

Е. Е. НИКИТИН, академик В. Н. КОНДРАТЬЕВ

**О НЕАДИАБАТИЧЕСКОМ МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИЙ $O + HX \rightarrow OH + X$
($X = F, Cl, Br, J$)**

Бимолекулярные обменные реакции обычно интерпретируются в терминах движения изображающей точки системы по поверхностям потенциальной энергии ⁽¹⁾. Если при этом полностью пренебречь возможностью переходов между различными поверхностями, каждая из которых отвечает определенному электронному состоянию системы взаимодействующих молекул при фиксированной конфигурации атомов, то такое описание будет соответствовать адиабатическому приближению ⁽²⁾. При решении вопроса о том, можно ли какую-либо реакцию описать в этом приближении, следует учитывать динамическое взаимодействие электронов и ядер, вызывающее переходы между поверхностями потенциальной энергии. Известно ⁽²⁾, что вероятность таких переходов максимальна в области сильного сближения или пересечения поверхностей, и при определенных условиях изображающая точка предпочтительно следует по пути, включающему один или несколько переходов между поверхностями. В этом случае канал реакции отвечает неадиабатическому механизму.

Если бы поверхности потенциальной энергии были известны достаточно точно, то классификация реакций на адиабатические или неадиабатические могла быть выполнена на основании адиабатической корреляции электронных состояний реагентов и продуктов. Практически, однако, такую корреляцию можно проследить только с определенной степенью приближения, зависящего от тех упрощающих предположений, которые делаются при вычислении энергии электронов. В частности, если пренебречь спин-орбитальным взаимодействием, то каждый электронный терм, а следовательно, и поверхность, может быть охарактеризован определенным значением суммарного спина системы S . Поскольку S не меняется в процессе реакции, состояния реагентов и продуктов, которые могут быть адиабатически коррелированы, должны отвечать одному и тому же полному спину (правило Вигнера, см. ⁽¹⁾, § 13).

Однако в реакциях с участием тяжелых атомов, где спин-орбитальное взаимодействие велико и составляет десятки доли электрон-вольт, приближение Вигнера при построении адиабатических термов совершенно несправедливо: спин-орбитальное взаимодействие уже не может рассматриваться в качестве малого возмущения и должно быть учтено при построении корреляционных диаграмм. Такую программу удастся выполнить только для простейших случаев, когда структура поверхностей особенно проста (см., например, ⁽²⁾, § 19 и ⁽³⁾).

В общем случае приходится ограничиваться более грубыми приближениями, основанными либо на одноэлектронной модели (приближение молекулярных орбит), либо на простейшем варианте метода Гайтлера — Лондона, учитывающем только одну валентную схему. Построенные в этих приближениях поверхности обнаруживают пересечения, которые превращаются в сближения (или квазипересечения) при более точном решении задачи. Несмотря на грубость такого перехода, он оказался весьма полезным в установлении ряда соотношений между энергетическими характеристиками реакций (например, соотношения между энергией активации и теплотой реакции ⁽⁴⁾), а также корреляции этих характеристик

с особенностями структуры поверхности потенциальной энергии (^{4, 5}).

В настоящей работе предлагается основанный на приближении Гайтлера — Лондона аналогичный подход к построению корреляционных диаграмм электронных термов реакций



Константы скорости этих реакций для $\text{X} = \text{Cl}$ и $\text{X} = \text{Br}$ недавно были измерены (⁶). Будет показано, что основной канал реакций при низких температурах отвечает переходу между поверхностями потенциальной энергии различной мультиплетности при нелинейной конфигурации комплекса ОНХ . При этом естественным образом удастся объяснить сильное увеличение константы скорости реакции (1) при переходе от $\text{X} = \text{Cl}$ к $\text{X} = \text{Br}$, обнаруженное экспериментально.

