

Член-корреспондент АН СССР В. И. ГОЛЬДАНСКИЙ,
М. Д. ФРАНК-КАМЕНЕЦКИЙ, И. М. БАРКАЛОВ

ЯВЛЕНИЕ КВАНТОВОГО НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПРЕДЕЛА СКОРОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

В ряде наших экспериментов по низкотемпературной радиационной полимеризации формальдегида (ФА) в твердой фазе ⁽¹⁻⁴⁾ калориметрическим методом была прямо определена продолжительность времени роста полимерных цепей τ .

При температурах более 80° К это время устанавливалось с помощью пленочного адиабатического калориметра малой инерционности ⁽²⁾.

При температурах 4–80° К для измерений времени развития полимерных цепей в твердом ФА использовался диатермический калориметр с Cu – Au – Fe термопарой в качестве чувствительного элемента ⁽⁴⁾.

Полученная зависимость $\lg \tau = f(1/T)$ представлена кривой 1 на рис. 1. Чтобы перейти от τ к длительности элементарного акта приращения одно-

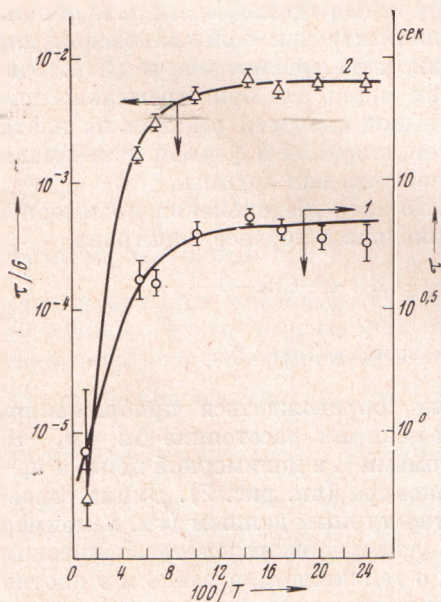


Рис. 1

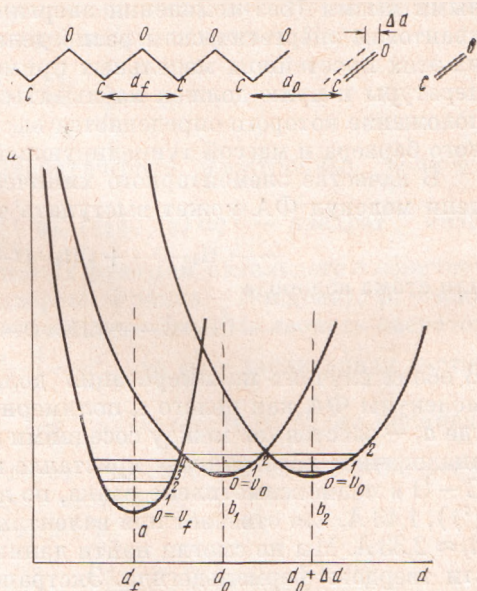


Рис. 2

Рис. 1. Температурные зависимости длительности роста полимерной цепи τ , сек. (1) и времени приращения одного звена цепи τ/G (2)

Рис. 2. Вверху — упрощенная схема расположения молекул твердого мономера ФА и полимерной цепи, внизу — схема, иллюстрирующая туннельные переходы $-\text{CH}_2-\text{O}-$ групп при полимеризации ($b_1 \rightarrow a$) и при заполнении возникающей при полимеризации «пустоты» вблизи концевой группы полимерной цепи ($b_2 \rightarrow b_1$). a — адиабатическая потенциальная кривая для молекулы формальдегида, присоединенной к растущей полимерной цепи; b_1 — аналогичная кривая для исходной молекулы мономера; b_2 — аналогичная кривая для следующей молекулы мономера (нуль по оси абсцисс смещен для этой кривой вправо на величину Δd)

го звена полимерной цепи τ_0 , надо знать длину цепи ν , а при отсутствии передачи цепей $\nu = G/g$, где G — радиационный выход полимеризации (молек/100 эв), а g — радиационный выход инициирования цепей. При увеличении температуры от 4 до 140° К, величины G монотонно возрастают от $\approx 10^3$ до $\approx 10^7$. Для определенности мы принимали $g = 1$ и тогда $\tau/G = \tau_0$. Кривая 2 на рис. 1 изображает зависимость $\lg \tau_0 = f(1/T)$.

