

УДК 544.127

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. А. ВОРОТЫНЦЕВ, Р. Р. ДОГОНАДЗЕ, М. Г. ЗАКАРАЯ,
А. М. КУЗНЕЦОВ

К ТЕОРИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

(Представлено академиком А. И. Фрумкиным 8 IV 1975)

За последние годы в литературе появился ряд сообщений об экспериментальном исследовании кинетики низкотемпературных химических реакций^(1,2). В настоящей работе мы приведем результаты расчета вероятности элементарного акта химической реакции, протекающей в конденсированной фазе, в низкотемпературном приближении. Расчет основан на использовании общей методики, развитой в работах^(3,4). Согласно^(3,4) вероятность перехода в первом порядке теории возмущений (неадиабатические реакции) может быть представлена в виде

$$W_{cc'} = \frac{\beta L^2 e^{\beta F_c}}{i\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} d\theta \operatorname{Sp} \{ \rho_c (1 - \theta) \rho_{c'}(\theta) \}, \quad \beta = 1/kT, \quad (1)$$

где L — электронный обменный интеграл, F_c — свободная энергия системы в начальном состоянии, $\rho_c(1 - \theta)$ — матрица плотности для системы в начальном состоянии при эффективной температуре $T/(1 - \theta)$, $\rho_{c'}(\theta)$ — матрица плотности в конечном состоянии при температуре T/θ .

Матрицы плотности ρ_c и $\rho_{c'}$ можно представить в виде произведения матрицы плотности среды $\rho_c^{(m)}$ и матрицы плотности $\rho_c^{(v)}$, описывающей внутримолекулярное состояние реагентов. Как было показано в⁽¹⁾, интервал по θ в формуле (1) может быть вычислен методом перевала, причем точка перевала θ^* лежит на действительной оси и совпадает с фактором симметрии в соотношении Бренстеда

$$\theta^* = -\partial \ln W_{cc'} / \partial \Delta F, \quad (2)$$

где ΔF — свободная энергия реакции. Формулу (1) можно преобразовать к виду:

$$W_{cc'} = \frac{\beta L^2}{i\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} d\theta \left\langle \left\langle T_\tau \exp \left\{ - \int_0^{\beta\theta} d\tau [H_{c'}(\tau) - H_c(\tau)] \right\} \right\rangle \right\rangle_c, \quad (3)$$

здесь $H_c(\tau)$ и $H_{c'}(\tau)$ — гамильтонианы системы в начальном и конечном состояниях, взятые в представлении взаимодействия (переход к представлению взаимодействия осуществляется с помощью оператора $\exp(\tau H_c)$); T_τ означает хронологическое упорядочение по τ и наконец, «...»_c означает квантостатистическое усреднение по начальному состоянию. В дальнейшем будем предполагать, что среда является линейной и описывается некоторым скалярным полем $\phi(\mathbf{r})$. Роль $\phi(\mathbf{r})$ в полярных средах играет продольная компонента вектора поляризации $P^0(\mathbf{r})$; для неполярных сред в качестве $\phi(\mathbf{r})$ можно взять плотность среды (обобщение на векторные поля не представляет трудности). Будем принимать кроме того, что взаимодействие реагирующих частиц со средой имеет линейный характер:

$$V_c = - \int \phi(\mathbf{r}) F_c(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (4)$$

где $F_c(\mathbf{r})$ играет роль обобщенной силы, действующей на среду со стороны частиц-реагентов.

Вычисление подынтегрального выражения в формуле (3) для линейных сред проводится стандартным методом ⁽⁵⁾. Опуская громоздкие вычисления, приведем окончательное выражение:

$$W_{cc'} = \frac{\beta L^2}{i\hbar} \int_{-i\infty}^{i\infty} d\theta \Phi^{(i)}(0) \exp \left\{ -\beta\theta \Delta F - \frac{1}{\pi\hbar} \sum_k |\Delta F_k|^2 \times \right. \\ \left. \times \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{\omega^3} \operatorname{Im} G(\mathbf{k}, \omega) \frac{\operatorname{sh} \frac{\beta\hbar\omega\theta}{2} \operatorname{sh} \frac{\beta\hbar\omega(1-\theta)}{2}}{\operatorname{sh} \frac{\beta\hbar\omega}{2}} \right\}, \quad (5a)$$

$$\Phi^{(i)}(\theta) = \exp(\beta F_c^{(i)}) \operatorname{Sp} \{ \rho_c^{(i)} (1-\theta) \rho_c^{(i)}(\theta) \}, \quad (5b)$$