Метод построения корреляционных диаграмм пренебрегает интегралами перекрывания и использует в качестве параметров взаимодействия обменные интегралы. При полуэмпирическом выборе этих параметров

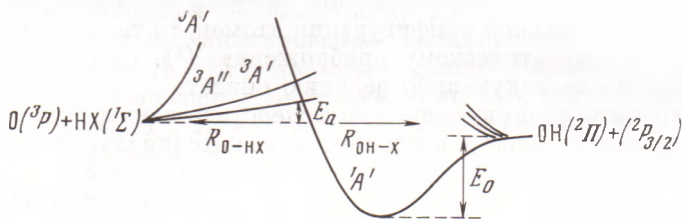


Рис. 1. Корреляционная диаграмма электронных термов реакции (1)

такой метод дает правильное качественное описание основного и низших возбужденных электронных термов системы при равновесных межъядерных расстояниях и точную характеристику термов при больших расстояниях (^{7, 8}). Применение этого метода к системам типа (1) существенно упрощается в связи с тем, что атом водорода сравнительно сильно «втягивается» в электронную оболочку O или X (⁹), так что взаимодействие реагентов или продуктов на больших расстояниях оказывается качественно аналогичным взаимодействию двух атомов. В этом приближении состояние $^1\Sigma^+$ молекулы HX может рассматриваться как состояние 1S_0 атома соответствующего инертного газа, а состояние $^2\Pi$ радикала OH — как состояние 2P атома F . Таким образом, со стороны реагентов $\text{O}(^3P) + \text{HX}(^1\Sigma)$ возникают термы $^3\Pi$, $^3\Sigma$, а со стороны продуктов $\text{OH}(^2\Pi) + \text{X}(^2P)$ — система термов $^1\Sigma, \dots, ^3\Sigma$. Низшим из первой группы термов является терм $^3\Pi$ (^{10, 11}), из второй — терм $^1\Sigma$, причем, как это следует из метода Гайтлера — Лондона (¹²) и из общей картины расположения термов в молекулах галогенов, построенной на основании экспериментальных данных (¹³), терм $^1\Sigma$ отделен от всех возбужденных термов большой (по сравнению с расщеплением всех остальных термов) энергией ΔE , по порядку величины равной энергии связи в состоянии $^1\Sigma$ при соответствующем межатомном расстоянии. Если учесть теперь отклонение от осевой симметрии, то картина изменится лишь в том отношении, что невырожденные термы сместятся, а вырожденные расщепятся на симметричные A' и антисимметричные A'' относительно плоскости трех атомов. Далее, привлекая для построения диаграммы факт существования стабильных комплексов НОХ с энергией связи около 60 ккал/моль (¹⁴), мы приходим к корреляционной диаграмме термов, представленной на рис. 1. Видно, что канал реакции с наименьшей энергией отвечает пути реакции с изменением спина системы. Наряду с таким путем имеются также пути без изменения спина, однако энергия активации для таких каналов должна быть много больше E_a и, вероятно, должна превышать E_0 .

Вероятность изменения спина в области пересечения термов зависит от величины спин-орбитального взаимодействия, учет которого заменяет пересечение на квазипересечение. Из теории неадиабатических переходов следует, что при малой величине расщепления термов δU вероятность изменения спина пропорциональна $(\delta U)^2$, причем по мере роста δU (при превышении δU некоторой характерной величины $\delta U_{\max}$) вероятность изменения спина стремится к единице. Величина $\delta U_{\max}$, как показывает оценка, составляет несколько сот обратных сантиметров (^{10, 11}).

Для оценки величины δU в рамках рассматриваемого приближения необходимо решить задачу на собственные значения в базисе двух волновых функций ψ_1 и ψ_2 , описывающих начальное и конечное состояние системы. Эти функции обычным образом (¹⁵) выражаются через атомные орбиты атомов O, X и H. При построении функций ψ_1 , ψ_2 следует учитывать спин-орбитальное взаимодействие. Поскольку оно заметно больше для атома X, чем для атомов O, это взаимодействие будет учитываться только в функциях, содержащих атомные орбиты атома X.

Матричные элементы гамильтониана H_{11} , H_{22} и H_{12} , построенные на функциях ψ_1 и ψ_2 , выражаются через обменные интегралы между всеми входящими в ψ_1 и ψ_2 атомными орбитами. Можно показать, что в точке пересечения термов $^3A'$ и $^1A'$ недиагональный матричный элемент H_{12} , ответственный за возникновение расщепления $\delta U = 2|H_{12}|$, приближенно равен

$$H_{12} \approx \frac{\sqrt{3}}{24} \frac{\Delta E(^1S)}{\Delta E_3} \Delta \epsilon(X). \quad (2)$$

Здесь $\Delta E(^1S)$ — энергия возбуждения атома O в состоянии 1S , ΔE_3 — энергия вертикального возбуждения терма $^3\Pi$ молекулы NH и $\Delta \epsilon(X)$ — разность энергий термов $^2P_{1/2}$ и $^2P_{3/2}$ свободного атома X. Полагая $\Delta E(^1S) \approx 4$ эв, $\Delta E_3 \approx 4$ эв, найдем, что вплоть до величин $\Delta \epsilon \approx 3000\text{--}6000 \text{ см}^{-1}$ H_{12} остается меньше упомянутой выше величины $(H_{12})_{\max} = \delta U_{\max}/2$.