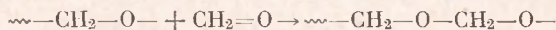
В области 80–150° К значение τ_0 с уменьшением температуры возрастает по закону Аррениуса, с энергией активации $E \approx 2000$ –2500 кал/моль и достигает $\tau_0 \approx 10^{-5}$ сек. при 80° К. При более низких температурах наблюдается сильнейшее отклонение от закона Аррениуса — время развития одного звена цепи стремится к постоянному значению $\tau_0 \approx 10^{-2}$ сек., тогда как экстраполяция по Аррениусу дала бы невообразимо большие значения — около 10^{30} лет при 10° К и около 10^{100} лет при 4,2° К.

Элементарный анализ процессов тепловыделения и теплопередачи в условиях наших опытов показывает полную невероятность осуществления следующего звена в длинных цепях полимеризации через 10^{-5} – 10^{-2} сек. после предыдущего, за счет многократного повторения избирательной длительной локализации теплоты элементарного акта роста полимерной цепи (или какой-то заметной ее части) на соседней молекуле мономера.

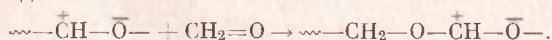
Таким образом, на примере радиационно-инициированной твердофазной полимеризации формальдегида впервые обнаружено явление низкотемпературного предела скорости химической реакции. Легко понять, что такой предел может иметь только квантовое происхождение (он обусловлен переходом с уровня нулевых колебаний начального состояния системы) и что существование его невозможно для эндотермических реакций.

Картина туннельных переходов между двумя одинаковыми потенциальными ямами (без изменения энергии системы) при больцмановском или квантовом энергетическом распределении была рассмотрена в (5, 6). Уже на этих простейших модельных примерах видно, что при стремлении температуры к нулю должен наблюдаться выход скорости реакции на плато, положение которого определяется высотой, шириной и формой потенциального барьера и массой туннелирующей частицы или группы.

В качестве элементарного химического акта продолжения полимерной цепи молекул ФА может выступать туннельный перенос электрона



или атома водорода



В обоих случаях полимеризация должна сопровождаться приближением молекулы ФА как целого к полимерной цепи на расстояние $\Delta d = d_0 - d_f$, где d_f — расстояние между соседними атомами С в полимерной цепи, а d_0 — аналогичное расстояние в кристалле мономера (см. рис. 2). Длина связей С — О в полиоксиметиле равна, по литературным данным (см. например, (7)), 1,43 Å, что отвечает при валентных углах, близких к тетраэдрическим, $d_f \approx 2,33$ Å. Мы не смогли найти данных о величине d_0 , а равно и о плотности твердого формальдегида. Экстраполяция к точке плавления значений плотности жидкого формальдегида при более высоких температурах дает $\rho_0 \approx 1$ г/см³, для полиоксиметилена $\rho_f \approx 1,43$ г/см³ (7). Полагая $\Delta d \approx d_f[(\rho_f/\rho_0)^n - 1]$, где $n = 1/3 - 1$, получаем в качестве грубой оценки $\Delta d \sim 0,3 - 1$ Å.

Туннельное перемещение молекулы ФА как целого есть явно более медленный процесс, чем туннелирование электрона, поскольку $M/m = 5,5 \cdot 10^4$ (M — масса ФА, m — электрона). Что же касается туннелирования протона на расстояние, близкое к d_0 , то нельзя априорно утверждать, что этот процесс быстрее туннелирования ФА на расстояние $\Delta d \ll d_0$. Однако наши прямые эксперименты показали отсутствие заметного различия в скоростях полимеризации обычного и дейтерированного ФА при низких

($\sim 4^\circ \text{K}$) температурах ⁽⁸⁾. На этом основании можно считать, что независимо от механизма полимеризации — именно туннелирование молекул ФА как целого является стадией, лимитирующей скорость процесса при низких температурах.

