delta j}{\sqrt{E_s^2 - \Delta j^2}}. \quad (17)$$

Подставляя теперь координаты седловой точки в (6) и используя (17), получаем окончательно выражение для энергии активации адиабатических реакций в виде

$$E_a^{ад} = E_a^{неад} - V \sqrt{1 - \Delta j^2/E_s^2}, \quad (18)$$

где $E_a^{неад}$ обозначает энергию активации неадиабатической реакции

$$E_a^{неад} = E_r^X + (E_s + \Delta I + E_r^Y - E_r^X)^2 / 4E_s. \quad (19)$$

В качестве примера приложения полученных выше результатов рассмотрим процессы нуклеофильного замещения в метилгалогенидах $\text{CH}_3\text{Y} + \text{X}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{X} + \text{Y}^-$. Для этих реакций сечение термов U_i и U_f по координате частицы Y, т. е. сечение по координате R_Y , имеет вид, изображенный на рис. 1, соответствующую тому, что в молекуле CH_3Y частота валентных колебаний связи C—Y значительно превышает частоту колебаний пона Y⁻ в растворителе⁽⁵⁾. Наоборот, колебание вдоль координаты R_X резко увеличивает свою частоту в ходе реакции. Величина коэффициента α для рассматриваемых реакций близка к $1/2$ ⁽⁵⁾. Следовательно, указанные реакции принадлежат к классу процессов, для которых применимы полученные выше результаты.

Оценим вначале точность использованных приближений (12). Частота $\omega_{X(Y)}$ составляет $\sim 400\text{--}700 \text{ см}^{-1}$ ⁽³⁾. Приведенная масса $M_{X(Y)}$ по порядку величины равна 10 единицам. Наклон $A_{X(Y)}$ пологого терма вблизи точки пересечения, согласно расчетам Фуджимото*, выполненным в рамках расширенного метода Хюккеля для системы $\text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{Cl}$, равен $\sim 2 \text{ эв/\text{А}}$. Согласно вычислениям Жидомирова и Чувылкина** по методу CNDO, для реакции $\text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{F}$ величина наклона равна $\sim 1 \text{ эв/\text{А}}$. Из этих данных следует, что $R_X^* - R_{X_0}^i \approx 0,1 \text{ \AA}$ (по данным Жидомирова и Чувылкина) и $\approx 0,2 \text{ \AA}$ (по данным Фуджимото). Отсюда ошибка в энергии активации при замене R_X^* на $R_{X_0}^i$ и R_Y^* на $R_{Y_0}^i$ равна $\sim 0,6$ и $2,5 \text{ ккал/моль}$ соответственно для первого и второго расчета. Поскольку величины E_a по порядку величины составляют $\sim 20 \text{ ккал/моль}$, приближения (12) являются корректными.

Для вычислений $E_a^{ад}$ по (21) необходимо найти расщепление V . Приведенные оценки величины V показывают, что $V \ll kT$, так что вклад второго члена в $E_a^{ад}$ мал по сравнению с вкладом первого члена. Это означает, что $E_a^{ад} \approx E_a^{неад}$ и учет снижения энергии активации за счет расщепления термов оказывается несущественным для рассматриваемых процессов.

Институт электрохимии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
21 IX 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Р. Р. Догонадзе, А. М. Кузнецов, Итоги науки, Электрохимия, 1967 (1969). ² R. R. Dogonadze, Z. D. Urushadze, J. Electroanal. Chem., 32, 235 (1971). ³ М. А. Воротынцев, А. М. Кузнецов, Вестн. Московск. ун-в., сер. физ., 146 (1970). ⁴ Р. Р. Догонадзе, А. М. Кузнецов, ДАН, 198, 130 (1971). ⁵ Э. Д. Герман, ДАН, 205, 1609 (1972).

* Авторы выражают благодарность д-ру Фуджимото за информацию о результатах расчета этой системы.

** Авторы выражают благодарность Г. М. Жидомирову и Н. Д. Чувылкину за возможность ознакомиться с расчетами до публикации.