Если сделать естественное предположение, что поверхности потенциальной энергии для различных X имеют одинаковую структуру в области квазипересечения термов (это представляется достаточно обоснованным, так как экспериментальная энергия активации оказывается малой и приблизительно одинаковой для реакции с $X = \text{Cl}$ и $X = \text{Br}$), то предэкспоненциальные множители $A(X)$ констант скоростей $k(X)$ реакций (1) должны быть пропорциональны квадратам $\Delta \epsilon(X)$ при указанном выше ограничении $\Delta \epsilon(X)$. Эти ограничения выполняются для $X = \text{F}$ ($\Delta \epsilon = 407 \text{ см}^{-1}$), Cl ($\Delta \epsilon = 881 \text{ см}^{-1}$), Br ($\Delta \epsilon = 3685 \text{ см}^{-1}$), так что для этого ряда теория предсказывает следующее возрастание предэкспонента:

$$A(\text{F}) : A(\text{Cl}) : A(\text{Br}) = 0,21 : 1 : 17. \quad (3)$$

Экспериментальное отношение $A(\text{Cl})/A(\text{Br})$, найденное в работе (⁷), оказывается очень близким к теоретической оценке. При переходе от Br к I следует ожидать еще большего увеличения предэкспонента. Однако в этом случае $\Delta \epsilon$ уже настолько велико ($\Delta \epsilon = 7898 \text{ см}^{-1}$), что квадратичный закон возрастания A с $\Delta \epsilon$ может не выполняться.

Таким образом, предложенный неадиабатический механизм реакции (1) позволяет объяснить резкое различие эффективности однотипных реакций, характеризующихся приблизительно одинаковыми энергиями активации. Вместе с тем неадиабатический механизм реакций типа (1) отвергает возможность интерпретации этих реакций в рамках адиабатического подхода в терминах движения изображающей точки по поверхности потенциальной энергии типа Лондона — Эйринга — Поляни, которая была недавно предложена (¹⁶) для реакции $\text{O} + \text{HBr} \rightarrow \text{OH} + \text{Br}$.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Н. Кондратьев, Кинетика химических газовых реакций, Изд. АН СССР, 1970.
- ² Е. Е. Никитин, Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах, М., 1970.
- ³ R. J. Donovan, D. Husain, Chem. Rev., **70**, 489 (1970).
- ⁴ M. H. Mok, J. C. Polanyi, J. Chem. Phys., **51**, 1451 (1969).
- ⁵ J. C. Polanyi, J. J. Sloan, J. Chem. Phys., **57**, 4988 (1972).
- ⁶ В. И. Егоров, Кандидатская диссертация, ИХФ АН СССР, 1973.
- ⁷ S. Ya. Umanskii, E. E. Nikitin, Theor. chim. acta, **13**, 91 (1969).
- ⁸ E. E. Nikitin, S. Ya. Umanskii, Theor. chim. acta, **28**, 121 (1973).
- ⁹ R. F. W. Bader, P. M. Beddall, J. Am. Chem. Soc., **95**, 305 (1973).
- ¹⁰ Е. Е. Никитин, С. Я. Уманский, ДАН, **196**, 145 (1971).
- ¹¹ Е. Е. Никитин, S. Ya. Umanskii, Farad. Disc. Chem. Soc., **53**, 7 (1972).
- ¹² Е. Е. Никитин, Оптика и спектроскопия, **10**, 443 (1961).
- ¹³ Г. Герцберг, Спектры и строение двухатомных молекул, ИЛ, 1949.
- ¹⁴ В. И. Веденеев, Л. В. Гурвич и др., Энергии разрыва химических связей, Справочник, Изд. АН СССР, 1962.
- ¹⁵ Г. Эйринг, Д. Уолтер, Д. Кимболл, Квантовая химия, ИЛ, 1948.
- ¹⁶ E. J. Shipsey, J. Chem. Phys., **58**, 232 (1973).