Рассмотрим реакцию присоединения молекул формальдегида к растущей полимерной цепи, основываясь на квантовой теории релаксационных процессов ⁽⁹⁻¹¹⁾. Эта теория возникла в основном в связи с проблемой безызлучательных электронных переходов, базируется на адиабатической теории Борна — Оппенгеймера и имеет весьма широкую область применимости. В адиабатическом приближении различные состояния молекул ФА изображаются в виде потенциальных кривых, представленных на рис. 2. В начальный момент заняты состояния b_1 и b_2 , а яма a не заполнена. В рамках адиабатического приближения такая картина отвечает стационарному состоянию *. Однако благодаря наличию в гамильтониане члена, более высокого порядка по параметру Борна — Оппенгеймера $\kappa = (m/M)^{1/4}$, пазываемого оператором неадиабатичности, происходит релаксация системы с переходом молекул ФА из состояния b_1 в a (акт удлинения полимерной цепи). Следующая молекула ФА может перейти из b_2 в освободившуюся яму b_1 с последующим присоединением к полимерной цепи ($b_1 \rightarrow a$) и т. д.

В исходном состоянии система находится на уровне нулевых колебаний $v_0 = 0$, и частота колебаний мономерной молекулы ФА равняется ω_0 , что меньше частоты колебаний мономерного звена $\text{CH}_2 - \text{O}$ в конечном состоянии, т. е. в полимерной цепи, равной ω_f . Вследствие взаимодействия между электронными состояниями 0 и f , обусловленного оператором неадиабатичности $\hat{L}$, может произойти безызлучательный переход $0 \rightarrow f$ на ближайший по энергии колебательный уровень конечного состояния. Вероятность подобного перехода определяется выражением (см. например ⁽⁹⁾):

$$W_{0f} = \frac{2\pi}{\hbar} L_e^2 F_{0, v_f} \rho_f, \quad (1)$$

где $L_e = \int \psi_0 \hat{L} \psi_f d\tau_e$, ψ_0 и ψ_f — адиабатические электронные волновые функции состояний 0 и f , $F_{0, v_f} = \left| \int \Phi_{v_0}^{(0)}(q) \Phi_{v_f}^{(f)}(q) dq \right|^2$ — квадрат интеграла наложения колебательных волновых функций начального и конечного состояний (часто называемый фактором Франка — Кондона), ρ_f — плотность колебательных уровней в конечном состоянии. Из свойств оператора неадиабатичности следует, что $\left| \frac{L_e}{\hbar \omega_e} \right| \sim \kappa^3$, где ω_e — характерная частота электронных переходов $\left(\frac{\omega_e}{2\pi} \sim 10^{15} \text{ сек}^{-1} \right)$. Плотность ρ_f будем оценивать просто как $\rho_f \sim 1/\hbar \omega_f$, что соответствует сглаживанию осцилляций реальной плотности, однако верно по порядку величины.

Фактор Франка — Кондона имеет вид ⁽⁹⁾

$$F_{0, v_f} = \frac{1}{2^{v_f} v_f!} \exp \left[-\frac{2}{1+\beta^2} y_f^2 \right] \frac{2\beta}{1+\beta^2} \cdot \left| \frac{1-\beta^2}{1+\beta^2} \right|^{v_f} H_{v_f}^2 \left(\frac{\sqrt{2} y_f}{|1-\beta^2|^{1/2}} \right), \quad (2)$$

где $\beta = \sqrt{\omega_f/\omega_0}$, $y_f = \Delta d \sqrt{M \omega_f / 2\hbar}$, H_{v_f} — полином Эрмита.

Для колебаний группы $-\text{CH}_2-\text{O}-$ в полимерной цепи можно принять $\omega_f/2\pi \approx 1000 \text{ см}^{-1}$; тогда как $\omega_0/2\pi \sim 100 \text{ см}^{-1}$ ($\omega_0 < \omega_f$). Поскольку Δd неизвестно, то будем задаваться величиной $W_{0f} \sim 10^2 \text{ сек}^{-1}$ и проверим, от-

* Возможны, конечно, переходы $b_1 \rightarrow a$ с излучением фотона. Оценка показывает, однако, что вероятность перехода с излучением в данном случае гораздо меньше вероятности безызлучательного перехода под действием оператора неадиабатичности.