где $F_c^{(i)}$ — свободная энергия реагентов, отсчитанная от энергии основного состояния (в $\rho_c^{(i)}$ энергии также отсчитываются от нулевых уровней); ΔF — свободная энергия реакции; ΔF_k — разность фурье-образов от $F_{c'}(\mathbf{r})$ и $F_c(\mathbf{r})$, $G(\mathbf{k}, \omega)$ — запаздывающая функция Грина операторов поля $\phi(\mathbf{r})$.

Рассмотрим сначала предельный случай $T \rightarrow 0$. Согласно формуле (5), при $T \rightarrow 0$ вероятность перехода отлична от нуля лишь при $\Delta F < 0$, причем точка перевала θ^* стремится к нулю, но так, что $\beta\theta^*$ остается конечной. Этот результат нетрудно получить, если в формуле (2) $\ln W_{cc'}$ представить в виде ^(3, 4): $-\ln W_{cc'} = \beta E_a + \sigma$, где E_a — энергия активации для классических степеней свободы, а σ — фактор туннелирования для квантовых степеней свободы. При $T \rightarrow 0$ в системе исчезают классические степени свободы, т. е. $E_a = 0$, а $\ln W_{cc'} = -\sigma$ и $\beta\theta^* = \partial\sigma/\partial\Delta F$. Таким образом, величина $\beta\theta^*$ определяет скорость изменения фактора туннелирования при изменении ΔF .

Как уже отмечалось, при $\Delta F > 0$, согласно формуле (5), как и следовало ожидать, $W_{cc'} \rightarrow 0$. Представляет интерес найти асимптотическое поведение $W_{cc'}$ при малых $|\Delta F|$. В этом случае практически все степени свободы будут совершать переход от основного начального уровня на основной уровень конечного состояния, а компенсация величины ΔF будет происходить за счет возбуждения небольшого числа низкочастотных мод среды, имеющих частоты $\omega \ll (\beta\hbar\theta^*)^{-1}$. Реорганизация низкочастотных мод определяется асимптотикой $\operatorname{Im} G(\mathbf{k}, \omega)$ при $\omega \rightarrow 0$. Как известно, при $\omega \rightarrow 0$ $\operatorname{Im} G(\mathbf{k}, \omega) \rightarrow a(\mathbf{k})\omega$. Величина $a(\mathbf{k})$ определяется свойствами среды и связана с функцией Грина соотношением

$$a(\mathbf{k}) = \int_0^{\infty} G(\mathbf{k}, t) t dt. \quad (6)$$

Как показывает расчет, при малых $|\Delta F|$ точка перевала θ^* определяется из условия:

$$\beta\theta^* = \frac{1}{\pi\hbar|\Delta F|} \sum_k a(\mathbf{k}) |\Delta F_k|^2 = \lambda/|\Delta F|, \quad (7)$$

а вероятность перехода можно записать в виде:

$$W_{cc'} = \frac{2\pi}{\hbar} \mathcal{E}^x \rho \frac{(\rho|\Delta F|)^{\lambda-1}}{(\lambda-1)!} \quad (8)$$

Здесь ρ определяется соотношением

$$\ln \rho = \frac{1}{\pi \hbar \lambda} \sum_{\mathbf{k}} |\Delta F_{\mathbf{k}}|^2 \int_0^{\infty} d\omega \ln(\gamma \hbar \omega) \frac{d}{d\omega} \left(\frac{\operatorname{Im} G(\mathbf{k}, \omega)}{\omega} \right), \quad (9)$$