вечает ли это экспериментальное значение W_{0f} разумным Δd в предположении о туннелировании группы $-\text{CH}_2-\text{O}-$ как целого. При этом $v_f = Q/\hbar\omega_f$, где Q — теплота полимеризации ($Q \approx 0,37$ эв), так что $v_f = 3$, и $H_{v_f}(x) = H_3(x) = 8x^3 - 12x$ (заметим, что результат расчетов мало меняется при переходе к $v_f = 2$). Итак, подставляя в (1) $2\pi/\hbar L_c^2 \rho_f \approx 10^{11}$ и задаваясь, таким образом, условием $F_{0, v_f} = F_{03} \sim 10^{-9}$, находим для $\omega_0/2\pi \sim 100 \text{ см}^{-1}$, т. е. для $\beta \approx 3$, что $y_f \sim 8$ и соответственно $\Delta d \sim 0,4-0,5 \text{ \AA}$ что не противоречит приведенным выше оценкам. Заполнение образовавшейся при полимеризации «пустоты» соседними молекулами ФА происходит путем туннельного их перехода между уровнями нулевых колебаний двух соседних эквивалентных ям $b_{n+1} \rightarrow b_n$ (см. рис. 2).

Наблюдаемая скорость полимеризации лимитируется либо элементарным актом приращения нового звена полимерной цепи $0 \rightarrow f$, либо транспортом молекул мономера к концевому звену цепи $0 \rightarrow 0$. Существенно, однако, то, что при $T \rightarrow 0$ оба этих процесса имеют квантовую природу и обусловлены туннельными переходами с уровней нулевых колебаний. При повышении температуры, по мере заполнения более высоких колебательных уровней состояния 0, вероятность перехода будет меняться согласно общему соотношению:

$$W_{0f} = (1 - \alpha) \sum_{v_0=0}^{\infty} W_{v_0} \alpha^{v_0}, \quad (3)$$

где $\alpha = \exp(-\hbar\omega_0/kT)$ и в ряде случаев (3) переходит в

$$W_{0f} = A + B e^{-E/\hbar kT}. \quad (4)$$

Последнее соотношение, в частности, получается при скачкообразном увеличении W_{v_0} , при некоем $v_0 = v^*$: $W_{v_0} = W_1$ при $v_0 < v^*$ и $W_{v_0} = W_2$ при $v_0 > v^*$, причем $W_2 \gg W_1$ (например, если ω_0 столь велико, что скачок W_{v_0} происходит уже между $v_0 = 0$ и $v_0 = 1$).

Переход к аррениусовской зависимости $\tau_0(T)$ при более высоких температурах связан с возбуждением в исходной системе уровней с $v_0 > v^*$, где v^* характеризует пересечение термов, и описывается соотношениями типа (4), проанализированными для задач с двумя одинаковыми потенциальными ямами в (⁵, ⁶).

Таким образом, хотя для точности расчета вероятности протекания при абсолютном нуле химической реакции (на примере полимеризации ФА) пока нет всех необходимых данных, полученные оценки находятся в разумном согласии с результатами опытов.

В заключение отметим, что детальное исследование явления низкотемпературного предела скорости химических реакций имеет существенное принципиальное значение. В условиях температур, близких к абсолютному нулю, не играют роли энтропийные факторы, и равновесия смещены в сторону протекания даже таких экзотермических реакций, в которых образуются весьма высокоупорядоченные системы. Поэтому представляет большой интерес выяснение роли пусть весьма медленных, но четко направленных в сторону наибольшего тепловыделения химических реакций при низких и сверхнизких температурах в процессах химической и биологической эволюции.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
1 III 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. П. Кирюхин, А. М. Каплан и др., Высокомолек. соед., **Б12**, 491 (1970).
- ² Д. П. Кирюхин, А. М. Каплан и др., ДАН, **199**, 857 (1971).
- ³ Д. П. Кирюхин, А. М. Каплан и др., Высокомолек. соед., **А14**, 2015 (1972).
- ⁴ Д. П. Кирюхин, А. М. Каплан и др., ДАН, **206**, 147 (1972).
- ⁵ В. И. Гольданский, ДАН, **124**, 1261 (1959).
- ⁶ В. И. Гольданский, ДАН, **127**, 1037 (1959).
- ⁷ Н. С. Еникологян, С. А. Вольфсон, Хим. и технол. полиформальдегида, М., 1968.
- ⁸ B. R. Henry, M. Kasha, Ann. Rev. Phys. Chem., **19**, 161 (1968);
- ⁹ W. Siebrand, J. Chem. Phys., **46**, 440 (1967).
- ¹⁰ S. H. Lin, H. Eyring, Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A., **69**, 3192 (1972).