где $\ln \gamma = c \simeq 0,57$ — постоянная Эйлера. В формуле (8) под $\tilde{L}$ подразумевается обменный интеграл, вычисленный с помощью полной волновой функции реагентов ($\Psi_{0c}^{(i)}$) и продуктов ($\Psi_{0c'}^{(i)}$), т. е. $\tilde{L} = \langle \Psi_{0c'}^{(i)} | L | \Psi_{0c}^{(i)} \rangle$. Условие применимости формулы (8) можно получить из требования, чтобы все характерные частоты среды ($\Omega^{(m)}$), а также частоты внутримолекулярных колебаний продуктов реакции ($\Omega_{c'}^{(i)}$) были значительно больше, чем $(\beta \hbar \theta^*)^{-1}$, т. е. $|\Delta F| \ll \lambda \hbar \Omega^{(m)}$, $\lambda \hbar \Omega_{c'}^{(i)}$. Величина λ в длинноволновом приближении легко может быть связана с энергией реорганизации среды $E_r^{(m)}$: $\lambda = (2a_0/\pi \hbar G_0) E_r^{(m)} \gg 1$. С ростом величины $|\Delta F|$ будут последовательно возбуждаться все более высокочастотные моды среды, а также внутримолекулярные колебания продуктов реакции. Рассмотрим теперь второй предельный случай больших $|\Delta F|$, когда для $\rho_{c'}(\theta)$ можно использовать высокотемпературную аппроксимацию. В этом случае при вычислении $\Phi^{(i)}(\theta)$ для $\rho_c^{(i)}$ и $\rho_{c'}^{(i)}$ можно использовать формулы:

$$\rho_c^{(i)}(Q, Q'; 1-\theta) = \Psi_{0c}^{(i)}(Q) \Psi_{0c'}^{*(i)}(Q'); \quad (10a)$$

$$\rho_{c'}^{(i)}(Q, Q'; \theta) = \exp\{-\beta \theta U_{c'}(Q)\} \cdot \delta(Q - Q'), \quad (10б)$$

где $\Psi_{0c}^{(i)}$ — волновая функция основного состояния реагентов, $U_{c'}(Q)$ — потенциальная энергия продуктов. Поскольку при вычислении шпура в формуле (5б) основной вклад будет давать область $Q = Q' \simeq 0$, то с хорошей степенью точности $\Psi_{0c}^{(i)}(Q)$ можно аппроксимировать волновой функцией набора осцилляторов с частотами Ω_n^c , а $U_{c'}(Q)$ разложить в ряд вблизи точки $Q=0$. В результате для $\Phi^{(i)}(\theta)$ получим

$$\Phi^{(i)}(\theta) \simeq \exp\left\{-\beta \theta E_r^{(i)} + \frac{\beta^2 \theta^2}{\varphi} \sum_n |\partial U_{c'}(0)/\partial Q_n|^2\right\}, \quad (11)$$

где $E_r^{(i)} = U_{c'}(0)$ — энергия реорганизации по внутримолекулярным степеням свободы продуктов реакции для обратной реакции, а Q_n — набор безразмерных нормальных координат для реагентов $Q_n = x_n \sqrt{m_n \Omega_n^c / \hbar}$. В рассматриваемом случае для точки перевала θ^* получаем выражение

$$\beta \theta^* = \frac{E_r^{(m)} + E_r^{(i)} - |\Delta F|}{\hbar \Omega^{(m)} E_r^{(m)} + \hbar \Omega_{c'}^{(i)} E_r^{(i)}}; \quad (12)$$

где энергия реорганизации среды $E_r^{(m)}$ и характерные частоты среды $\Omega^{(m)}$ и продуктов $\Omega_{c'}^{(i)}$ определяются из формул:

$$E_r^{(m)} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} |\Delta F_{\mathbf{k}}|^2 G(\mathbf{k}, 0); \quad (13a)$$

$$\frac{1}{\pi} \sum_{\mathbf{k}} |\Delta F_{\mathbf{k}}|^2 \int_0^{\infty} d\omega \operatorname{Im} G(\mathbf{k}, \omega) \equiv \Omega^{(m)} E_r^{(m)}; \quad \frac{1}{2} \sum_n |\partial U_{c'}(0)/\partial Q_n|^2 \equiv \Omega_{c'}^{(i)} E_r^{(i)}. \quad (13б)$$

Соответственно для вероятности перехода имеем

$$W_{cc'} = \frac{\sqrt{2\pi} L^2 \exp\{-(E_r^{(m)} + E_r^{(i)} - |\Delta F|)^2 / (2\hbar\Omega^{(m)} E_r^{(m)} + 2\hbar\Omega_c^{(i)} E_r^{(i)})\}}{\hbar \sqrt{\hbar\Omega^{(m)} E_r^{(m)} + \hbar\Omega_c^{(i)} E_r^{(i)}}} \quad (14)$$

Предел применимости формул (12) и (14) можно получить из условия $\beta\theta^*\hbar\Omega^{(m)} \ll 1$ и $\beta\theta^*\hbar\Omega_c^{(i)} \ll 1$. Воспользовавшись формулой (12), получим

$$E_r - |\Delta F| \ll E_r^{(m)} + E_r^{(i)} \Omega_c^{(i)} / \Omega^{(m)}, \quad E_r^{(i)} + E_r^{(m)} \Omega^{(m)} / \Omega_c^{(i)}, \quad (15)$$

где через E_r обозначена полная энергия реорганизации $E_r = E_r^{(m)} + E_r^{(i)}$. Таким образом формула (14) справедлива при больших $|\Delta F|$, близких к полной энергии реорганизации E_r . Как говорилось выше, переходная конфигурация внутримолекулярных степеней свободы Q_n^* определяется условием, что терм конечного состояния $U_c(Q)$ пересекает терм начального состояния $U_c(Q)$ вблизи равновесной конфигурации начального состояния $Q^* = Q_0^{(i)} = 0$. Таким образом в результате реакции, при выполнении условий (15), продукты получаются в сильно возбужденном колебательном состоянии, причем на возбуждение продуктов реакции затрачивается часть энергии $|\Delta F|$ равная $E_r^{(i)}$.

Аналогично могут быть рассмотрены умеренные значения $|\Delta F|$. Однако конкретные выражения для $\beta\theta^*$ и $W_{cc'}$ существенно зависят от соотношения между основными параметрами задачи, такими как $\Omega^{(m)}$, $\Omega_c^{(i)}$, $E_r^{(m)}$ и $E_r^{(i)}$. Например, если $\Omega^{(i)} \gg \Omega^{(m)}$, нетрудно найти выражение для $W_{cc'}$

при $|\Delta F|$ близких к $E_r^{(m)}$, так чтобы $E_r^{(m)} - |\Delta F| \ll E_r^{(m)}$. Поскольку в этом случае $\beta\theta^*\hbar\Omega_c^{(i)} \gg 1$, то для ρ_c и $\rho_{c'}$ можно использовать низкотемпературную аппроксимацию (10а). Поэтому выражения для $\beta\theta^*$ и $W_{cc'}$ можно получить из формул (12) и (14), если в них формально положить $E^{(i)} = 0$ и заменить L на $\tilde{L}$.

Развитый в настоящей работе метод расчета нетрудно обобщить и на случай низких, но отличных от нуля температур. Наконец, следует отметить, что в случае, когда для внутримолекулярных степеней свободы можно использовать низкотемпературную аппроксимацию (10а), $W_{cc'}$ может быть рассчитана не только для неадиабатических реакций, когда мало L , но и в случае частично неадиабатических реакций, когда L велико, на $\tilde{L}$ мало. Как было показано в работе (6), для этого достаточно в формуле (1) L заменить на $\Delta E/2$, где ΔE — минимальное расщепление поверхностей потенциальной энергии для среды. Если внутримолекулярные электронные термы $U_c(Q)$ и $U_{c'}(Q)$ могут быть аппроксимированы одномерными термами, ΔE может быть найдена с помощью квазиклассического метода (7).

Институт электрохимии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
8 IV 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. De Vault, B. Chance, Biophys. J., v. 6, 825 (1966). ² В. И. Гольдманский, М. Д. Франк-Каменецкий, И. М. Баркалов, ДАН, т. 211, 133 (1973). ³ R. R. Dogonadze, A. M. Kuznetsov, M. A. Vorotyntsev, Phys. Status Solidi, v. 54b, 125, 425 (1972); М. А. Воротынцев, А. М. Кузнецов, Вестн. МГУ, сер. физ., в. 2, 146 (1970). ⁴ Р. Р. Догонадзе, А. М. Кузнецов, Итоги науки и техники, сер. Физическая химия, Кинетика, т. 2, М., Изд. ВИНТИ, 1973, стр. 3. ⁵ А. А. Абрикосов, Л. П. Горьков, И. Е. Дзялошинский, Методы квантовой теории поля в статистической физике, М., 1962, стр. 136. ⁶ М. А. Воротынцев, Р. Р. Догонадзе, А. М. Кузнецов, ДАН, т. 209, 1135 (1973). ⁷ Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Квантовая механика, М., Физматгиз, 1963, стр. 213.